



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DA BLENDAS POLIMÉRICAS PET/PP/PE/EVA
A PARTIR DE “GARRAFAS PET” E ESTUDO DAS
MODIFICAÇÕES PROVOCADAS PELA RADIAÇÃO IONIZANTE**

EDVALDO LUIS ROSSINI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

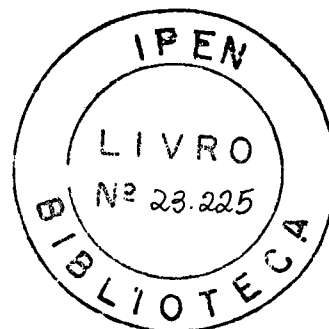
**Orientador:
Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva**

**São Paulo
2005**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**OBTENÇÃO DA BLENDAS POLIMÉRICAS PET/PP/PE/EVA
A PARTIR DE “GARRAFAS PET” E
ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES PROVOCADAS PELA RADIAÇÃO IONIZANTE**

EDVALDO LUIS ROSSINI



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

Orientador:

Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

SÃO PAULO
2005

A minha esposa, Leila.

Aos meus pais, Miguel e Mercedes.

As minhas sobrinhas, Eloá e Tabata.

Aos verdadeiros amigos.

A Deus.

AGRADECIMENTOS

Ao **Orientador Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pela orientação, paciência, incentivo e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao **Co-orientador Dr. Hélio Wiebeck**, da PMT-EPUSP, pela co-orientação, apoio, incentivo e amizade ao longo de todo o trabalho.

Ao **Centro de Tecnologia das Radiações (CTR)**, do **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)**, pela oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao **CNPq** pela concessão da bolsa de doutorado, viabilizando a sua realização.

Ao **Dr. Wilson Ap. Parejo Calvo**, a **Dra. Maria Helena O. Sampa**, ao **Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva** e a **Dra. Maria Elisa C. Rostelato**, chefes do CTR do IPEN/CNEN-SP, por possibilitarem a realização deste trabalho.

Ao **Centro de Ecologia e Cidadania Refazendo** pela doação das embalagens tipo "garrafas PET" coletadas pós-consumo.

Ao **Alex Terela Pinheiro de Castro** pela moagem do material e pelo apoio e amizade.

A **Indústria Plásticos Müller S.A.** e ao **Salmo Cordeiro do Rosário** pela injeção dos corpos-de-prova e realização de parte das análises mecânicas.

A **Engenheira Elizabeth S. R. Somessari**, aos **Engenheiros Carlos Gaia e Samir Luiz Somessari** e ao **Técnico Hélio Antonio Paes**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pela irradiação das amostras.

Ao **Dr. Eddy Segura Pino**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pelo auxílio na realização e discussão de parte das análises mecânicas.

Ao **SENAI Mario Amato** e a **Gleisa Pitareli**, pela ajuda na realização de parte das análises mecânicas e térmicas.

À **Dra. Carmen Silvia Bentivoglio Ruiz**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pela amizade e auxílio na realização e interpretação de parte das análises térmicas.

À **Dra. Luci Diva Brocado Machado**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pelo auxílio na realização e discussão das análises térmicas e também por estar sempre pronta e disposta a contribuir, auxiliar e discutir.

Ao **Djalma Batista Dias**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pela ajuda na realização de parte das análises térmicas.

Ao **Ricardo Yoshimitsu Miyahara**, da Poli-USP, pelo auxílio na realização das análises microscópicas (MO).

Ao **Cebola**, do CCTM do IPEN/CNEN-SP, pelo auxílio na realização das análises microscópicas (MEV).

Ao **Dr. Pedro** do IF-USP e a **Dra. Denise** do IQ-USP, pelo auxílio nas discussões para interpretação dos resultados das análises de MEV.

Ao **MSc. Nelson Minoru Omi**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pelo apoio e por estar sempre disposto a ajudar com seus conhecimentos em informática.

A **Elaine Cristina Antonieli Soares** por estar sempre disposta a ajudar.

Ao **Gilberto da Cunha Albano**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pela ajuda com seus conhecimentos de informática e eletrônica.

Aos Funcionários **Marcos Cardoso da Silva**, **Claudia Regina Nolla**, **Galdêncio Francisco de Sales**, **José Aparecido Nunes**, **Helena de Freitas Ivan**, **Fernanda Alves de Oliveira** e **Quitéria Pereira de Matos da Silva**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pelo auxílio e companheirismo.

A **Dra. Anna Lucia C. H. Villavicencio**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pela sua pré-disposição em ajudar.

A **Dra. Susy Frey Sabato**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pelo apoio e companheirismo.

A **Icimone e Antonio**, do CTR do IPEN/CNEN-SP, pela amizade, apoio, ajuda, carinho e companheirismo durante estes anos de agradável convívio.

A **Rosa, Pablo, Tuca** e demais companheiros de estudos e convívio.

A todas as demais pessoas, do CTR do IPEN/CNEN-SP, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos verdadeiros amigos, **Patrícia, Duzão, Ticão, Junior, Klebão, Alberto, Neide, Beto, Lú, Bambam, Waldir, Santinha, Pedro, Ana, Claudião e Hélinho**, que direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

A minha **esposa, Leila**, pela paciência, incentivo e carinho constante, em todos os momentos.

Aos meus **pais, Miguel e Mercedes**, por me possibilitarem chegar até aqui.

À minha família, **irmã, sobrinhas, tios, primos e cunhado**, agradeço pelo constante incentivo, paciência, confiança, amizade e apoio.

Ao **corpo docente**, do programa de pós-graduação do IPEN/CNEN-SP e da USP, pelos ensinamentos recebidos.

Aos membros da banca, **Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva** (CTR-IPEN/CNEN-SP), **Dr. Hélio Wiebeck** (PMT-EPUSP), **Dra. Leila Figueiredo de Miranda** (Universidade Mackenzie), **Dr. Valter Arthur** (CENA-USP), **Dra. Luci Diva Brocado Machado** (CTR-IPEN/CNEN-SP), **Dra. Anna Lucia C. H. Villavicencio** (CTR-IPEN/CNEN-SP) e **Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho** (PMT-EPUSP), pela atenção, comentários e sugestões, que muito contribuíram para a valorização deste trabalho.

A todos aqueles que, direta e indiretamente, estiveram presentes, contribuindo para a realização deste trabalho.

A Deus, pela luz ao longo de todo o caminho e por me proporcionar o privilégio de ter tantos a agradecer por mais esta etapa vencida.

**"Se em algum momento nada existia,
seria impossível que algo começasse a
existir"**

Aristóteles

**OBTENÇÃO DA BLENDAS POLIMÉRICA PET/PP/PE/EVA
A PARTIR DE “GARRAFAS PET” E
ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES PROVOCADAS PELA RADIAÇÃO IONIZANTE**

EDVALDO LUIS ROSSINI

RESUMO

A poluição ambiental é um dos maiores problemas da atualidade. Entre os agentes poluentes, os plásticos e especialmente as embalagens tipo “garrafas PET”, as quais são constituídas por poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE) e poli[etileno-co-(acetato de vinila)] (EVA), estão causando grandes problemas ao meio ambiente. Neste trabalho, com o objetivo de encontrar uma solução para este problema, obteve-se a blenda polimérica PET/PP/PE/EVA por um processo de reciclagem mecânica simplificado a partir de embalagens tipo “garrafas PET” descartadas pós-consumo e posteriormente submeteu-se o material a diferentes doses de radiação ionizante (25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 kGy) utilizando-se um acelerador de elétrons. Foram realizados ensaios mecânicos (resistência à tração, dureza e impacto), térmicos (temperatura de amolecimento Vicat, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria) e microscópicos (microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura). A análise dos resultados mostrou tratar-se de uma blenda imiscível e compatível, com propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas (semelhantes às propriedades dos materiais componentes) satisfatórias, resultando em um material resistente e de baixo custo, podendo ser usado na produção de peças que não exijam especificações técnicas. A utilização da radiação ionizante melhorou algumas das propriedades mecânicas e térmicas da blenda (estas modificações foram aleatórias e irregulares, dependendo diretamente da dose de radiação aplicada e do tipo de propriedade) possibilitando aplicações mais específicas para este material.

**PREPARATION OF THE PET/PP/PE/EVA POLYMERIC BLEND
FROM PET BOTTLES AND
MODIFICATION STUDIES INDUCED BY IONIZING RADIATION**

EDVALDO LUIS ROSSINI

ABSTRACT

The environmental pollution is one of the biggest problems nowadays. Amidst the pollutants, plastic and especially the packings type "PET bottles", which comprise of poly(ethylene terephthalate) (PET), polypropylene (PP), polyethylene (PE) and poly[ethylene-co-(vinyl acetate)] (EVA) are causing big damage in the environment. In this work, the polymeric blend PET/PP/PE/EVA was obtained by a process of simplified mechanical recycling from "PET bottles" after consumption, with the objective to find solution to this environmental problem. It was also studied the different ionizing radiation doses effects (25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 kGy) on the blend properties using an electron beam accelerator. The mechanical (tensile strength, impact and hardness), thermal (Vicat softening temperature, differential scanning calorimetry and termogravimetric) and microscopic (light microscopy and scanning electron microscopy) properties of the blend were studied. The analysis of the results showed to be a not mixing and compatible blend, with mechanical and thermal properties (which appeared to be similar to the properties of the component material used in the blend in separate) satisfactory, resulting in a resistant material and of low cost, being able to be used in the production of parts that do not demand specifications techniques. The use of the ionizing radiation improved some of the mechanical and thermal properties of the blend (these modifications had been random and irregular, depending directly on the dose of applied radiation and the type of property) making possible more specific applications for this material.

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Representação esquemática estrutural de um homopolímero	32
FIGURA 2 – Representação esquemática estrutural de um copolímero estatístico	32
FIGURA 3 – Representação esquemática estrutural de um copolímero alternado	33
FIGURA 4 – Representação esquemática estrutural de um copolímero em bloco	33
FIGURA 5 – Representação esquemática estrutural de um copolímero grafitado	34
FIGURA 6 – Representação esquemática simplificada para diferentes tipos de cadeias poliméricas: (a) Cadeia linear, (b) Cadeia ramificada e (c) Cadeia reticulada	34
FIGURA 7 – Representação esquemática da reação de obtenção do PE a partir da polimerização do etileno	44
FIGURA 8 – Representação esquemática de uma molécula de PE linear ou PEAD (a) e de uma molécula de PE ramificado ou PEBD (b)	44
FIGURA 9 – Representação esquemática da reação de obtenção do PP a partir da polimerização do propileno	46
FIGURA 10 – Formas isômeras, unidades estereorrepetitivas e fórmulas estruturais do PP estereorregular	47
FIGURA 11 – Representação esquemática da reação de obtenção do PET a partir da polimerização do ácido tereftálico e etilenoglicol (a) e do tereftalato de dimetila e etilenoglicol (b)	49
FIGURA 12 – Monômeros constituintes do PET, unidade química repetitiva (mero) e o grupo éster que confere a classificação de poliéster a esta classe de polímeros	50
FIGURA 13 – Representação esquemática da reação de obtenção do EVA a partir da copolimerização do etileno com o acetato de vinila	52

FIGURA 14 – Alguns segmentos monoméricos que podem compor uma cadeia de EVA (a) e duas possíveis variáveis monoméricas (b)	52
FIGURA 15 – Distribuição por setor de aplicação para os plásticos	55
FIGURA 16 – Esquema representativo de algumas etapas da produção do TuboPET a partir do PET oriundo de embalagens tipo “garrafas PET” e posterior utilização	56
FIGURA 17 – Extrusora sendo utilizada para obtenção de filmes de PEBD para uso como saco plástico	59
FIGURA 18 – Sopradora utilizada, entre outras coisas, para a preparação de frascos plásticos	59
FIGURA 19 – Injetora sendo utilizada para preparação de artefatos plásticos	60
FIGURA 20 – Representação esquemática de alguns materiais ou resíduos passíveis de reciclagem que comumente compõem o lixo	64
FIGURA 21 – Composição percentual dos principais materiais recicláveis constituintes do “lixo” (metais, plásticos, papel, vidros e materiais orgânicos)	66
FIGURA 22 – Representação esquemática de um processo de reciclagem mecânica	70
FIGURA 23 – Códigos de identificação para materiais plásticos de maior consumo	71
FIGURA 24 – Esquema representativo de um moinho para fragmentação (moagem) de plásticos em pequenas partes	71
FIGURA 25 – Esquema representativo de uma linha de moagem e lavagem de materiais plásticos	72
FIGURA 26 – Esquema representativo de um aglutinador utilizado para compactação e incorporação de aditivos	72
FIGURA 27 – Esquema representativo de uma extrusora de parafuso simples.....	73
FIGURA 28 – Representação esquemática de um processo de reciclagem química	74
FIGURA 29 – Representação esquemática de um processo de reciclagem energética	75
FIGURA 30 – Representação esquemática da ionização de um átomo	78
FIGURA 31 – Esquema representativo da emissão de energia e partículas por um núcleo instável	80

FIGURA 32 – Representação esquemática da partícula alfa (a), da emissão de uma partícula alfa por um átomo genérico X, transformando-se em um átomo genérico Y e liberando energia (b) e de um átomo de urânio 238 decaindo, transformando-se em um átomo de tório 234, emitindo uma partícula alfa e liberando energia (c)	81
FIGURA 33 – Representação esquemática da partícula beta (a) e da emissão de uma partícula beta por um átomo genérico X, transformando-se em um átomo genérico Y, liberando um anti-neutrino e energia (b)	81
FIGURA 34 – Esquema representativo de uma unidade de radiação gama por ^{60}Co	83
FIGURA 35 – Esquema representativo de um acelerador de elétrons tipo industrial	84
FIGURA 36 – Ilustração de esteiras utilizadas para transporte de material (a) e de um alimentador automático sendo utilizado para fios elétricos (b), visando à passagem sob um sistema superior de feixe de elétrons	85
FIGURA 37 – Representação esquemática da ocorrência do efeito de reticulação em uma cadeia polimérica	92
FIGURA 38 – Tipos de corpos-de-prova injetados para a blenda polimérica.....	111
FIGURA 39a – Valor médio de tensão máxima (MPa) em função da dose de radiação (kGy)	114
FIGURA 39b – Esboço da curva tensão máxima (MPa) em função da dose de radiação (kGy)	114
FIGURA 40a – Valor médio de tensão de ruptura (MPa) em função da dose de radiação (kGy)	116
FIGURA 40b – Esboço da curva tensão de ruptura (MPa) em função da dose de radiação (kGy)	116
FIGURA 41a – Valor médio de deformação na tensão máxima (%) em função da dose de radiação (kGy)	119
FIGURA 41b – Esboço da curva deformação na tensão máxima (%) em função da dose de radiação (kGy)	119
FIGURA 41c – Valor médio de deformação na tensão de ruptura (%) em função da dose de radiação (kGy)	119

FIGURA 41d – Esboço da curva deformação na tensão de ruptura (%) em função da dose de radiação (kGy)	119
FIGURA 42a – Valor médio de módulo de elasticidade (MPa) em função da dose de radiação (kGy)	121
FIGURA 42b – Esboço da curva módulo de elasticidade (MPa) em função da dose de radiação (kGy)	121
FIGURA 43a – Valor médio da dureza Shore D (ShD) em função da dose de radiação (kGy)	123
FIGURA 43b – Esboço da curva dureza Shore D (ShD) em função da dose de radiação (kGy)	123
FIGURA 44a – Valor médio da resistência ao impacto Charpy (kJ/m^2) em função da dose de radiação (kGy)	125
FIGURA 44b – Esboço da curva resistência ao impacto Charpy (kJ/m^2) em função da dose de radiação (kGy)	125
FIGURA 45a – Valor médio da temperatura de amolecimento Vicat ($^{\circ}\text{C}$) em função da dose de radiação (kGy)	127
FIGURA 45b – Esboço da curva temperatura de amolecimento Vicat ($^{\circ}\text{C}$) em função da dose de radiação (kGy)	127
FIGURA 46a – Curvas DSC relativas ao primeiro aquecimento da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy	128
FIGURA 46b – Curvas DSC deslocadas relativas ao primeiro aquecimento da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy ...	129
FIGURA 47a – Curvas DSC relativas ao segundo aquecimento da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy	130
FIGURA 47b – Curvas DSC deslocadas relativas ao segundo aquecimento da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy	131
FIGURA 48a – Curvas DSC relativas ao primeiro e ao segundo aquecimento da blenda não-irradiada e dos respectivos componentes (PET, PP, BOPP, PE e EVA)	132
FIGURA 48b – Curvas DSC deslocadas relativas ao primeiro e ao segundo aquecimento da blenda não-irradiada e dos respectivos componentes (PET, PP, BOPP, PE e EVA)	133

FIGURA 49 – Curvas TG da blenda e dos respectivos componentes (PET, PP, BOPP, PE e EVA), em função da temperatura, obtidas sob fluxo de ar comprimido	134
FIGURA 50 – Curvas TG da blenda e do material componente PET, em função da temperatura, obtidas sob fluxo de ar comprimido	135
FIGURA 51 – Curvas TG de duas amostras diferentes do material identificado como BOPP, representativas dos extremos das cinco curvas determinadas, em função da temperatura, obtidas sob fluxo de ar comprimido	137
FIGURA 52 – Curvas TG de duas amostras diferentes do material identificado como PE, representativas dos extremos das cinco curvas determinadas, em função da temperatura, obtidas sob fluxo de ar comprimido	138
FIGURA 53a – Curvas TG sobrepostas da blenda não-irradiada e irradiada com diferentes doses (25-500 kGy) em função da temperatura, obtidas sobre fluxo de ar comprimido	139
FIGURA 53b – Curvas TG deslocadas da blenda não-irradiada e irradiada com diferentes doses (25-500 kGy) em função da temperatura, obtidas sobre fluxo de ar comprimido	140
FIGURA 54a – Micrografias de microscopia óptica da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 5x)	142
FIGURA 54b – Micrografias de microscopia óptica da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 10x)	143
FIGURA 54c – Micrografias de microscopia óptica da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 20x)	144
FIGURA 55a – Micrografias de MEV da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 200 vezes)	146
FIGURA 55b – Micrografias de MEV da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 200 vezes)	147

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 – Classificação dos principais polímeros de interesse industrial segundo o método de preparação e a estrutura química	36
TABELA 2 – Consumo total anual em 2003 (toneladas/ano) para os plásticos mais consumidos no Brasil e para o EVA	43
TABELA 3 – Principais tipos de PE e suas principais características	45
TABELA 4 – Principais tipos de PP e suas principais características	48
TABELA 5 – Principais tipos de PET e suas principais características	51
TABELA 6 – Diferentes <i>grades</i> de EVA e suas principais características	53
TABELA 7 – Valores característicos para algumas das propriedades de alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil	54
TABELA 8 – Principais aplicações para alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil	55
TABELA 9 – Processos de transformação de composições moldáveis em artefatos plásticos	58
TABELA 10 – Tipos de blendas e respectiva classificação quanto a miscibilidade e compatibilidade	62
TABELA 11 – Composição média para os resíduos plásticos comumente encontrados no “lixo”	67
TABELA 12 – Total de instalações radiativas implantadas no mundo	84
TABELA 13 – Composição das embalagens tipo “garrafas PET”	105
TABELA 14 – Teor de cada componente na blenda polimérica, determinado pelo teor médio de cada um dos materiais (PET, PP, PE e EVA) em diferentes embalagens tipo “garrafas PET”, em segmentos diversos como: refrigerantes, isotônicos, sucos, águas entre outros	110
TABELA 15 – Condições ideais de injeção para os corpos-de-prova da blenda polimérica	111

TABELA 16 – Valor médio de tensão máxima e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses	113
TABELA 17 – Valor médio de tensão de ruptura e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses	115
TABELA 18 – Valor médio de deformação na tensão máxima, valor médio de deformação na tensão de ruptura e os respectivos desvios padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses	117
TABELA 19 – Valor médio do módulo de elasticidade e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses	120
TABELA 20 – Valor médio da dureza Shore D e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses	122
TABELA 21 – Valor médio da resistência ao impacto Charpy com entalhe e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses	124
TABELA 22 – Valor médio da temperatura de amolecimento Vicat e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABS – Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)

AEM – Avaliação Ecológica do Milênio

APET – PET amorfo

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CPET – PET cristalino

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

CRQ-4 – Conselho Regional de Química 4ª Região

CTR – Centro de Tecnologia das Radiações

DDT – 2,2-di(p-cloro-fenil)-1,1,1-tricloro-etano (do inglês: *1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane* ou *dichloro-diphenyl-trichloroethane*)

DP – Grau de Polimerização (do inglês: *Degree of Polymerization*)

DNA – Ácido desoxirribonucléico (do inglês: *Deoxyribonucleic acid*)

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês: *Differential Scanning Calorimetry*)

EB – Feixe de Elétrons (do inglês: *Electron Beam*)

ER – Resina Epoxídica

EVA – Poli[etileno-co-(acetato de vinila)]

Et al. – E outros, e colaboradores (abreviada da expressão *et alli*)

EUA – Estados Unidos da América

FIG. – Figura

IAEA – Agência Internacional de Energia Atômica (do inglês: *International Atomic Energy Agency*)

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

ISO – *International Standards Organization*

KEVLAR – Nome comercial atribuído a um polímero, ou mais especificamente, a uma poliamida, a qual consiste em um tipo de fibra sintética constituída de longas cadeias poliméricas com orientação paralela.

LBN – Látex de Borracha Natural (em inglês: *Natural Rubber Latex – NRL*)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura (em inglês: *Scanning Electron Microscopy – SEM*)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão (em inglês: *Transmission Electron Microscopy – TEM*)

MO – Microscopia óptica (em inglês: *Optical Microscopy – OM*)

BR – Borracha Natural (em inglês: *Natural Rubber – NR*)

ONU – Organização das Nações Unidas

OPET – PET orientado

PA – Poliamidas Aromáticas

PBT – Poli(tereftalato de butileno)

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear

PEMD – Polietileno de média densidade

PEMDL – Polietileno de média densidade linear

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PETG – Poli(tereftalato de etileno glicol)

PEUAPM – Polietileno de ultra alto peso molecular (em inglês: *ultra-high molecular weight polyethylene - UHMWPE*)

pH – Potencial hidrogeniônico

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

POM – Poli(óxido de metileno)

PP – Polipropileno

BOPP – Polipropileno bi-orientado (do inglês: *biaxially-oriented polypropylene*)

PPO – Poli(óxido de fenileno)

PR – Resina de fenol-formaldeído

PS – Poliestireno

PTFE – Poli(tetrafluoretileno)

PVC – Poli(cloreto de vinila)

PVDC – Poli (cloreto de vinilideno)

PVDF – Poli(fluoreto de vilideno)

PVME – Poli(vinil metil éter)

PIB – Poli(isobutileno)

Rad – Dose de radiação absorvida (do inglês: radiation absorbed dose)

SAN – Poli(estireno-co-acrilonitrila)

SP – São Paulo

TAB. – Tabela

TGA – Análise termogravimétrica (do inglês: termogravimetric analysis)

TG – Termogravimetria (do inglês: termogravimetric)

USA – Estados Unidos da América (do inglês: *United States of America*)

USP – Universidade de São Paulo

UV – Luz ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

$\gamma \rightarrow$ – Radiação ionizante
 $^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius
 H_2 – Gás hidrogênio
 C – Carbono
 H – Hidrogênio
 O – Oxigênio
 O_2 – Gás oxigênio
 CH_3 – Grupo metila
 CH_4 – Gás metano
 Cl – Cloro
 HCl – Ácido clorídrico
 T_g – Temperatura de transição vítrea
 T_m – Temperatura de fusão
 MeV – Megaelétron-volt
 E – Energia
 mA – Miliampère
 kW – Quilowatt
 kGy – Quilogray
 s – Segundo
 mL – Mililitro
 min - Minuto
 mg – Miligrama
 $\%$ – Porcentagem
 MPa – Megapascal
 kJ – Quilojoule
 m^2 – Metroquadrado
 kg – Quilograma
 Psi – Libra por polegada quadrada

Gy – Gray

J – Joule

kg – Quilograma

eV – Elétron-volt

g – Grama

erg – Erg

⁶⁰Co – Cobalto 60

kCi – Quilocurie

MCi – Megacurie

keV – Quiloelétron-volt

m – Metro

mm – Milímetro

kV – Quilovolt

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	30
3 REVISÃO DA LITERATURA	31
3.1 Polímeros	31
3.1.1 Origem dos polímeros	31
3.1.2 Obtenção dos polímeros	31
3.1.3 Constituição dos polímeros	32
3.1.4 Tipos de cadeias poliméricas	34
3.1.5 Classificação dos polímeros	35
3.1.5.1 Quanto ao método de preparação	35
3.1.5.2 Quanto à estrutura química	35
3.1.5.3 Quanto às características tecnológicas	37
3.1.5.4 Quanto ao comportamento mecânico	37
3.1.6 Propriedades dos polímeros	38
3.2 Plásticos	41
3.2.1 Classificação dos plásticos quanto ao desempenho mecânico	41
3.2.1.1 Plásticos <i>commodities</i> e plásticos <i>specialties</i>	41
3.2.1.1.1 Plásticos <i>commodities</i>	41
3.2.1.1.2 Plásticos <i>specialties</i>	41
3.2.1.2 Plásticos de uso gerais e plásticos de engenharia	42
3.2.1.2.1 Plásticos de uso gerais	42
3.2.1.2.2 Plásticos de engenharia	42
3.2.2 Matéria-prima	42
3.2.3 Produção e consumo	42
3.2.4 Composição estrutural dos plásticos	43
3.2.4.1 Polietileno (PE)	43
3.2.4.2 Polipropileno (PP)	46
3.2.4.3 Poli (tereftalato de etileno) (PET)	48

3.2.4.4 Poli [etileno-co-(acetato de vinila)] (EVA)	51
3.2.5 Propriedades de alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil	53
3.2.6 Principais aplicações de alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil	54
3.2.7 Processos de Transformação	57
3.2.7.1 Extrusão	58
3.2.7.2 Moldagem por sopro	59
3.2.7.3 Injeção	60
3.2.8 Algumas vantagens do uso de materiais plásticos	60
3.3 Blendas ou blendas poliméricas	61
3.4 Reciclagem	63
3.4.1 O processo de reciclagem	63
3.4.2 A sustentação econômica	63
3.4.3 Materiais recicláveis	64
3.4.4 "Lixo"	65
3.4.5 Coleta seletiva	67
3.5 Reciclagem do plástico	68
3.5.1 Reciclabilidade dos plásticos	68
3.5.2 Percentual de plásticos reciclados	68
3.5.3 Classificação dos descartes plásticos	68
3.5.3.1 Descartes pós-industriais	69
3.5.3.2 Descartes pós-consumo	69
3.5.4 Principais processos de reciclagem de plásticos	69
3.5.4.1 Reciclagem mecânica	69
3.5.4.2 Reciclagem química	73
3.5.4.3 Reciclagem energética	75
3.6 Radiação	76
3.6.1 Tipos de radiação	77
3.6.1.1 Radiação não ionizante	77
3.6.1.2 Radiação ionizante	77
3.6.2 Unidades de radiação	78
3.6.3 Viabilidade econômica	78
3.6.4 Principais processos de irradiação	79
3.6.4.1 Fontes Gama de ⁶⁰ Co	79

3.6.4.2 Aceleradores de elétrons	84
3.6.5 Efeitos induzidos pela radiação ionizante em polímeros	86
3.6.6 Aplicação da radiação ionizante em polímeros	91
3.6.6.1 Polietileno	93
3.6.6.2 Polipropileno	94
3.6.6.3 Poli(tereftalato de etileno)	94
3.6.6.4 Poli(cloreto de vinila)	94
3.6.6.5 Poliestireno	94
3.6.6.6 Poli(metacrilato de metila)	94
3.6.6.7 Politetrafluoretileno	95
3.6.6.8 Látex	95
3.6.6.9 Poli[etileno-co-(acetato de vinila)]	95
3.7 Técnicas de análise	95
3.7.1 Ensaio mecânicos	96
3.7.1.1 Ensaio de tração	96
3.7.1.2 Ensaio de Dureza	98
3.7.1.3 Ensaio de impacto	99
3.7.2 Ensaio térmicos	100
3.7.2.1 Temperatura de amolecimento Vicat	100
3.7.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	100
3.7.2.3 Termogravimetria (TG)	101
3.7.3 Ensaio microscópicos	102
3.7.3.1 Microscopia óptica	102
3.7.3.2 Microscopia eletrônica	103
3.7.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	103
4 MATERIAIS E MÉTODOS	105
4.1 Materiais	105
4.2 Métodos	105
4.2.1 Obtenção do material pós-consumo	105
4.2.2 Composição da blenda polimérica	105
4.2.3 Reciclagem do material por injeção	106
4.2.4 Irradiação do material reciclado	106
4.2.5 Análise do material reciclado	106
4.2.5.1 Ensaio mecânicos	106

4.2.5.1.1 Resistência à tração	106
4.2.5.1.2 Dureza Shore D	107
4.2.5.1.3 Resistência ao impacto Charpy	107
4.2.5.2 Ensaio térmico	107
4.2.5.2.1 Temperatura de amolecimento Vicat	107
4.2.5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	108
4.2.5.2.3 Termogravimetria (TG)	108
4.2.5.3 Ensaio microscópico	108
4.2.5.3.1 Microscopia óptica	109
4.2.5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	109
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
5.1 Determinação da composição da blenda polimérica	110
5.2 Injeção dos corpos-de-prova	110
5.3 Irradiação dos corpos-de-prova	112
5.4 Análise dos resultados	112
5.4.1 Análise das propriedades mecânicas	112
5.4.1.1 Resistência à tração	112
5.4.1.2 Dureza Shore D	121
5.4.1.3 Resistência ao impacto Charpy	123
5.4.2 Análise das propriedades térmicas	125
5.4.2.1 Temperatura de amolecimento Vicat	125
5.4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	127
5.4.2.3 Termogravimetria (TG)	133
5.4.3 Análise microscópica	140
5.4.3.1 Microscopia óptica	140
5.4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	145
6 CONCLUSÃO	148
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149

1 INTRODUÇÃO

Foram necessários bilhões de anos e os compostos de carbono para a formação da vida existente na Terra. Há apenas alguns milhões de anos surgiu o homem, o qual aprendeu, principalmente nas últimas décadas, a transformar os compostos de carbono em medicamentos, combustíveis e produtos industriais em larga escala.¹

No princípio, a capacidade de efetuar estas transformações industriais com moléculas orgânicas foi considerada uma benção que permitiu ao ser humano e suas máquinas exercerem poder sobre o meio ambiente. Produziram-se drogas maravilhosas, fibras fantásticas, detergentes miraculosos, supercombustíveis, corantes, pesticidas, aspirinas, pílulas de controle da natalidade, brinquedos plásticos, refrigerantes e alimentos suficientes para toda a humanidade.¹

Porém, as conseqüências destas transformações são alarmantes. O meio ambiente está poluído. Peixes estão morrendo em lagos e rios. As praias e os mares estão ameaçados por mortíferas combinações de óleo cru e dejetos industriais. O chumbo da gasolina já é encontrado nas neves das distantes regiões polares. A gordura de focas e pingüins está contaminada por 2,2-di (p-cloro-fenil)-1,1,1-tricloroetano (poderoso inseticida conhecido por DDT).¹

Relatórios governamentais americanos indicam que centenas de milhares de novos tipos de moléculas sintéticas, transportadas pelos rios do planeta, terminam nos mares a cada ano.¹

A Organização das Nações Unidas (ONU) divulgou um relatório contendo um diagnóstico sobre o planeta, resultado de um estudo de quatro anos, o qual foi batizado de Avaliação Ecosistêmica do Milênio (AEM). O relatório afirma que a atividade humana solicitou tanto da natureza que não há mais garantias de que os ecossistemas do planeta sustentem as futuras gerações.²

A industrialização mudou nosso mundo para melhor. Porém, as transformações, juntamente com a superpopulação, poluíram ou destruíram dois terços dos ecossistemas dos quais a vida depende (água, ar, solo e oceanos).

Conseqüentemente, surgiram problemas de ordem política e científica. As soluções relativas à parte política não são tão claras, porém, a parte científica tem solução.^{1,2}

Portanto, devido à preocupação com a situação do meio ambiente³ e, também, ao interesse despertado durante a realização de um curso sobre reciclagem (A reciclagem de plásticos e o meio ambiente)⁴ no Conselho Regional de Química (CRQ-4), no início de 2001, surgiu a idéia para o desenvolvimento de um trabalho voltado à reciclagem de plásticos, visando contribuir para a solução de parte dos problemas ambientais existentes.

O trabalho teve início em abril de 2001, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), uma autarquia associada à Universidade de São Paulo (USP), com a reciclagem de “frascos de isotônicos”, ou seja, com a reciclagem das embalagens plásticas utilizadas para comercialização de líquidos isotônicos, pois na época tratava-se de um setor do mercado em franca expansão e, certamente, em pouco tempo, estas embalagens se transformariam em mais um problema ambiental.⁵

Porém, no final de 2001, já na fase de injeção dos corpos-de-prova, um acontecimento deu novo rumo ao trabalho.

Em um desses dias chuvosos, típicos da cidade de São Paulo, com enchentes e tudo mais, quando transitava pelas marginais dos Rios Tietê e Pinheiros, no sentido de Santana (Zona Norte) para o IPEN-USP (Zona Oeste), observei que dois grandes rios (Rios Tietê e Pinheiros) que cortam a nossa cidade, estavam totalmente poluídos, sem qualquer forma de vida e, após a chuva, pareciam rios de embalagens tipo “garrafas PET”^{6,7}. O Rio Tietê, em especial, deixou-me estarecido, pois atentei para o fato de que este rio era o mesmo rio de águas límpidas e transparentes, aonde nadei e pesquei durante minha infância e adolescência.

Imediatamente pensei, preciso contribuir de alguma maneira para ajudar a reverter esta situação. Porque então, não dar um caráter mais abrangente ao trabalho, condizente com as necessidades atuais brasileira, sobretudo com relação aos aspectos econômicos e sociais, realizando-se a reciclagem das embalagens tipo “garrafas PET” oriundas dos diferentes segmentos do mercado, pois tanto os “frascos de isotônicos” como as embalagens tipo “garrafas PET”^{8,9} são constituídos basicamente pelos mesmos materiais.

Assim sendo, se for possível processar algum material, com todos os principais materiais plásticos que constituem as embalagens tipo “garrafas PET”,^{10,11} que são: poli(tereftalato de etileno) (PET); polipropileno (PP), polietileno (PE) e poli[etileno-co-(acetato de vinila)] (EVA), facilitando o trabalho de coleta e reciclagem e, encontrar aplicações para este material reciclado agregando-lhe um maior valor de mercado, certamente as embalagens tipo “garrafas PET” não serão mais encontradas jogadas pelas cidades e, conseqüentemente, nem pelos rios. Isto pode ser comprovado fazendo uma analogia com o ocorrido nos últimos anos com as “latinhas de alumínio” (embalagens utilizadas para cervejas, refrigerantes, sucos, isotônicos entre outros), as quais têm um bom valor agregado no mercado de reciclagem e não são mais encontradas jogadas pelas cidades e nem pelos rios.^{12,13}

O Brasil, atualmente, é líder mundial na reciclagem de “latinhas de alumínio”, com um reaproveitamento de cerca de 90%. É importante ressaltar também que este índice foi atingido sem nenhuma política específica para o setor. Isto é reflexo de dois fatores: o alumínio é o material reciclável mais valioso (o preço pago por uma tonelada é, em média, de R\$ 3.500,00) e o social, isto é, o Brasil é um País onde muitas pessoas dependem da renda da venda das “latinhas de alumínio” para sobreviver.^{12,13}

Atingindo este objetivo, o trabalho estará apresentando solução para um dos muitos problemas ambientais da atualidade, pois os materiais plásticos que constituem as embalagens tipo “garrafas PET” representam alguns dos materiais plásticos mais consumidos atualmente e conseqüentemente encontrados em maior proporções entre os materiais plásticos descartados pós-consumo, constituindo uma alternativa para a reciclagem destes materiais plásticos oriundos não só de embalagens tipo “garrafas PET”, mas também, de qualquer outra fonte.¹⁴

Atualmente, no Brasil, assim como em muitos outros países industrializados, a reciclagem de plásticos cresce de forma exponencial, impulsionada por fatores de ordem social, econômica e ambiental.^{4,15-17}

O aumento do desemprego, tendo como causa principal a globalização da economia, atrai cada vez mais pessoas para a atividade de reciclagem, principalmente porque as operações básicas envolvidas são de fácil aprendizado, dispensando-se a necessidade de treinamentos especializados.^{4,15-17}

Os programas de educação ambiental desenvolvido nas escolas, comunidades e empresas estão dando suporte para a implantação de projetos de

coleta seletiva, os quais, além de auxiliarem na geração de empregos e na conservação do meio ambiente, fornecem também, matéria-prima de melhor qualidade para a indústria de reciclagem.^{4,15,16}

A matéria-prima básica para a produção do plástico, a nafta, é oriunda do petróleo, o qual além de ser esgotável, tem sofrido constantes elevações de preço que, por conseqüência, tem contribuído para o aumento do preço das resinas plásticas. Como conseqüência, as empresas de transformação de plásticos têm encontrado dificuldades para repassar totalmente estes aumentos ao consumidor, devido à competitividade do mercado, gerando dificuldades financeiras, em função das quedas de rentabilidade, favorecendo o uso de reciclados, pois seu preço é, em média, 40% menor que o preço da resina plástica virgem.^{4,15,16,18}

Existe também a crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, fator que está contribuindo para a expansão da reciclagem de plásticos, motivada pela implantação de normas ambientais^{19,20} (série ISO 14000) no setor empresarial e pela legislação (no nível nacional, as Leis 3750/97²¹ e 3369/00²², que responsabilizam os produtores e distribuidores pela recompra-coleta e pela destinação ambientalmente adequada das embalagens plásticas usadas na comercialização de seus produtos e, ainda, com finalidade idêntica, no nível estadual, existem, no Rio de Janeiro, a Lei 3206/99²³ e, em São Paulo, a Lei 1666/97²⁴, sendo esta específica para PET).

Em função dos fatores apresentados, conclui-se que o mercado de reciclagem de plásticos é um segmento da economia em franca expansão, ficando evidente a importância de novas alternativas para a reciclagem de materiais plásticos.^{4,15,16}

Portanto, levando-se em consideração os fatores já apresentados, aliados ao fato de que não se encontrou nenhum trabalho sobre a reciclagem destes materiais, visando a obtenção de um único material composto, direcionou-se este trabalho para a obtenção da blenda polimérica PET/PP/PE/EVA a partir de embalagens tipo "garrafas PET", caracterizando a originalidade exigida para um trabalho de doutorado.

Além disso, nas últimas décadas as técnicas nucleares têm contribuído de forma decisiva, disponibilizando tecnologias que, entre outros benefícios, permitiram expandir com sucesso alguns dos principais segmentos da economia brasileira, tais como a agricultura, a saúde e a indústria, áreas que afetam diretamente a qualidade

de vida de nossa população. O setor industrial é um dos maiores usuários das técnicas nucleares, respondendo por 31% das licenças para utilização de fontes radioativas. As técnicas nucleares são empregadas, por exemplo, para a melhoria da qualidade dos processos dos mais diversos setores industriais como o de bebidas, papel e celulose, siderúrgicas, indústria automobilística, naval, aeroviária e do setor petrolífero, dentro das quais as principais aplicações são na medição de espessuras e de fluxos, no controle da qualidade de junções de peças metálicas e também na irradiação de materiais poliméricos, como, por exemplo, de fios e cabos elétricos, visando melhorar as propriedades (durabilidade, resistência ao calor, resistência ao impacto entre outras) do material.²⁵⁻²⁷

No presente trabalho utilizou-se à radiação ionizante para irradiar o material reciclado e estudar as modificações induzidas pela radiação ionizante nas propriedades deste material, esperando com isso, baseado nas melhorias de propriedades que a radiação ionizante promove em cada um dos materiais (PET, PP, PE e EVA) virgens e reciclados, isoladamente, melhorar as propriedades da blenda.²⁵⁻²⁷

2 OBJETIVOS

Obtenção da blenda polimérica PET/PP/PE/EVA a partir de embalagens tipo "garrafas PET" por processo de reciclagem mecânica simplificado (com supressão das etapas de aglutinação-homogeneização e extrusão).^{4,5,12-15,28-30}

Avaliação da miscibilidade e da compatibilidade dos materiais (PET, PP, PE e EVA) na constituição da blenda polimérica.

