TASSIO FRANCISCO LOFTI MATOS

**Avaliação da viabilidade de reintegração de resíduos
de PET pós-consumo ao meio produtivo**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos
como parte dos pré-requisitos para obtenção do Título de Doutor
em Ciências da Engenharia Ambiental – PPG/SEA.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia Ambiental

Orientador: PROF. ASSOCIADO VALDIR SCHALCH

São Carlos – SP

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO DE PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da
Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

FM433a Matos, Tassio Francisco Lofti
Avaliação da viabilidade de reintegração de resíduos
de PET pós-consumo ao meio produtivo / Tassio Francisco
Lofti Matos ; orientador Valdir Schalch. -- São Carlos,
2009.

Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação em Ciências
da Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2009.

1. Resíduos sólidos. 2. Resíduos de PET pós-consumo.
3. Reciclagem do PET. 4. Logística reserva do PET. 5.
Propriedades do PET reciclado. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro TASSIO FRANCISCO LOFTI MATOS.

Tese defendida e julgada em 11/12/2009 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Associado **VALDIR SCHALCH (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP) APROVADO

Prof. Dr. **OSNY PELLEGRINO FERREIRA**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP) APROVADO

Prof. Dr. **JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar) APROVADO

Prof. Dr. **WELLINGTON CYRO DE ALMEIDA LEITE**
(Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho"/UNESP/Campus de Guaratinguetá) APROVADO

Prof. Dr. **REINALDO PISANI JÚNIOR**
(Universidade de Ribeirão Preto/UNAERP) APROVADO

Prof. Associado **EVALDO LUIZ GAETA ESPINDOLA**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Ciências da Engenharia Ambiental

Prof. Titular **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

À minha família, Malu, Vitor, Rodrigo e Yanna
Meu sangue, minha vida.

A Deus
Meu amigo, meu pai.

AGRADECIMENTOS

A Deus por seu infinito amor e pelos caminhos a que me conduz.

À Malu, minha esposa, e aos meus filhos, Vitor, Rodrigo e Yanna, pela compreensão nos momentos de ausência, pelo apoio e estímulo nesta caminhada.

Aos meus pais, pelo que sou e por meus valores, adquiridos no seio familiar.

Ao Virgílio Araripe por seu apoio fraterno em longos anos de amizade.

Ao Mariano Franca e o Cláudio Turene, pelo estímulo e apoio nesta caminhada.

Ao prof. Valdir Schalch, pela amizade e orientação.

Aos prof. Osny Pellegrino e Cyro Leite, pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao Laboratório de Resíduos Químicos da USP/SC, em especial a Dr^a Leny Borghesan, pela disponibilidade dos reagentes para realização de ensaios.

Ao CDCC/USP, na pessoa de seu Diretor, o prof. Aprígio, pela disponibilidade da injetora, onde foi processado todo o material reciclado, e da maqueteria, onde realizei extração de corpos de prova. Ao Junior por seu apoio e ensinamentos práticos para operação e ajustes da injetora e ao Caetano, por seu apoio na maqueteria.

Ao prof. Dr. Benedito de Souza Bueno pela disponibilidade do Laboratório de Geotecnia/EESC, assim como ao técnico Clever (e seus estagiários) pelo apoio na realização de ensaios mecânicos.

Ao prof. Dr. Eder pela disponibilidade do equipamento de DMA, assim como o Dr. Salvador pelo apoio na realização dos ensaios de DMA e Fluência e suas contribuições fundamentais. À FAPESP, financiadora do equipamento DMA – Q800.

Ao prof. Dr. Agnelli por suas contribuições fundamentais e pelo apoio na realização de diversos ensaios nos laboratórios do DEMa/UFSCar.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros Biodegradáveis/UFSCar, em especial ao Osvaldo e Chico, pelo apoio no uso do laboratório.

Ao Francisco (Chico) da Oficina do SHS por seu apoio e disponibilidade de equipamento para extração de corpos de prova.