Estudo das modificações induzidas pelo tratamento por radiação ionizante.

Apresentar soluções para alguns dos problemas ambientais, sociais e econômicos do País, contribuindo desta forma para o desenvolvimento integrado destes setores.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo consiste simplesmente em uma síntese de alguns conceitos teóricos já fundamentados, essenciais para o correto entendimento e compreensão do assunto tratado neste trabalho e, também, como ponto de apoio para discussões posteriores.

3.1 Polímeros³¹⁻⁵⁶

São considerados polímeros as moléculas relativamente grandes, ou seja, as macromoléculas, de massas molares da ordem de 10^3 a 10^6 g/mol, em cuja estrutura encontram-se repetidas, unidades químicas conhecidas como meros ou simplesmente unidade química repetitiva.

3.1.1 Origem dos polímeros

Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais, tais como algodão, madeira, cabelos, chifre de boi, látex, fibra de coco, sisal entre outros, são comuns em plantas e animais e os sintéticos são produzidos pelo homem por meio de reações químicas.

3.1.2 Obtenção dos polímeros

A reação de obtenção de polímeros é conhecida por reação de polimerização. O tamanho da cadeia polimérica é indicado pelo grau de polimerização, geralmente simbolizado por *DP* (do inglês: *degree of polymerization*), o qual representa o número de meros ou unidades químicas repetitivas na cadeia polimérica.

Quando se trata de um copolímero, a reação de obtenção é conhecida por reação de copolimerização, e os monômeros envolvidos nesta reação são chamados de comonômeros. Ao variar os comonômeros e suas quantidades relativas em uma copolimerização, os copolímeros obtidos adquirem propriedades químicas e físicas diferentes.

3.1.3 Constituição dos polímeros

Os polímeros são materiais formados a partir da união de grandes cadeias moleculares que, por sua vez, são formadas por muitas moléculas menores denominadas monômeros. Em alguns casos os monômeros têm, praticamente, a mesma composição centesimal do polímero, porém, esta composição também pode ser diferente.

Quando estiver presente apenas um único tipo de mero na composição do polímero, diz-se que o polímero é um homopolímero (FIG. 1), apresentando, portanto, uma cadeia homogênea.

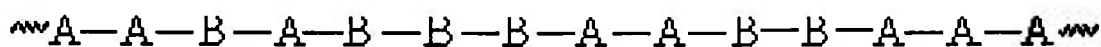


Onde: A = tipo de mero ou unidade química repetitiva

FIGURA 1 – Representação esquemática estrutural de um homopolímero

Quando estiverem presentes dois diferentes tipos de meros na composição do polímero, este é designado por copolímero (constituindo, portanto, uma cadeia heterogênea) e os monômeros que lhe dão origem por comonômeros. Quanto à disposição, os copolímeros podem ser classificados em copolímeros estatísticos, copolímeros alternados e copolímeros em bloco.

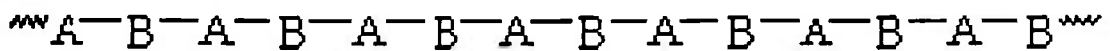
Copolímeros estatísticos são polímeros em que as unidades químicas não seguem qualquer ordenação, dispendo-se ao acaso (FIG. 2).



Onde: A e B = tipos de meros ou unidades químicas repetitivas

FIGURA 2 – Representação esquemática estrutural de um copolímero estatístico

Copolímeros alternados são polímeros nos quais existe perfeita regularidade de constituição, dispendo-se as unidades químicas diferentes de modo alternado (FIG. 3).



Onde: A e B = tipos de meros ou unidades químicas repetitivas

FIGURA 3 – Representação esquemática estrutural de um copolímero alternado

Copolímeros em bloco são polímeros nos quais, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se seqüências de unidades químicas iguais, de comprimentos variáveis (FIG. 4).

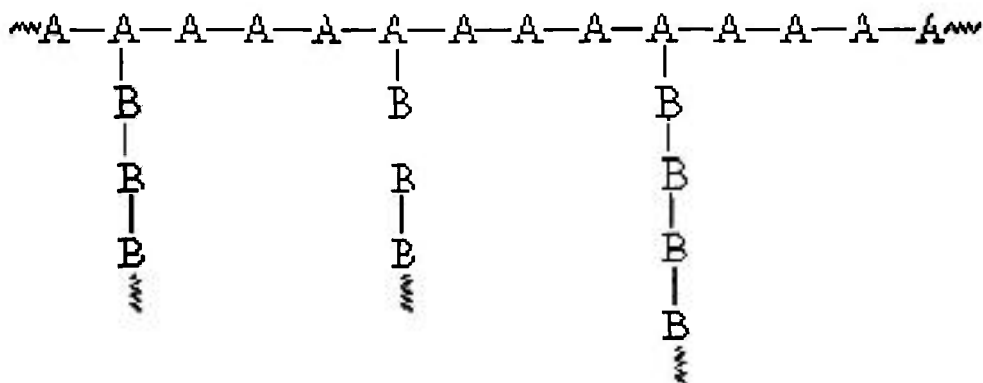


Onde: A e B = tipos de meros ou unidades químicas repetitivas

FIGURA 4 – Representação esquemática estrutural de um copolímero em bloco

No caso específico dos blocos existirem como ramificações do esqueleto principal da cadeia polimérica (FIG. 5), o copolímero é dito enxertado ou graftizado (do inglês: *graft copolymer*).

Geralmente, se estiverem presentes três unidades químicas repetitivas diferentes na composição do polímero, este é designado por terpolímero. Um exemplo típico deste tipo de polímero é o terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, ou seja, o poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS).



Onde: A e B = tipos de meros ou unidades químicas repetitivas

FIGURA 5 – Representação esquemática estrutural de um copolímero graftizado

3.1.4 Tipos de cadeias poliméricas

Quando as cadeias poliméricas não apresentam ramificações, os polímeros são classificados como polímeros lineares e, quando apresentam ramificações, os polímeros são classificados como polímeros ramificados. O grau e a complexidade das ramificações pode ir até o extremo da formação de retículos, resultando então, o que se denomina polímero reticulado, ou polímero com ligações cruzadas, ou polímero tridimensional. Na FIG. 6 são mostradas representações simplificadas para estes diferentes tipos de cadeias poliméricas.

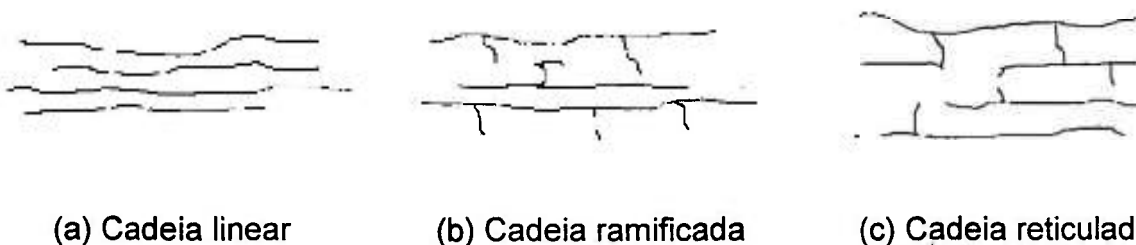


FIGURA 6 – Representação esquemática simplificada para diferentes tipos de cadeias poliméricas: (a) cadeia linear, (b) cadeia ramificada e (c) cadeia reticulada

O tipo de cadeia polimérica confere propriedades diferentes aos polímeros, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade. As ramificações

laterais dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, diminuindo as interações moleculares, acarretando modificações nas propriedades mecânicas.

A formação de retículos, devido às ligações cruzadas, amarra as cadeias, impedindo o seu deslizamento, umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel.

3.1.5 Classificação dos polímeros

Quanto à classificação, as mais comuns envolvem o método de preparação, a estrutura química, as características tecnológicas e o comportamento mecânico dos polímeros.

3.1.5.1 Quanto ao método de preparação

Quanto ao método de preparação, são divididos, em linhas gerais, em polímeros de adição ou cadeia e polímeros de condensação ou etapas (TAB. 1).

Os polímeros de adição ou cadeia são obtidos por reações denominadas poliadições. Trata-se de reações em cadeia que apresentam três diferentes etapas reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidades e mecanismos diferentes. Neste processo, assim que a reação se inicia, os monômeros continuam se adicionando a uma cadeia, que vai crescendo. Isto produz um polímero de alta massa molar (da ordem de $10^4 - 10^6$ g/mol) e envolvem reações com intermediários iônicos, radicais livres ou complexos de coordenação.

Os polímeros de condensação ou etapas são obtidos por reações denominadas policondensações. Este processo envolve uma reação de condensação na qual os dois grupos funcionais reagem um com o outro eliminando uma pequena molécula neutra. Esta polimerização pode ser controlada para limitar o comprimento da cadeia, fornecendo assim um polímero de baixa massa molar (da ordem de $10^4 - 4 \cdot 10^4$ g/mol).

3.1.5.2 Quanto à estrutura química

A classificação segundo a estrutura química leva em consideração os grupos funcionais presentes nas cadeias poliméricas. Na TAB. 1 são apresentados os principais polímeros de interesse industrial e suas classes por grupos funcionais.

TABELA 1 – Classificação dos principais polímeros de interesse industrial segundo o método de preparação e a estrutura química

A Resultantes de poliadição (reação em cadeia)	
A.1 Poli-hidrocarbonetos	
A.1.1 Polietileno	
A.1.2 Polipropileno	
A.1.3 Poliestireno	
A.2 Poli-hidrocarbonetos substituídos	
A.2.1 Por halogênio	
A.2.1.1 Poli(cloreto de vinila)	
A.2.1.2 Politetrafluoretileno	
A.2.2 Por grupo éster	
A.2.2.1 Poli(acetato de vinila)	
A.2.2.2 Poli(acrilato de alquila)	
A.2.2.3 Poli(metacrilato de metila)	
A.2.3 Por grupo nitrila	
A.2.3.1 Poliacrilonitrila	
A.3 Poliéteres	
A.3.1 Polioximetileno	
A.4 Poliamidas	
A.4.1 Policaprolactama (Poliamida 6)	
B Resultantes de policondensação (reação em etapas)	
B.1 Poliéteres	
B.1.1 Poliglicóis	
B.1.2 Resinas epoxídicas	
B.2 Poliésteres	
B.2.1 Saturados	
B.2.1.1 Poli(tereftalato de etileno)	
B.2.1.2 Policarbonato	
B.2.2 Insaturados	
B.2.2.1 Poli(ftalato-maleato de etileno) estirenizado	
B.3 Poliamidas	
B.3.1 Poliamida 11	
B.3.2 Poliamida 66	
B.3.3 Poliamida 610	
B.4 Resinas fenólicas	
B.4.1 Resina de fenol-formaldeído	
B.5 Resinas aminadas	
B.5.1 Resina de uréia-formaldeído	
B.5.2 Resina de melamina-formaldeído	
C Resultantes de outras polirreações	
C.1 Poliuretanos (poliadição, reação em etapas)	
D Resultantes de modificação de polímeros	
D.1 Celulose	
D.1.1 Nitrato de celulose	
D.1.2 Acetato de celulose	
D.2 Poli(acetato de vinila)	
D.2.1 Poli(álcool vinílico)	

3.1.5.3 Quanto às características tecnológicas

As características de fusibilidade, ou seja, o comportamento dos plásticos frente ao calor, o qual impõe diferentes processos tecnológicos, são à base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termofixos ou termorrígidos (do inglês: thermoset).

Os termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento. São materiais que não sofrem alterações na sua estrutura química durante o aquecimento e que após o resfriamento podem ser novamente fundidos. Dependendo do tipo do material, também podem dissolver-se em vários solventes. As propriedades mecânicas variam conforme o polímero, sendo que sob temperatura ambiente podem ser maleáveis, rígidos ou mesmo frágeis. Com relação à estrutura, as moléculas lineares se dispõem na forma de fios soltos, mas agregados, por forças intermoleculares, como num novelo de lã. Exemplos: PP, PEAD, PEBD, PET, PS, PVC, EVA entre outros.

Os termorrígidos são polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem uma estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, ou seja, uma vez moldados não podem ser fundidos e re-moldados novamente, portanto não são recicláveis mecanicamente. São rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura. O aquecimento do polímero acabado a altas temperaturas promove decomposição do material sem fusão. Em relação à sua estrutura, pode-se dizer que as cadeias estão ligadas fisicamente entre si, formando uma rede ou reticulado. Eles estão presos entre si por meio de muitas ligações, não se movimentando com alguma liberdade como no caso dos termoplásticos. Exemplos: Resina de fenol-formaldeído (PR), resina epoxídica (ER) entre outras.

3.1.5.4 Quanto ao comportamento mecânico

De acordo com o comportamento mecânico, os polímeros são divididos em três grupos: borrachas ou elastômeros, plásticos e fibras.

As borrachas ou elastômeros são materiais macromoleculares que exibem elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente.

Os plásticos são materiais que contêm, como componente principal, um polímero orgânico sintético e, embora sólidos à temperatura ambiente em seu

estado final, em algum estágio de seu processamento, tornam-se fluídos e possíveis de serem moldados, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Esse ingrediente polimérico essencial é denominado de resina sintética.

As fibras apresentam elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais e são compostas principalmente por macromoléculas lineares orientadas longitudinalmente. Apresentam estreita faixa de extensibilidade, sendo parcialmente reversíveis, resistem a variações de temperatura de -50 a $+150$ °C sem apreciável alteração de suas propriedades mecânicas e, em muitos casos, são infusíveis.

As faixas que demarcam os limites do módulo elástico inicial, diferenciando borrachas, plásticos e fibras, são: $6,9 \cdot 10^4 - 6,9 \cdot 10^5$, $6,9 \cdot 10^6 - 6,9 \cdot 10^7$ e $6,9 \cdot 10^8 - 6,9 \cdot 10^9$ Pa, respectivamente.

3.1.6 Propriedades dos polímeros

As propriedades dos polímeros dependem principalmente de três fatores:

- a) da natureza química dos monômeros e suas implicações na estrutura macromolecular formada, tanto no que se refere à constituição quanto à configuração, à massa molar e à conformação;
- b) do processo de preparação empregado, devido ao mecanismo envolvido e, portanto, suas repercussões na estrutura macromolecular;
- c) da técnica escolhida para essa preparação, com a conseqüente adequação maior ou menor do polímero formado para um determinado processo.

Com relação à avaliação das propriedades do polímero, no que diz respeito à caracterização estrutural, é feita por massa molar, análise elementar, análise espectrofotométrica entre outras e quanto à avaliação tecnológica é feita por meio de suas propriedades físicas, tanto para o produto "puro" como para o composto moldado.

As principais propriedades físicas dos polímeros são:

- a) alta flexibilidade, variável ao longo de faixa bastante ampla, conforme o tipo de polímero e os aditivos usados na sua formulação;
- b) alta resistência ao impacto, propriedade que, associada à transparência, permite substituir o vidro em várias aplicações, porém a resistência à abrasão e a solventes não é tão boa quanto à do vidro;

- c) baixa condutividade elétrica, pois não contêm elétrons livres, como no caso dos metais, o que torna os polímeros indicados para aplicações onde se requer isolamento elétrico. A adição de cargas especiais condutoras (limalha de ferro, negro de fumo entre outras) pode tornar os polímeros fracamente condutores, evitando acúmulo de eletricidade estática, que é perigoso em certas aplicações. Porém, existem também, polímeros especiais, que são condutores;
- d) baixa condutividade térmica, cerca de mil vezes menor que a dos metais. Logo, são altamente recomendados em aplicações que requeiram isolamento térmico, particularmente na forma de espumas, pois a ausência de elétrons livres dificulta a condução de calor nos polímeros;
- e) baixas temperaturas de processamento, pois a conformação de peças requer aquecimento entre a temperatura ambiente e 250°C (alguns plásticos especiais requerem temperaturas até 400°C), implicando em baixo consumo de energia para conformação e permitindo a utilização de equipamentos mais simples e não tão caros quanto para metais ou cerâmicas;
- f) facilidades quanto ao ajuste de propriedades por aditivação com cargas (orgânicas e inorgânicas) inertes. Isto pode reduzir o custo da peça e melhorar as propriedades. O uso de fibras ou algumas cargas aumentam a resistência mecânica. As fibras usadas como carga podem assumir forma de fibras curtas ou longas ou de rede. Aditivos conhecidos como plastificantes podem alterar completamente as características dos plásticos, tornando-os mais flexíveis e tenazes. A fabricação de espumas é feita pela adição de agentes expansores, que se transformam em gás no momento da transformação do polímero, quando este se encontra no estado fundido;
- g) maior leveza, quando comparados aos metais ou cerâmicas, representando grande motivação para uso na indústria de transportes, embalagens, equipamentos esportivos entre outros;
- h) maior resistência à corrosão, pois as ligações químicas presentes nos plásticos (ligações covalentes e de van der Waals) conferem maior resistência à corrosão por oxigênio ou produtos químicos quando

comparado aos metais (ligação metálica). Isso, contudo, não quer dizer que os plásticos sejam completamente invulneráveis ao problema. De maneira geral, os polímeros são atacados por solventes orgânicos que apresentam estrutura semelhante à deles, pois semelhante dissolve semelhante;

- i) porosidade, pois o espaço entre as macromoléculas do polímero é relativamente grande. Isso confere baixa densidade ao polímero, o que é uma vantagem em certos aspectos. Esse largo espaçamento entre as moléculas faz com que a difusão de gases através dos plásticos seja alta. Em outras palavras, esses materiais apresentam alta permeabilidade a gases, que varia conforme o tipo de plástico e de gás. A principal consequência deste fato é a limitação dos plásticos como material para embalagem, fato que fica evidente no prazo de validade mais curto para bebidas acondicionadas em embalagens tipo "garrafas PET". No entanto, essa permeabilidade pode ser muito interessante, como no caso de membranas poliméricas para remoção de sal da água do mar;
- j) reciclabilidade: Alguns polímeros, como os termorrígidos e as borrachas, não podem ser reciclados de forma direta, pois não há como refundi-los ou depolimerizá-los. A reciclagem de polímeros termoplásticos, apesar de tecnicamente possível, muitas vezes não é economicamente viável devido ao seu baixo preço e baixa densidade. Porém, plásticos consumidos em grandes quantidades (PE, PP, PET entre outros) apresentam bom potencial econômico para reciclagem. No entanto, surge um problema adicional, pois o plástico reciclado ainda é considerado um material de segunda classe (devido à perda de propriedades durante o processo de reciclagem), ao contrário do que ocorre com o aço e o alumínio entre outros, onde também ocorre perda de propriedades durante o processo de reciclagem, porém esta perda é insignificante. Nos casos em que a reciclagem mecânica do polímero não é viável, é possível queimá-lo em incineradores ou alto-fornos (alternativa mais favorável, pois o carbono do polímero pode ser usado na redução do minério), transformando-o em energia

(reciclagem energética). Contudo, plásticos que contêm halogênios geram gases tóxicos durante a queima, o que restringe o processo.

3.2 Plásticos³¹⁻⁶⁹

Uma vez que os plásticos representam uma sub-divisão dos polímeros quanto ao comportamento mecânico, alguns aspectos gerais relativos aos mesmos já foram abordados no sub-capítulo 3.1, sendo abordado neste sub-capítulo (3.2) aspectos mais específicos a esta sub-divisão dos materiais poliméricos.

3.2.1 Classificação dos plásticos quanto ao desempenho mecânico

Os plásticos são mais especificamente classificados em:

- a) plásticos de comodidade (do inglês: *commodities*) e plásticos de especialidade (do inglês: *specialties*);
- b) plásticos de uso gerais e plásticos de engenharia.

3.2.1.1 Plásticos *commodities* e plásticos *specialties*

Os parâmetros considerados para a classificação dos plásticos em *commodities* e *specialties* são a escala de fabricação, a facilidade de processamento e o fator econômico.

3.2.1.1.1 Plásticos *commodities*

São plásticos que se destacam pelo baixo custo e grande facilidade de processamento, fatores que incentivam seu uso em grande escala. Os plásticos de comodidade representam a maior parte da produção total de plásticos do mundo, compreendendo PP, polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), PET, poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC) entre outros.

3.2.1.1.2 Plásticos *specialties*

São plásticos que apresentam propriedades superiores aos chamados plásticos de comodidade, porém, seu preço é bem mais elevado. Industrialmente estes plásticos encontram aplicações especiais como o poli(óxido de metileno) (POM), poli(cloreto de vinilideno) (PVDC) entre outros.

3.2.1.2 Plásticos de uso gerais e plásticos de engenharia

A classificação em plásticos de uso gerais e plásticos de engenharia leva em consideração a aplicação dos materiais plásticos.

3.2.1.2.1 Plásticos de uso gerais

Os plásticos de usos gerais são plásticos que têm aplicações comuns na indústria e no comércio, como PP, PEAD, PEBD, PS, PVC, EVA entre outros.

3.2.1.2.2 Plásticos de engenharia

Os plásticos de engenharia são plásticos que encontram aplicações diferenciadas na indústria, como PET (que devido ao contínuo aperfeiçoamento de seu processo de fabricação e à enorme aceitação, principalmente na fabricação de embalagens tipo “garrafas PET” para refrigerantes, acabou mudando de *status* passando de plástico de engenharia para plástico de uso geral ou plástico de comodidade (*commodity*)), POM, poli(tereftalato de butileno) (PBT), politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE - do inglês: *ultra-high molecular weight polyethylene*) entre outros.

3.2.2 Matéria-prima

A matéria-prima básica utilizada na produção dos plásticos é o petróleo. Na realidade, o petróleo é formado por uma complexa mistura de compostos.

Pelo fato destes compostos possuírem diferentes temperaturas de ebulição, é possível separá-los por um processo conhecido como destilação ou craqueamento.

A fração nafta é fornecida para as centrais petroquímicas, onde passa por uma série de processos, dando origem aos monômeros, como por exemplo, eteno (nome usual ou comercial – etileno).

3.2.3 Produção e consumo

A produção e o consumo de plásticos são fatores diretamente relacionados, pois não existe o menor interesse, por parte das indústrias, em produzir algo que não será consumido pelo mercado.

Entre a grande variedade de resinas plásticas, apenas seis (PEBD, PEAD, PP, PVC, PET e PS) representam cerca de 90% do total de plásticos

consumidos no Brasil. Na TAB. 2 é apresentado o consumo total anual para estes plásticos e para o EVA que, embora consumido em menor quantidade, tem grande importância para este trabalho.

TABELA 2 – Consumo total anual em 2003 (toneladas/ano) para os plásticos mais consumidos no Brasil e para o EVA

PLÁSTICO	CONSUMO (toneladas/ano)
PE (PEBD e PEAD)	1.524.000
PP	935.000
PVC	603.000
PET	431.000
PS	266.000
EVA	36.000

Fazem parte ainda, dos 10% restantes, plásticos consumidos em quantidades menores, como o ABS, o poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN), as poliamidas aromáticas (PA), o policarbonato (PC) entre outros.

3.2.4 Composição estrutural dos plásticos

Embora os plásticos mais consumidos no Brasil atualmente sejam PEBD, PEAD, PP, PVC, PET e PS, serão abordados apenas PE (PEBD e PEAD), PP e PET, devido à importância para este trabalho e, pelo mesmo motivo, o EVA.

3.2.4.1 Polietileno (PE)

O PE é obtido industrialmente a partir da polimerização do etileno (eteno) (FIG. 7), constituindo uma estrutura que consiste simplesmente de longas cadeias de carbono e hidrogênio.

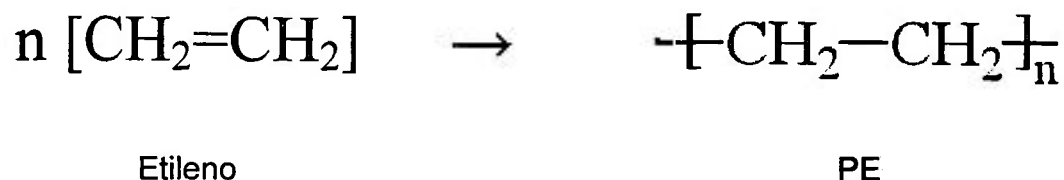


FIGURA 7 – Representação esquemática da reação de obtenção do PE a partir da polimerização do etileno

Quando as cadeias constituintes do PE não tiverem ramificações, tem-se o PE linear ou PEAD, conforme mostrado na FIG. 8a e, quando nas cadeias, alguns dos átomos de carbono, ao invés de terem associados átomos de hidrogênio, tiverem associados grandes cadeias de carbono, tem-se o PE ramificado ou PEBD, conforme mostrado na FIG. 8b. O PE linear é muito mais forte que o PE ramificado, porém o PE ramificado é mais barato e mais fácil de se produzir.

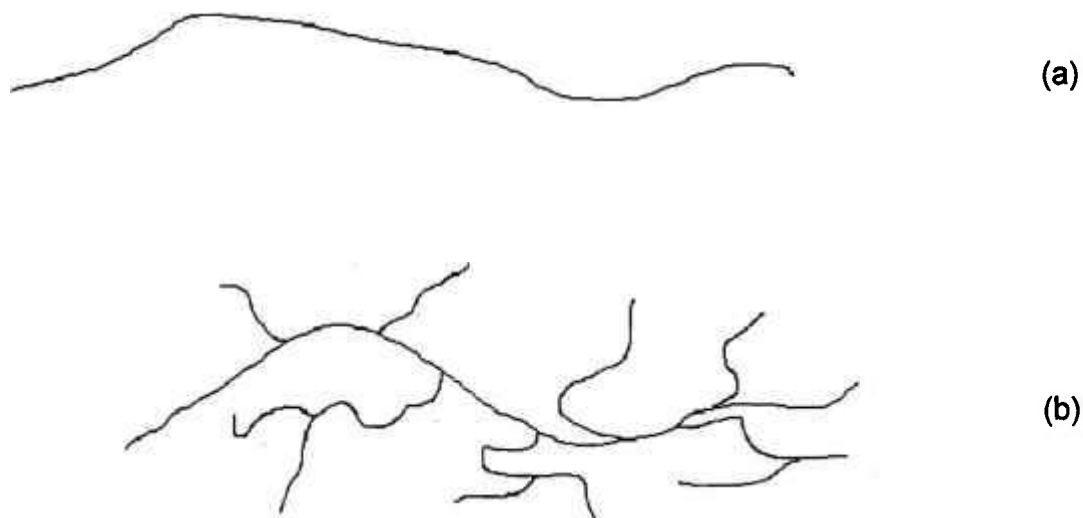


FIGURA 8 – Representação esquemática de uma molécula de PE linear ou PEAD (a) e de uma molécula de PE ramificado ou PEBD (b)

O PE linear é produzido normalmente com massas molares numa faixa de $2 \cdot 10^5$ a $5 \cdot 10^5$ g/mol, podendo ser ainda maior, sendo que conforme a faixa e tipo recebem diferentes designações (PEBD, PEBDL, PEMD, PEMDL e PEAD). Porém, o PE com massas molares da ordem de três a seis milhões de g/mol é chamado de polietileno de ultra alto peso molecular. O *UHMWPE* pode ser utilizado para produzir fibras que são tão resistentes que substituem o *Kevlar* (nome comercial atribuído a um polímero, ou mais especificamente, a uma poliaramida, a qual consiste em um tipo de fibra sintética constituída de longas cadeias poliméricas com orientação paralela), quanto ao seu uso em coletes à prova de bala. Chapas de *UHMWPE* podem ser utilizadas no lugar do gelo para pistas de patins.

Os principais tipos de PE e suas principais características são apresentados na TAB. 3.

TABELA 3 – Principais tipos de PE e suas principais características

Tipos	Características
PEBD	Apresenta cadeias com alto grau de ramificação, sendo a versão mais leve e flexível do PE, transparente e impermeável.
PEBDL	Apresenta menor incidência de ramificações, as quais se apresentam de forma mais regular e são mais curtas que no PEBD. Suas propriedades mecânicas são ligeiramente superiores ao PEBD em termos de resistência mecânica.
PEAD	Apresenta cadeias praticamente sem ramificações. É um plástico rígido, com boa resistência à tração, moderada resistência ao impacto, resistente a baixas temperaturas, impermeável, com elevada resistência química e a solventes, baixo custo, baixo coeficiente de atrito, macio, flexível, de fácil processamento, possui excelentes propriedades isolantes, é atóxico e inodoro.
<i>UHMWPE</i>	Alta inércia química, alta resistência à abrasão e ao impacto, baixo coeficiente de atrito, alta maciez e praticamente infusível, processado com grande dificuldade, geralmente pelo processo de sinterização.

3.2.4.2 Polipropileno (PP)

O PP é obtido industrialmente a partir da polimerização do propileno (propeno) (FIG. 9).

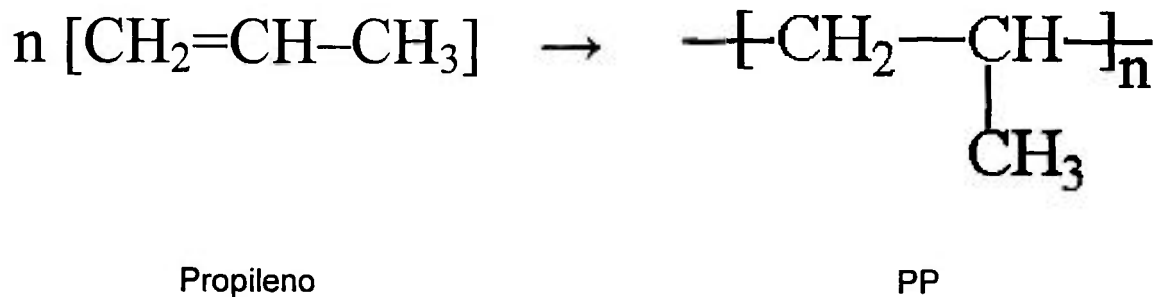
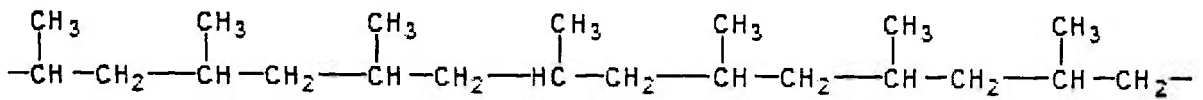


FIGURA 9 – Representação esquemática da reação de obtenção do PP a partir da polimerização do propileno

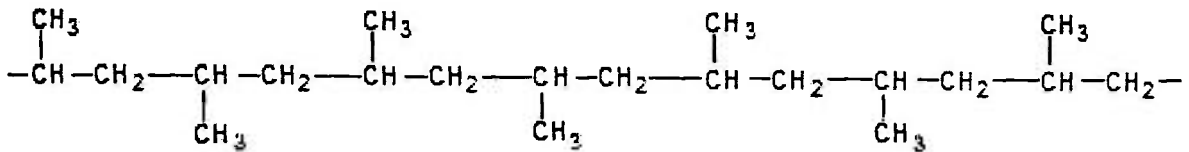
O PP produzido industrialmente é um polímero cuja estrutura consiste simplesmente de cadeias de hidrocarbonetos saturados. A cada dois átomos de carbono da cadeia principal encontra-se ramificado um grupo metila ($-\text{CH}_3$). Esta disposição leva à obtenção de três formas isômeras do PP, as quais são mostradas na FIG. 10, juntamente com as unidades estereorrepetitivas e as fórmulas estruturais. Observando as estruturas espaciais das cadeias poliméricas, percebe-se que estas se diferenciam apenas pela posição dos grupos metila ($-\text{CH}_3$).

As formas isotática e sindiotática, devido a grande regularidade, tendem a adquirir, no estado sólido, uma disposição espacial ordenada, semicristalina, que confere aos materiais propriedades físicas excepcionais. A forma atática, ao contrário, não apresenta cristalinidade e, em razão disto, não encontra aplicações comerciais. Os processos industriais mais empregados estão direcionados para a fabricação de PP isotático, pois este tem despertado maior interesse comercial.

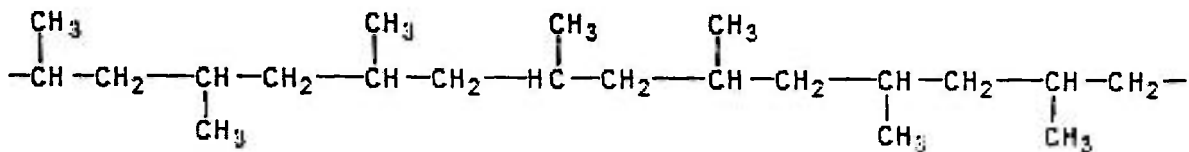
Formas isômeras do PP



Isotática

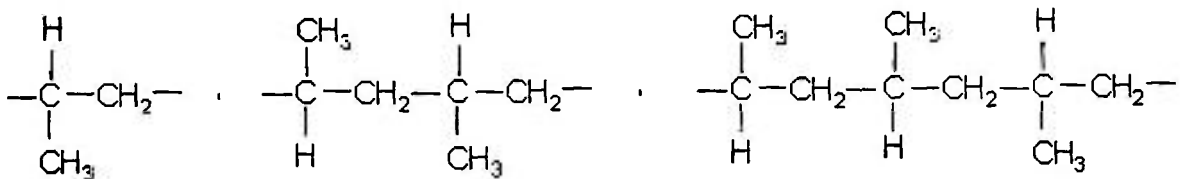


Sindiotática



Atática

Unidades estereorrepetitivas

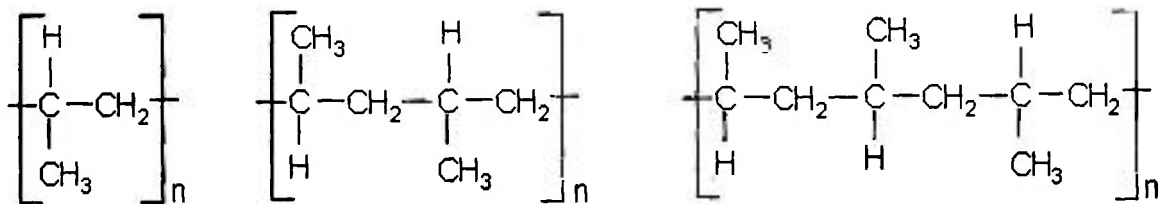


PP isotático

PP sindiotático

PP atático

Fórmulas estruturais



PP isotático

PP sindiotático

PP atático

FIGURA 10 – Formas isômeras, unidades estereorrepetitivas e fórmulas estruturais do PP estereorregular

A tecnologia (*Spheripol*) utilizada atualmente para a produção de PP confere grande versatilidade ao processo, permitindo produzir todos os tipos de

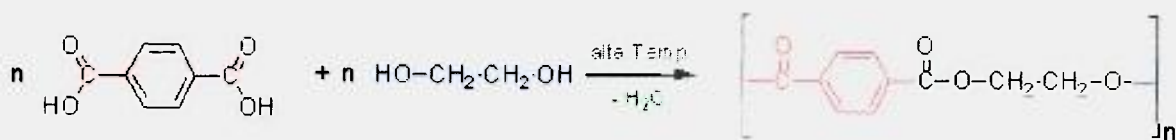
homopolímeros de PP (por volta de 90 *grades*, embora disponha de tecnologia para chegar a 250), inclusive as especialidades (polipropileno bi-orientado – BOPP ou *BOPP* do inglês: *biaxially-oriented polypropylene*), constituída por resinas de alta cristalinidade, altos índices de fluidez, e elevada transparência entre outras referências, representando em torno de 25 *grades*, além de permitir polymerizar resinas de alto desempenho, sobretudo copolímeros (copolímeros em bloco, copolímeros randômicos, e copolímeros heterofásicos) e terpolímeros. Os principais tipos de PP e suas principais características são apresentados na TAB. 4.

TABELA 4 – Principais tipos de PP e suas principais características

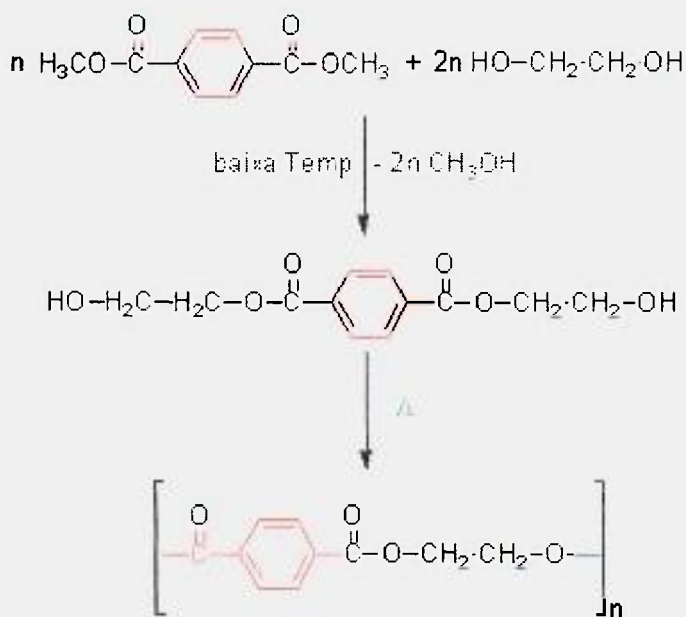
Tipos	Características
PP Homopolímero	A alta cristalinidade e conseqüentemente a altíssima rigidez aliadas à facilidade de processamento conferem amplo uso na termoformagem e na produção de fibras e monofilamentos.
<i>BOPP</i> Homopolímero (<i>grade</i> do PP)	Permite melhor impressão (muito utilizado na forma de filmes em rótulos e etiquetas, onde é exigida uma aparência mais nobre), melhor barreira à umidade e melhores propriedades ópticas (indicado para utilização em frascos plásticos transparentes).
Copolímeros randômicos	Sobressaem-se pelas excelentes propriedades ópticas, com elevada transparência e brilho (muito usados em injeção e sopro).
Copolímeros em bloco	Caracterizam-se pelas elevadas resistências mecânicas, além de permitir um excelente acabamento superficial.

3.2.4.3 Poli(tereftalato de etileno) (PET)

O PET é um poliéster que pode ser obtido industrialmente de duas maneiras. O primeiro método e também o mais utilizado consiste em uma reação direta entre um diácido (ácido tereftálico) e um diol (etilenoglicol), conforme mostrado na FIG. 11a e o segundo método consiste em uma reação de trans-esterificação entre um éster (tereftalato de dimetila) e um diol (etilenoglicol), conforme mostrado na FIG. 11b.



(a)



(b)

FIGURA 11 – Representação esquemática da reação de obtenção do PET a partir da polimerização do ácido tereftálico e etilenoglicol (a) e do tereftalato de dimetila e etilenoglicol (b)

Na FIG. 12 são especificados os monômeros constituintes do PET, a unidade química repetitiva (mero) e o grupo éster, que confere a classificação de poliéster a esta classe de polímeros.

As cadeias poliméricas do PET puro produzido industrialmente constituem-se de repetições de moléculas mais simples (unidade química repetitiva) de tereftalato de etileno. Geralmente, cerca de 130 a 155 repetições desse mero constituem as cadeias típicas de PET. O PET puro cristaliza-se com facilidade, prejudicando a transparência do polímero. Para se evitar esse problema são necessárias condições de processamento muito precisas, o que atrapalha a vida do transformador. Por isso, o PET puro não é muito usado. É preferível usar misturas,

as quais cristalizam-se mais lentamente, facilitando as condições de transformação para se obter um produto com boa transparência.

Monômeros constituintes do PET

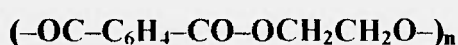


Ácido tereftálico



Etilenoglicol

Unidade química repetitiva (mero)



Grupo éster

FIGURA 12 – Monômeros constituintes do PET, unidade química repetitiva (mero) e o grupo éster que confere a classificação de poliéster a esta classe de polímeros

As cadeias mistas de PET são constituídas por outros meros além do tereftalato de etileno, ou seja, enquanto no PET puro a cadeia é constituída pela repetição de um só mero, como se fosse um trem constituído de vagões idênticos, no copolímero a cadeia é constituída pela repetição de mais de um mero, como se fosse um trem constituído por mais de um tipo de vagão. Estes meros estão distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia, dificultando a cristalização do polímero e favorecendo sua transparência. Este tipo de material é especialmente adequado para moldagem por injeção sob curtos tempos de ciclo, como peças em geral, pré-formas, garrafas com paredes espessas.

Outro polímero, o poli(tereftalato de etileno glicol) (PETG), inclui um glicol modificado em suas macromoléculas. Ele é amorfo (não-cristalino), quimicamente resistente e altamente transparente. Seu processamento é fácil. Normalmente ele é produzido na forma de chapas ou filmes extrudados, podendo ser termoformado, serrado, furado e estampado. A moldagem por injeção e extrusão mais sopro também são viáveis.

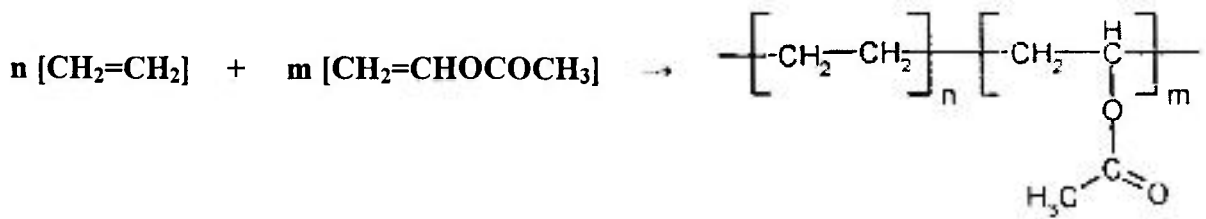
Os principais tipos de PET e suas principais características são apresentados na TAB. 5.

TABELA 5 – Principais tipos de PET e suas principais características

Tipos	Características
OPET	PET orientado, ou seja, que foi estirado antes do sopro da garrafa. O estiramento promove maior grau de cristalização do polímero, aumentando sua resistência mecânica e as propriedades de barreira (a absorção de oxigênio é de 10 a 20 vezes menor que a dos plásticos <i>commodities</i> – trata-se de um polímero de engenharia que, graças ao contínuo aperfeiçoamento de seu processo de fabricação e à enorme aceitação na fabricação de garrafas de refrigerante, acabou mudando de <i>status</i> , passando de plástico de engenharia para <i>commodity</i>).
APET	PET amorfo, ou seja, sem orientação e de baixa cristalinidade. É menos resistente mecanicamente e apresenta propriedades de barreira um pouco inferiores as do OPET, porém, apresenta alto brilho e transparência.
CPET	PET cristalino, que contem aditivos como iniciadores e nucleadores de cristalitos. Apresenta alto grau de cristalinidade e é opaco. Termicamente estáveis, inertes, leves e re-aquecíveis. Pode ir do freezer ao forno sem sofrer perda de propriedades.
FIBRAS	Na forma de fibras o PET apresenta excelente resistência mecânica e ao amassamento, bem como lavagem e secagem rápida.

3.2.4.4 Poli[etileno-co-(acetato de vinila)] (EVA)

Obtido industrialmente a partir da reação de copolimerização do etileno com o acetato de vinila (FIG. 13).



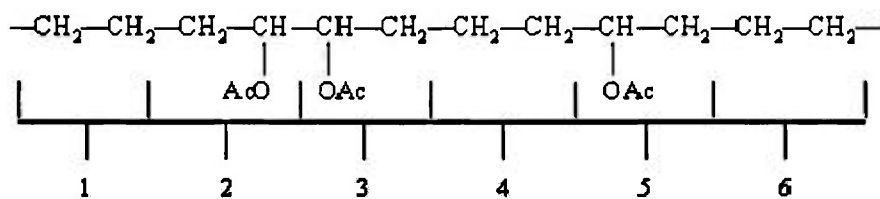
Etileno

Acetato de vinila

EVA

FIGURA 13 – Representação esquemática da reação de obtenção do EVA a partir da copolimerização do etileno com o acetato de vinila

Sendo o EVA produzido industrialmente um copolímero de etileno e acetato de vinila, conseqüentemente as cadeias poliméricas de EVA possuem tanto grupos apolares como grupos polares, os quais a disposição ao longo da cadeia dependerá do tipo de copolimerização envolvido na produção do EVA. Na FIG. 14a são mostrados alguns segmentos monoméricos que podem constituir uma cadeia de EVA e na FIG. 14b duas possíveis variáveis monoméricas.



(a)



(b)

FIGURA 14 – Alguns segmentos monoméricos que podem compor uma cadeia de EVA (a) e duas possíveis variáveis monoméricas (b)

Na TAB. 6 são apresentados dois diferentes *grades* de EVA (sendo o EVA um copolímero, esses diferentes *grades* são definidos em função do teor de

acetato de vinila na composição do copolímero, o qual geralmente varia entre 12% e 28%) e suas principais características.

TABELA 6 – Diferentes *grades* de EVA e suas principais características

Tipos	Características
Alto teor de acetato de vinila (28%)	Resina semi-amorfa, com baixa massa molar, boa compatibilidade com outras resinas e em blendas com termoplásticos, para melhorar a resistência à quebra sob tensão ambiental, a resistência ao impacto e à fragilidade a baixas temperaturas.
Médio teor de acetato de vinila (12-20%)	Resina semi-amorfa, com baixíssima massa molar, facilmente reticulável, facilmente processável, alta transparência, excelente resistência ao impacto, boa soldabilidade, boa elasticidade, elevada resistência à quebra sob tensões ambientais e à fragilidade a baixas temperaturas.

3.2.5 Propriedades de alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil

É importante ressaltar que as propriedades dos materiais plásticos dependem, principalmente, da estrutura, do tamanho das cadeias poliméricas e do processo de produção. No entanto, deve ser considerada também a norma seguida para a determinação e, no caso de copolímeros, o teor de cada componente.

Na TAB. 7 são apresentados os valores característicos para algumas das propriedades de alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil.

TABELA 7 – Valores característicos para algumas das propriedades de alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil.

Propriedades (unidade)	PEBD	PEAD	PP	PET	EVA (1)
Grau de polimerização (<i>DP</i>)	50000 a 200000	200000 a 500000	80000 a 500000	15000 a 42000	...
Densidade (g/cm ³)	0,91 a 0,94	0,94 a 0,97	0,90 a 0,91	1,33 a 1,45	0,94 a 0,95
Tensão máxima (MPa)	10 a 17	15 a 29	17 a 42	58 a 81	...
Tensão de ruptura (MPa)	6 a 26	14 a 42	29 a 39	25 a 920	2,7
Deformação na tensão máxima (%)
Deformação na tensão de ruptura (%)	150 a 1000	900 a 1700	200 a 700	6 a 120	230
Módulo de elasticidade (MPa)	48	2800	...
Dureza Shore D (ShD)	45 a 60	53 a 66	70 a 71	76 a 80	75 a 90
Resistência ao impacto Charpy (kJ/m ²)	90 a 250	73 a 834	10 a 600	36 a 76	...
Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	78 a 117	116 a 129	129 a 158	69 a 83	56 a 73
Temperatura de transição vítreá (°C)	-130 a -110	-125 a -130	-20 a -5	69 a 80	...
Temperatura de fusão cristalina (°C)	85 a 125	130 a 140	160 a 175	245 a 270	75 a 95

Notas: Sinal convencional utilizado: ... = dado numérico não disponível.

(1) Teor de acetato de vinila entre 12,0 e 28,0%.

3.2.6 Principais aplicações de alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil

Os plásticos são utilizados em quase todos os setores da economia, estando presentes nos mais diferentes produtos.

Na FIG. 15 é mostrado de forma global, a distribuição por setor de aplicação para os plásticos.



FIGURA 15 – Distribuição por setor de aplicação para os plásticos

Na TAB. 8 são apresentadas as principais aplicações para alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil.

TABELA 8 – Principais aplicações para alguns dos plásticos mais consumidos no Brasil

Plástico	Aplicações
PEBD	Sacolas para supermercados, filmes para embalar alimentos, sacaria industrial, filmes para fraldas descartáveis, bolsa para soro medicinal, sacos de lixo, brinquedos, canos, tubos, isolamento de fios elétricos entre outras.
PEAD	Embalagens para detergentes e óleos automotivos, sacolas de supermercados, tampas, tambores para tintas, utensílios domésticos, tubos para distribuição de água e gás, tanques de combustível automotivo entre outras.
PP	Utilizado para filmes para embalagens e alimentos, tubos para água quente, fios e cabos, frascos, caixas de bebidas, autopeças e seringas descartáveis entre outras.
PET	Frascos e garrafas para uso alimentício, hospitalar e cosmético, películas para filmes para áudio e vídeo, fibras têxteis entre outras.
EVA	Solados, chinelos, adesivos, acessórios esportivos e educacionais, brinquedos, móveis, brindes entre outras.

O setor de embalagens para alimentos e bebidas destaca-se pela crescente utilização dos plásticos, em função de suas excelentes características.

Neste setor, o PET merece destaque especial, pois devido a excelente propriedade de barreira, sendo a absorção de oxigênio de 10 a 20 vezes menor que dos plásticos *commodities*, fez com que este plástico de engenharia, graças ao contínuo aperfeiçoamento de seu processo de fabricação e à enorme aceitação na fabricação de garrafas de refrigerante, mudasse de *status*, passando de plástico de engenharia para plástico *commodity*. E ainda, devido à facilidade de reciclabilidade, está sendo muito usado para a produção de fibras e mais recentemente (julho de 2003) para a fabricação de tubos (canos de plásticos que substituem os canos de PVC em suas aplicações para fins hidráulicos, sendo conhecido comercialmente por TuboPET). O TuboPET é produzido a partir de uma mistura constituída de *flakes* de PET e PEAD, ou seja, trata-se de uma blenda de PET e PEAD (FIG 16).



FIGURA 16 – Esquema representativo de algumas etapas da produção do TuboPET a partir do PET oriundo de embalagens tipo “garrafas PET” e posterior utilização

3.2.7 Processos de Transformação

No caso da preparação de artefatos de plásticos, além da resina sintética (a qual geralmente é uma substância amorfa ou uma mistura, de massa molar intermediária ou alta, insolúvel em água, mas solúvel em alguns solventes orgânicos e apresenta-se a temperatura ambiente na forma sólida ou como um líquido muito viscoso, que amolece gradualmente por aquecimento), que é o agente aglutinante, encontra-se, em geral, outros ingredientes, cuja seleção qualitativa e quantitativa permite a utilização da mesma resina em diferentes processos de moldagem, para a confecção de artigos destinados a várias aplicações. Esses ingredientes são misturados à resina em fino estado de divisão, e posteriormente utilizada a mistura, compactada ou não, na moldagem do artefato.

Os principais compostos (aditivos) adicionados à resina sintética para a preparação de uma mistura moldável de plástico, são: agentes de cura, agentes de expansão, cargas, catalisadores, corantes e pigmentos, estabilizantes, lubrificantes, modificadores de impacto e plastificantes.

O bom processamento da mistura, assim como, as propriedades do plástico obtido, dependem diretamente da formulação. Uma vez homogeneizada a mistura da resina sintética com os demais ingredientes, em misturadores de vários tipos, em alguns casos é necessário proceder-se à compactação do pó, o que é feito por extrusão seguida de corte, obtendo-se pequenos grânulos, às vezes poliédricos, os quais são utilizados na moldagem.

Após o processo de produção, os plásticos gerados em forma de grãos, são enviados para as indústrias transformadoras, que irão transformar a resina em produtos por diferentes processos. Assim, na grande maioria dos casos, é necessário que a composição moldável passe por um estado fluido, conseguido por meio de calor, com ou sem pressão, ou pela adição de veículo líquido. Os processos de transformação de composições moldáveis em artefatos plásticos são apresentados na TAB. 9. Alguns processos, como a extrusão e a calandragem, aplicam-se a fabricação de produtos semi-elaborados (laminados, perfis, tubos, filmes entre outros), enquanto outros são aplicados na fabricação de produtos acabados, como peças de máquinas (injeção) ou de recipientes e frascos (sopro, termoformagem e injeção). Industrialmente, os processos mais utilizados são: extrusão, moldagem por sopro e injeção.

TABELA 9 – Processos de transformação de composições moldáveis em artefatos plásticos

A Com aquecimento
A.1 Sem pressão
A.1.1 Vazamento (<i>casting</i>); processo rotacional
A.1.2 Fiação por fusão (<i>melt spinning</i>)
A.2 Com pressão
A.2.1 Compressão
A.2.2 Calandragem
A.2.3 Injeção
A.2.4 Extrusão
A.2.4.1 Contínua (tubos, placas, filmes entre outros)
A.2.5 Sopros
A.2.6 Termoformação de placas ou filmes
B Sem aquecimento (com aditivo)
B.1 Sem pressão
B.1.1 Fiação
B.1.1.1 Seca (<i>dry spinning</i>)
B.1.1.2 Úmida (<i>wet spinning</i>)
B.1.2 Imersão

3.2.7.1 Extrusão

O processo de extrusão é realizado em uma extrusora que consiste essencialmente de um cilindro em cujo interior gira um parafuso de Arquimedes (rosca sem-fim), que promove o transporte do material plástico. Este é progressivamente aquecido, plastificado e comprimido, sendo forçado através do orifício de uma matriz montada no cabeçote existente na extremidade do cilindro.

O aquecimento é promovido ao longo do cilindro e no cabeçote, geralmente por resistências elétricas, vapor ou óleo.

O material assim amolecido e conformado é submetido a um resfriamento. Desta forma, o processo de extrusão pode ser utilizado, por exemplo, para obtenção de filmes de PEBD para uso como saco plástico (FIG. 17) ou tubos de PVC.



FIGURA 17 – Extrusora sendo utilizada para obtenção de filmes de PEBD para uso como saco plástico

3.2.7.2 Moldagem por sopro

A moldagem por sopro permite a confecção de peças ocas como bolsas, frascos ou garrafas. O processo consiste na expansão em uma sopradora (FIG. 18) de um tubo pré-conformado sobre a ação de aquecimento e ar comprimido no interior de um molde bi-partido. Em contato com o molde, o material resfria e endurece, permitindo a abertura e a retirada do artefato. Neste tipo de moldagem observa-se no frasco plástico uma linha contínua que percorre toda a embalagem.



FIGURA 18 – Sopradora utilizada, entre outras coisas, para a preparação de frascos plásticos

3.2.7.3 Injeção

A moldagem por injeção permite a confecção de utensílios plásticos em geral, tais como: bacias, tampas, caixas, pára-choques, calotas entre outros.

O processo de injeção utiliza-se de uma injetora (FIG. 19) e consiste na introdução do plástico em um molde fechado e frio ou pouco aquecido, por intermédio de pressão fornecida por um êmbolo.



FIGURA 19 – Injetora sendo utilizada para preparação de artefatos plásticos

O material preenche as cavidades do molde e o artefato é posteriormente extraído. Em geral, pode-se observar na base da peça plástica uma "cicatriz", que é o ponto de injeção do material plástico dentro do molde.

3.2.8 Algumas vantagens do uso de materiais plásticos

A utilização de materiais plásticos apresenta algumas vantagens como:

- a) além de práticos, são totalmente recicláveis;
- b) menor custo de coleta e destino final;
- c) menor consumo de energia na sua produção;
- d) não apresentam riscos no manuseio;
- e) redução do peso do lixo.

3.3 Blendas ou blendas poliméricas⁷⁰⁻⁷⁴

Blendas ou blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros ou resinas. Podem ser obtidas basicamente de duas formas:

- a) dissolvendo-se os polímeros num bom solvente comum aos mesmos e deixando o solvente evaporar posteriormente;
- b) em um misturador onde a temperatura de trabalho é suficientemente alta para fundir ou amolecer os componentes poliméricos, sem causar a degradação dos mesmos.

O desenvolvimento de blendas poliméricas é muito importante, pois raramente obtém-se em um único polímero todas as propriedades necessárias para a aplicação final da maioria dos produtos e, por meio das blendas é possível melhorar o desempenho dos artefatos e, em alguns casos, reduzir custos.

Outro aspecto economicamente interessante pode ser a substituição da reciclagem de polímeros puros por misturas de polímeros descartados. A reciclagem mecânica provoca a quebra das cadeias poliméricas, prejudicando as propriedades dos polímeros, sendo esta degradação proporcional ao número de ciclos de reciclagem. Logo, a blenda de dois ou mais polímeros descartáveis pode apresentar-se como uma alternativa viável, pois esta pode resultar em materiais com propriedades muito interessantes, por um baixo custo. Esta alternativa, além de economicamente atrativa, pode representar também uma solução inteligente para o aproveitamento do lixo.

Para a obtenção de blendas de qualidade, dois parâmetros têm, necessariamente, que serem considerados: a miscibilidade e a compatibilidade.

Os plásticos são constituídos por moléculas muito grandes, portanto, apresentam comportamento bem diferente daquele apresentado por moléculas pequenas como de solventes, por exemplo. A mistura de dois solventes pode ser homogênea (uma fase) ou heterogênea (duas fases). A mistura de água e vinagre é homogênea, mas a de água e óleo é heterogênea. Nestes dois exemplos, a miscibilidade é governada pelas interações entre as moléculas dos líquidos. Se as interações são favoráveis, há miscibilidade entre os líquidos, caso contrário, serão imiscíveis e não se misturarão. O mesmo é válido para as blendas poliméricas. Se as interações entre os segmentos (meros) das macromoléculas são favorecidas, sem ocorrência de separação de fases, os polímeros são miscíveis. Entretanto, no caso de polímeros, há ainda o que chamamos de polímeros compatíveis. Mistura de

polímeros compatíveis são misturas processáveis que apresentam propriedades mecânicas desejáveis, mas ausentes de interações específicas. Portanto, existem três tipos de blendas: blendas miscíveis, blendas compatíveis e blendas imiscíveis. Na TAB. 10 são apresentadas alguns tipos de blendas e sua respectiva classificação quanto a miscibilidade e a compatibilidade.

TABELA 10 – Tipos de blendas e respectiva classificação quanto a miscibilidade e compatibilidade

Tipos de blendas	Classificação quanto a miscibilidade e a compatibilidade
Blenda PPO/OS	Miscível
Blenda PC/PBT	Miscível
Blenda PVDF/PMMA	Miscível
Blenda PC/PVME	Compatível
Blenda PE/PMMA	Imiscível
Blenda PS/PMMA	Imiscível

O maior problema surge no caso das blendas imiscíveis, pois misturar dois polímeros imiscíveis constitui-se em um grande problema, devido ao material resultante apresentar difícil processamento. Isto acontece porque não há adesão entre os polímeros, isto é, a tensão interfacial entre os materiais é muito alta.

A melhora da compatibilidade pode ser feita de duas formas:

- a) um método consiste em utilizar agentes compatibilizantes para melhorar a interação, isto é, a adição de um terceiro componente a mistura, o qual aumenta a adesão entre os polímeros e melhora as propriedades mecânicas do material resultante;
- b) um método consiste no processamento reacional. Neste processo, os polímeros são processados em uma extrusora. Devido ao cisalhamento ocorre a quebra de cadeias, com formação de grupos reativos nos segmentos das cadeias. Estes grupos reagem formando copolímeros e melhorando as propriedades mecânicas do material resultante. Pode-se também, adicionar um iniciador com radicais

livres. Este método difere do outro método porque a blenda é compatibilizada durante o processamento, sem a necessidade da adição de um agente compatibilizante.

3.4 Reciclagem⁷⁵⁻⁷⁹

A reciclagem consiste na revalorização dos descartes domésticos industriais, mediante uma série de operações, que permitem que os materiais sejam reaproveitados como matéria-prima para outros produtos.

É uma atividade moderna que alia consciência ecológica ao desenvolvimento econômico e tecnológico.

3.4.1 O processo de reciclagem

O processo de reciclagem pode ser dividido em três etapas básicas:

- a) coleta e separação – triagem por tipos de materiais (papel, metal, plásticos, madeiras entre outros);
- b) revalorização – etapa intermediária que prepara os materiais separados para serem transformados em novos produtos;
- c) transformação – processamento dos materiais para geração de novos produtos a partir dos materiais revalorizados.

3.4.2 A sustentação econômica

Para que um processo de reciclagem seja viável, é necessário considerar alguns fatores, os quais irão garantir a sustentação econômica do processo:

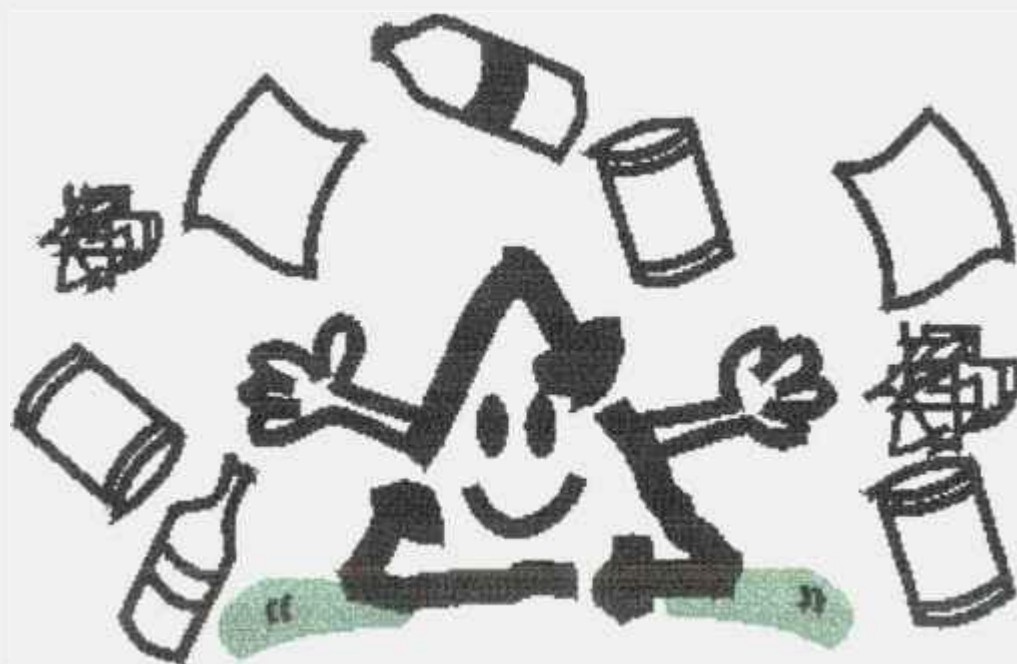
- a) características e aplicações do produto resultante;
- b) custo da separação, coleta, transporte, armazenamento e preparação do resíduo antes do processamento;
- c) custo do processamento do produto;
- d) demanda do mercado para o material reciclado;
- e) proximidade da fonte geradora com o local onde será reciclado o material;
- f) quantidade de material disponível e condições de limpeza.

3.4.3 Materiais recicláveis

A princípio todo resíduo ou todo lixo pode ser reciclado. Na FIG. 23 é mostrada uma representação esquemática de alguns materiais ou resíduos passíveis de reciclagem que comumente compõem o lixo.

Atualmente, em função da possibilidade de reciclabilidade dos materiais comumente encontrados no lixo e, sobretudo da importância que a reciclagem tem para o País sob aspectos econômicos e sociais, realiza-se em âmbito nacional uma campanha sobre reciclagem, a qual é embasada pelos “Três R’s” (FIG. 20), que consiste em:

- a) reduzir – Diminuir a quantidade de lixo produzido, desperdiçar menos e consumir somente o necessário;
- b) reutilizar – Encontrar novas utilidades para materiais que, na maioria das vezes, são descartados no lixo;
- c) reciclar – Re-processar materiais descartados, re-aproveitando a matéria-prima para fabricar novos produtos.



Reduzir o consumo, Reutilizar materiais e Reciclar

FIGURA 20 – Representação esquemática de alguns materiais ou resíduos passíveis de reciclagem que comumente compõem o lixo

3.4.4 “Lixo”

A produção de resíduos é inerente à condição humana e inexorável, mas a “lata de lixo” não é um desintegrador mágico de matéria. O “lixo” continua existindo, mesmo após ser jogado na lixeira. Porém, este só será realmente considerado “lixo”, no sentido amplo e irrestrito da palavra, se for descartado de forma inadequada. Não há como não produzir o “lixo”, mas é possível diminuir sua produção, reduzindo o desperdício, reutilizando sempre que possível e separando os materiais recicláveis de maneira adequada para a coleta seletiva e posterior reciclagem.

Existem coisas que não são feitas por não se saber como fazê-las. Porém, é importante conhecer o processo e as regras quando se quer fazer a diferença, pois para construir um futuro melhor, é essencial um presente mais responsável.

Um grande exemplo disso é a própria natureza, onde todas as plantas e animais mortos apodrecem e se decompõem. São destruídos por larvas, minhocas, bactérias e fungos, e os elementos químicos que estes continham voltam a terra. Podem ficar no solo, nos mares, nos rios ou serem novamente utilizados por plantas e animais. É um processo natural de reutilização desenvolvido pela própria natureza. É um interminável ciclo de morte, decomposição, nova vida e crescimento. A natureza é muito eficiente no tratamento do “lixo”. É lógico que, neste caso, é muito fácil perceber que o “lixo” não existe, pois ele é novamente usado e se transforma em substâncias re-adequáveis. Enquanto a natureza se mostra eficiente em reaproveitamento e reciclagem, os homens o são em produção de “lixo”.

Os ciclos naturais de decomposição e reciclagem da matéria podem reaproveitar o “lixo” humano. Contudo, o grande volume de “lixo” gerado tem sobrecarregado o sistema. O problema se agrava porque muitas das substâncias manufaturadas pelo homem não são biodegradáveis, isto é, não se decompõem facilmente. Os Vidros, latas e alguns plásticos não são biodegradáveis e levam muitos anos para se decompor, sendo este “lixo” um dos principais responsáveis pelo crescimento exponencial da poluição ambiental.

O desperdício é uma das causas do aumento da quantidade de “lixo”. A sociedade moderna, capitalista, é também uma sociedade de grande consumo e, a partir disso, é necessária uma consciência para a melhoria da qualidade de vida de todos, mas que preserve o ambiente. Que se faça uso dos recursos do planeta, sem,

no entanto, devolver-lhe toneladas de materiais que o contaminará e prejudicará por muito tempo.

Portanto, o “lixo” urbano transformou-se em um grande problema para o mundo. Porém, este problema felizmente tem solução, a reciclagem. Sob o ponto de vista da reciclagem o “lixo” não existe. O “lixo”, ou seja, os principais materiais (FIG. 21) constituintes do “lixo” (metais, plásticos, papel, vidros e materiais orgânicos) são todos recicláveis, desde que tratados adequadamente.

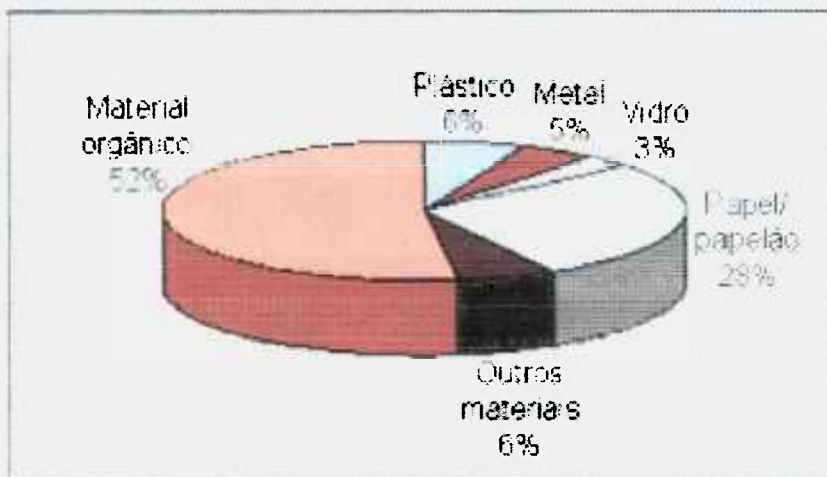


FIGURA 21 – Composição percentual dos principais materiais recicláveis constituintes do “lixo” (metais, plásticos, papel, vidros e materiais orgânicos)

Para que a eficiência no reaproveitamento do “lixo” seja máxima e os custos dos processos de reciclagem dos materiais sejam minimizados, é muito importante um sistema de coleta seletiva do “lixo”.

Como o presente trabalho está direcionado para a reciclagem de plástico pós-consumo, será dada maior ênfase à parte correspondente aos materiais plásticos no “lixo”.

Embora os plásticos constituam somente 6% em “peso” do total dos resíduos sólidos (“lixo”), este percentual representa um grande volume de material, ou seja, no Brasil são geradas 570 mil toneladas/ano de resíduos plásticos industriais, agrícolas e urbanos. Somente na cidade de São Paulo são geradas 15

mil toneladas/dia de resíduos sólidos, sendo que 900 toneladas são de embalagens plásticas descartáveis.

Na TAB. 11 são apresentadas às composições médias para os resíduos plásticos comumente encontrados no "lixo".

TABELA 11 – Composição média para os resíduos plásticos comumente encontrados no "lixo"

Resíduo plástico	Composição média (%)
PE (PEBD e PEAD)	37
PP	10
PET	21
PVC	14
PS e outros	18

É necessário considerar também que os plásticos são materiais de baixa densidade, o que significa que se considerarmos a parcela referente aos plásticos no "lixo" em termos de volume, a parte ocupada por estes torna-se ainda mais significativa.

3.4.5 Coleta seletiva

Um sistema de coleta seletiva adequado e posterior reciclagem, são as melhores formas de resolver o problema do "lixo".

A coleta seletiva consiste simplesmente na separação dos materiais recicláveis, para serem posteriormente recolhidos e destinados ao centro de triagem, onde serão separados adequadamente, e então, enviados as indústrias recicladoras, onde serão usados como matéria-prima para a fabricação de novos produtos.

E, o mais importante, é que a coleta seletiva traz grandes benefícios às pessoas, as cidades e ao meio ambiente, tais como:

- a) aumento da educação e consciência ambiental;
- b) criação de novos empregos e geração de renda às populações mais necessitadas;
- c) maior vida útil aos aterros sanitários.

3.5 Reciclagem do plástico⁷⁵⁻⁹⁰

A reciclagem do plástico tem se mostrado um negócio extremamente promissor devido a uma série de fatores que a viabilizam e impulsionam, dentre os quais destacam-se:

- a) a ajuda prestada ao desenvolvimento sócio-econômico do País;
- b) a contribuição para a diminuição dos problemas ambientais;
- c) a criação de novas indústrias, com geração de emprego e renda às populações mais necessitadas;
- d) o aumento da educação e consciência ambiental;
- e) o aumento significativo do preço médio do petróleo aliado ao fato de se tratar de um recurso natural esgotável;
- f) o custo do *Pellet* obtido a partir do material reciclado é, em média, cerca de 40% mais barato que o obtido a partir do material virgem;
- g) redução do volume de lixo a transportar, tratar e dispor e, conseqüentemente, maior vida útil aos aterros sanitários.

3.5.1 Reciclabilidade dos plásticos

A princípio todos os plásticos podem ser reciclados ou reaproveitados. Baseando-se em um dos métodos de classificação existente para os plásticos, que os dividem em dois grupos, os termoplásticos e os termofixos, podem-se classificar os termoplásticos como recicláveis (remoldáveis) ou reaproveitáveis e os termofixos somente como reaproveitáveis, por exemplo, para fins menos nobre como ser misturado ao concreto ou ao asfalto.

3.5.2 Percentual de plásticos reciclados

Embora, atualmente no Brasil sejam geradas 570 mil toneladas/ano de resíduos plásticos industriais, agrícolas e urbanos, somente 15% deste total produzido, o que corresponde a 86 mil toneladas/ano, é reciclado.

Portanto, ainda há muito a ser feito em relação à reciclagem de plásticos.

3.5.3 Classificação dos descartes plásticos

Os descartes plásticos são classificados em pós-industriais e pós-consumo.

3.5.3.1 Descartes pós-industriais

Provêm principalmente de refugos de processos de produção e transformação, aparas, rebarbas entre outros.

3.5.3.2 Descartes pós-consumo

São os plásticos descartados pelos consumidores, sendo a maior parte provenientes de embalagens.

3.5.4 Principais processos de reciclagem de plásticos

Os principais processos utilizados na reciclagem de plásticos são a reciclagem mecânica, a reciclagem química e a reciclagem energética.

3.5.4.1 Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica consiste na conversão dos descartes plásticos pós-industriais ou pós-consumo em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos como: sacos de lixo, solados, pisos, conduites, mangueiras, componentes de automóveis, fibras, embalagens não-alimentícias entre outros.

A reciclagem mecânica possibilita a obtenção de produtos a partir de misturas de diferentes plásticos em determinadas proporções, ou produtos compostos por um único tipo de plástico.

As principais etapas envolvidas em um processo de reciclagem mecânica são:

- a) sistema de coleta dos descartes (coleta seletiva, coleta municipal, catadores);
- b) separação e triagem (dos diferentes tipos de plásticos);
- c) moagem;
- d) lavagem para retirada de sujeiras e restos de conteúdos;
- e) secagem;
- f) aglutinação (compactação e/ou incorporação de aditivos);
- g) extrusão dos *pellet* (grãos plásticos) ou produto;
- h) injeção.

No Brasil estima-se que sejam reciclados mecanicamente apenas 15% do total de resíduos plásticos pós-consumo.

Na FIG. 22 é mostrado o fluxograma das principais etapas para a produção do plástico granulado por reciclagem mecânica.

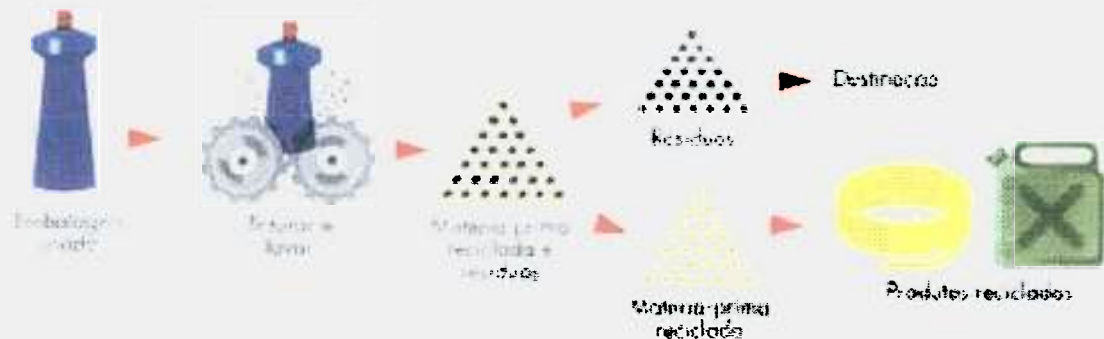


FIGURA 22 – Representação esquemática de um processo de reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica consiste na separação em uma esteira dos diferentes tipos de plásticos, de acordo com a identificação ou com o aspecto visual. Nesta etapa são separados também rótulos de materiais diferentes, tampas de garrafas e produtos compostos por mais de um tipo de plástico, embalagens metalizadas, grampos entre outros. Por ser uma etapa geralmente manual, a eficiência depende diretamente da prática das pessoas que executam esta tarefa.

Outro fator determinante da qualidade é a fonte do material a ser separado, sendo que aquele oriundo da coleta seletiva é mais limpo em relação ao material proveniente dos lixões ou aterros.

A identificação dos plásticos tem um papel muito importante nesta etapa, pois possibilita a separação, evitando combinações de plásticos incompatíveis para algumas aplicações, como por exemplo, PS e poliolefinas, PVC e PET entre outros. A legislação atual determina que os fabricantes de embalagens imprimam nas embalagens códigos (FIG. 23) especialmente criados para identificar os principais materiais plásticos.



FIGURA 23 – Códigos de identificação para materiais plásticos de maior consumo

Após a separação, os plásticos são moídos (FIG. 24), ou seja, são fragmentados em pequenas partes.



FIGURA 24 – Esquema representativo de um moinho para fragmentação (moagem) de plásticos em pequenas partes

Depois de trituração, o plástico passa por uma etapa de lavagem (FIG. 25) com água para a retirada de contaminantes, sendo o excesso de água retirado num secador tipo centrífuga. É necessário que a água de lavagem receba um tratamento para a sua reutilização ou emissão como efluente.

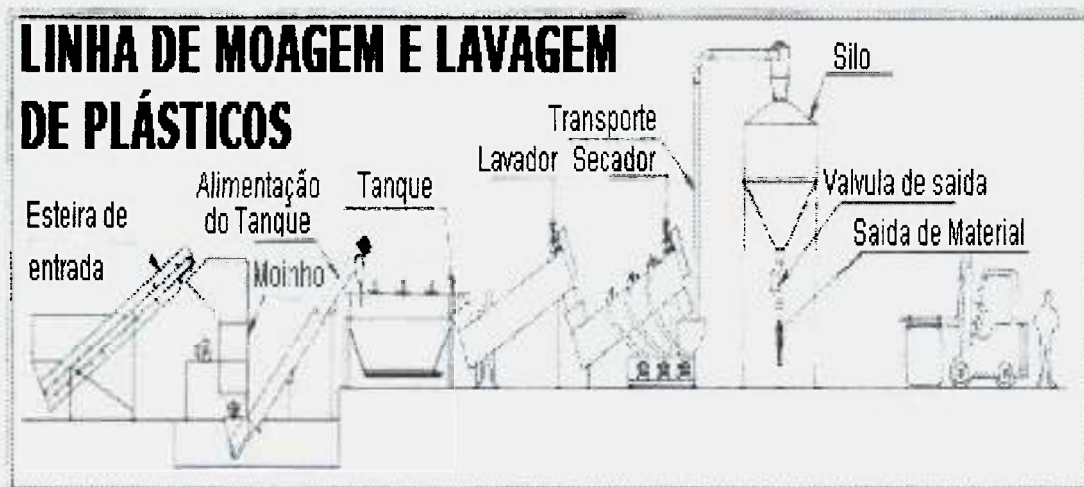


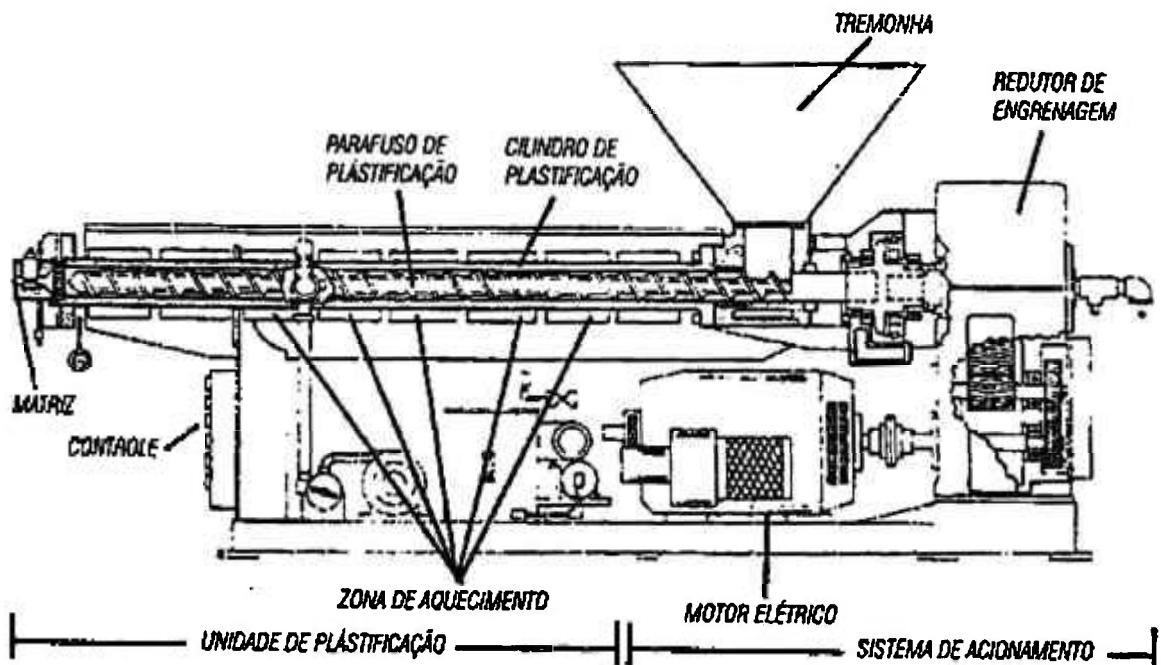
FIGURA 25 – Esquema representativo de uma linha de moagem e lavagem de materiais plásticos

Em seguida o material passa por um aglutinador (FIG. 26), onde além de completar a secagem, o material é compactado, pois o atrito dos fragmentos contra a parede do equipamento rotativo provoca elevação da temperatura, levando à formação de uma massa plástica, reduzindo assim, o volume de material que será enviado a extrusora. O aglutinador é utilizado também para a incorporação de aditivos como: cargas, pigmentos, lubrificantes entre outros.



FIGURA 26 – Esquema representativo de um aglutinador utilizado para compactação e incorporação de aditivos

Na FIG. 27 é mostrada uma extrusora de parafuso simples e suas diferentes partes. Na extrusora o plástico funde, tornando a massa plástica homogênea. Na saída da extrusora, encontra-se o cabeçote, do qual sai um tipo de espaguete contínuo de material, que é resfriado com água. Em seguida, o espaguete é picotado em um granulador e transformado em *pellet* (grãos plásticos).



Esquema de uma extrusora de parafuso simples

FIGURA 27 – Esquema representativo de uma extrusora de parafuso simples

3.5.4.2 Reciclagem química

A reciclagem química (FIG. 28) re-processa plásticos transformando-os em petroquímicos básicos, tais como monômeros ou misturas de hidrocarbonetos que servem como matéria-prima em refinarias ou centrais petroquímicas, para a obtenção de produtos nobres de elevada qualidade.



FIGURA 28 – Representação esquemática de um processo de reciclagem química

O objetivo da reciclagem química é a recuperação dos componentes químicos individuais para reutilizá-los como produtos químicos ou para a produção de novos plásticos.

Permite tratar mistura de plásticos, reduzindo custos de pré-tratamento, de coleta e de seleção. Além disso, a reciclagem química permite produzir plásticos novos com a mesma qualidade de um polímero original.

Existem poucas plantas de reciclagem química em operação no mundo. Uma delas é a da *Veba Oel* na Alemanha.

Os novos processos desenvolvidos de reciclagem química permitem a reciclagem de misturas de plásticos diferentes, com aceitação de determinado grau de contaminantes, como: tintas, papéis entre outros.

Entre os vários processos de reciclagem química, destacam-se:

- a) gaseificação – os plásticos são aquecidos com ar ou oxigênio, gerando-se gás de síntese contendo monóxido de carbono e hidrogênio;
- b) hidrogenação – as cadeias são quebradas mediante o tratamento com hidrogênio e calor, gerando produtos capazes de serem processados em refinarias;

- c) pirólise – é a quebra das moléculas pela ação do calor na ausência de oxigênio. Este processo gera frações de hidrocarbonetos capazes de serem processados em refinarias;
- d) quimólise – consiste na quebra parcial ou total dos plásticos em monômeros na presença de glicol/metanol e água.

3.5.4.3 Reciclagem energética

Além da economia e recuperação da energia contida nos plásticos por meio de processos térmicos, ocorre ainda uma redução de 70 a 90% da massa do material, restando apenas um resíduo inerte esterilizado.

A reciclagem energética (FIG. 29) distingue-se da incineração por utilizar os resíduos plásticos como combustível na geração de energia elétrica. Já a simples incineração não re-aproveita a energia dos materiais. A energia contida em um quilo de plástico é equivalente à energia contida em um quilo de óleo combustível. Cerca de 15% da reciclagem de plásticos na Europa Ocidental é realizada via reciclagem energética.

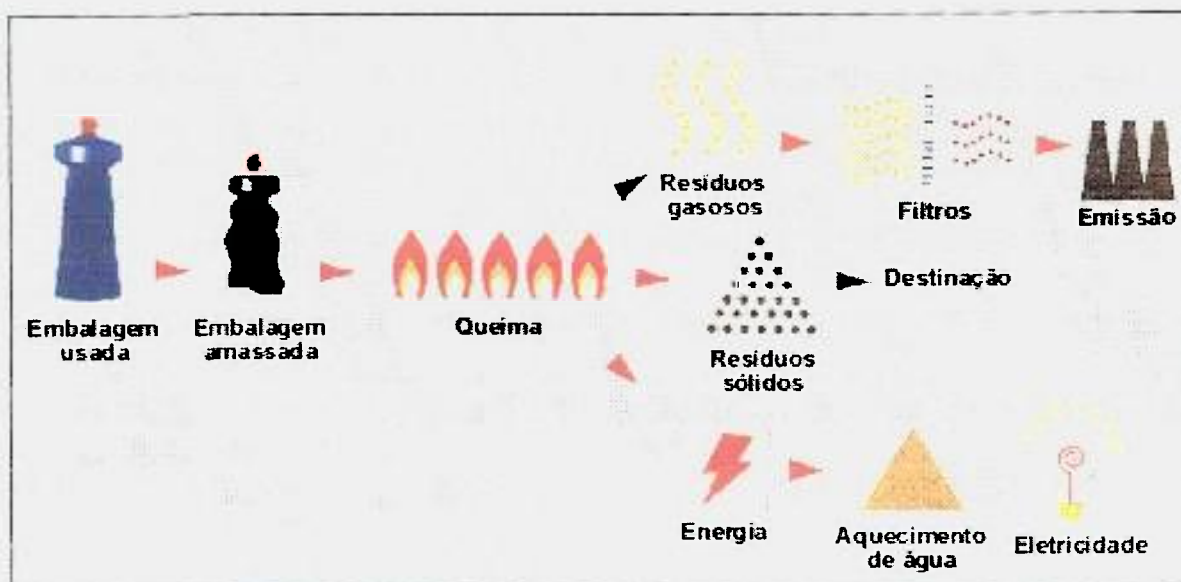


FIGURA 29 – Representação esquemática de um processo de reciclagem energética

No processo de incineração, a presença dos plásticos é de grande importância, pois aumentam o rendimento da incineração de resíduos. O calor pode

ser recuperado em caldeiras, utilizando o vapor para geração de energia elétrica ou aquecimento. Os bons resultados da combustão dos resíduos de plásticos frente ao carvão, turfa ou madeira, são plenamente satisfatórios, tanto técnica e economicamente como ambientalmente.

A queima de plásticos em processos de reciclagem energética reduz o uso de combustíveis naturais, representando uma economia de recursos naturais.

A recuperação energética dos plásticos como combustível é uma alternativa de fácil e rápida implementação, especialmente se considerarmos:

- a) a disponibilidade de tecnologias limpas para queima de descartes sólidos;
- b) a possibilidade de co-processamento com outros combustíveis, por exemplo, para queima em fornos de cimento.

A reciclagem energética é realizada em diversos países da Europa, EUA e Japão, utilizando equipamentos da mais alta tecnologia, com controles de emissão extremamente eficientes e seguros, não oferecendo riscos à saúde e nem ao meio ambiente.

3.6 Radiação⁹¹⁻¹³³

Ao falar-se em radiação, vem à lembrança o poder destruidor das bombas atômicas ou o perigo das usinas nucleares. Porém, a fonte natural mais comum de radiação existente é a própria luz solar. A radiação é um fenômeno natural que pode ocorrer de muitas formas. Em nosso cotidiano, nós estamos expostos ainda, a várias outras fontes de radiação como a luz visível, as ondas de rádio, o radar e o calor. A radiação pode ser emitida também em forno de microondas, aparelho de televisão, celular, refrigerador, secador, rochas, solo, alimentos, ar, raios cósmicos de estrelas distantes, máquinas de raios-X e combustível usado em usinas nucleares.

A radiação é definida como uma energia que é irradiada. Consiste em energia que se propaga através da matéria ou do espaço em forma de onda ou partícula.

A radiação de natureza particulada é caracterizada por sua carga, massa e velocidade. Os prótons, nêutrons e elétrons ejetados dos átomos são exemplos de radiação particulada.

A radiação eletromagnética é constituída por campos elétricos e magnéticos variando no espaço e no tempo, caracterizando-se pela amplitude e pela

freqüência ou comprimento de onda da oscilação. É absorvida e emitida pela matéria em quantas de energia. As ondas de rádio, a luz visível e os raios-X são exemplos de radiação eletromagnética.

3.6.1 Tipos de radiação

Dependendo da quantidade de energia, uma radiação pode ser descrita como não ionizante ou ionizante.

3.6.1.1 Radiação não ionizante

As radiações não ionizante são de baixa freqüência, ou seja, possuem energia relativamente baixa. Este tipo de radiação está constantemente presente no nosso dia a dia. As ondas eletromagnéticas como a luz visível, o calor e as ondas de rádio são formas comuns de radiações não ionizante. Portanto, sem as radiações não ionizante, não poderíamos apreciar um programa de televisão em nossos lares ou cozinhar em nosso forno de microondas.

Embora esses tipos de radiação não tenham energia suficiente para alterar os átomos, algumas, como as microondas, podem causar queimaduras e possíveis danos ao sistema reprodutor.

3.6.1.2 Radiação ionizante

As radiações ionizante são de alta freqüência como os raios-X, os raios gama (emitidos por materiais radioativos) e os raios cósmicos. As radiações ionizante, com altos níveis de energia têm origem dentro dos átomos, podendo alterar o estado físico dos mesmos, causando a perda de elétrons, tornando-os eletricamente carregados. Este processo denomina-se ionização.

Um átomo pode tornar-se ionizado quando a radiação ionizante colide com um de seus elétrons (FIG. 30). Se essa colisão ocorrer com muita violência, o elétron pode ser arrancado do átomo. Após a perda do elétron, o átomo deixa de ser neutro, pois com um elétron a menos, o número de prótons fica maior, transformando o átomo em um íon positivo.

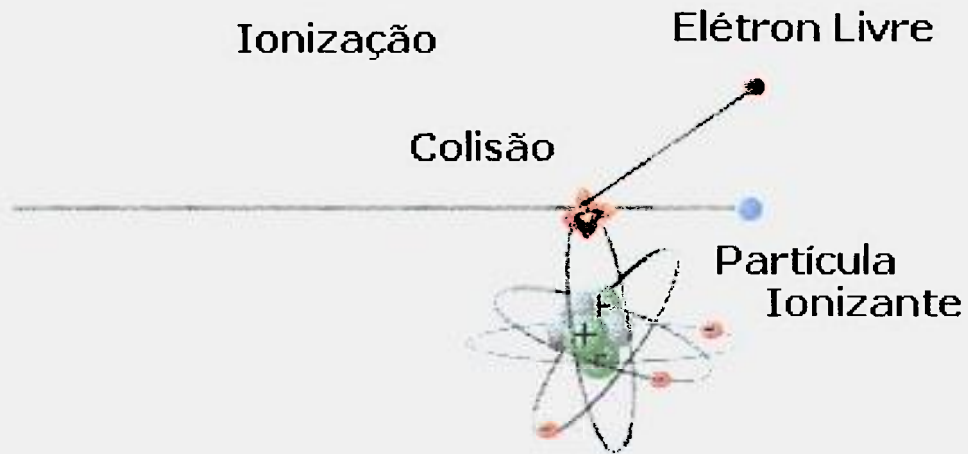


FIGURA 30 – Representação esquemática da ionização de um átomo

Esse tipo de radiação é extremamente perigoso, pois se a ionização ocorrer dentro de uma célula viva, sua estrutura química pode ser modificada. A exposição à radiação ionizante pode danificar nossas células e afetar o nosso material genético (DNA), causando doenças graves e levando à morte.

3.6.2 Unidades de radiação

A literatura relaciona diferentes unidades para descrever a absorção da radiação pelos materiais. As principais unidades e a maneira como estão relacionadas são apresentadas a seguir:

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad} = 1 \text{ J/kg} = 6,24 \cdot 10^{15} \text{ eV/g} = 1 \cdot 10^4 \text{ erg/g}$$

A dose absorvida é a dose de radiação ionizante absorvida uniformemente por uma porção de matéria. A unidade para dose absorvida é o joule por quilograma (J/kg) que recebe o nome de gray (Gy).

3.6.3 Viabilidade econômica

Embora existam diferentes tipos de radiações particuladas (partículas alfa, partículas beta, elétrons de alta energia, pósitrons, prótons, nêutrons, íons de elementos mais pesados que o hidrogênio e uma variedade de mésons) e de radiações eletromagnéticas (raios gama e raios-X), os processos de irradiação

viáveis economicamente, para aplicações industriais empregam basicamente, dois tipos de irradiadores: aqueles que utilizam radioisótopos artificiais, emissores de radiação gama, obtida pela desintegração do radionuclídeo ^{60}Co (fontes gama de ^{60}Co) e os aceleradores de elétrons, os quais baseiam-se na radiação proveniente de elétrons de alta energia (elétrons acelerados), denominados feixe de elétrons (EB do inglês: *electron beam*), gerados em dispositivos aceleradores de partículas (aceleradores de elétrons).

Atualmente, as radiações ionizante (gama e EB) são utilizadas em diferentes aplicações industriais, entre as quais podem ser citadas algumas, como:

a) para a desinfestação de madeiras (insetos, fungos e nematódeos), a custos bem mais baixos que os métodos tradicionais, com a vantagem de não prejudicar o meio ambiente e nem as propriedades mecânicas da madeira, fato que estimula o seu uso e comércio;

b) para a irradiação de vidro, a qual mediante tecnologia adequada, leva a diferentes colorações, simplificando a linha de produção, possibilitando o atendimento de pedidos de frascarias variadas;

c) para produzir modificações físicas e químicas na estrutura de polímeros melhorando as propriedades destes materiais. A vulcanização por irradiação do látex de borracha natural (LBN) e a reticulação-enxertia de polímeros são duas aplicações promissoras das radiações ionizante. As propriedades do LBN vulcanizado por radiação são similares às do LBN vulcanizado termicamente, apresentando a vantagem da redução ou eliminação de resíduos químicos como as nitrosaminas. A irradiação de polímeros como matéria-prima ou produtos acabados, pode melhorar propriedades importantes, como por exemplo, a permeabilidade a gases e líquidos específicos.

3.6.4 Principais processos de irradiação

Existem atualmente dois processos de irradiação viáveis economicamente para aplicações industriais, os quais utilizam as Fontes Gama de ^{60}Co e os Aceleradores de Elétrons.

3.6.4.1 Fontes gama de ^{60}Co

As fontes gamas de ^{60}Co baseiam-se na tendência dos isótopos dos núcleos atômicos em atingir a estabilidade. Se um isótopo estiver numa

configuração instável, com muita energia ou com muitos nêutrons, por exemplo, ele emitirá radiação para atingir um estado estável. Um átomo pode liberar energia e se estabilizar por meio de emissão de partículas do seu núcleo ou emissão de fótons de alta frequência.

O processo no qual um átomo espontaneamente libera energia de seu núcleo é chamado de decaimento radioativo. Por emissão de partículas ou de energia do núcleo, um átomo instável decai para uma forma mais simples. Por exemplo, um isótopo radioativo de urânio, o 238, decai até se tornar chumbo 206. O chumbo 206 é um isótopo estável, com um núcleo estável. Portanto, o urânio instável pode, eventualmente, se tornar um isótopo estável de chumbo.

A energia e partículas emitidas de núcleos instáveis são capazes de causar ionização. Quando um núcleo instável emite partículas, as partículas são, tipicamente, na forma de partículas alfa e beta ou nêutrons. No caso da emissão de energia, a emissão se faz por uma forma de onda eletromagnética muito semelhante aos raios-X, conhecido como raios gama (FIG. 31).



FIGURA 31 – Esquema representativo da emissão de energia e partículas por um núcleo instável

A partícula alfa é a maior partícula emitida por núcleos instáveis. É composta por dois prótons e dois nêutrons. Quando um átomo emite uma partícula alfa, perde dois prótons e como a identidade de um átomo é determinada pelo

número de prótons encontrados em seu núcleo, o átomo instável muda para um elemento diferente, conforme mostrado na FIG. 32.

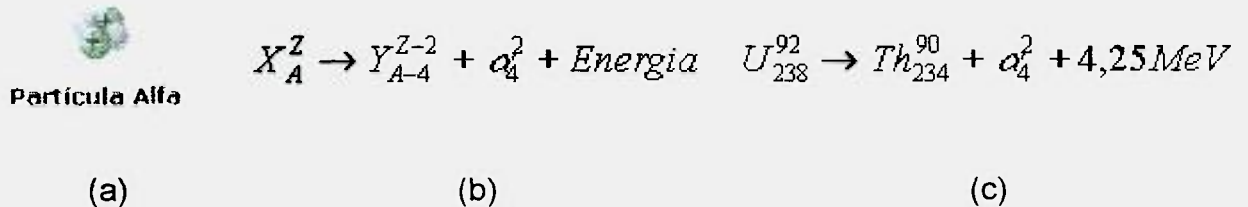


FIGURA 32 – Representação esquemática da partícula alfa (a), da emissão de uma partícula alfa por um átomo genérico X, transformando-se em um átomo genérico Y e liberando energia (b) e de um átomo de urânio 238 decaindo, transformando-se em um átomo de tório 234, emitindo uma partícula alfa e liberando energia (c)

A partícula beta é muito mais leve que a partícula alfa e são, essencialmente, elétrons de alta energia cinética. Quando um átomo emite uma partícula beta, ele se transforma em outro átomo. Uma partícula beta é emitida quando um nêutron do átomo se transforma em um próton. Nessa transformação, uma partícula beta é emitida junto com um antineutrino e liberação de energia (FIG. 33).

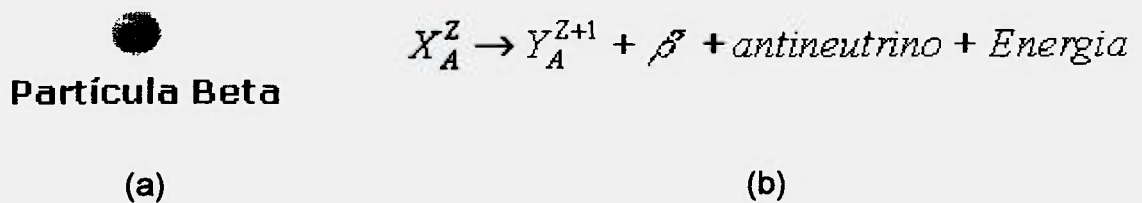


FIGURA 33 – Representação esquemática da partícula beta (a) e da emissão de uma partícula beta por um átomo genérico X, transformando-se em um átomo genérico Y, liberando um antineutrino e energia (b)

Os raios gama são fótons de alta energia emitidos pelo núcleo de alguns átomos. Raios gama são idênticos aos raios-X usados pelos dentistas e médicos. A diferença está no fato de que os raios gama geralmente têm muito mais energia que os raios-X e vêm do núcleo do átomo enquanto os raios-X não. Os raios-X são gerados em uma máquina que acelera elétrons e os faz colidir contra uma placa de chumbo ou um outro metal. Na colisão, os elétrons perdem a energia cinética, sendo a maior parte transformada em calor (quase a totalidade) e o resto em raios-X.

O quarto tipo de radiação ionizante é o resultado da emissão de nêutrons por núcleos de átomos radioativos. A emissão do nêutron é associada com a fissão nuclear. A fissão nuclear é usada em usinas nucleares para gerar o calor usado para produzir energia elétrica. A fissão envolve a divisão de átomos com muitos prótons e nêutrons (como o urânio 235) em átomos menores. O processo de fissão libera energia e dois ou três nêutrons.

O ^{60}Co possui uma meia-vida de 5,27 anos e libera, para se estabilizar, energia na forma de uma partícula beta e dois raios gama, um de 1,17MeV e outro de 1,33MeV. As fontes gama de ^{60}Co , denominados tecnicamente de irradiadores gama (FIG. 34), consistem de pastilhas ou tarugos do radionuclídeo ^{60}Co encapsulados em zircaloy. Posteriormente são colocados em arranjos na forma de lápis de aço inoxidável sendo selados e dispostos de maneira a permitir que o material receba uma dose o mais homogênea possível. Além disso, o encapsulamento das pastilhas freia a partícula beta, permitindo o aproveitamento total dos fótons gama com energias de 1,17 MeV e 1,33 MeV emitidos pelo ^{60}Co .

De acordo com a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), os irradiadores gama são sub-divididos em categorias, em função dos aspectos de segurança, acessibilidade e blindagem, originando quatro tipos ou categorias de irradiadores gama:

- a) categoria I – Irradiador *Gammacell*: consiste de uma fonte selada, completamente encapsulada em um *container* construído de material sólido e blindada durante todo o tempo, de maneira a impedir o contato físico;
- b) categoria II – Fonte Panorâmica: consiste de uma fonte anular e completamente selada quando não está em uso, cercada por uma blindagem cilíndrica de chumbo. No momento da irradiação é retirada da blindagem por um sistema automático de elevação e mantida

dentro de um compartimento fechado e inacessível. A seguir é posicionada na direção do material a ser irradiado. Ao término da irradiação, o sistema de elevação é novamente acionado e a fonte é recolocada no interior da blindagem;

- c) categoria III – Fonte Selada: a fonte é mantida em uma piscina, blindada durante todo o tempo, onde o acesso à fonte é fisicamente restrito pelo projeto;
- d) categoria IV – Fonte Selada: a fonte é armazenada em uma piscina e completamente blindada quando não está em uso. Durante o uso é exposta dentro de seu compartimento, porém com acesso físico vetado.

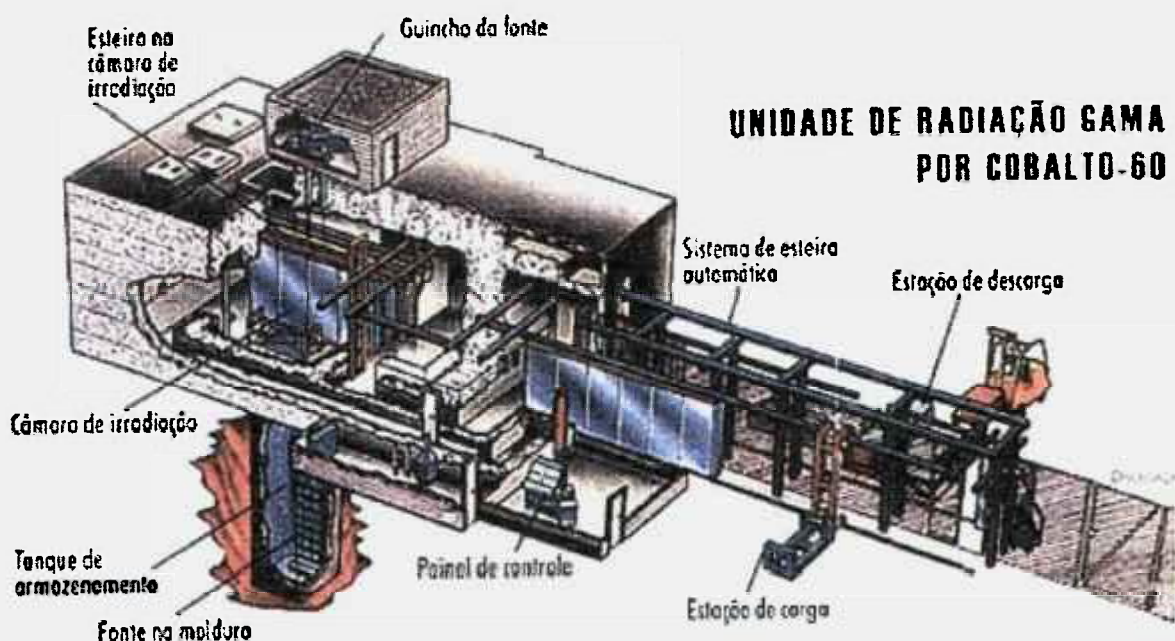


FIGURA 34 – Esquema representativo de uma unidade de radiação gama por ^{60}Co

Embora, nos últimos anos tenha crescido no Brasil e no mundo o interesse pelo emprego da radiação gama por ^{60}Co , a utilização da radiação gerada por aceleradores de elétrons ainda predomina, conforme dados apresentados na TAB. 12, relativos ao número de instalações radiativas implantadas atualmente no mundo.

TABELA 12 – Total de instalações radiativas implantadas no mundo

Instalações radiativas	América do Sul	Brasil	Japão	USA	Mundo
Irradiadores Gama (100 kCi – 10 MCi)	10	7 + 1 (Em construção)	8	30	180
Aceleradores de Elétrons (300 keV – 10 MeV) (1 kW – 500 kW)	13	10	> 280	> 300	> 1000

3.6.4.2 Aceleradores de elétrons

O acelerador de feixe de elétrons é um equipamento (FIG. 35) que acelera partículas carregadas em uma única direção através de campos elétricos e magnéticos gerando íons com velocidade e energia cinética altas. Quando se estabelece um potencial de alta tensão entre o cátodo e o ânodo, no vácuo, o cátodo emite o feixe ("chuveiro") de elétrons, os quais passam através de uma janela fina de metal e, depois, pelo ar antes de atingir o alvo.

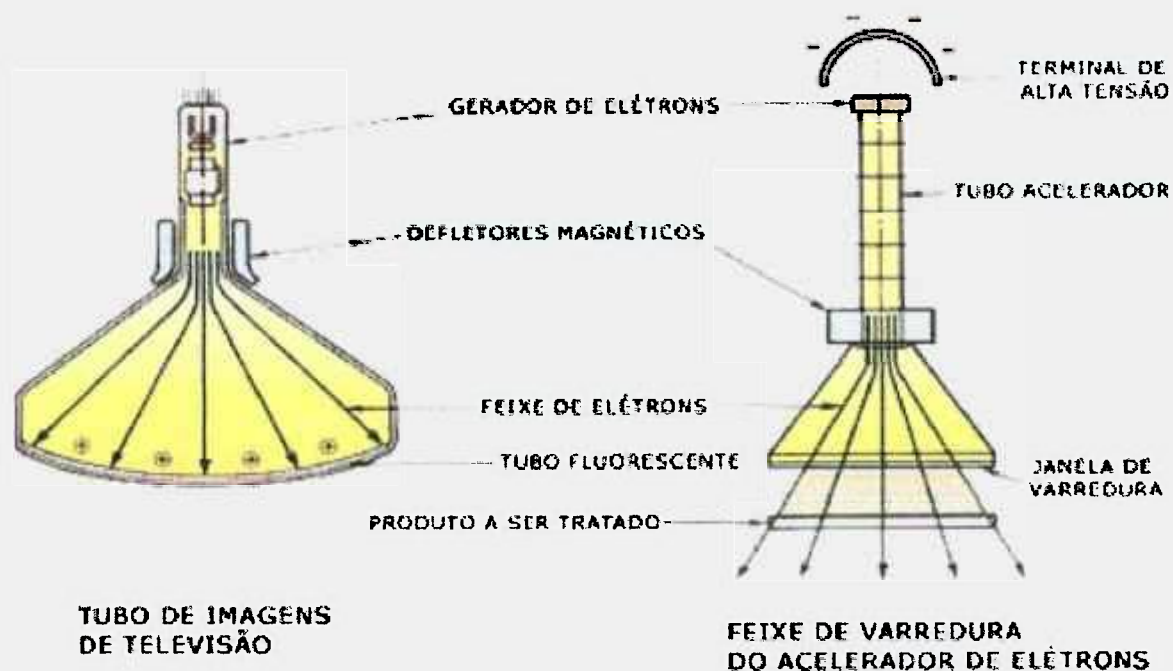


FIGURA 35 – Esquema representativo de um acelerador de elétrons tipo industrial

Os aceleradores de elétrons podem gerar além de elétrons acelerados, os raios-X de energia alta, isto é, podem gerar partículas leves (com baixo poder de penetração no material) e fotoiônicas (com alto poder de penetração no material).

Os principais componentes e subsistemas de um acelerador de elétrons são a fonte de alta tensão, o tubo acelerador com seu sistema de vácuo, o canhão de elétrons, sistemas de radiofrequência, câmara de ionização, painel de controle e um sistema de segurança que inclui a blindagem da radiação.

O material a ser irradiado é transportado, conforme mostrado na FIG. 36, passando sob o feixe de elétrons, emitidos pelo canhão de elétrons, dentro de uma câmara de irradiação, com a atmosfera desejada para a irradiação. Em razão da energia alta dos elétrons acelerados, o tempo de interação entre os elétrons do feixe e o material é muito pequeno (cerca de 10^{-18} s). Esta é uma das grandes vantagens dos aceleradores de elétrons sobre os irradiadores gama industrial, as irradiações ocorrem em espaços de tempo muito curto. Podem ser citadas ainda algumas outras vantagens dos aceleradores de elétrons como: taxa de dose alta, rendimento maior de energia, licenciamento similar às máquinas de Raios-X e o sistema liga-desliga que cessa a emissão de radiação.



FIGURA 36 – Ilustração de esteiras utilizadas para transporte de material (a) e de um alimentador automático sendo utilizado para fios elétricos (b), visando a passagem sob um sistema superior de feixe de elétrons

Porém, a baixa capacidade de penetração dos elétrons e o alto custo de um acelerador de elétrons de alta energia apresentam-se como uma desvantagem, quando comparado com um irradiador gama industrial adequado para a mesma aplicação, sendo ainda que o irradiador gama industrial permite maior diversidade de aplicações.

Algumas das aplicações típicas dos aceleradores de elétrons são:

- a) dosimetria industrial;
- b) irradiação de mantas de polietileno para produção de espumas;
- c) processamento e modificação de fios e cabos elétricos;
- d) processamento e modificação de materiais polímeros;
- e) produção de polímeros para uso em próteses;
- f) radioesterilização de produtos médicos, cirúrgicos e biológicos;
- g) preservação e desinfestação de alimentos e produtos agrícolas;
- h) tratamento de efluentes industriais e lixo hospitalar.

Os aceleradores de elétrons são geralmente preferidos como fonte de radiação para aplicações ambientais, pois não são seletivos na destruição de compostos orgânicos e as reações de compostos orgânicos com espécies reativas é rápida, o que permite projetos de sistemas de irradiação em fluxo, com boa flexibilidade de processo. Pode ser utilizado para tratar líquidos, solos, sedimentos, e lodos, independe da temperatura, além de ser eficiente no pré-tratamento para degradação microbiológica.

3.6.5 Efeitos induzidos pela radiação ionizante em polímeros

A radiação ionizante pode causar mudanças nas propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos.

As principais transformações químicas que ocorrem nos polímeros pela ação da radiação ionizante são:

- a) a cisão (processo de degradação) e a formação de ligações químicas entre as diferentes cadeias poliméricas que compõe o polímero (processo de reticulação). Estes processos ocorrem simultaneamente, atingindo diretamente a rede cristalina, provocando mudanças nas propriedades do polímero;
- b) a formação de gases e produtos da radiólise de baixa massa molar;
- c) a formação de ligações insaturadas.

As principais mudanças induzidas pela radiação ionizante nos polímeros, ou seja, a predominância entre os processos de degradação e reticulação, dependem:

- a) da estrutura química do polímero;
- b) das condições específicas da irradiação, isto é, dose absorvida, taxa de dose, temperatura e atmosfera de irradiação;
- c) do histórico do processamento da resina;
- d) dos aditivos usados na composição da resina.

Durante o processo de irradiação, a energia é distribuída pelas cadeias do polímero. O local onde ocorre a cisão é determinado pela estereoquímica, pelo grau de cristalinidade e pela energia de dissociação das ligações dos grupos contidos no polímero.

A degradação de polímeros também é acompanhada pela formação de produtos gasosos, resultante da recombinação dos radicais livres. Estes produtos refletem tanto a composição atômica, como a estrutura molecular do polímero e são, em geral produzidos em quantidades substanciais.

Os radicais livres formados podem também se recombinar com o oxigênio do ar ou promover a reticulação entre as cadeias poliméricas. Se o polímero for um sólido, os radicais podem ainda, ficar aprisionados por um tempo considerável após a irradiação e causar, algum tempo depois, transformações químicas no polímero. Se estas transformações incluírem a degradação, o que geralmente acontece, poderá ocorrer possível liberação de compostos de massa molar média baixa, alteração das características físico-químicas e diminuição das propriedades mecânicas do polímero.

A degradação também é favorecida pela presença de oxigênio, o qual pode provocar a cisão oxidativa da cadeia polimérica e oxidação do polímero, levando a formação de peróxidos (os quais impedem a recombinação de radicais no final da cadeia), álcoois, frações carbonílicas, monóxidos e dióxidos de carbono e vários compostos de baixa massa molar contendo oxigênio. Geralmente, a quantidade de gases produzida aumenta com o aumento da dose de radiação.

No processo de reticulação por irradiação, se o polímero for irradiado por um tempo considerável, ocorrerá a formação de moléculas gigantes que só poderão ser quebradas por cisão de ligações químicas, geralmente por aquecimento a temperaturas adequadas.

As alterações químicas provenientes da reticulação incluem aumento da viscosidade, diminuição da solubilidade em solventes e alteração na temperatura de transição vítrea da fase amorfa.

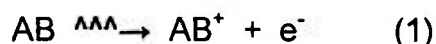
Geralmente os polímeros contendo carbonos quaternários na cadeia principal tendem a degradar, enquanto os demais tendem a reticular. Polímeros contendo anéis benzênicos têm uma maior resistência à radiação, necessitando de uma dose maior para reticular.

A química das radiações consiste no estudo das reações ou efeitos químicos decorrentes da interação da radiação ionizante com a matéria.

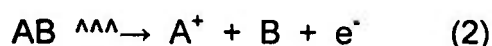
As radiações ionizante, também denominadas de radiações de energia alta, são aquelas que possuem energia de valor superior à energia das ligações químicas. A energia de ligação é a quantidade de energia necessária para romper a ligação. Usualmente, consideram-se radiações de alta energia as radiações com comprimento de onda acima de 10^{-8} m.

A interação da radiação ionizante com a matéria promove eventos físicos, químicos e físico-químicos. Então, quando um determinado polímero ou filme polimérico é submetido à radiação ionizante pode sofrer várias modificações na sua estrutura física e química induzidas pela interação da radiação com o polímero. Assim, quando uma molécula polimérica AB é submetida à radiação, podem ocorrer algumas transformações químicas ou eventos primários, por ação da radiação ionizante. As principais transformações são:

a) A molécula pode ser ionizada, conforme ilustrado na equação (1), se a energia transferida pela partícula incidente para um elétron orbital da molécula, for maior que a energia de ligação desse elétron.



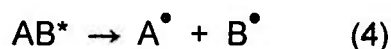
b) A ionização pode levar a fragmentação dessa molécula, conforme ilustrado na equação (2), onde B é um fragmento neutro, o qual pode ser um radical livre.



c) Se a energia transferida para o elétron orbital for menor que aquela requerida para o processo de ionização, pode ocorrer excitação eletrônica, elevando o nível de energia desse elétron orbital para um estado excitado, conforme ilustrado na equação (3).

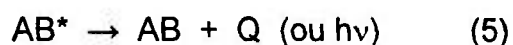


d) Este processo pode ser seguido, imediatamente, pela dissociação da molécula excitada eletronicamente AB^* em radicais livres, conforme ilustrado na equação (4).

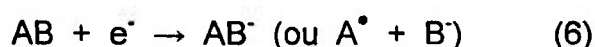


Os radicais livres são átomos ou moléculas que possuem um ou mais elétrons desemparelhados disponíveis para formar ligações químicas. São espécies muito reativas, geralmente, com um tempo de vida muito curto, em virtude da capacidade de gerar outros radicais, por reação com a molécula neutra, sendo o novo radical capaz de repetir o processo, estabelecendo assim, reações muito rápidas em cadeia.

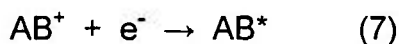
e) Alternativamente, a molécula excitada AB^* pode ser desativada, liberando calor (Q) ou emitindo um quantum de luz ($h\nu$), conforme ilustrado na equação (5).



f) Os elétrons formados por meio dos processos (a e b), elétrons primários, transferem parte da energia cinética para o meio, ionizando e excitando mais algumas moléculas AB. Não tendo mais energia suficiente para excitar ou ionizar mais moléculas, perdem o restante de sua energia interagindo com uma molécula neutra, conforme ilustrado na equação (6).



Ou se recombina com um íon positivo para formar uma molécula excitada, conforme ilustrado na equação (7).



Sendo: $\gamma \rightarrow$ = radiação ionizante.

A interação inicial da radiação ionizante com os polímeros produz alguns elétrons rápidos (elétrons primários), similares à radiação de um feixe de elétrons, os quais em sua trajetória dão origem a elétrons secundários à distância de alguns micros do evento primário. À temperatura ambiente, ocorre uma recombinação rápida entre o elétron e o cátion, gerando polímeros em estados altamente excitados (P^*). A temperaturas baixas, isto é, temperaturas menores que -100°C , os elétrons secundários ejetados podem ser aprisionados na matriz polimérica.

O polímero em seu estado excitado (P^*), dissipa seu excesso de energia por meio da cisão das ligações da cadeia polimérica, dando origem aos radicais livres. A cisão da ligação C–H é preferencial à cisão da ligação C–C, porque ocorre migração de energia ao longo das ligações C–C e a energia depositada nas ligações C–H não migram. Além disso, nos estados altamente excitados, as ligações C–C são mais estáveis que as ligações C–H.

Os estudos sobre o efeito da radiação ionizante em polímeros concentram-se, principalmente, nas reações posteriores à formação dos radicais livres. As quatro principais reações são:

a) A polimerização, conforme ilustrado na equação (8).



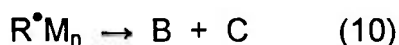
Onde: M = monômero e $R^\bullet M_n$ = macroradical.

b) A cisão de ligações, gerando ligações cruzadas (reticulação), conforme ilustrado na equação (9).



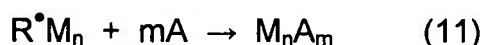
Onde: A = macromolécula com ligações cruzadas.

c) A cisão localizada em cadeias, gerando degradação, conforme ilustrado na equação (10).



Onde: B e C = moléculas menores que M_n .

d) A enxertia (graftização) de monômeros em polímeros, conforme ilustrado na equação (11).



Porém, é importante ficar claro que as modificações causadas pela radiação ionizante nos polímeros dependem de uma série de fatores, tais como: as condições de processo, isto é, tipo de radiação, a presença de oxigênio ou diferentes atmosferas, o grau de cristalinidade e homogeneidade do material polimérico que absorverá a energia, os aditivos adicionados aos materiais plásticos para obter um efeito técnico no produto final, como por exemplo: antioxidantes, antiestáticos, espumantes, antiespumantes, cargas, modificadores de impacto, estabilizantes, plastificantes, lubrificantes, protetores ultravioleta, conservantes, endurecedores entre outros e de substâncias utilizadas com a finalidade de proporcionar um meio adequado para a polimerização, como por exemplo: emulsificantes, agentes tensoativos, reguladores de pH, solventes entre outras.

3.6.6 Aplicação da radiação ionizante em polímeros

O uso da radiação ionizante em polímeros vem crescendo cada vez mais devido às grandes possibilidades de modificação de suas propriedades, sem a formação de resíduos.

No entanto, os polímeros apresentam diferentes níveis de tolerância quando submetidos à radiação ionizante, ou seja, a dose necessária para produzir os mesmos efeitos significativos em dois polímeros diferentes varia de valores tão baixos como cerca de 4×10^2 Gy no politetrafluoretileno (PTFE) até os 10^7 kGy no poliestireno (PS). Portanto, para saber os efeitos da radiação ionizante sobre um determinado polímero é necessário estudá-lo separadamente.

Muitas vezes, os efeitos causados pela radiação ionizante, mesmo em pequenas doses, afetam profundamente o material, pois em alguns casos, uma única mudança na estrutura molecular pode alterar as suas propriedades. Podem obter-se melhoras nas propriedades mecânicas, nas propriedades térmicas, na resistência à abrasão, na resistência a solventes entre outras.

As principais modificações na estrutura dos polímeros surgem da dissociação de ligações de valências primárias em radicais. A dissociação de ligações C–C e C–H podem levar a diferentes efeitos, como a cisão e a reticulação da cadeia polimérica, que podem ocorrer simultaneamente, sendo que as alterações na estrutura molecular do polímero refletirão em alterações nas propriedades físicas e químicas do polímero. Na FIG. 37 é mostrada a ocorrência do efeito de reticulação em uma cadeia polimérica.

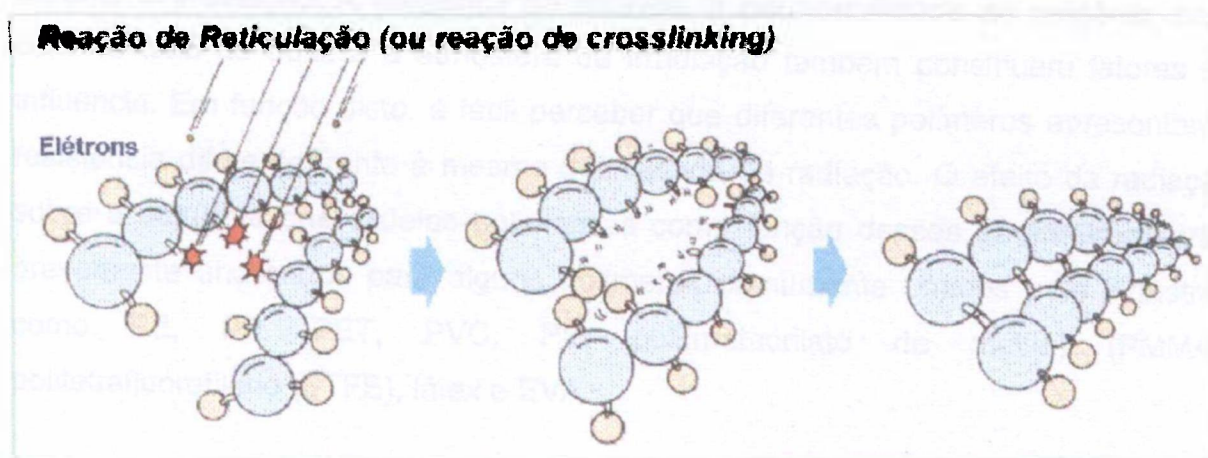


FIGURA 37 – Representação esquemática da ocorrência do efeito de reticulação em uma cadeia polimérica

A cisão da cadeia polimérica acontece, tendo como consequência a redução da massa molar. Isto é o que geralmente acontece na irradiação de polímeros 1,1-dissubstituídos, tais como o polimetilmetacrilato e seus derivados e o poliisobutileno. A tendência à cisão está relacionada com a ausência de átomos de hidrogênio terciário, uma ligação mais fraca que a ligação C–C ou com a presença de ligações não usuais fortes (como a ligação C–F) em algum outro local da molécula.

Por sua vez, a reticulação da cadeia polimérica acontece, com conseqüente aumento da massa molar, podendo formar uma rede tridimensional insolúvel. A reticulação é o efeito predominante na irradiação de polímeros como poliestireno, polietileno, borrachas naturais e sintéticas entre outros. A radiação pode produzir efeito benéfico nas propriedades mecânicas desses polímeros, podendo ser usada comercialmente, por exemplo, para produzir um polietileno com maior estabilidade e alta resistência ao calor.

Pode ocorrer ainda, mais especificamente em polímeros vinílicos, formação de insaturações.

Como já foi dito anteriormente, existem aspectos que influenciam na irradiação de polímeros levando a uma predominância da cisão ou da reticulação, ou mesmo, a ocorrência de ambos, que estão relacionados com a estrutura química do polímero, morfologia, grau de cristalinidade e estado em que se encontra o polímero durante a irradiação. A presença de aditivos, a permeabilidade ao oxigênio, bem como a taxa de dose e a atmosfera da irradiação também constituem fatores de influência. Em função disto, é fácil perceber que diferentes polímeros apresentarão resistência diferente frente à mesma intensidade de radiação. O efeito da radiação sobre a estrutura das cadeias poliméricas como função desses parâmetros serão brevemente analisados para alguns polímeros comumente usados pela indústria, como PE, PP, PET, PVC, PS, poli(metacrilato de metila) (PMMA), politetrafluoretileno (PTFE), látex e EVA.

3.6.6.1 Polietileno

O PE é um polímero que reticula predominantemente. Já são bastante conhecidos os usos de PE irradiado para revestimento de fios e cabos elétricos (devido à resistência à temperatura e à abrasão) e em espumas.

Um dos mecanismos propostos para a reticulação do PE é uma seqüência de subtrações e adições de H, levando à formação de H₂ e à ligação cruzada entre dois radicais. Por outro lado, sabe-se que as reações ocorrem basicamente na fase amorfa (maior mobilidade) e, portanto, o grau de cristalinidade do PE (polímero semicristalino) afetará a reticulação. A presença de oxigênio durante a irradiação do PE afeta o rendimento das reações de reticulação, gerando oxidação. A taxa de dose, neste caso, é muito importante, pois uma menor taxa de dose permite uma maior difusão do oxigênio na amostra durante a irradiação.

3.6.6.2 Polipropileno

O PP é um polímero em que ambos os efeitos ocorrem simultaneamente. A degradação do PP acontece, em grande extensão, na fronteira da fase cristalina com a amorfa, ocorrendo, ainda, migração de radicais dos cristais que reagem nessa fronteira. As cadeias laterais do PP, os grupos metila, geram a produção de CH_4 durante a irradiação. Na presença de oxigênio, o PP degrada muito pela reação dos radicais com o oxigênio formando peróxidos. Já existem formulações de PP radioresistentes utilizadas na indústria médica para esterilização por radiação ionizante.

3.6.6.3 Poli(tereftalato de etileno)

O PET é um poliéster e como tal apresenta alta resistência à radiação. Entre os diferentes tipos de materiais plásticos os poliésteres são dos que mais suportam a radiação, apresentando resistência a doses elevadas.

3.6.6.4 Poli(cloreto de vinila)

Quando o PVC é irradiado, ocorre basicamente a quebra da ligação C-Cl, com subsequente formação de HCl e duplas ligações conjugadas. É comum a formação de polienos na irradiação do PVC, que são importantes centros cromóforos. O PVC irradiado fica, portanto, amarelado. Já existem formulações de PVC radioresistentes utilizadas em material médico esterilizado por radiação ionizante.

3.6.6.5 Poliestireno

O PS é um dos polímeros mais resistentes à radiação ionizante. O rendimento da formação de radicais (e conseqüente cisão e reticulação) é muito baixo. Essa alta resistência se deve à presença de grupos aromáticos na sua estrutura. Os grupos aromáticos absorvem a energia de excitação e seus estados excitados decaem com pouca quebra de ligações.

3.6.6.6 Poli(metacrilato de metila)

O PMMA é um polímero que sofre preferencialmente cisão da cadeia principal o que, em parte, se deve à presença de duas cadeias laterais ligadas à

cadeia principal. Polímeros com nenhuma (como o PE) ou uma única cadeia lateral presente geralmente reticulam.

3.6.6.7 Politetrafluoretileno

O PTFE é um polímero que degrada muito quando irradiado. Os polímeros fluorados em geral têm baixa resistência à radiação, iniciando a degradação com doses da ordem de 400 Gy.

Durante a irradiação ocorre cisão das cadeias na fase amorfa que ligam os cristais. Isso permite que, após um aquecimento até a fusão e posterior resfriamento, os cristais se recomponham menos restritos às ligações da fase amorfa e com menor massa molar. Isso faz com que aumente a cristalinidade do PTFE irradiado, que adquire importantes propriedades lubrificantes.

3.6.6.8 Látex

O látex preferencialmente reticula quando submetido à radiação ionizante, sendo este processo uma alternativa para a vulcanização do látex sem a utilização de enxofre e geração de resíduos. A dose para uma boa vulcanização do látex é muito alta (da ordem de centenas de kGy), mas pode ser reduzida com o uso de um sensibilizador (ordem de dezenas de kGy).

3.6.6.9 Poli[etileno-co-(acetato de vinila)]

Ainda não existem estudos específicos sobre os efeitos da radiação sobre o EVA, porém, como se trata de um copolímero de etileno e acetato de vinila, ou seja, está presente na estrutura tanto o grupo éster como cadeias carbônicas simples, é de se esperar que tenhamos um comportamento frente à radiação ionizante semelhante ao comportamento apresentado pelo PE e pelos poliésteres.

3.7 Técnicas de análise¹³⁴⁻¹⁴⁵

As técnicas de análise mais comumente usadas para avaliar as propriedades de materiais poliméricos (virgens ou reciclados) são: análises mecânicas, análises térmicas e análises microscópicas, sendo que cada técnica tem suas vantagens, desvantagens e limites.

No caso de blendas poliméricas, essas técnicas permitem, além das propriedades, avaliar a miscibilidade e a compatibilização das blendas, pois as

blendas miscíveis apresentam alta adesão entre as fases e alta resistência mecânica, enquanto as blendas imiscíveis apresentam propriedades mecânicas inferiores.

3.7.1 Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos são testes que permitem avaliar as propriedades mecânicas dos polímeros. Propriedades mecânicas são todas as propriedades relacionadas às respostas dos polímeros a influências mecânicas externas. Estão associadas às propriedades físicas e as características estruturais dos materiais poliméricos, ou seja, não envolvem nenhuma modificação estrutural do polímero em nível molecular. Dependem somente da capacidade que cada material apresenta frente às transformações estruturais reversíveis ou irreversíveis. Estas propriedades são função principalmente da temperatura e da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas. Os ensaios de tração, de impacto, de compressão e de flexão são os mais comumente empregados.

No caso de blendas poliméricas, os ensaios mecânicos possibilitam avaliar a miscibilidade de polímeros, sendo os ensaios de tração os mais freqüentes.

Todos os ensaios devem seguir as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou da Associação de Normas Técnicas Norte Americana (ASTM, do inglês: *American Society for Testing and Materials*).

3.7.1.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração destaca-se entre os ensaios mecânicos pela simplicidade de execução e do equipamento, associado ao grande número de propriedades que possibilita determinar.

A resistência à tração, ou resistência à tração na ruptura, ou tenacidade de um material, é avaliada pela carga aplicada a um material por unidade de área, no instante em que ocorre a ruptura.

Os ensaios de resistência à tração são utilizados para avaliar as alterações nas propriedades mecânicas dos materiais, sua resistência à ruptura e as deformações reversíveis e irreversíveis sofridas pelo mesmo.

O estudo sobre a resistência à tração de um determinado material, exige o conhecimento de alguns termos ou definições, representativos de determinadas propriedades, entre as quais destacam-se:

- a) alongamento – é o aumento do comprimento de um corpo-de-prova quando submetido a uma tensão;
- b) alongamento na ruptura – é o aumento do comprimento de um corpo-de-prova quando submetido a uma tensão, no instante em que ocorre a ruptura;
- c) deformação – é a relação entre a alteração do comprimento de um corpo-de-prova submetido a uma tensão e o seu comprimento original, expresso em termos percentuais;
- d) deformação na tensão máxima – é a relação entre a alteração do comprimento de um corpo-de-prova submetido a uma tensão máxima e o seu comprimento original, expresso em termos percentuais;
- e) deformação na tensão de ruptura – é a relação entre a alteração do comprimento de um corpo-de-prova submetido a uma tensão no momento da ruptura e o seu comprimento original, expresso em termos percentuais;
- f) elasticidade – é a capacidade que um material tem de retornar a sua forma e dimensões originais uma vez cessado o esforço que o deformava;
- g) módulo de elasticidade – é o resultado da razão entre a tensão aplicada em um corpo-de-prova e a deformação resultante, dentro do limite elástico do referido material;
- h) plasticidade – é a capacidade que um material tem de apresentar deformação permanente apreciável, antes de se romper;
- i) resiliência – é a capacidade que um material tem de absorver e devolver energia ao deformar-se elasticamente;
- j) resistência mecânica – é a capacidade que um material tem de suportar esforços externos (tração, flexão, compressão entre outros), até o rompimento;
- k) rigidez – é a oposição a uma deformação;
- l) tenacidade – é a capacidade que um material tem de absorver energia durante sua deformação plástica;
- m) tensão – é a força aplicada para produzir uma deformação em um corpo-de-prova por unidade de área;

- n) tensão máxima – é a força máxima aplicada para produzir uma deformação em um corpo-de-prova por unidade de área, dentro do limite elástico do referido material;
- o) tensão de ruptura – é a tensão aplicada a um material antes do rompimento.

A resistência à tração é uma propriedade muito importante nos polímeros cristalinos. A fase cristalina é uma região relativamente inelástica e muito rígida, sendo a responsável pelas propriedades mecânicas de um polímero.

No ensaio de tração os corpos-de-prova são cortados em gravatas, sendo as extremidades presas às garras da máquina universal de ensaios mecânicos e a amostra é tracionada com a velocidade desejada. Neste ensaio são obtidas informações sob a tensão de ruptura e o trabalho de adesão prático.

O trabalho de adesão prático entre dois polímeros é uma função da tensão interfacial entre ambos. Quanto menor a tensão interfacial, maior é o trabalho de adesão prático. Concluindo, valores altos de tensão de ruptura e de trabalho de adesão prático para blendas indicam que os polímeros são miscíveis ou compatíveis. Valores baixos de tensão de ruptura e de trabalho de adesão prático para blendas indicam que os polímeros são imiscíveis.

3.7.1.2 Ensaio de dureza

Este método consiste na determinação da resistência à penetração em materiais elastoméricos vulcanizados, elastômeros termoplásticos e alguns plásticos duros. A dureza Shore A é geralmente utilizada para a determinação da dureza de materiais mais moles e a dureza Shore D é utilizada para a determinação da dureza de materiais mais duros.

O método baseia-se na penetração de uma ponta especificada que é forçada no material sob condições padronizadas. A dureza por penetração relaciona-se de forma inversamente proporcional com a penetração e depende do módulo de elasticidade e do comportamento visco-elástico do material. Trata-se de uma técnica que possibilita a medida da resistência de um material a uma deformação plástica (deformação permanente). A propriedade dureza de um material depende diretamente das forças de ligação entre os átomos, íons ou moléculas.

A força do penetrador e a força aplicada ao mesmo influem nos resultados obtidos, uma vez que não pode haver relações entre os resultados

obtidos com um tipo de durômetro e os obtidos com qualquer outro tipo. Este método de ensaio é empírico e foi inicialmente elaborado para finalidades de controle. Não existe nenhuma relação simples entre a dureza medida por este método e qualquer propriedade intrínseca do material ensaiado.

3.7.1.3 Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto medem a resistência à deformação sob impacto, dos polímeros ou de blendas poliméricas, a cargas impostas sob alta velocidade. Em geral estes ensaios de impacto requerem corpos-de-prova na forma de barras entalhadas. O entalhe produz uma concentração de tensão no corpo-de-prova, a qual torna a fratura mais frágil do que dúctil. Os resultados do ensaio são expressos normalmente em termos de energia absorvida por unidade de espessura do corpo-de-prova, podendo também, algumas vezes, ser expressa em termos de energia por unidade de área do corpo-de-prova.

Os testes mais comuns são do tipo Izod e Charpy. Estes diferem, por exemplo, nas características do aparelho, tipo de corpo-de-prova, sistema de fixação do corpo-de-prova e formato do martelo do pêndulo. Cada método tem características que determinam sua aplicação. Não são conhecidos meios para se estabelecer correlações entre os resultados de ensaios obtidos por diferentes métodos.

No método Izod o corpo-de-prova é mantido como uma barra saliente (fixa só em uma extremidade), em posição vertical e é submetido a um golpe do martelo do pêndulo na face que apresenta o entalhe e no método Charpy, o corpo-de-prova é apoiado pelas duas extremidades, em posição horizontal, e é submetido a um golpe do martelo do pêndulo na parte média do mesmo, entre os suportes e diretamente oposto ao entalhe, no caso de corpos-de-prova entalhados.

Os ensaios para determinação da resistência ao impacto indicam a energia necessária para romper corpos-de-prova sob condições padronizadas tais como: fixação do corpo-de-prova, entalhamento (concentração de tensões) e velocidade de impacto do pêndulo.

Os valores destes ensaios de impacto atingem principalmente as áreas de controle de qualidade e especificação de materiais. Os resultados dos ensaios de impacto são também úteis na comparação dos vários materiais plásticos ou entre diferentes graus de um mesmo tipo de material. Na comparação entre um material

plástico e outro, entretanto, o ensaio de resistência ao impacto não deve ser considerado um indicador seguro da resistência total ou resistência ao impacto. Alguns materiais são sensíveis ao entalhe e por conseqüência acumulam grandes concentrações de tensão devido à operação de entalhamento. Por exemplo, poliamidas e poliacetais, que em peças moldadas estão entre os materiais mais resistentes, são extremamente sensíveis aos entalhes e nos ensaios de resistência ao impacto exibem resultados muito baixos, na amostra entalhada.

3.7.2 Ensaio térmicos

Ao se aquecer materiais poliméricos podem ocorrer várias transições estruturais, como por exemplo, fusão e cristalização, transição vítrea (amolecimento) e decomposição. Para as caracterizações de blendas poliméricas as transições mais importantes são a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Para fins práticos estas informações são muito importantes, pois definem quais são as faixas de temperatura adequadas para se processar os polímeros. Além disso, no caso de blendas poliméricas possibilita diferenciar entre blendas miscíveis e imiscíveis.

3.7.2.1 Temperatura de amolecimento Vicat

A temperatura de amolecimento Vicat é a temperatura na qual uma agulha de ponta chata, de 1 mm^2 de superfície, penetra em um corpo-de-prova termoplástico até uma profundidade de 1 mm sob uma carga específica, em um banho de óleo térmico, elevando-se a temperatura de maneira uniforme.

A temperatura de amolecimento Vicat é um ensaio definido especialmente para termoplásticos amorfos, não sendo recomendado seu uso para materiais que tenham ampla faixa de amolecimento Vicat. Este método é geralmente aplicado na área de controle de qualidade, desenvolvimento e caracterização de materiais. Os dados obtidos podem ser usados para comparar as características de amolecimento ao calor de materiais termoplásticos.

3.7.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial mede as variações de calor emitido ou absorvido, durante as mudanças estruturais do material, sob velocidade constante de aquecimento ou resfriamento, ou seja, é uma técnica que mede a

quantidade de calor envolvido nas transições físico-químicas, isto é, mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, ambos submetidos à mesma programação controlada de temperatura, de modo que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas uma em relação a outra.

O princípio da técnica é simples. Consiste de dois compartimentos (amostra e referência) montados num bloco metálico com termopares. A diferença de temperatura é rapidamente compensada por um controlador de calor e a quantidade de calor compensada é medida.

DSC é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais poliméricos e pode ser empregada na determinação das temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização; determinação da cristalinidade, medição de calor específico, degradação térmica e oxidativa.

No caso de blendas poliméricas, quando uma blenda de dois polímeros A e B for miscível, a análise térmica do material vai apresentar somente uma temperatura de transição vítrea (T_g), cujo valor será a média das temperaturas de transição vítrea dos polímeros A e B. Entretanto, se a blenda for imiscível, a análise térmica do material vai apresentar duas temperaturas de transição vítrea, as quais corresponderão as dos polímeros A e B puros. Portanto, esta é uma técnica bastante útil na determinação da miscibilidade de blendas de polímeros amorfos. Quando um dos componentes da blenda for semicristalino, esta técnica não é a mais indicada. Uma outra limitação está na diferença entre as temperaturas de transição vítrea dos dois polímeros, a qual deve ser de no mínimo 20 °C.

3.7.2.3 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria é uma técnica que mede, por meio de uma termobalança, as variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura, quando esta é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Por meio das curvas TG consegue-se acompanhar o ganho ou a perda de massa em função da temperatura. Estas informações permitem investigar a estabilidade térmica dos polímeros, a composição do polímero (aditivos, pigmentos, cargas e cinzas) e a cinética de decomposição.

No caso de blendas poliméricas permite avaliar a composição dos polímeros constituintes das blendas.

3.7.3 Ensaio microscópicos

Os ensaios microscópicos visam o estudo do comportamento morfológico da blenda polimérica.

3.7.3.1 Microscopia óptica

Esta técnica permite o estudo da estrutura de materiais porosos por meio de imagens obtidas em microscópio óptico.

As amostras de materiais podem ser observadas sob dois tipos de iluminação:

- a) luz refletida (polarizada ou não-polarizada) – A iluminação da superfície a ser observada é feita pelo conjunto óptico do microscópio, incidindo na amostra através da objetiva. A amostra não necessita ser translúcida e superfícies opacas podem ser observadas;
- b) luz transmitida – A iluminação é feita através da amostra e exige que a mesma seja translúcida. Na maior parte dos materiais analisados, isso significa obter lâminas finas do meio a ser observado.

As imagens são obtidas via câmera, pela entrada de vídeo do microcomputador, usando qualquer programa de tratamento de imagens. Pequenos defeitos decorrentes da preparação da superfície da amostra, causados pelo processo de aquisição da imagem ou ainda por falhas na iluminação, podem ser corrigidos ou minimizados por meio de um pré-tratamento da imagem, pelo uso de filtros.

A Técnica de Microscopia Óptica (MO ou *LM* do inglês: *light microscopy*) é indicada para o estudo de microestrutura de seções e análise de fases, maiores que 0,2 μm . Possibilita análises da macro-estrutura e meso-estrutura dos materiais, com aumentos típicos da ordem de 1a 100 vezes, sendo possível identificar defeitos de produção, porosidade, trincas, inclusões, tamanhos de grão e de partícula, morfologia e anisotropia de fases.

3.7.3.2 Microscopia eletrônica

A microscopia eletrônica é uma técnica muito importante na caracterização de materiais poliméricos, sobretudo no caso de blendas. Como as blendas de polímeros imiscíveis apresentam uma alta tensão interfacial entre as fases, ocorre como consequência uma separação de fases. Um polímero forma a fase matriz e o outro a fase dispersa. Já no caso de blendas de polímeros miscíveis, observa-se a formação de uma fase homogênea. As características microscópicas estão intimamente relacionadas com as características macroscópicas (mecânicas) da blenda.

A microscopia eletrônica vem desempenhando um importante papel na investigação da morfologia de materiais poliméricos, uma vez que muitas microestruturas de polímeros não podem ser analisadas por microscopia ótica, devido a sua limitada resolução. Os microscópios eletrônicos usam feixes de elétrons como fonte de radiação. O comprimento de onda do feixe vai depender da tensão com que o microscópio opera. Por exemplo, para a tensão de 35 kV o feixe terá um comprimento de onda de aproximadamente $7 \cdot 10^{-12}$ m. Há dois tipos de microscopia eletrônica: a microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM do inglês: *scanning electron microscopy*) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET ou TEM do inglês: *transmission electron microscopy*).

Enquanto a microscopia eletrônica de varredura é indicada para o estudo de microestrutura de superfícies maiores que 10 nm a microscopia eletrônica de transmissão é indicada para o estudo de microestrutura (de seções finas, da ordem de 20-200 nm) de superfícies maiores que 1 nm.

Possibilitam análises da micro-estrutura dos materiais, com aumentos típicos da ordem de $10^2 - 10^4$ vezes, sendo possível identificar discordâncias, contornos de grãos e fases e fenômenos de precipitação.

3.7.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura tem como principal aplicação à análise da morfologia da superfície da amostra. Além de informações estruturais de topografia, também podem ser obtidas informações sobre a composição química da superfície. Há basicamente dois modos de formação de imagem:

a) a imagem é formada por elétrons de alta energia provenientes da superfície da amostra (elétrons retroespalhados). Quando a amostra é composta por

diferentes elementos químicos, é possível obter imagens com contraste de composição, no entanto, para isso é necessário um microanalisador de raios-X.

b) a imagem é formada por elétrons de baixa energia provenientes da superfície da amostra (elétrons secundários). A emissão destes elétrons depende da topografia da amostra. Se o feixe de elétrons incide sobre uma protuberância, mais elétrons serão emitidos, obtendo uma imagem clara. Se o feixe incide sobre uma cavidade, os elétrons vão perder energia e um número menor deles atingirá o detector, obtendo uma imagem escura.

Quanto à preparação da blenda polimérica para análise por MEV, o procedimento mais utilizado é a técnica de crio-fratura. Esta técnica é utilizada para determinar microestruturas internas. A amostra é imersa em nitrogênio líquido para assegurar a rigidez das cadeias do polímero no momento da fratura, pois, caso contrário, a mobilidade das cadeias pode distorcer as estruturas da superfície da fratura (local de ruptura). A espessura da amostra é um fator secundário, pois somente a superfície será analisada. A amostra é colada no porta-amostra do microscópio com grafite coloidal ou cola de prata com a superfície de fratura voltada para cima. Como a maioria dos polímeros são materiais isolantes, as superfícies de fratura devem ser recobertas com uma fina camada condutora, que pode ser ouro ou carbono. O recobrimento metálico tem como finalidade prevenir uma sobrecarga de elétrons sobre a superfície da amostra e constituir um meio de descarregar o excesso de carga negativa sobre a amostra, sem prejudicar a observação da topografia superficial.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo consiste em uma descrição completa e precisa de todos os materiais e métodos empregados na execução do trabalho.

4.1 Materiais

O material utilizado para o desenvolvimento do trabalho consistiu de embalagens tipo “garrafas PET” coletadas pós-consumo (oriundas de coleta seletiva), sendo a composição apresentada na TAB. 13.

TABELA 13 – Composição das embalagens tipo “garrafas PET”

Garrafa	PET
Tampa	PP
Rótulo	PEBD e BOPP
Selo	EVA

4.2 Métodos

Este sub-capítulo consiste em uma descrição completa e precisa de todos os métodos empregados na execução do trabalho.

4.2.1 Obtenção do material pós-consumo

As embalagens tipo “garrafas PET” pós-consumo, oriundas de coleta seletiva, foram obtidas com o auxílio da Cooperativa de Catadores Espaço Vida de São Bernardo do Campo, São Paulo.

4.2.2 Composição da blenda polimérica

A composição da blenda polimérica foi determinada pelo teor médio de cada um dos materiais plásticos constituintes das embalagens tipo “garrafas PET”,

em diferentes tipos de garrafas, em segmentos diversos como: refrigerantes, isotônicos, sucos, águas, entre outros.

4.2.3 Reciclagem do material por injeção

A metodologia para confecção da blenda polimérica por reciclagem mecânica seguiu o procedimento básico para a produção e manufatura de reciclados por injeção: sistema de coleta dos descartes (coleta seletiva), seleção do material (separação das embalagens tipo “garrafas PET”), moagem, lavagem, secagem e injeção, sendo as etapas de aglutinação e extrusão suprimidas.

Os corpos-de-prova foram injetados no Laboratório da Indústria Plástico Müeller, em moldes a altas temperaturas, conforme norma ASTM, seguindo as condições experimentais pré-determinadas.

4.2.4 Irradiação do material reciclado

Os corpos-de-prova foram irradiados no Acelerador Industrial de Elétrons do CTR do IPEN/CNEN-SP, com 1,5 MeV de energia, corrente de 25 mA e potência de 37,5 kW, modelo Dynamitron II, da Radiation Dynamics Inc.. As doses de radiação aplicadas para o presente estudo foram 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 kGy a uma taxa de dose da ordem de 28 kGy/s.

4.2.5 Análise do material reciclado

A avaliação da miscibilidade e compatibilidade da blenda polimérica, assim como o estudo das modificações induzidas pela radiação ionizante, foi realizado por ensaios mecânicos, térmicos e microscópicos.

4.2.5.1 Ensaio mecânicos

A avaliação das propriedades mecânicas da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foi realizada por ensaios de resistência à tração, dureza Shore D e resistência ao impacto Charpy.

4.2.5.1.1 Resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foram realizados em Dinamômetro Emic, modelo DL 3000, da Escola SENAI “Mario Amato”, segundo a norma ASTM

D638¹⁴⁶. Foi determinada a tensão máxima, a tensão de ruptura, a deformação na tensão máxima, a deformação na tensão de ruptura e o módulo de elasticidade. Realizaram-se dez medidas para cada amostra e os resultados apresentados expressam à média dos valores parciais.

4.2.5.1.2 Dureza Shore D

Os ensaios de dureza Shore D da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foram realizados segundo a norma ASTM D2240¹⁴⁷, em durômetro Shore Zwick Eisinger, modelo 7201, da Escola SENAI "Mario Amato". Foram realizadas dez medidas para cada amostra e os resultados apresentados expressam a média dos valores parciais.

4.2.5.1.3 Resistência ao impacto Charpy

Os ensaios de resistência ao impacto Charpy com entalhe da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foram realizados segundo a norma ASTM D6110¹⁴⁸, em aparelho pertencente à Escola SENAI "Mario Amato". Foram realizadas dez medidas para cada amostra e os resultados apresentados expressam a média dos valores parciais.

4.2.5.2 Ensaio térmico

A avaliação das propriedades térmicas da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foi realizada por ensaios de temperatura de amolecimento Vicat, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria.

4.2.5.2.1 Temperatura de amolecimento Vicat

Os ensaios para determinação da temperatura de amolecimento Vicat da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foram realizados com elevação uniforme de temperatura, na razão de 50 ± 5 °C/min, segundo a norma ASTM D1525¹⁴⁹, em um aparelho CEAST HDT – VICAT, modelo HDT 3 VICAT, da Escola SENAI "Mario Amato". Foram realizadas dez medidas para cada amostra e os resultados apresentados expressam a média dos valores parciais.

4.2.5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foram obtidas em equipamento DSC – 50 SHIMADZU de fluxo de calor do CTR do IPEN/CNEN-SP, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min. As amostras foram submetidas a um programa de temperatura composto por um primeiro aquecimento à razão de 10 °C/min, a partir de temperaturas sub-ambiente (na faixa de -40 °C a -60 °C) até 600 °C, seguido de resfriamento lento (sem refrigeração forçada), até a temperatura ambiente e, em seguida, por um segundo aquecimento com a mesma taxa e na mesma faixa de temperatura, com a finalidade de se observar o comportamento das amostras sem a interferência da história térmica acumulada.

O procedimento executado seguiu as normas ASTM D3417¹⁵⁰ e ASTM D3418¹⁵¹. A calibração do equipamento foi periodicamente aferida por meio de padrões metálicos de índio e zinco, e os fatores de calibração foram ajustados quando necessário para corrigir desvios de medida de temperatura e de calor de reação. Foram realizados cinco experimentos para cada amostra, mostrando-se a curva representativa da média dos dados obtidos para a variação de energia em função do aumento de temperatura.

4.2.5.2.3 Termogravimetria (TG)

Os dados de termogravimetria da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foram obtidos em termobalança SHIMADZU TGA – 50 do CTR do IPEN/CNEN-SP, com razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera dinâmica de ar seco com vazão de 50 mL/min, empregando-se massas de amostra da ordem de 5 a 6 mg. O procedimento executado seguiu a norma ASTM D6370¹⁵². Foram realizados cinco experimentos termogravimétricos para cada amostra, mostrando-se a curva representativa da média dos dados obtidos para a variação de massa em função do aumento de temperatura.

4.2.5.3 Ensaios microscópicos

A avaliação da morfologia da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foi realizada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

4.2.5.3.1 Microscopia óptica

A blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foram fraturadas em nitrogênio líquido e, as superfícies fraturadas analisadas em Microscópio Óptico modelo Nikon Eclipse MF – 600, acoplado a uma câmera modelo Samsung SCC – 345 Digital Color Câmera (da EPUSP), pelo método de luz refletida, registrando-se imagens com ampliações de 5, 10 e 20 vezes.

4.2.5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy, fraturadas em nitrogênio líquido, tiveram as superfícies fraturadas recobertas com fina camada de ouro e foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM – 5300 (do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN/CNEN-SP), sob um feixe eletrônico de 10,0 kV e ampliação de 200 e 2000 vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo consiste no relato de todos os fatos observados e resultados obtidos durante a realização do trabalho e, posterior comparação, análise e discussão.

5.1 Determinação da composição da blenda polimérica

O teor de cada componente na blenda polimérica, determinado pelo teor médio de cada um dos materiais (PET, PP, PE e EVA) em diferentes embalagens tipo "garrafas PET", em segmentos diversos como: refrigerantes, isotônicos, sucos, águas entre outros, é apresentada na TAB. 14.

TABELA 14 – Teor de cada componente na blenda polimérica, determinado pelo teor médio de cada um dos materiais (PET, PP, PE e EVA) em diferentes embalagens tipo "garrafas PET", em segmentos diversos como: refrigerantes, isotônicos, sucos, águas entre outros.

Material	Teor (%)
PET	86,0
PP	9,8
BOPP	2,0
PEBD	1,0
EVA	1,2

5.2 Injeção dos corpos-de-prova

As condições ideais de injeção determinadas para os corpos-de-prova da blenda polimérica são apresentadas na TAB. 15. Os dados de pressões de injeção e recalque, bem como os tempos não foram considerados por se tratar de corpos-de-prova.

TABELA 15 – Condições ideais de injeção para os corpos-de-prova da blenda polimérica

Dados de processamento do material	
Zona 1 (alimentação – funil)	250 °C
Zona 2	260 °C
Zona 3	270 °C
Zona 4	270 °C
Zona 5	280 °C
Zona 6 (bico)	280 °C
Temperatura média da massa	270 °C

Foram injetados dois tipos (I e II) de corpos-de-prova para a blenda polimérica, os quais são mostrados na FIG. 38.

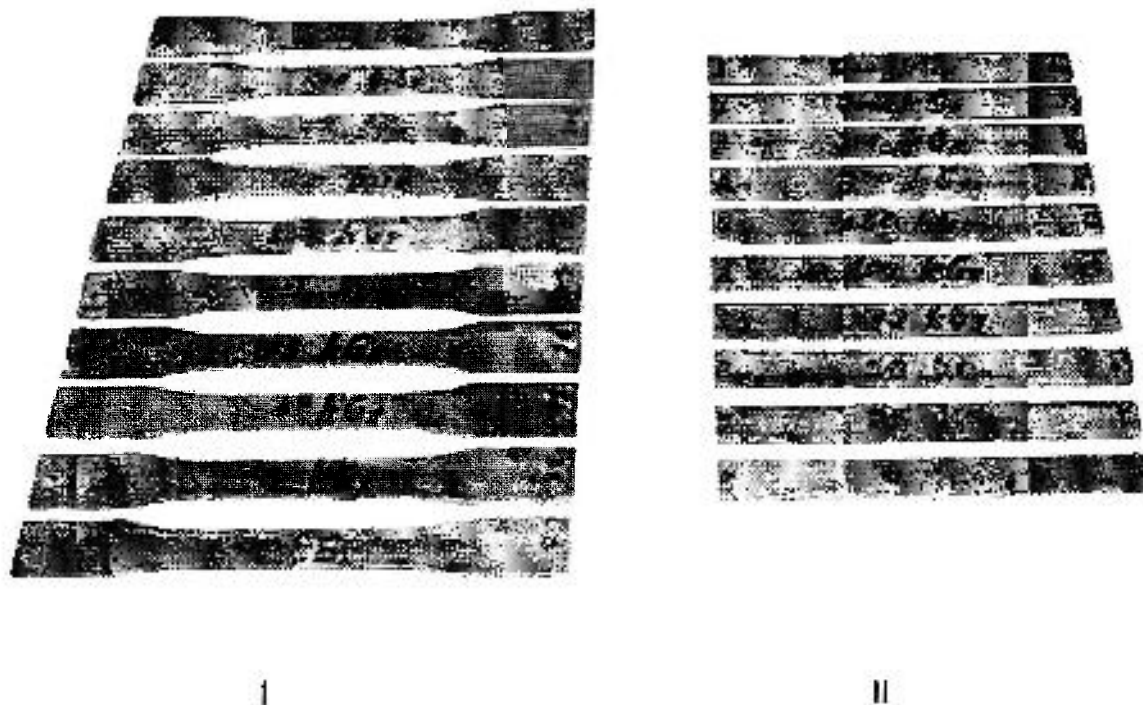


FIGURA 38 – Tipos de corpos-de-prova injetados para a blenda polimérica

5.3 Irradiação dos corpos-de-prova

Os dois tipos de corpos-de-prova foram submetidos a diferentes doses de radiação (25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 kGy), conforme mostrado na FIG. 41.

5.4 Análise dos resultados

Em razão da blenda polimérica PET/PP/PE/EVA ser um material novo, sem registros na literatura, a análise das propriedades mecânicas, térmicas e microscópicas foram realizadas com base nos resultados obtidos e nos valores encontrados para os respectivos componentes. E por sua vez, a avaliação dos efeitos induzidos pela radiação ionizante foi realizado comparando-se as propriedades da blenda não-irradiada com as propriedades da blenda irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy.

5.4.1 Análise das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foram determinadas por ensaios de tração, dureza e impacto.

5.4.1.1 Resistência à tração

Determinou-se a tensão máxima, a tensão de ruptura, a deformação na tensão máxima, a deformação na tensão de ruptura e o módulo de elasticidade para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy.

Na TAB. 16 é apresentado o valor médio de tensão máxima e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy. O valor médio de tensão máxima determinado para a blenda polimérica não-irradiada foi da ordem de $36 \pm 1,4$ MPa. Como a blenda é composta por PET/PP/PE/EVA foi realizada uma comparação entre este valor e os valores da tensão máxima encontrados na literatura para estes materiais virgens isoladamente. Porém, deve ficar claro que este procedimento tem efeito apenas relativo, pois as propriedades dos materiais plásticos dependem da estrutura, do tamanho das cadeias poliméricas, do processo de produção, da norma seguida para a determinação, do número de reciclagens sofridas pelo material e, no caso de copolímeros, do teor de cada componente. Conseqüentemente, seria

necessário uma normatização de todos estes fatores para a obtenção de informações absolutas. Os valores encontrados de tensão máxima para PE, PP e PET foram 10-17, 17-42 e 58-81 MPa (TAB. 7, p. 56), respectivamente. Estes valores são apresentados na forma de intervalos em razão dos fatores já descritos. Observa-se que o valor médio de tensão máxima determinado para a blenda não-irradiada situa-se entre os valores encontrados para o PP, bem acima dos valores encontrados para o PE (da ordem de 112-260%) e bem abaixo dos valores encontrados para o PET (da ordem de 41-62%), que é o material predominante na blenda com teor de 86% (em massa). Logo, a blenda obtida apresenta resistência à tração, em relação à tensão máxima, inferior ao PET virgem.

TABELA 16 – Valor médio de tensão máxima e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses

Tensão máxima (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Dose de radiação (kGy)
36,1	1,4	0
38,0	1,5	25
50,2	2,0	50
43,0	2,0	75
41,8	1,3	100
41,9	1,1	150
41,5	0,9	200
41,4	1,9	300
38,7	1,1	400
30,5	1,1	500

Ao avaliar o efeito da dose de radiação sobre a tensão máxima (FIG. 39a e 39b) observa-se que esta aumenta consideravelmente com o aumento da dose de radiação, atingindo um valor máximo por volta da dose de 50 kGy (com ganho de resistência à tração, em relação a tensão máxima, da ordem de 39%), atingindo valor médio da ordem de $50 \pm 2,0$ MPa (estando mais próximo aos valores encontrados para o PET virgem) quando então, começa a decrescer até por volta de

100 kGy, mantendo-se, a partir desta, praticamente constante até por volta de 300 kGy, decrescendo consideravelmente a partir desta dose, sendo que a partir de 450 kGy ocorre perda de propriedades em relação a blenda não-irradiada e atingindo um mínimo para a dose de 500 kGy (com perdas em relação a blenda não-irradiada da ordem de 14%).

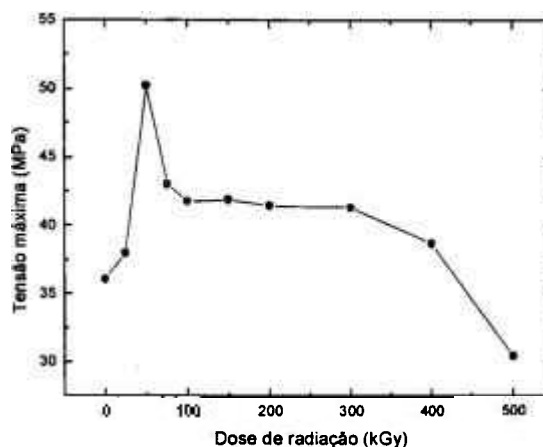
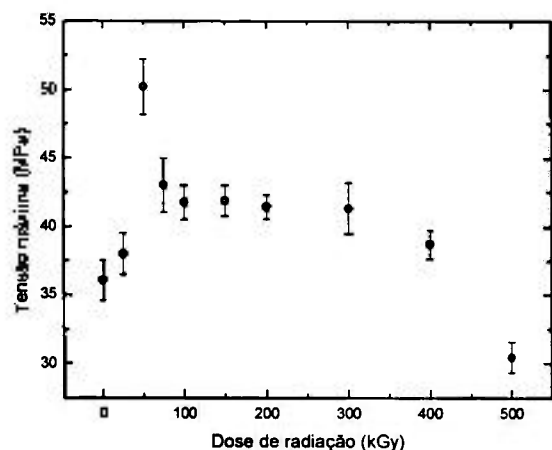


FIGURA 39a – Valor médio de tensão máxima (MPa) em função da dose de radiação (kGy)

FIGURA 39b – Esboço da curva tensão máxima (MPa) em função da dose de radiação (kGy)

Na TAB. 17 é apresentado o valor médio de tensão de ruptura e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy. O valor de tensão de ruptura determinado para a blenda polimérica não-irradiada foi da ordem de $33 \pm 1,9$ MPa. Comparando este valor com os valores da tensão de ruptura encontrados na literatura para os materiais constituintes da blenda (PE = 6-26, PP = 29-39, PET = 25-920 e EVA = 2,7 MPa) observa-se que o valor de tensão de ruptura determinado para a blenda não-irradiada situa-se entre os valores encontrados para o PP e PET, muito acima dos valores encontrados para o PE (da ordem de 27-450%) e para o EVA (da ordem de 1120%). Neste caso fica mais difícil uma análise comparativa com o componente predominante da blenda, pois os valores de tensão de ruptura encontrados para o PET abrangem um grande intervalo (em razão das mesmas justificativas já

apresentadas para a tensão máxima). Porém, é importante destacar que o valor determinado para o PET situa-se próximo ao limite inferior dos valores encontrados para o PET. Considerando isto e sabendo que, blendas miscíveis apresentam alta adesão entre as fases e alta resistência mecânica, enquanto blendas imiscíveis apresentam propriedades mecânicas inferiores, pois o trabalho de adesão prático entre dois polímeros é uma função da tensão interfacial entre ambos, ou seja, quanto menor a tensão interfacial, maior é o trabalho de adesão prático (valores altos de tensão de ruptura e de trabalho de adesão prático para blendas indicam que os polímeros são miscíveis ou compatíveis e valores baixos de tensão de ruptura e de trabalho de adesão prático para blendas indicam que os polímeros são imiscíveis), pode-se afirmar que a blenda obtida é imiscível. Isto já era esperado, pois o PET (86%) e dois dos outros polímeros constituintes da blenda, PP (11,8%) e PE (1%), são polímeros imiscíveis e, o EVA, componente que poderia realizar a compatibilização entre os demais constituintes, provavelmente devido a pequena percentagem (1,2%) presente na mistura, não foi suficiente para realizar uma boa compatibilização entre os materiais.

TABELA 17 – Valor médio de tensão de ruptura e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses

Tensão de ruptura (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Dose de radiação (kGy)
33,3	1,9	0
36,9	1,4	25
49,6	1,2	50
42,4	1,8	75
41,8	1,9	100
41,9	1,5	150
41,5	0,9	200
41,3	1,8	300
38,7	1,0	400
30,4	1,9	500

Ao avaliar o efeito da dose de radiação sobre a tensão de ruptura (FIG. 40a e 40b) observou-se um comportamento muito semelhante ao apresentado para a tensão máxima.

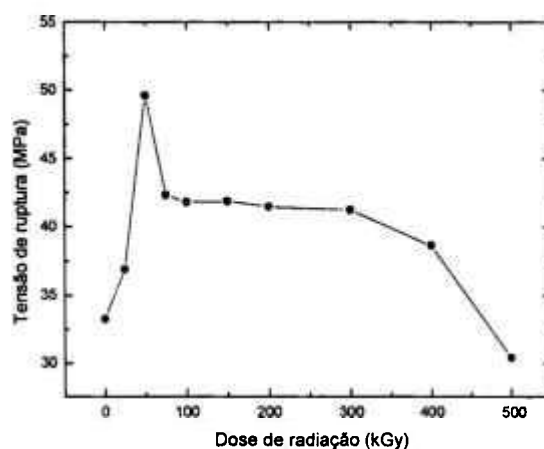
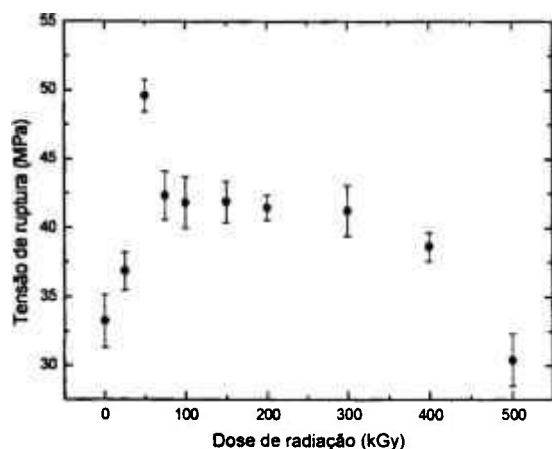


FIGURA 40a – Valor médio de tensão de ruptura (MPa) em função da dose de radiação (kGy)

FIGURA 40b – Esboço da curva tensão de ruptura (MPa) em função da dose de radiação (kGy)

Portanto, sabendo-se que para materiais poliméricos o aumento da resistência está associado a reticulação, assim como, o decréscimo está associado à degradação e que, quando se irradiam materiais poliméricos estes fenômenos ocorrem simultaneamente, gerando uma competição entre ambos, pode-se afirmar que, para a região de doses em que ocorreu aumento da resistência à tração, em relação à blenda não-irradiada, o processo de reticulação predominou sobre o de degradação e, de forma análoga, para a região de doses em que ocorreu decréscimo da resistência à tração, em relação à blenda não-irradiada, predominou o processo de degradação.

Na TAB. 18 é apresentado o valor médio de deformação na tensão máxima, o valor médio de deformação na tensão de ruptura e os respectivos desvios padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy.

TABELA 18 – Valor médio de deformação na tensão máxima, valor médio de deformação na tensão de ruptura e os respectivos desvios padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses

Deformação na tensão máxima (%)	Desvio padrão (%)	Deformação na tensão de ruptura (%)	Desvio padrão (%)	Dose de radiação (kGy)
3,5	0,12	3,6	0,17	0
3,5	0,06	3,6	0,06	25
3,8	0,09	3,9	0,16	50
3,5	0,05	3,6	0,05	75
3,6	0,14	3,7	0,16	100
3,9	0,19	3,9	0,19	150
3,9	0,31	3,9	0,13	200
3,6	0,21	3,6	0,11	300
3,1	0,29	3,3	0,14	400
1,7	0,09	1,7	0,09	500

O valor de deformação na tensão máxima determinado para a blenda polimérica não-irradiada foi da ordem de $3,6 \pm 0,25\%$ e para a deformação na tensão de ruptura foi da ordem de $3,8 \pm 0,30\%$. Em razão da deformação na tensão máxima e da deformação na tensão de ruptura apresentarem valores semelhantes e não terem sido encontrados na literatura valores referentes à deformação na tensão máxima para os componentes da blenda, foi realizada uma análise comparativa entre o valor determinado para a deformação na tensão de ruptura e os valores encontrados na literatura para os respectivos constituintes virgens. Os valores de deformação na tensão de ruptura encontrados para o PE, PP, PET e EVA foram 150-1000, 200-700, 6-120 e 230%, respectivamente. Comparando estes valores observa-se que o valor de deformação na tensão de ruptura determinado para a blenda não-irradiada é muito inferior aos valores encontrados para o PE, PP e EVA, sendo um pouco menor que os menores valores encontrados para o PET. Como o PET, componente predominante na blenda (86%), é o material que apresenta menor deformação na tensão de ruptura, o valor encontrado para a blenda mostra-se

coerente, indicando que a blenda apresenta propriedades de deformação semelhantes às propriedades de deformação do PET, porém inferiores, devido à formação de uma blenda imiscível.

Ao analisar o efeito da dose de radiação sobre a deformação na tensão máxima (FIG. 41a e 41b) e a deformação na tensão de ruptura (FIG. 41c e 41d) para a blenda, observa-se que ambas apresentaram comportamento semelhante, possibilitando realizar a análise da propriedade deformação, como um todo. A capacidade de deformação da blenda em função da dose de radiação, em relação à blenda não-irradiada, não sofre grandes alterações até por volta de 300 kGy, Porém, a partir desta região decresce rapidamente até a dose de 500 kGy, atingindo um valor de deformação cerca de 50% menor, em relação a blenda não-irradiada. Observa-se também, que a utilização da radiação em doses superiores a 400 kGy diminui os valores de deformação da blenda, quando comparada com as propriedades da blenda não-irradiada. Pode-se afirmar também, que para este material, seria mais indicada à utilização de doses de radiação da ordem de 150 a 200 kGy, pois nesta região tanto a deformação na tensão máxima como a deformação na tensão de ruptura apresentaram melhoras nas propriedades, com ganhos da ordem de 12%, em relação a blenda não-irradiada. É interessante ressaltar ainda uma observação experimental realizada durante a preparação das amostras dos corpos-de-prova para realização dos ensaios térmicos (DSC e TG). Para as doses de 400 e 500 kGy os corpos-de-prova apresentaram-se quebradiços, dificultando o corte. À medida que o estilete era forçado visando o corte, os corpos-de-prova quebravam (estilhaçavam), evidenciando o fato de que o material estava menos suscetível a deformações.

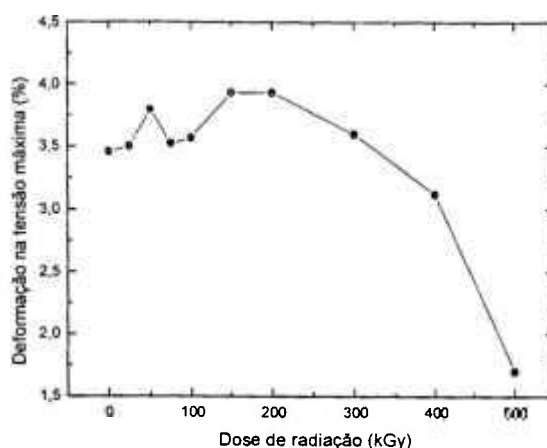
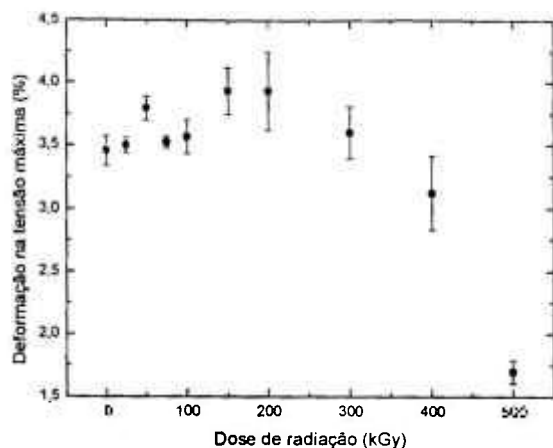


FIGURA 41a – Valor médio de deformação na tensão máxima (%) em função da dose de radiação (kGy)

FIGURA 41b – Esboço da curva de deformação na tensão máxima (%) em função da dose de radiação (kGy)

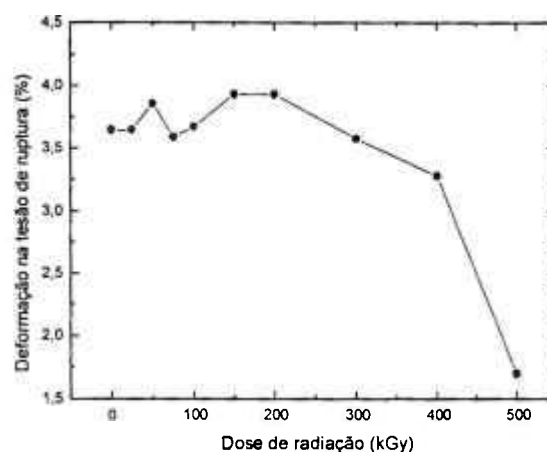
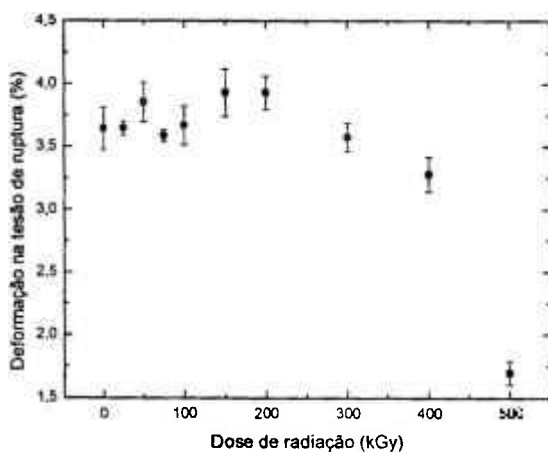


FIGURA 41c – Valor médio de deformação na tensão de ruptura (%) em função da dose de radiação (kGy)

FIGURA 41d – Esboço da curva de deformação na tensão de ruptura (%) em função da dose de radiação (kGy)

Na TAB. 19 é apresentado o valor médio do módulo de elasticidade e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy. O valor do módulo de elasticidade determinado

para a blenda polimérica não-irradiada foi da ordem de 1560 ± 75 MPa. Comparando este valor com o valor do módulo de elasticidade encontrado na literatura para os materiais virgens constituintes da blenda (PP = 48 e PET = 2800) observa-se que o valor do módulo de elasticidade medido para a blenda não-irradiada é muito superior ao valor encontrado para o PP, porém inferior ao valor encontrado para o PET, que é o material predominante na blenda (86%).

TABELA 19 – Valor médio do módulo de elasticidade e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses

Módulo de elasticidade (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Dose de radiação (kGy)
1563	75	0
1587	47	25
1797	83	50
1839	11	75
1853	62	100
1852	72	150
1929	93	200
1835	89	300
1734	67	400
1834	52	500

Ao analisar o efeito da dose de radiação sobre o módulo de elasticidade (FIG. 42a e 42b) observa-se que o módulo de elasticidade tem um aumento considerável (da ordem de 25%, em relação à blenda não-irradiada) com o aumento da dose de radiação na região de 25 a 200 kGy, sofrendo uma redução da ordem de 5-10% ao longo da região de doses entre 200 e 500 kGy.

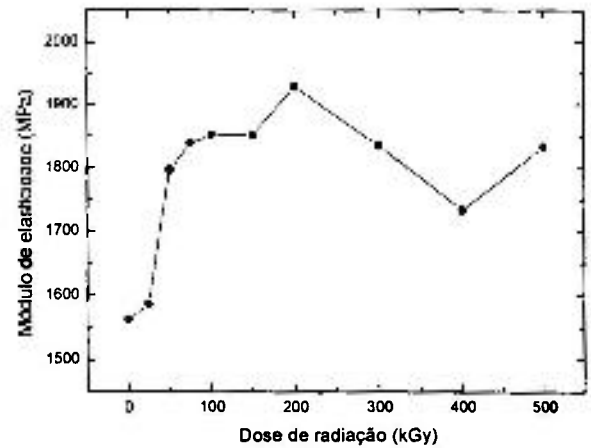
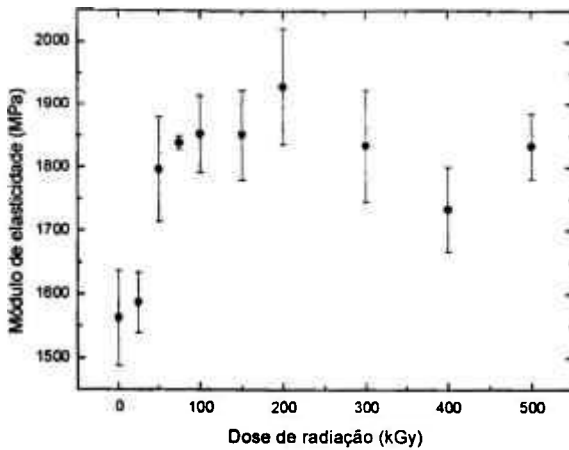


FIGURA 42a – Valor médio de módulo de elasticidade (MPa) em função da dose de radiação (kGy)

FIGURA 42b – Esboço da curva módulo de elasticidade (MPa) em função da dose de radiação (kGy)

5.4.1.2 Dureza Shore D

Na TAB. 20 é apresentado o valor médio da dureza Shore D e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy. O valor da dureza Shore D determinado para a blenda não-irradiada foi da ordem de 73 ± 3 ShD. Comparando este valor com o valor da dureza Shore D encontrado na literatura para os materiais virgens constituintes da blenda (PE = 45-60, PP = 70-71, PET = 76-80 e EVA = 75-90) observa-se que o valor da dureza Shore D determinado para a blenda não-irradiada é consideravelmente superior aos valores encontrado para o PE (da ordem de 18% a 38%) e pouco superior aos valores encontrados para o PP (da ordem de 3 a 4%), porém é inferior aos valores encontrados para o PET (da ordem de 4 a 10%) e para o EVA (da ordem de 3 a 23%). Comparando o valor determinado para a blenda com os valores encontrados para o PET, material predominante na blenda (86%), observa-se que os valores são coerentes, indicando que a blenda apresenta dureza um pouco inferior ao PET virgem, devido à formação de uma blenda imiscível.

TABELA 20 – Valor médio da dureza Shore D e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses

Dureza Shore D (ShD)	Desvio padrão (ShD)	Dose de radiação (kGy)
72,8	1,7	0
71,2	1,6	25
73,4	1,6	50
73,5	1,3	75
73,5	0,8	100
75,8	1,2	150
76,7	1,1	200
75,8	1,5	300
75,0	1,6	400
76,0	1,4	500

Ao analisar o efeito da dose de radiação sobre a dureza Shore D (FIG. 43a e 43b) observa-se que esta tem um pequeno decréscimo em relação à blenda não-irradiada (da ordem de 3%), na região em que foi aplicada a dose de 25 kGy. A partir desta dose até a dose de 200 kGy, tem-se um aumento na dureza da ordem de 9% (o que representa um aumento em relação à blenda não-irradiada da ordem de 6%), sofrendo uma redução a partir desta região da ordem de 1-3% ao longo da região de doses entre 200 e 500 kGy. Logo, como a dureza Shore D consiste na determinação da resistência à penetração no material (relacionando-se de forma inversamente proporcional com a penetração, ou seja, quanto maior a dureza, menor a penetração), depende do módulo de elasticidade e do comportamento visco-elástico do material. Trata-se de uma técnica que possibilita a medida da resistência de um material a uma deformação plástica (deformação permanente). É importante salientar também que a propriedade dureza de um material, está diretamente relacionada com as forças de ligações existentes entre os átomos, íons ou moléculas.

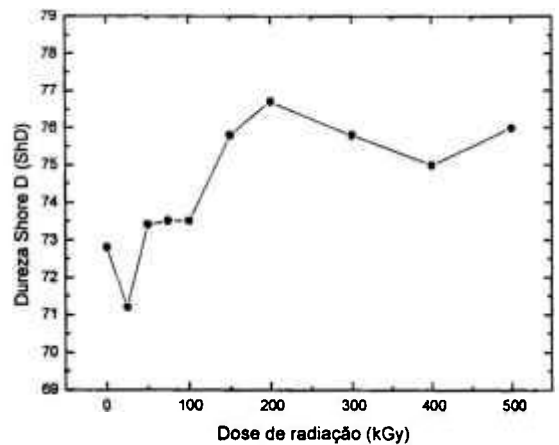
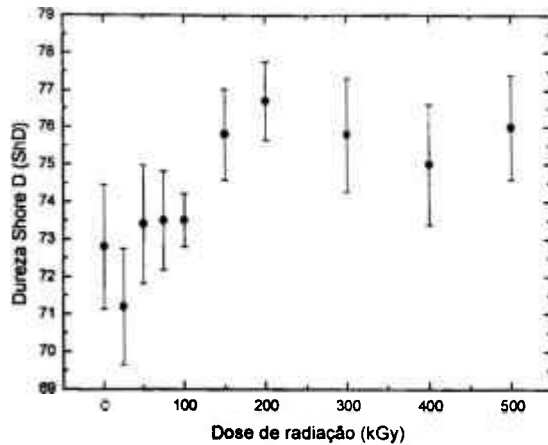


FIGURA 43a – Valor médio da dureza Shore D (ShD) em função da dose de radiação (kGy)

FIGURA 43b – Esboço da curva dureza Shore D (ShD) em função da dose de radiação (kGy)

5.4.1.3 Resistência ao impacto Charpy

Na TAB. 21 é apresentado o valor médio da resistência ao impacto Charpy com entalhe e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy. O valor de resistência ao impacto Charpy com entalhe determinado para a blenda polimérica não-irradiada foi da ordem de $47 \pm 2,0 \text{ kJ/m}^2$. Comparando este valor com os valores de resistência ao impacto Charpy com entalhe encontrados na literatura para estes materiais virgens isoladamente (PE = 90-250, PP = 10-600 e PET = 36-76) observa-se que o valor de resistência ao impacto Charpy com entalhe medido para a blenda não-irradiada é muito inferior (da ordem de 90 a 430%) aos valores encontrados para o PE e situa-se entre os valores encontrados para o PP e para o PET (materiais predominantes na blenda, com 86% e 11%, respectivamente). Portanto, pode-se dizer que a blenda apresenta resistência à deformação sob impacto semelhante ao PET e ao PP virgens.

TABELA 21 – Valor médio da resistência ao impacto Charpy com entalhe e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses

Resistência ao impacto Charpy com entalhe (kJ/m ²)	Desvio padrão (kJ/m ²)	Dose de radiação (kGy)
47,4	1,4	0
47,4	1,5	25
45,9	2,0	50
49,0	2,0	75
45,9	1,3	100
52,1	1,1	150
57,7	0,9	200
42,9	1,9	300
55,1	1,1	400
45,9	1,1	500

Ao analisar o efeito da dose de radiação sobre a resistência ao impacto Charpy com entalhe (FIG. 44a e 44b) para a blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses, observa-se que a resistência ao impacto Charpy com entalhe mostra um comportamento senoidal com oscilações irregulares em função da dose, apresentando regiões de máximo (com ganho máximo, em relação à blenda não irradiada, da ordem de 21%, correspondente à dose de 200kGy) e regiões de mínimo (com perda máxima da ordem de 10% em relação à blenda não-irradiada, correspondente a dose de 300 kGy). Este comportamento aleatório frente à variação da dose de radiação, observado também para as outras propriedades mecânicas estudadas, encontra explicação na competição existente entre os processos de reticulação e degradação (comum aos materiais poliméricos, ou seja, a determinadas doses a reticulação predomina sobre a degradação, melhorando nas propriedades e a determinadas doses a degradação predomina sobre a reticulação, resultando em perdas de propriedades) e também na composição da blenda, a qual é constituído por quatro materiais (PET, PP, PE e EVA) que apresentam,

isoladamente, comportamento distinto frente à variação da dose de radiação, ou seja, a predominância dos processos de reticulação e degradação para cada um destes materiais acontecem em intervalos de doses diferentes e em intensidades relativas diferentes, afetando desta forma, as propriedades da blenda aleatoriamente.

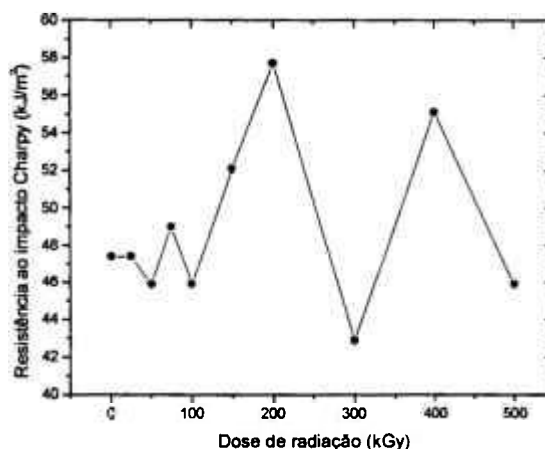
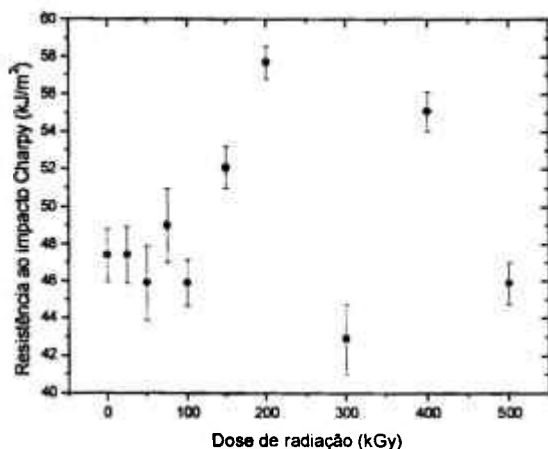


FIGURA 44a – Valor médio da resistência ao impacto Charpy (kJ/m^2) em função da dose de radiação (kGy)

FIGURA 44b – Esboço da curva resistência ao impacto Charpy (kJ/m^2) em função da dose de radiação (kGy)

5.4.2 Análise das propriedades térmicas

As propriedades térmicas da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses foram estudadas por temperatura de amolecimento Vicat, por calorimetria exploratória diferencial e por termogravimetria.

5.4.2.1 Temperatura de amolecimento Vicat

Na TAB. 22 é apresentado o valor médio da temperatura de amolecimento Vicat e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy. Os valores da temperatura de amolecimento Vicat podem ser usados para comparar as

características de amolecimento ao calor de materiais termoplásticos. Comparando o valor obtido para a blenda polimérica ($85,0 \pm 0,5$ °C) com os valores encontrados na literatura para os materiais constituintes da blenda (PET = 80-83 °C, PP = 135-152 °C, PE = 82-117 °C e EVA = 56-73 °C) observa-se que o valor da temperatura de amolecimento Vicat da blenda é muito inferior ao PP (da ordem de 37-44%), semelhante ao PE, superior ao EVA (da ordem de 16-52%) e ligeiramente superior ao PET (da ordem de 3-6%) que é o material predominante na blenda (86%), indicando uma pequena melhora de propriedade com relação ao amolecimento ao calor.

TABELA 22 – Valor médio da temperatura de amolecimento Vicat e o respectivo desvio padrão para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses

Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	Desvio padrão (°C)	Dose de radiação (kGy)
85,0	1,4	0
84,5	1,5	25
75,0	2,0	50
80,0	2,0	75
73,0	1,3	100
147,0	1,1	150
78,0	0,9	200
96,0	1,9	300
144,0	1,5	400
75,0	1,1	500

Ao analisar o efeito da dose de radiação sobre a temperatura de amolecimento Vicat (FIG. 45a e 45b) para a blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses, observa-se que a temperatura de amolecimento Vicat mostra um comportamento senoidal com oscilações aleatórias em função da dose, apresentando regiões de máximo (com ganho máximo, em relação à blenda não

irradiada, da ordem de 71-75%, correspondente às doses de 150 e 400 kGy) e regiões de mínimo (com perda máxima da ordem de 13% em relação à blenda não-irradiada, correspondente a dose de 100 kGy).

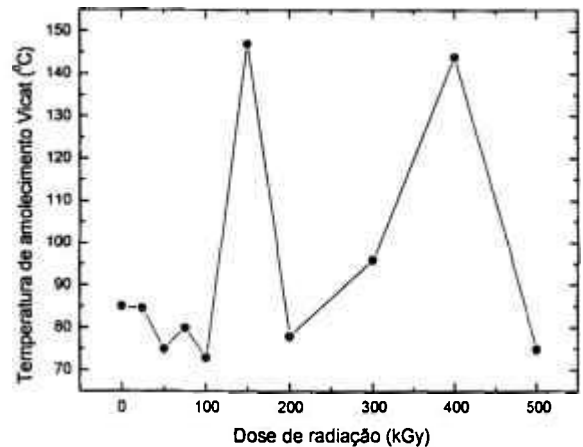
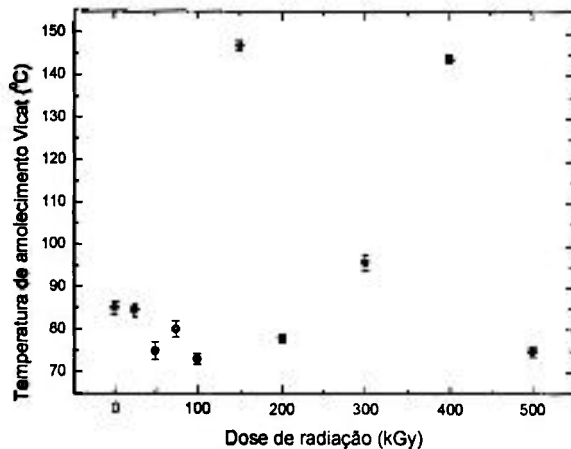


FIGURA 45a – Valor médio da temperatura de amolecimento Vicat ($^{\circ}\text{C}$) em função da dose de radiação (kGy)

FIGURA 45b – Esboço da curva temperatura de amolecimento Vicat ($^{\circ}\text{C}$) em função da dose de radiação (kGy)

5.4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial constitui-se em uma das possibilidades de estudo da estabilidade térmica de materiais poliméricos. Em razão disto, com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica da blenda polimérica não-irradiada e o efeito da radiação ionizante sobre a mesma, nas FIG. 46a e 46b são mostradas as curvas DSC relativas ao primeiro aquecimento para a blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy.

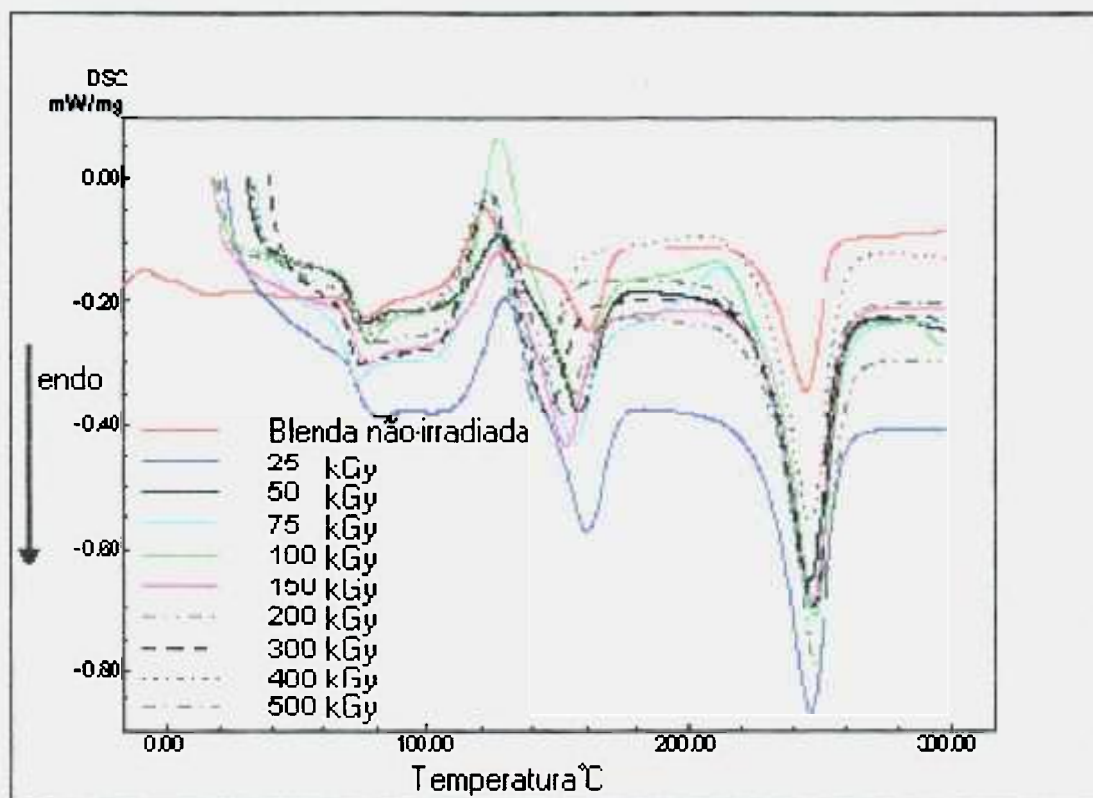


FIGURA 46a – Curvas DSC relativas ao primeiro aquecimento da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy

Ao analisar as curvas DSC observa-se o sinal muito bem definido de variação de calor específico entre 60 e 80 °C, característico da T_g do PET com predominância de estrutura amorfa. Entretanto, a variação de linha de base identifica que o evento é acompanhado por um pico endotérmico observado logo após a transição vítrea, que é atribuído as relaxações de tensões associadas à história térmica da amostra. Nestas mesmas curvas DSC observa-se também o pico de cristalização a partir da amostra fria, ou seja, durante o aquecimento, tendo o seu máximo de temperatura em torno de 120 a 130 °C, característico do resfriamento rápido (do inglês: *quenching*) de amostras de PET, o que indica estruturas amorfas com baixo grau de cristalinidade, pois se o resfriamento é muito rápido, os cristais se formam, mas não há tempo suficiente para crescerem, predominando a fase amorfa.

Qualitativamente, observa-se um pequeno decréscimo na T_g da blenda em função do aumento da dose de radiação. Isto provavelmente está ligado ao

predomínio da degradação do material, o que acarreta em uma diminuição da massa molar, levando a um decréscimo na T_g .

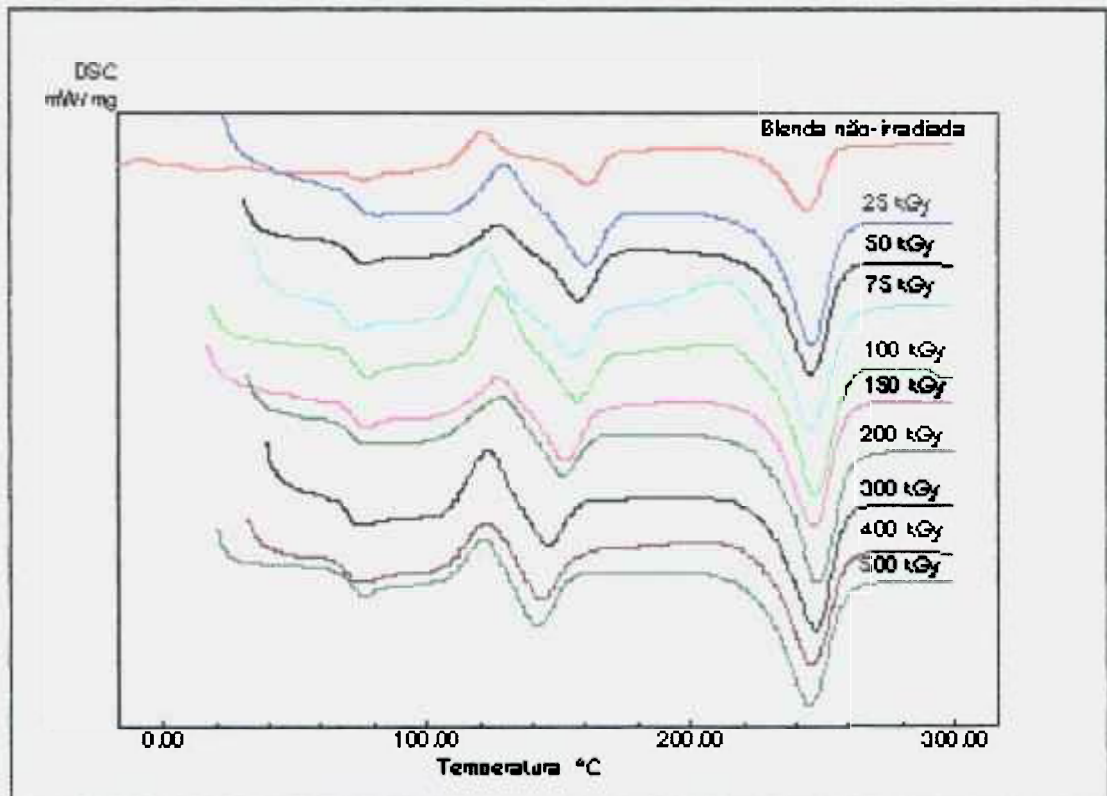


FIGURA 46b – Curvas DSC deslocadas relativas ao primeiro aquecimento da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy

O pico exotérmico de cristalização fria do PET presente na blenda impede a observação do pico endotérmico de fusão do PE, que é um dos componentes minoritários na amostra. Além disso, nas condições escolhidas para obtenção das curvas (massa de amostra e taxa de aquecimento) não aparece o patamar de separação entre o pico de cristalização do PET e o de fusão do PP/BOPP, que são consecutivos.

Nas FIG. 47a e 47b são mostradas as curvas DSC relativas ao segundo aquecimento para as mesmas amostras da blenda não-irradiada e irradiada, submetidas às mesmas doses de radiação. Nestas curvas é possível observar a

redução do sinal de variação de calor específico durante a transição vítrea do PET, componente predominante das blendas, bem como o desaparecimento do pico exotérmico de cristalização do mesmo componente.

O processo de resfriamento lento permite maior crescimento dos cristais formados a partir da amostra fundida, resultando num produto com maior cristalinidade e menos amorfo.

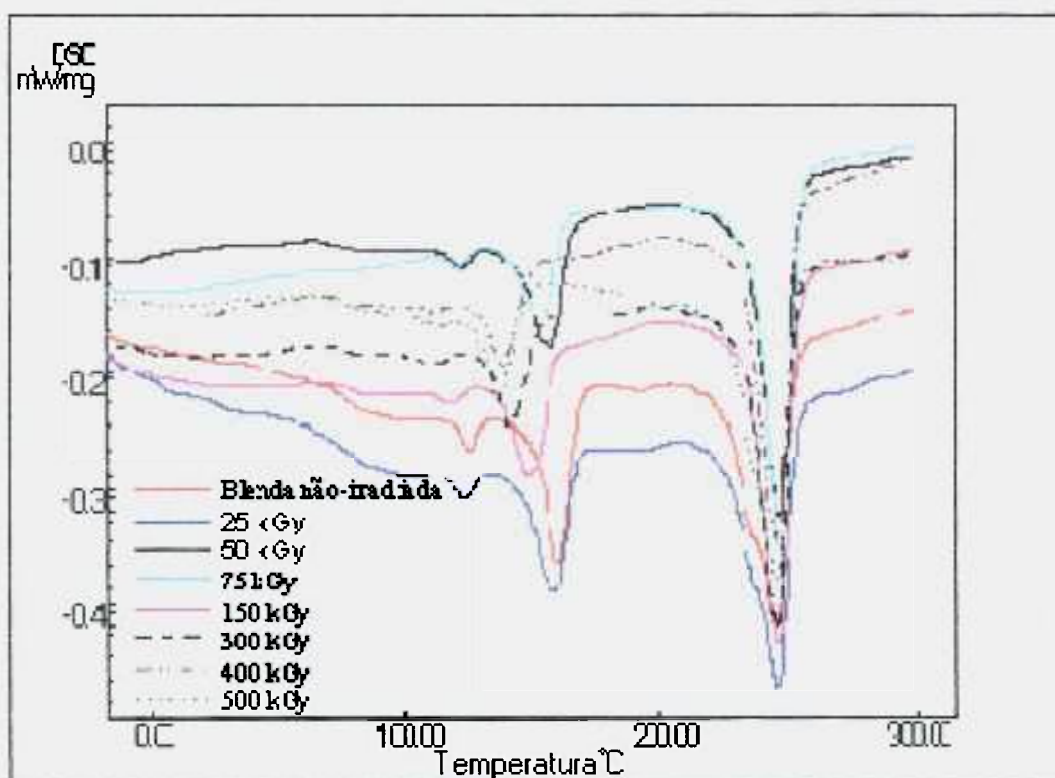


FIGURA 47a – Curvas DSC relativas ao segundo aquecimento da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy

Nas curvas DSC das FIG. 47a e 47b pode ser observado o efeito da radiação sobre a blenda. À medida que aumenta a dose de radiação, ocorre redução da área do pico de fusão do PE e do PP/BOPP, interferindo também na temperatura do máximo do pico. Este efeito é indicativo do processo de reticulação e de compatibilização promovido pela radiação ionizante nestes materiais. Além disso,

torna-se cada vez mais difícil a determinação gráfica da temperatura de transição vítrea em função do aumento na reticulação das poliolefinas.

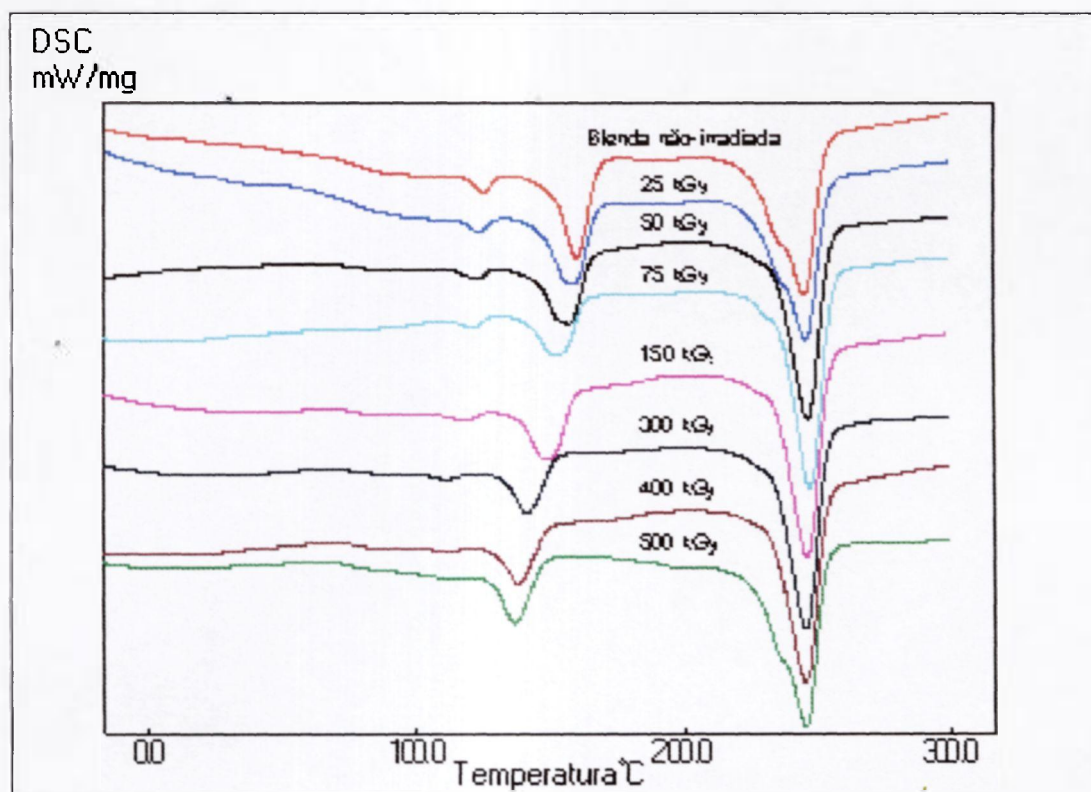


FIGURA 47b – Curvas DSC deslocadas relativas ao segundo aquecimento da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy

Nas FIG. 48a e 48b são mostradas as curvas DSC para a blenda não-irradiada e para os respectivos componentes (PET, PP, BOPP, PE e EVA) referentes ao primeiro e segundo aquecimento. Analisando a curva DSC referente ao primeiro aquecimento para a blenda polimérica não-irradiada, observa-se o pico característico da cristalização do PET (componente predominante na blenda), o qual não aparece nem nas curvas DSC referentes ao primeiro e ao segundo aquecimento para o PET e nem na curva DSC referente ao segundo aquecimento para a blenda polimérica não-irradiada. Isto indica que a blenda polimérica, após o processamento,

está predominantemente amorfa, com menor cristalinidade comparada ao material componente PET.

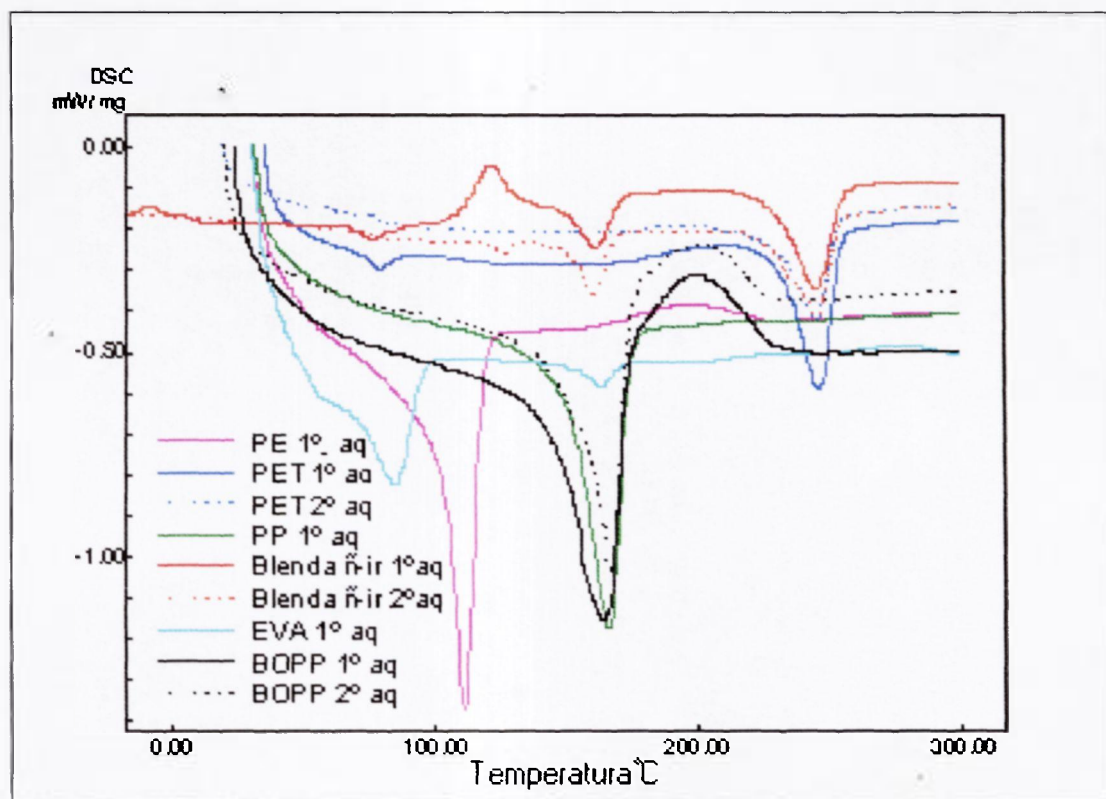


FIGURA 48a – Curvas DSC relativas ao primeiro e ao segundo aquecimento da blenda não-irradiada e dos respectivos componentes (PET, PP, BOPP, PE e EVA)

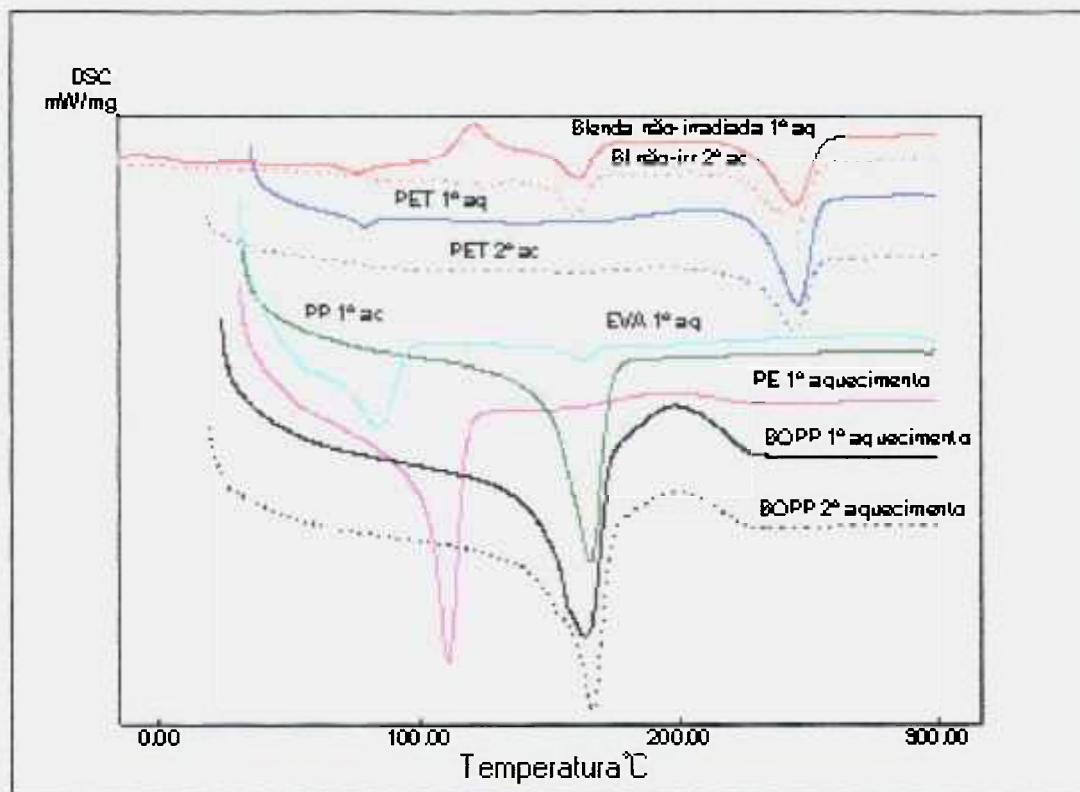


FIGURA 48b – Curvas DSC deslocadas relativas ao primeiro e ao segundo aquecimento da blenda não-irradiada e dos respectivos componentes (PET, PP, BOPP, PE e EVA)

5.4.2.3 Termogravimetria (TG)

Na FIG. 49 são mostradas as curvas termogravimétricas da blenda e dos respectivos componentes. Estes componentes plásticos foram identificados pelo material predominante, porém, como se trata de amostras reais de um produto comercial, ou seja, de embalagens de diferentes produtos coletadas pós-consumo, convém salientar que as curvas TG são ilustrativas do comportamento térmico, mas não são representativas das amostras devido à variação existente em função do sistema de coleta do material e principalmente da representatividade da massa de amostra utilizada para a realização dos ensaios termogravimétricos em relação à composição total dos materiais. Para minimizar este efeito foram realizados cinco experimentos termogravimétricos para cada material, mostrando-se a curva representativa da média dos dados de variação de massa obtidos em função do aumento de temperatura.

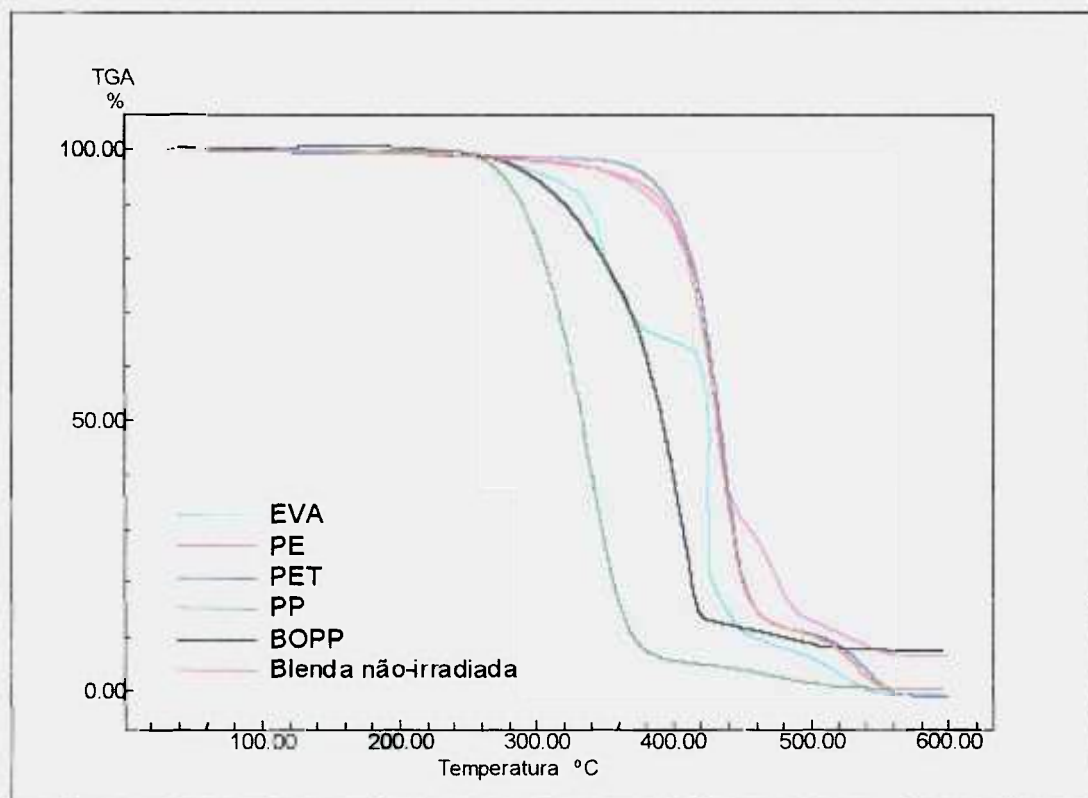


FIGURA 49 – Curvas TG da blenda e dos respectivos componentes (PET, PP, BOPP, PE e EVA), em função da temperatura, obtidas sob fluxo de ar comprimido

A forma das curvas mostradas na FIG. 49 permitem observar a diferença de estabilidade térmica entre os materiais. Observa-se semelhança de comportamento térmico apenas entre a blenda e o material identificado como PET (FIG. 50). Este fato se deve a predominância deste material na blenda, uma vez que este é o componente majoritário com teor da ordem de 86%. Isto pode indicar que os outros componentes não provocam alterações significativas na estabilidade térmica da blenda. Nestas curvas, referentes à blenda e ao PET (FIG. 50) podem ser observadas duas etapas de perda de massa consecutivas. Na curva TG obtida a partir da blenda, a primeira ocorre no intervalo de temperatura compreendido entre 220 e 480 °C, sendo atribuída à degradação térmica dos polímeros. A segunda etapa, entre 480 e 570 °C, corresponde à oxidação do material carbonáceo gerado na decomposição, por reação com o oxigênio do ar¹⁵³. As perdas de massa foram da ordem de 100%, ou seja, os teores de resíduos gerados foram praticamente

desprezíveis, aparecendo uma pequena diferença, da ordem de 1%, entre a blenda e o PET, provavelmente devido a cargas e pigmentos presentes na blenda, provenientes dos materiais identificados como PP, BOPP e PE. A amostra de PET apresenta estabilidade térmica ligeiramente maior. Sua perda de massa inicia-se à temperatura de aproximadamente 300 °C. Esta variação na estabilidade térmica é decorrente da presença dos componentes minoritários da blenda.

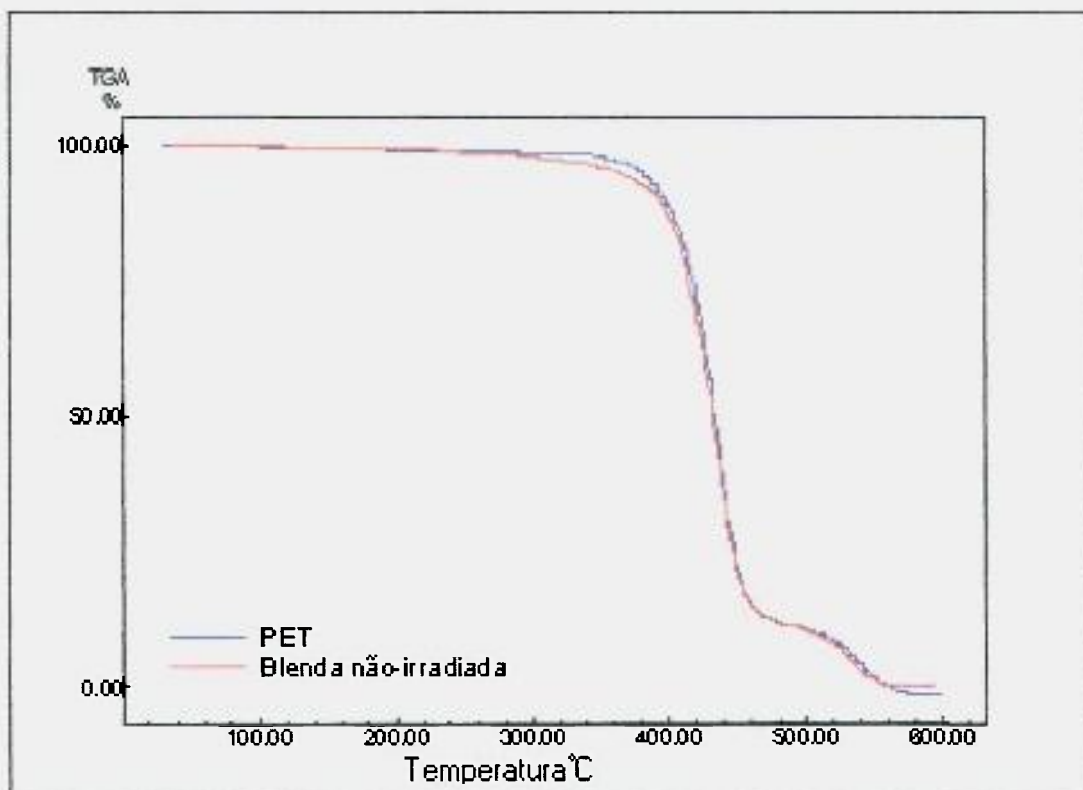


FIGURA 50 – Curvas TG da blenda e do material componente PET, em função da temperatura, obtidas sob fluxo de ar comprimido

Considerando os componentes da blenda, o EVA (FIG. 49) apresentou resíduo praticamente nulo, da ordem de 0,5%, sendo também o componente que apresentou menor variação entre os dados obtidos a partir das cinco diferentes amostras. A curva TG do EVA mostra três estágios de perda de massa. O primeiro e o segundo estágio provavelmente estão associados à degradação dos co-polímeros

que constituem o EVA e o terceiro provavelmente corresponde à oxidação do material carbonáceo gerado na decomposição, por reação com o oxigênio do ar.

A curva referente à amostra identificada como PP (FIG. 49) mostra dois estágios de perda de massa. O primeiro está associado à degradação do polímero e o segundo provavelmente corresponde à oxidação do material carbonáceo gerado na decomposição, por reação com o oxigênio do ar. As perdas de massa foram da ordem de 100%, ou seja, os teores de resíduos gerados foram praticamente desprezíveis, aparecendo uma pequena diferença, da ordem de 1%, provavelmente devido a cargas e pigmentos presentes no material identificado como PP.

A curva referente à amostra identificada como BOPP (FIG. 49) mostra que este tem comportamento térmico semelhante ao PP, apresentando estabilidade térmica ligeiramente superior. Observam-se dois estágios de perda de massa. O primeiro está associado à degradação do polímero e o segundo provavelmente corresponde à oxidação do material carbonáceo gerado na decomposição, por reação com o oxigênio do ar. É importante salientar que, mesmo após a oxidação do resíduo formado pela degradação térmica do BOPP, observa-se a presença de um resíduo da ordem de 8%, estável na faixa de temperatura de 550 a 600 °C (final do experimento). Este resíduo, de cor branca, não solubilizou em ácidos inorgânicos concentrados, caracterizando a presença na amostra de cargas e pigmentos presentes nas tintas de impressão dos rótulos e na constituição do material. Convém salientar que se trata de um produto comercial cujas curvas TG são ilustrativas do comportamento térmico, mas não são representativas das amostras devido à variação existente em função do sistema de coleta do material e principalmente da representatividade da massa de amostra utilizada para a realização das termogravimetrias frente ao todo. Como já foi falado anteriormente, para minimizar este efeito foram realizadas cinco análises termogravimétricas para cada material e traçada a curva representativa da média dos dados de variação de massa obtidos em função aumento de temperatura. Para o material identificado como BOPP, como foi o material que apresentou maior discrepância entre as amostras, são mostradas na FIG. 51, para efeito ilustrativo, duas curvas TG obtidas a partir de duas amostras diferentes do material, oriundas de diferentes partes do rótulo, representativas dos extremos das curvas determinadas.

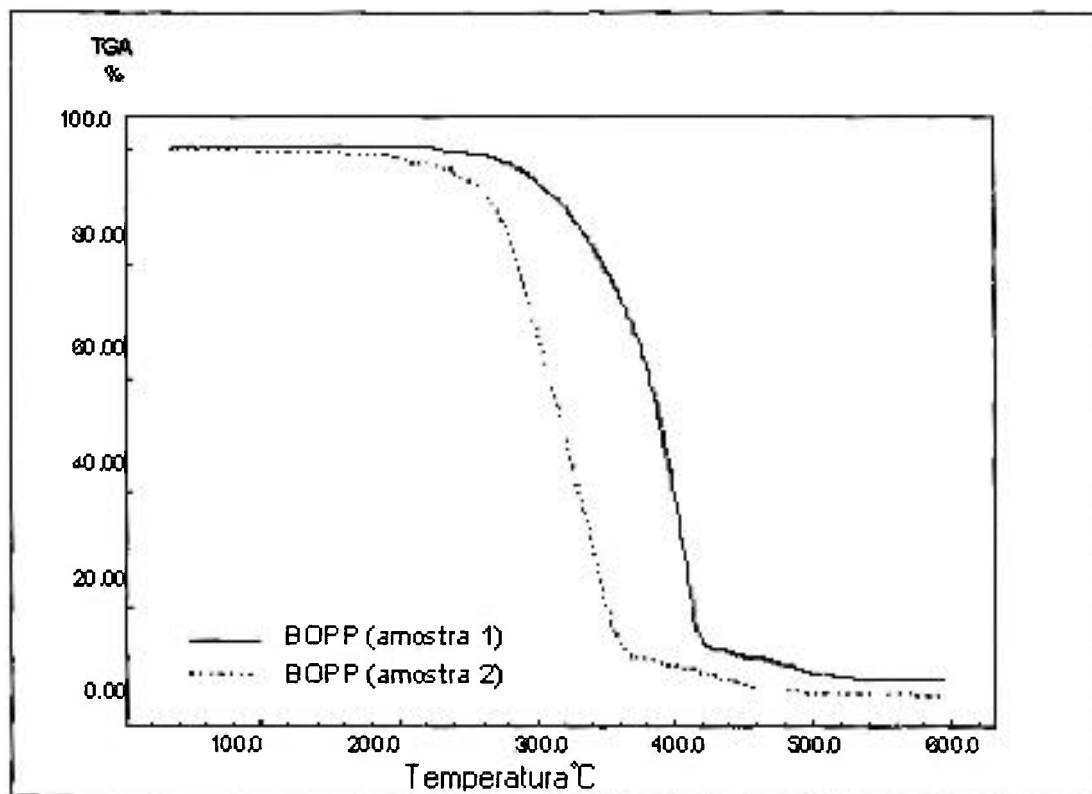


FIGURA 51 – Curvas TG de duas amostras diferentes do material identificado como BOPP, representativas dos extremos das cinco curvas determinadas, em função da temperatura, obtidas sob fluxo de ar comprimido

A curva referente à amostra identificada como PE (FIG. 49) mostra três estágios de perda de massa, contrariando o comportamento esperado de degradação térmica do polietileno, o que evidencia a presença de outros componentes na amostra (como por exemplo: polímeros, aditivos, pigmentos e cargas presentes nas tintas de impressão entre outros). Neste caso, também é importante salientar que, mesmo após a oxidação do resíduo formado pela degradação térmica do PE, observa-se a presença de um resíduo da ordem de 7% (ligeiramente inferior ao resíduo de PP da ordem de 8%, com as mesmas características, justificando-se sua existência pelos mesmos fatores já apresentados), estável na faixa de temperatura de 550 a 600 °C (final do experimento). Como o material identificado como PE também apresentou discrepância entre as amostras, são mostradas na FIG. 52, para efeito ilustrativo,

duas curvas TG obtidas a partir de duas amostras diferentes do material, oriundas de diferentes partes do rótulo, representativas dos extremos de comportamento das curvas determinadas.

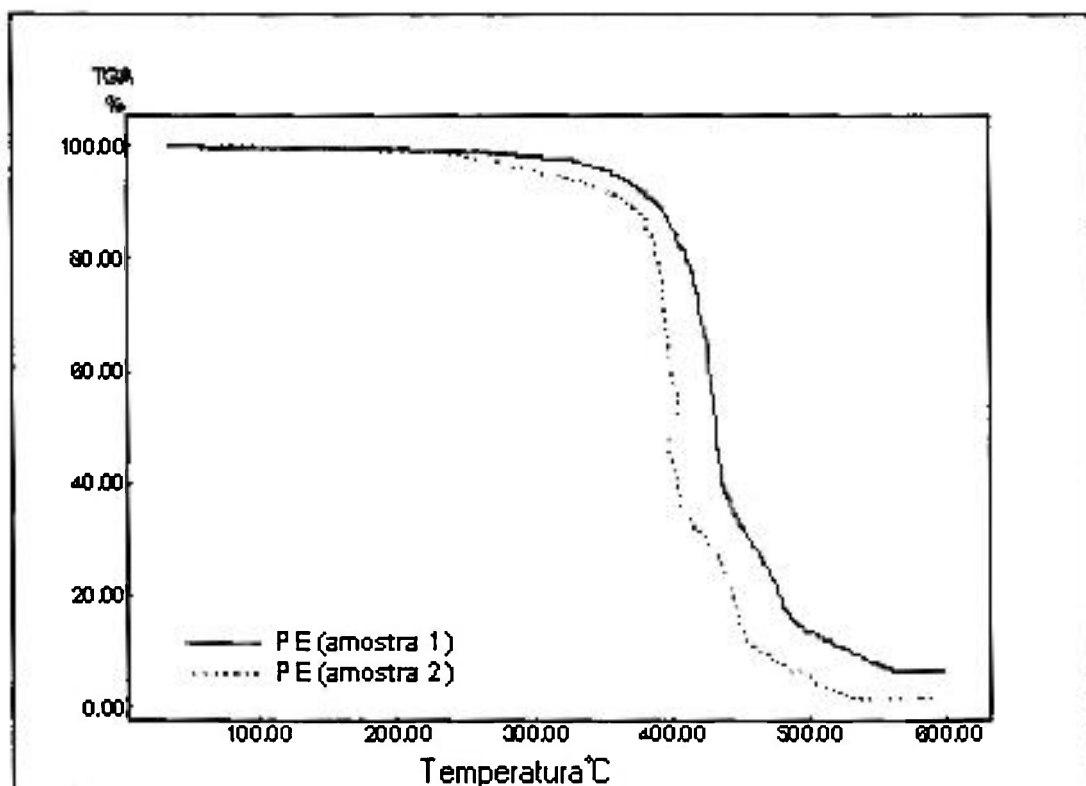


FIGURA 52 – Curvas TG de duas amostras diferentes do material identificado como PE, representativas dos extremos das cinco curvas determinadas, em função da temperatura, obtidas sob fluxo de ar comprimido

Ao analisar os efeitos da dose de radiação sobre o comportamento térmico da blenda polimérica (FIG. 53a e 53b), observa-se que este não sofre alterações significativas em função da dose de radiação. Observa-se que tanto a blenda polimérica não irradiada como as irradiadas a diferentes doses mostraram curvas TG muito semelhantes, com exceção a curva referente à dose de 500 kGy, que apresenta indícios de uma decomposição mais acentuada. Isto é coerente, pois a esta dose certamente o material sofreu uma maior degradação das cadeias diminuindo sua massa molar e conseqüentemente, quanto menor a massa molar,

maior o número de terminais de cadeias e menor a estabilidade térmica. Isto é bastante razoável, levando-se em conta a maior susceptibilidade dos terminais de cadeia à degradação e, também ao segundo evento de perda de massa, que corresponde à oxidação do resíduo carbonáceo.

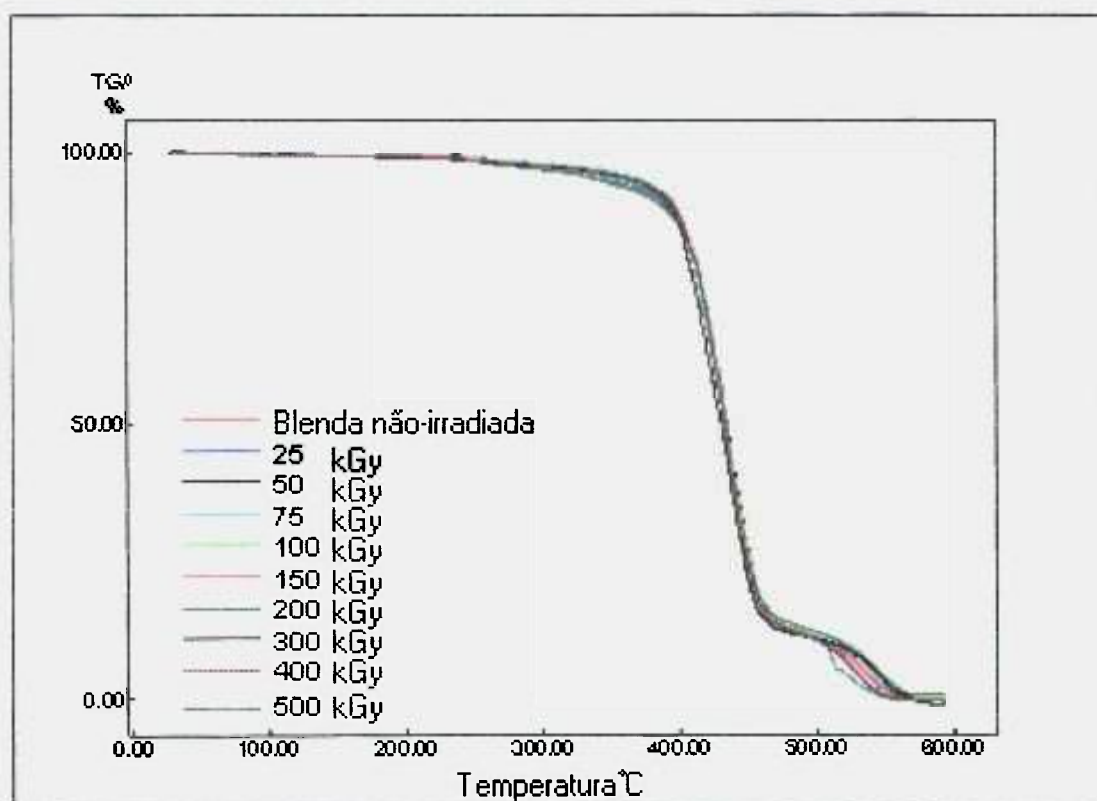


FIGURA 53a – Curvas TG sobrepostas da blenda não irradiada e irradiada com diferentes doses (25-500 kGy) em função da temperatura, obtidas sobre fluxo de ar comprimido

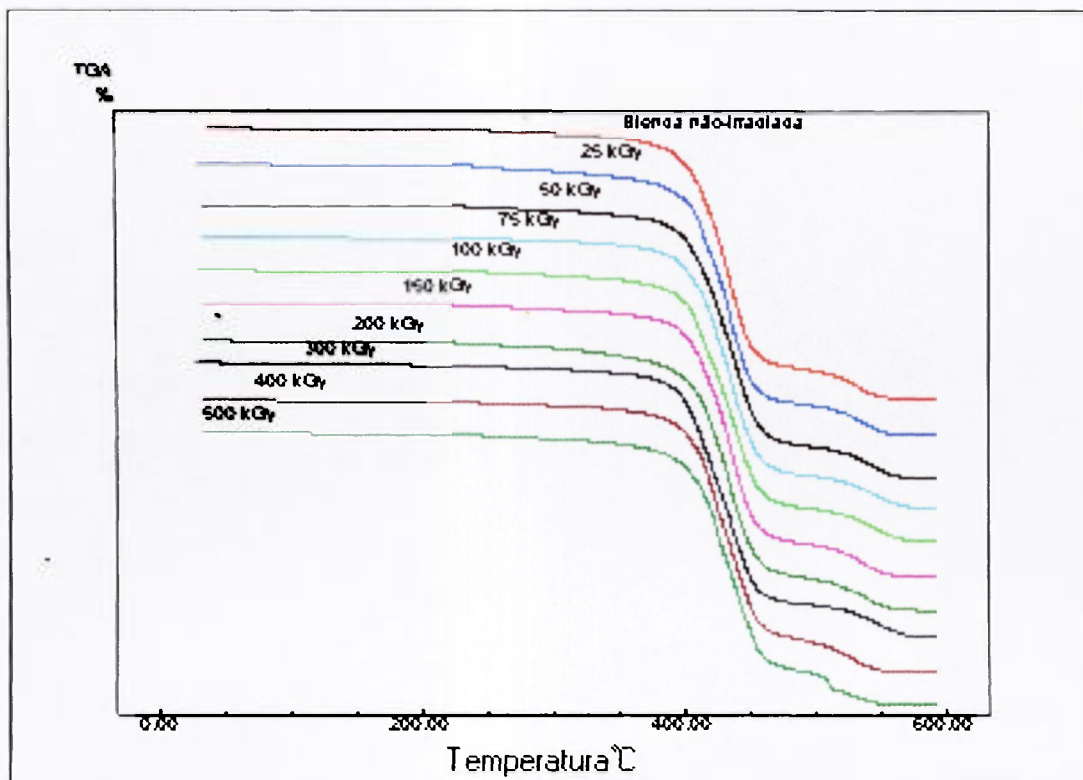


FIGURA 53b – Curvas TG deslocadas da blenda não-irradiada e irradiada com diferentes doses (25-500 kGy) em função da temperatura, obtidas sobre fluxo de ar comprimido

5.4.3 Análise microscópica

As propriedades morfológicas da blenda polimérica não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy foram estudadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.4.3.1 Microscopia óptica

Nas FIG. 54a, 54b e 54c são mostradas as micrografias, com ampliação de 5, 10 e 20 vezes, respectivamente, da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy.

A microscopia óptica possibilitou o estudo da microestrutura de seções e análise de fases, assim como da macro-estrutura e meso-estrutura da blenda, viabilizando a identificação de defeitos de produção, porosidade, trincas, inclusões e morfologia.

Pelas micrografias, as quais permitiram um maior campo de visualização para as amostras com menor número de ampliações, é possível observar em nível macromolecular a morfologia das amostras. Observa-se uma certa heterogeneidade na constituição das blendas, o que provavelmente se deve ao processo empregado na reciclagem. Utilizou-se um processo de reciclagem mecânica simplificado, o qual consistiu na supressão das etapas de aglutinação (homogeneização) e extrusão do material. Conseqüentemente, se estas etapas forem incluídas no processo, certamente será obtida uma blenda com superfície mais homogênea. É possível observar também indícios da imiscibilidade dos materiais na constituição da blenda.

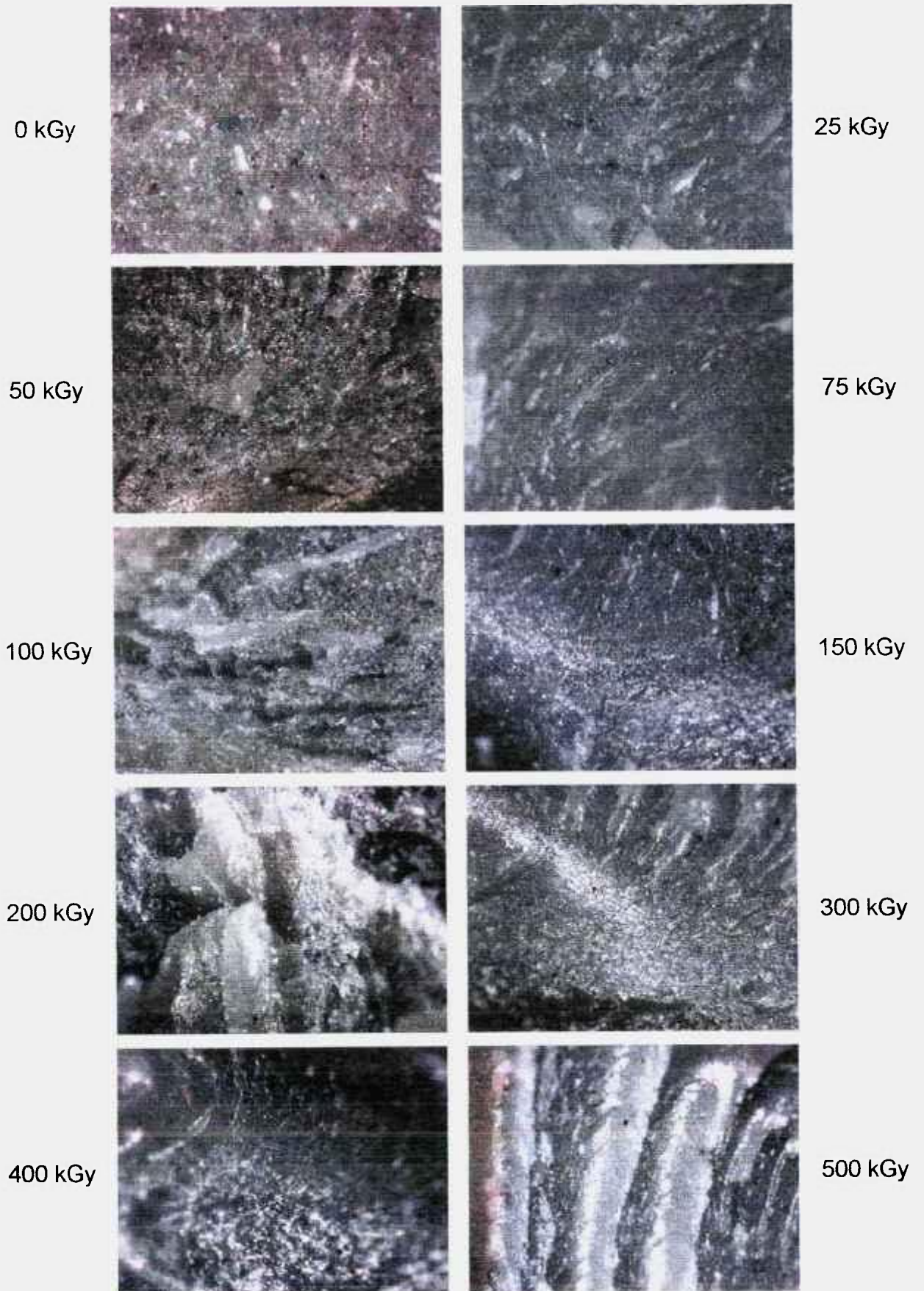


FIGURA 54a – Micrografias de microscopia óptica da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 5x)

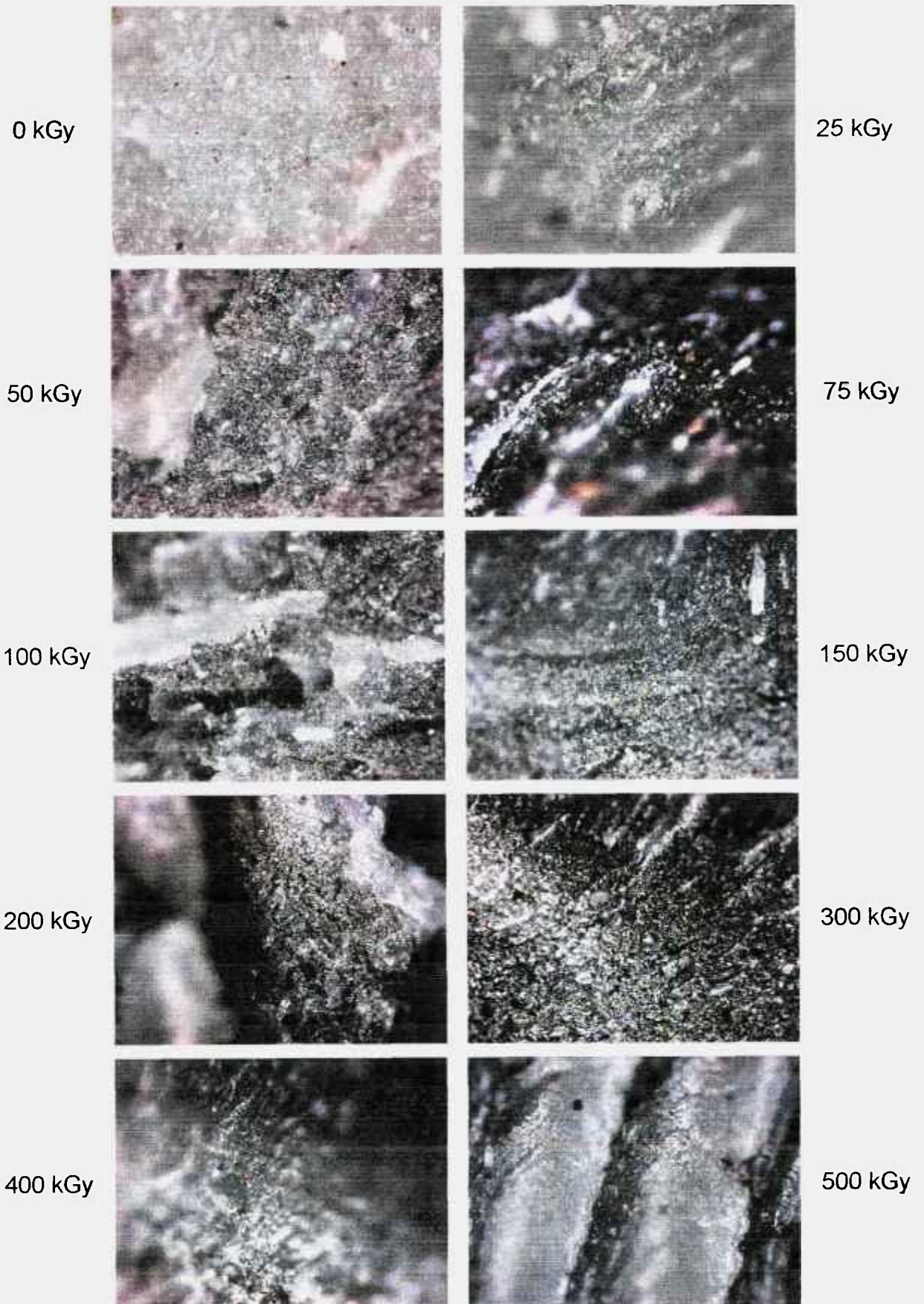


FIGURA 54b – Micrografias de microscopia óptica da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 10x)

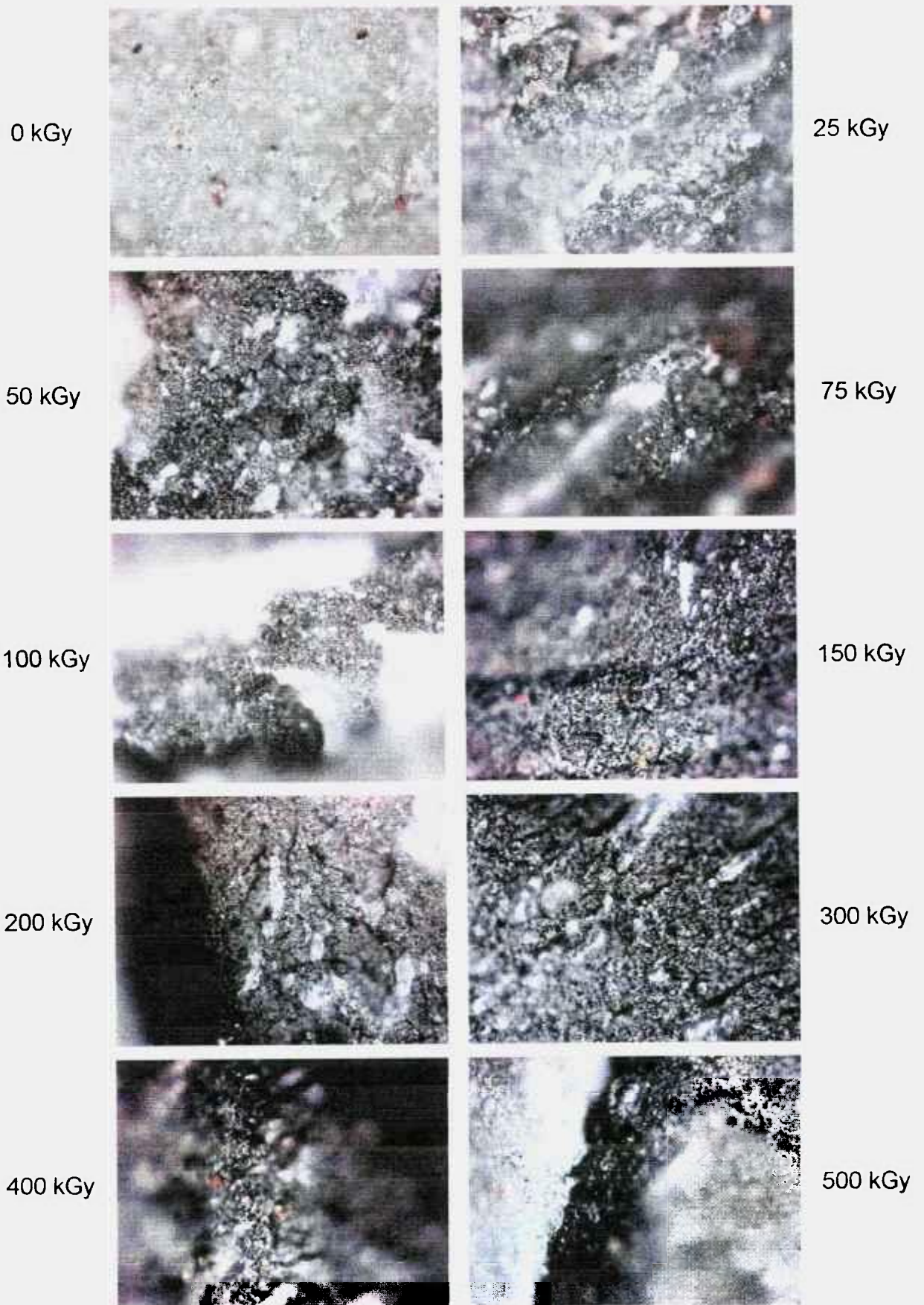


FIGURA 54c – Micrografias de microscopia óptica da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 20x)

5.4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas FIG. 55a e 55b são mostradas as micrografias, com ampliação de 200 e 2000 vezes, respectivamente, para a blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou analisar a morfologia da superfície das amostras, fornecendo informações estruturais de topografia e composição química da superfície.

Analisando as micrografias para a blenda não-irradiada observa-se uma separação de fases, indicando tratar-se de polímeros imiscíveis, pois como estes possuem uma alta tensão interfacial (entre as fases) ocorre, como consequência, uma separação de fases. O PET, material com característica polar e componente majoritário da blenda, forma a fase matriz e, os outros materiais, PP e PE, materiais com características apolares e componentes minoritários da blenda, formam a fase dispersa. O EVA, material que apresenta tanto característica polar como apolar, pode estar com o PET na fase matriz ou com o PP e PE na fase dispersa, ou ainda, atuando como um agente compatibilizante na interface de ambas as fases, tornando-se difícil sua identificação, pois, se solubilizar em uma das fases ou na interface de ambas, formará com estas uma fase homogênea. Deve ser considerado também que o EVA está presente em quantidade muito pequena (1,2% em massa), o que pode ter minimizado sua participação como agente compatibilizante na constituição da blenda.

Analisando as micrografias para a blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses observa-se que blenda apresentou alterações morfológicas em função da variação da dose de radiação aplicada. À medida que aumenta a dose de radiação, sobretudo para as doses maiores, observa-se a descaracterização da fase dispersa, com o aparecimento de espaços vazios, ocorrendo também a formação de rachaduras e, principalmente para a dose 500 kGy, aparecem crateras na estrutura do material, indicando uma degradação mais acentuada. Isto justifica a observação experimental durante a preparação das amostras dos corpos-de-prova para realização dos ensaios térmicos (DSC e TG). Para as doses de 400 e 500 kGy os corpos-de-prova apresentaram-se quebradiços, dificultando o corte. À medida que o estilete era forçado visando o corte, os corpos-de-prova quebravam (estilhaçavam), evidenciando o fato de que o material havia sofrido uma degradação por efeito da radiação.

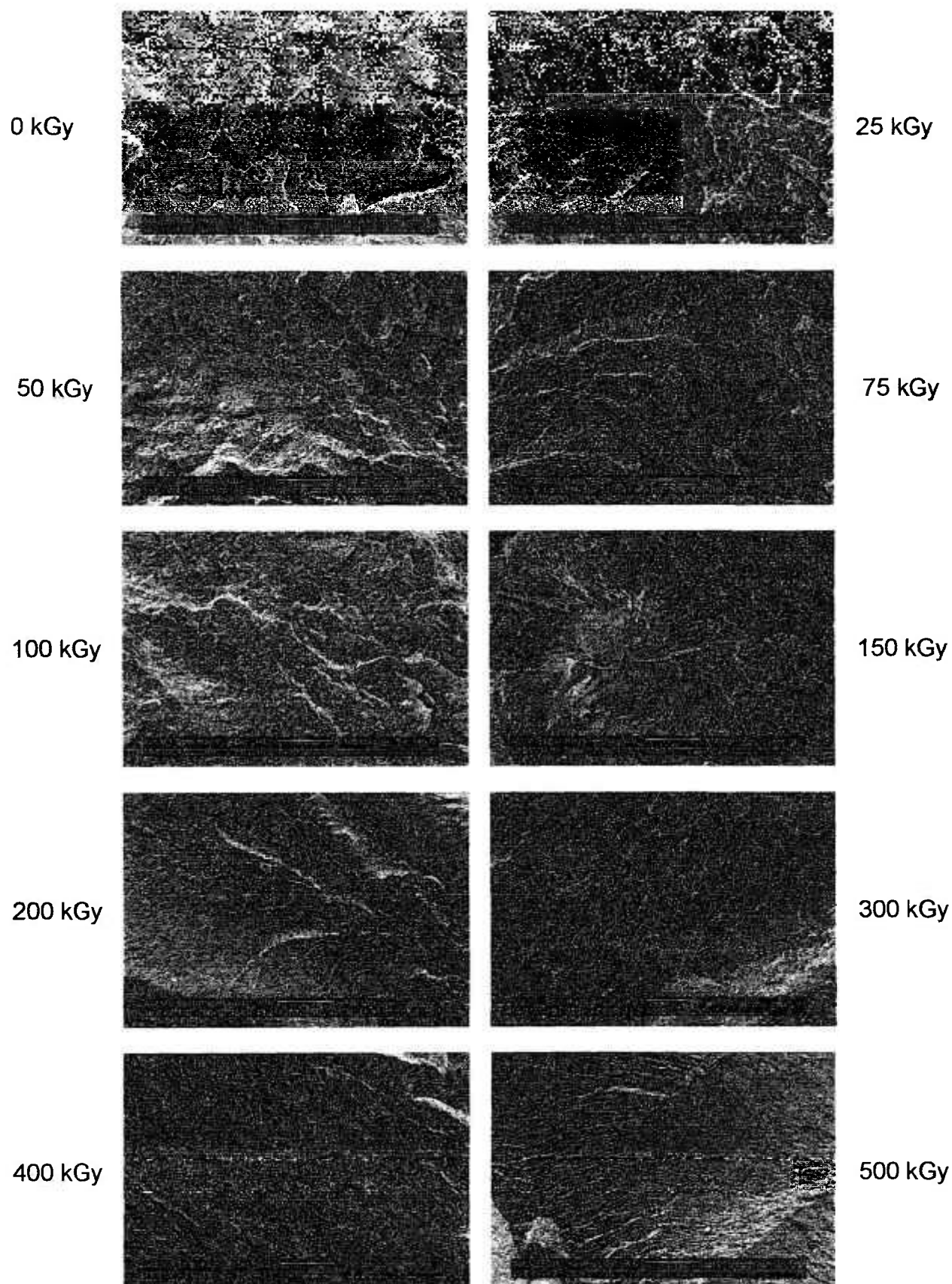


FIGURA 55a – Micrografias de MEV da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 200 vezes)

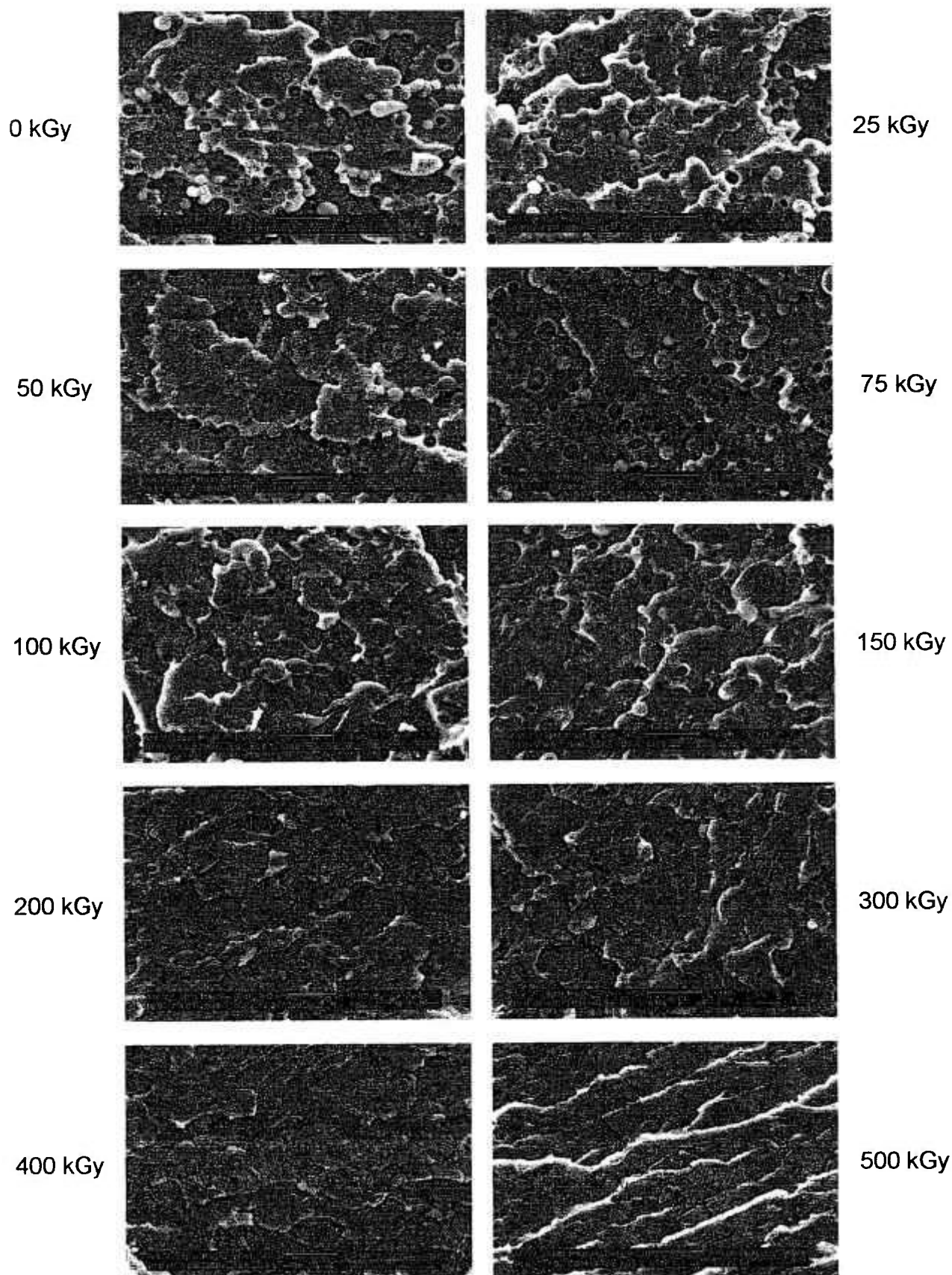


FIGURA 55b – Micrografias de MEV da blenda não-irradiada e irradiada a diferentes doses entre 25 e 500 kGy (ampliação de 2000 vezes)

6 CONCLUSÃO

A blenda PET/PP/PE/EVA foi obtida a partir das embalagens tipo “garrafas PET” descartáveis pós-consumo, por processo de reciclagem mecânica simplificado.

Em razão da supressão das etapas de aglutinação e extrusão foi possível viabilizar o processo por meio da redução do tempo e dos custos.

A blenda apresentou boas propriedades mecânicas e térmicas, intermediárias às propriedades dos seus componentes, mostrando-se um material resistente e de baixo custo.

Estudos microscópicos mostraram que os materiais constituintes da blenda são imiscíveis, originando uma blenda com uma fase matriz constituída pelo PET e uma fase dispersa constituída pelo PP e EVA.

A radiação ionizante modificou a compatibilidade dos materiais e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas e térmicas da blenda. Estas modificações foram aleatórias e irregulares, dependendo diretamente da dose de radiação aplicada e do tipo de propriedade. Portanto, a radiação ionizante constitui uma alternativa viável para a melhoria de algumas das propriedades deste material, possibilitando aplicações mais específicas ao produto final.

Observou-se melhora significativa da resistência a tração da blenda para doses de radiação da ordem de 50 kGy e da temperatura de amolecimento frente ao calor para doses da ordem de 150 e 400 kGy.

Doses de radiação acima de 400 kGy provocaram diminuição dos valores das propriedades da blenda, comprovando a predominância da degradação sobre a reticulação para doses desta ordem ou superiores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. A estrutura das moléculas orgânicas. In: _____. **Química orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976. cap. 1, p. 1-7.
- 2 ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Avaliação ecossistêmica do milênio**. 2005. Disponível em: <<http://www.millenniumassessment.org/en/About.Overview.aspx>>. Acesso em: 30 jul. 2005.
- 3 REIGOTA, M. **Meio ambiente e representação social**. 3. ed. São Paulo: Cortez, 1998. 87 p.
- 4 WIEBECK, H.; PIRES, A. S. **A reciclagem de plásticos e o meio ambiente**. São Paulo: [s.n.], 2000. 73 p.
- 5 **O mercado de bebidas não alcoólicas**. 2000. Disponível em: <<http://www.bevtech.com.br/infotec/mercadoobr.htm>>. Acesso em: 30 jul. 2001.
- 6 CONTESINI, H. **Processo é melhor com coleta seletiva**. 2000. Disponível em: <<http://www.estado.estadao.com.br/editorias/2000/12/17/ger326.html>>. Acesso em: 25 mai. 2000.
- 7 EMBRAPA. **Notas sobre ecologia: ABC da reciclagem - plástico**. Informativo Meio Ambiente e Agricultura. Ano VII, 25, jan/fev/mar. 1999. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/informativo/mostra_informativo.php3?id=103>. Acesso em: 25 mai. 2000.
- 8 COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. **PET: o mercado para reciclagem**. 2000. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas_pet.php>. Acesso em: 25 mai. 2000.
- 9 PINTO, A. G. Processamento do lixo: reciclagem do plástico. In: D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coord.). **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2. ed. São Paulo: Páginas & Letras, 2000. cap. 4, parte 4, p. 150.

- 10 MORAES, R. R.; SANTOS, D. F. **PET pós-consumo**: a reciclagem como solução. 1999. Monografia – Escola SENAI Mario Amato, São Bernardo do Campo.
- 11 CARVALHO, A. J. S.; BABETTO, A. C.; NUNES, E. C. D. **Reciclagem**: tampa e rótulo de garrafas de refrigerantes. 1999. Monografia – Escola SENAI Mario Amato, São Bernardo do Campo.
- 12 COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. **Mercado**: preço do material reciclável. 2004. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br/mercado.php>>. Acesso em: 31 jul. 2005.
- 13 COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. **Latas de alumínio**: o mercado para reciclagem. 2004. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas_latas_aluminio.php>. Acesso em: 31 jul. 2005.
- 14 PINTO, A. G. Processamento do lixo: reciclagem do plástico. In: D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coord.). **Lixo municipal**: manual de gerenciamento integrado. 2. ed. São Paulo: Páginas & Letras, 2000. cap. 4, parte 4, p. 146.
- 15 WIEBECK, H.; GUNTHER, W. R.; HARADA, J. **Reciclagem do plástico e suas aplicações industriais**. São Paulo: [s.n.], 2003. 82 p.
- 16 PIRES, A. S. **A reciclagem de plásticos e o meio ambiente**. 2005. Disponível em: <<http://reciclaveis.com.br/noticias/00111/011120rec.htm>>. Acesso em: 30 jul. 2005.
- 17 PINTO, A. G. Processamento do lixo: reciclagem do plástico. In: D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coord.). **Lixo municipal**: manual de gerenciamento integrado. 2. ed. São Paulo: Páginas & Letras, 2000. cap. 4, parte 4, p. 145.
- 18 **Preço do barril de petróleo recua com estoques dos EUA maiores que o esperado**. 2005. Disponível em: <<http://br.news.yahoo.com/articles/finance/050720/22/vv2y.html>>. Acesso em: 25 jul. 2005.
- 19 EMBRAPA. **ISO 14000**: gestão ambiental. 2001. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/prod_int/iso_14000.html>. Acesso em: 01 ago. 2005.
- 20 EMBRAPA. **A caminhada para a certificação ISO 14001**. 2000. Disponível em: <<http://an.uol.com.br/anverde/iso/0iso.htm>>. Acesso em: 01 ago. 2005.

- 21 **Lei 3750/97. Normas para a destinação final de garrafas plásticas.** 1997. Disponível em: <<http://www.gabeira.com.br/gabeira/politico/projetodelei/16txt.html>>. Acesso em: 01 ago. 2005.
- 22 **Lei 3369/00. Responsabilidade dos comerciantes e fabricantes na destinação final.** 2002. Disponível em: <<http://www.minc.com.br/cumpra-se/leisparc.htm>>. Acesso em: 01 ago. 2005.
- 23 **Lei 3206/99. Coleta, reciclagem e disposição final de garrafas e embalagens plásticas.** 2002. Disponível em: <<http://www.minc.com.br/cumpra-se/leisparc.htm>>. Acesso em: 01 ago. 2005.
- 24 **Lei 1666/04. Utilização de embalagens tipo "PET" recicladas.** 2004. Disponível em: <<http://www.camara.sp.gov.br/requerclouis4.htm>>. Acesso em: 01 ago. 2005.
- 25 **O PROJETO NACIONAL DO SETOR NUCLEAR: na agricultura, saúde, indústria, meio ambiente e educação, os átomos constroem um Brasil melhor e mais justo. Revista Brasil Nuclear,** Rio de Janeiro, ano 9, n. 25, jun./ago. 2002.
- 26 **MOUTINHO, J. C. Energia nuclear é estratégica (III). Tribuna da imprensa online,** Rio de Janeiro, 08 dez. 2004. Disponível em: <<http://www.ti.inf.br/anteriores/2004/%20dezembro/08/coluna.asp>>. Acesso em: 03 ago. 2005.
- 27 **EMBRARAD - Empresa Brasileira de Radiações. Reticulação e degradação de materiais: uso industrial da radiação ionizante para produzir modificações em diversos materiais.** Disponível em: <<http://www.embrarad.com.br/modificacoes.asp>>. Acesso em: 03 ago. 2005.
- 28 **ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET. Reciclagem do PET.** Disponível em: <<http://www.abepet.com.br/reciclagem.php>>. Acesso em: 30 jul. 2001.
- 29 **MANO, E. B.; MENDES, L. C. Identificação de plásticos, borrachas e fibras.** São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 224 p.
- 30 **MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A. C. Identificação de plásticos: uma ferramenta para a reciclagem.** São Paulo: EdUFSCar, 1997. 49 p.
- 31 **CANEVAROLO JR.; S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo: Artliber, 2002. 183 p.

- 32 MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. 208 p.
- 33 CALLISTER JR., W. D. Estruturas poliméricas. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. cap. 15, p. 308-326.
- 34 CALLISTER JR., W. D. Características, aplicações e o processamento dos polímeros. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. cap. 16, p. 327-357.
- 35 MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. 218 p.
- 36 BILLMEYER, F.W. **Textbook of polymer science**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- 37 MARK, J. E.; EISENBERG, A. **Physical properties of polymers**. 2. ed. Washington: ACS Professional Reference Book, 1993.
- 38 RABELO, M. **Aditivação de polímeros**, São Paulo: Artliber, 2000.
- 39 BLACKLEY, D. C. **High polymer latices: their science and technology**. London: Maclaren, 1966, 2 v. 856 p.
- 40 BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCAR, 2000.
- 41 CHERESIMINOFF, N. P. **An introduction to polymer rheology and processing**. Linden: CRC Press, 1993. 280 p.
- 42 HOAGLAND, D.; MCCARTHY, T. J. Introduction to polymer science and engineering. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 43 HOAGLAND, D.; LESSER, A. J. Introduction to polymer engineering. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 44 EMRICK, T.; MCCARTHY, T. Introduction to synthetic polymer chemistry. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.

- 45 KARASZ, F. E.; MUTHUKUMAR, M. R.; RUSSELL, T. P.; SANTORE, M. Physical chemistry of polymers I. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 46 GIDO, S. P.; RUSSELL, T. P.; STREY, L. G. Morphology of polymers. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 47 RUSSELL, L. D. Interaction of radiation with matter. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 48 HOAGLAND, D.; WINTER, H. H. Polymer rheology. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 49 WINTER, H. H. Polymer processing. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 50 KARASZ, F. E.; MUTHUKUMAR, M. R.; RUSSELL, T. P.; SANTORE, M. Physical chemistry of polymers II. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 51 FARRIS, R. J.; LESSER, A. J. Mechanics of polymers and composites. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 52 LESSER, A. J.; COUGHLIN, T. S. Excellence in polymer education. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 53 FARRIS, R. J.; HOAGLAND, M. A.; LESSER, A. J. Advanced polymer engineering. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 54 LESSER, A. J. Advanced polymer technologies. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 55 SCHNABEL, W. **Polymer degradation: principles and practical applications.** Munich: Hanser, 1992.

- 56 SCOTT, G. **Mechanism of polymer degradation and stabilisation**. London: Elsevier Applied Science, 1990. 329 p.
- 57 CORAZZA FILHO, E. C. **Termoplásticos: os materiais e suas transformações**. 4. ed. São Paulo: Plásticos em revista, 1995. 147 p.
- 58 WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologias e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005. 350 p.
- 59 WIEBECK, H.; HARADA, J.; SANTOS, P. A.; OLIVEIRA, K. S. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: [s.n.], 2003. 93 p.
- 60 JORNAL DE PLÁSTICOS. **Curso básico intensivo de plásticos**. Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br/secoes/cbip.html>>. Acesso em: 30 nov. 2005.
- 61 MUSTAFA, N. **Plastic waste management: disposal, recycling and reuse**. New York: Marcel Dekker, 1993.
- 62 TOENSMEIER, P. A. (Ed.). **The plastics processing industry's standard reference**. In: MODERN PLASTICS WORLD ENCYCLOPEDIA. Los Angeles: Modplas, 2001.
- 63 HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos**. São Paulo: Artliber. 2004. 308 p.
- 64 MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber. 2004. 431 p.
- 65 KEATING, M. Y. **High glass transitions of high-performance thermoplastics**. Thermochemica Acta, v. 319, p. 201-112, 1998.
- 66 HARPER, C. A. **Handbook of plastics, elastomers and composites**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1996.
- 67 HOLDEN, G.; LEGGE, N. R.; QUIRK, R. P. **Thermoplastic elastomers**. 2. ed. Munich: Hanser, 1996. 620p.
- 68 MICHAELI, W. **Extrusion dies for plastics and rubber design and engineering computations**. 2. rev. ed. Munich: Hanser, 1992. 340p.
- 69 **Polietileno tereftalato (PET)**. São Paulo, maio 2005. Disponível em: <http://www.plastincolor.com.br/index.php?programa=catálogo_pet.php>. Acesso em: 02 dez 2005.

- 70 WIEBECK, H. **Blendas poliméricas: como misturar plásticos**. São Paulo: EdUSP, 2000.
- 71 Escola SENAI Mario Amato. **Material plástico: blendas poliméricas**. São Bernardo do Campo: 1999.
- 72 **SPLENDID listing of commercial alloys available, their blend mixtures, trade names, and suppliers**. In: Modern Plastics Encyclopedia. New York: McGraw-Hill Publication, 1985-1986. v. 62, n. 10A, p. 100-103.
- 73 LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, E M. I. **Influência da morfologia nas propriedades mecânicas de blendas de poli (tereftalato de etileno) e polietileno de baixa densidade**. Campinas. 2005.
- 74 SHONAIKE, G. O.; SIMON, P. S. **Polymer blends and alloys**. New York: Marcel Dekker, 1999.
- 75 D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coord.). **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2. ed. São Paulo: Páginas & Letras, 2000. 246 p.
- 76 MANO, E. B.; PACHECO, É. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**. São Paulo: Edgard Blücher. 2005. 200 p.
- 77 PEREIRA NETO, J. T. **Quanto vale nosso lixo**. Viçosa: Orion. 1999. 70 p.
- 78 WELLS, C. (Coord.). **Coleta seletiva em escolas**. 2.ed. São Paulo: EdCEMPRE. 1998. 28 p.
- 79 SOUZA, J. D. F. **Caracterização e tratamento de resíduos sólidos urbanos**. 2000. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química, Campinas.
- 80 ZANIN, M.; MANCINI, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. São Paulo: EdUFSCar. 2004. 143 p.
- 81 MILGROM, J. **Tecnologia para reciclagem de plásticos**. São Paulo: EdUSP. 1997. 77 p.
- 82 WIEBECK, H.; PIRES, A. S. **Processo de reciclagem de polietileno**. São Paulo: [s.n.], 2000. 63 p.
- 83 PIVA, A. M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do plástico: como fazer da reciclagem um negócio lucrativo**. São Paulo: Artliber. 2004. 112 p.

- 84 SPINACÉ, M. A. S. **Poli (tereftalato de etileno):** reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização. 2000. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química, Campinas.
- 85 GÜNTHER, W. R.; WIEBECK, H.; PIVA, A. M. **Reciclagem de plástico:** necessidade de maior incentivo. Revista Limpeza Pública, v. 51, p. 20-24, 1999.
- 86 WIEBECK, H.; BERNARDO, A.; MARTINI A. M.; ASCIUTTI, S. A.; OLIVEIRA, M. G.; YAI, C. H. **Modificação das propriedades mecânicas da poliamida-6 em reciclagens sucessivas.** In: VI SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS, IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE POLÍMEROS, IV SIMPÓSIO CHILENO DE QUÍMICA Y FISCOQUÍMICA DE POLÍMEROS, October 25-28, 1998, Viña del Mar – Chile. Libro de Resúmenes, Santiago: Sociedad Chilena de Química, 1998. p. 200.
- 87 BRUNNER, D.; POLTERSDORF, B. **Como o processamento altera as propriedades dos materiais termoplásticos.** Revista Plástico Industrial, p. 30, novembro, 1999.
- 88 CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. **Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos.** Acta Scientiarum. Maringá, v. 24, n. 6, p. 1599-1602, 2002.
- 89 GIRALDI, L. F. M.; D'ÁVILA, M. A.; MEI, L. H. I. **Influência das variáveis de processamento nas interações interfaciais e propriedades mecânicas de compósitos de PET reciclado.** Projeções, v. 21/22, p. 59-63, jan./dez. 2003/2004.
- 90 **PET de engenharia.** São Paulo, mar. 2005. Disponível em: <http://www.vick.com.br/vick/produtos/pet/pet_engenharia.htm>. Acesso em: 02 dez. 2005.
- 91 SCHABERLE, F. A.; SILVA, N. C. **Radiação.** Florianópolis, 20 nov. 2004. Disponível em: <<http://server.fsc.ufsc.br/~canzian/introtr/radiacao.html#definicao>>. Acesso em: 30 nov. 2005.
- 92 DONNELL, J. H.; SANGSTER, D. F. **Principles of radiation chemistry.** New York: Elsevier, 1970.
- 93 TABATA, Y. **Fundamentals in radiation chemistry.** Tokyo: JETRO, 1981. p. 1-17.

- 94 **IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.** Radiation safety of gamma and electron irradiation facilities. Vienna: 1992, Safety Series n. 107.
- 95 **MOZUMDER, A. Fundamentals of radiation chemistry.** Indiana: Elsevier, 1999.
- 96 **SPINKS, J. W. T. In introduction to radiation chemistry.** 3. ed. New York: John Wiley, 1990.
- 97 **EVORA, M. C. C. Estudo do efeito da radiação sobre a poliamida 6 reciclada.** 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 98 **ISOLDI, A. B. G. Estudo do efeito da dose de radioesterelização sobre as propriedades do poli (tereftalato de etileno) - PET reciclado.** 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 99 **LANDI, T. R. L. Estudo do efeito da radiação ionizante por feixe de elétrons sobre o terpolímero acrilonitrila butadieno estireno - ABS.** 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 100 **MESQUITA, A. C. Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando a radiação ionizante.** 2002. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 101 **FERRO, W. P. Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 66 com e sem reforço de fibra de vidro.** 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 102 **ARTEL, B. W. H. Radiação: efeitos da radiação em polímeros.** São Paulo, jun. 2005. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm312/radiacao2.htm>>. Acesso em: 30 nov. 2005.
- 103 **MORAES, R. Radiação: a tolerância dos polímeros à radiação.** São Paulo, jun. 2005. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm312/radiacao.htm>>. Acesso em: 30 nov. 2005.
- 104 **PLATZER, N. A. J. Irradiation of polymers.** Washington: American Chemical Society, 1967.
- 105 **CHAPIRO, A. Radiation: induced reactions.** In: **Encyclopedia of polymer science and technology.** New York: John Wiley, 1969. v. 11, p. 702-760.

- 106 SCOTT, G. **Mechanisms of polymer degradation and stabilization**. New York: Elsevier, 1990.
- 107 CLOUGH, R. Radiation: resistant polymers. In: **Encyclopedia of polymer science and engineering**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1988. v. 13, p. 667-708.
- 108 CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. **Irradiation effects on polymers**. New York: Elsevier, 1991.
- 109 KILLORAN, J. J. **Chemical and physical changes in food packaging materials exposed to ionizing radiation**. *Radiation Res. Rev*, 1972. v. 3, p. 369-383.
- 110 BOLT, R. O.; CARROL, J. G. **Radiation Effects on Organic Materials**. New York: Academic, 1963.
- 111 KIRCHER, J. F.N. **Effects of radiation on materials and components**. New York: Reinhold, 1964. cap. 3, p. 84-166.
- 112 GEHRING, J. **With radiation crosslinking of engineering plastics into the millennium**. In: *Radiat. Phys. Chem.* 2000. p.361-365.
- 113 UNITED STATES PATENT SPECIFICATION. **Process for crosslinking polymers**. 1054137, 3 apr 1964.
- 114 CANADIAN PATENT OFFICE. Donald A. Guthrie. **Irradiation of polymeric compounds**. 611281, 27 dez 1960.
- 115 UNITED STATES PATENT OFFICE. John Rehner. **Irradiation of polymeric materials**. 2936271, 10 may 1960.
- 116 UNITED STATES PATENT OFFICE. Gaetano F. D'Alelio. **Irradiated polymers**. 3074866, 22 jan. 1963.
- 117 UNITED STATES PATENT OFFICE. Arthur Charlesby. **Process for improving the properties of a polymer by crosslinking in the presence of radiation**. 3372100, 5 mar. 1968.
- 118 UNITED STATES PATENT OFFICE. E. J. Lawton. **Electron irradiation of preformed polyamide resin**. 2858259, 28 oct. 1958.
- 122 UNITED STATES PATENT OFFICE. E. J. Lawton. **Irradiation of nylon**. 2967137, 21 nov. 1956.
- 124 ABRAMYAN, E. A. **Industrial electron accelerators and applications**. Institute for High Temperatures, USSR: Academy of Sciences, Hemisphere Publishing Corporation, London, 1988.

- 125 DUSEK, K.; DUSKOVÁ-SMRCKOVÁ, M. **Network structure formation during crosslinking of organic coating systems**. Progress in Polymer Science, v. 25, p. 1215-1260, 2000.
- 126 CLELAND, M. Evolution of the radiation processing industry. In: RADIATION PROCESSING OF POLYMERS CONFERENCE, 2005, Philadelphia, Pennsylvania, USA. **Proceedings...** Philadelphia, Pennsylvania, USA: Society of Plastics Engineers, 2005.
- 127 AL-SHEIKHLY, M. Principles of radiation chemistry for polymer processing. In: RADIATION PROCESSING OF POLYMERS CONFERENCE, 2005, Philadelphia, Pennsylvania, USA. **Proceedings...** Philadelphia, Pennsylvania, USA: Society of Plastics Engineers, 2005.
- 128 RHODES, C. Fundamentals of radiation processing. In: RADIATION PROCESSING OF POLYMERS CONFERENCE, 2005, Philadelphia, Pennsylvania, USA. **Proceedings...** Philadelphia, Pennsylvania, USA: Society of Plastics Engineers, 2005.
- 129 GOMOLKA, D. Electron beam processing of formed polymer products. In: RADIATION PROCESSING OF POLYMERS CONFERENCE, 2005, Philadelphia, Pennsylvania, USA. **Proceedings...** Philadelphia, Pennsylvania, USA: Society of Plastics Engineers, 2005.
- 130 PHILLIPS, E. Irradiation of polyolefin resins for improved properties and processability. In: RADIATION PROCESSING OF POLYMERS CONFERENCE, 2005, Philadelphia, Pennsylvania, USA. **Proceedings...** Philadelphia, Pennsylvania, USA: Society of Plastics Engineers, 2005.
- 131 PALMESE, G. Radiation grafting: tailoring polymer functionality. In: RADIATION PROCESSING OF POLYMERS CONFERENCE, 2005, Philadelphia, Pennsylvania, USA. **Proceedings...** Philadelphia, Pennsylvania, USA: Society of Plastics Engineers, 2005.
- 132 LIEGEOIS, J. M.; MOMMER, C. The growing applications for radiation processing in the European polymer industry. In: RADIATION PROCESSING OF POLYMERS CONFERENCE, 2005, Philadelphia, Pennsylvania, USA. **Proceedings...** Philadelphia, Pennsylvania, USA: Society of Plastics Engineers, 2005.
- 133 IVANOV, V. S. **Radiation chemistry of polymers: new concepts in polymer science**. Netherlands: VSPPub, 1992. 320 p.
- 134 CANEVAROLO JR., S. V.(Coord.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. 448 p.

- 135 LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica.** Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.
- 136 SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades.** Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267 p.
- 137 ALVES, R. M. V.; OLIVEIRA, L. M.; COLTRO, L.; GARCIA, E. E. C.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas.** Campinas: CETEA/ITAL, 1998. 224 p.
- 138 OLIVEIRA, L. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M.; GARCIA, E. E. C.; COLTRO, L. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis.** Campinas: CETEA/ITAL, 1996. 219 p.
- 139 ANDALI, M. Z. J.; WIDMANN, G. **Collected applications of thermal analysis series: thermoplastics.** Schwerzenbach: Mettler-ToledoGmbH, 1997. 100 p.
- 140 MACHADO, L. D. B. **Aplicações da análise térmica à caracterização de polímeros.** In: 4^o Seminário das Comissões Técnicas da Associação Brasileira de Polímeros, 31 de maio e 1^o de junho, 2000, São Paulo. *Anais*, São Paulo: ABPol, 2000. p. 3-5.
- 141 TURI, E. **Thermal characterization of polymeric materials,** New York: Academic Press, 1981.
- 142 E. KAISERSBERGER; S. KNAPPE; H. MÖHLER; S. RAHNER. **TA for polymer engineering: DSC, TG, DMA and TMA.** Selb-Würzburg: Netzsch Annual for Science and Industry, 1994. v. 1.
- 143 URBANSKI, J. **Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics.** New York: John Wiley & Sons, 1977.
- 144 BARTH, H. G.; MAYS, J. W. **Modern methods of polymer characterization.** New York: Wiley-Interscience, 1991. 561p.
- 145 GIDO, S. P.; HSU, S. L. Polymer characterization laboratory. In: POLYMER SCIENCE FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2004, New Jersey, USA. **Proceedings ...** New Jersey, USA: State University of New Jersey, 2004.
- 146 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638:** Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken – PA – USA, 2005.

- 147 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2240-05**: Standard test method for rubber and plastics property - durometer hardness. West Conshohocken – PA – USA, 2005.
- 148 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6110-05**: Standard test methods for determining the Charpy impact resistance of notched specimens of plastics. West Conshohocken – PA – USA, 2005.
- 149 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1525-00**: Standard test method for Vicat softening temperature of plastics. West Conshohocken – PA – USA, 2005.
- 150 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3417-99**: Standard test method for enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry (DSC). West Conshohocken – PA – USA, 2004.
- 151 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3418-03**: Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry (DSC). West Conshohocken – PA – USA, 2004.
- 152 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6370-99**: Standard test method for rubber-compositional analysis by thermogravimetry (TGA). West Conshohocken – PA – USA, 2003.
- 153 MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica: termogravimetria. In: CANEVAROLO JR.; S. V. (Coordenação editorial). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 219.