À Global PET Reciclagem S/A pelo fornecimento dos *flakes* de PET utilizados no processamento do produto reciclado.

Aos companheiros do Núcleo de Estudos e Pesquisa em Resíduos Sólidos (NEPER), em especial à Jaqueline Bória, Adriana Lopes, Érica Pugliese, Luciana Massukado, Anne Cardoso, Marques Neto, Tânia e Ronan Contrera, pela salutar convivência.

Ao prof. Dr. Evaldo Gaeta, por seu apoio e atenção às nossas necessidades acadêmicas.

Aos funcionários da Escola de Engenharia de São Carlos e do Departamento de Hidráulica e Saneamento em especial ao Marcelo Tavone, a Claudete, ao Nelson, ao Paulo, a Rose, a Valderes e ao Júlio Trofino, pela atenção e cordialidade que sempre dispensaram.

Aos companheiros de jornada Eduardo Cabral, Adeildo e José Berto, pela convivência em São Carlos.

À Nájila pelo apoio e incentivo, e pela dedicação na coordenação do PQI.

A todos os amigos do IFCE, em especial a Beatriz, João Vicente, Karan, Prof. Luis Orlando, Jeângela, entre outros, pelo apoio.

À prof^a Gloria Marinho, por seu apoio junto ao PICDTec.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido por meio do convênio PQI – 106/03 – 8 e do Programa PICDTec.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido por meio de cota de demanda espontânea.

Ao IFCE (Saudosa ETFCE), pela oportunidade que me proporcionou na realização dos estudos.

Procure.

Procure sempre o fim de uma história,

Seja ela qual for.

Fernando Pessoa

RESUMO

MATOS, T. F. L. **Avaliação da viabilidade de reintegração de resíduos de PET pós-consumo ao meio produtivo**. 2009. 289 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2009.

Entre os materiais presentes nos resíduos sólidos domiciliares, os resíduos poliméricos pós-consumo representam cerca de 27% do volume total da coleta convencional, segundo Matos (2006), com o agravante da degradação lenta, comprometendo a vida útil dos aterros sanitários e poluindo o meio urbano. Dos resíduos poliméricos, destaca-se o Poli (tereftalato de etileno) – PET. O PET é utilizado em embalagens alimentícias e, preferencialmente, no envasamento de bebidas carbonatadas e água mineral com gás. O consumo das embalagens de PET tem sido crescente, o que gera uma presença maior deste resíduo no meio ambiente. A reintegração do PET pós-consumo ao meio produtivo pode ser considerada uma ação mitigatória dos impactos ambientais causados por este resíduo, além de otimizar o ciclo de vida da resina presente na garrafa. A reintegração do PET pós-consumo já é realizada por meio da obtenção de diversos produtos diferentes ao de sua origem (garrafa), com taxas de reciclagens crescentes a cada ano. Entretanto, muitos dos produtos reciclados têm breve vida útil, em decorrência das aplicações que lhes são destinadas. Uma alternativa de vida útil longa para o reciclado de PET seria uma aplicação na construção civil, onde os componentes têm uso de longo prazo, além de ser mais uma opção para suprir o consumo elevado de recursos naturais desta indústria. Neste trabalho foi realizada uma avaliação da viabilidade de reintegração dos resíduos de PET pós-consumo ao meio produtivo, visando os potenciais de disponibilidade da matéria-prima e de propriedades intrínsecas e de desempenho tecnológico do produto reciclado para a indústria da construção civil. A estratégia metodológica da pesquisa compreendeu duas vertentes de avaliação: a gestão dos resíduos e as propriedades e desempenho tecnológico do produto reciclado. O método de avaliação da gestão dos resíduos compreendeu os procedimentos de uma pesquisa exploratória e documental, visando identificar o modelo de recuperação associado às dimensões básicas da logística reversa, assim como o potencial das cadeias de suprimento direto e reverso das garrafas de PET. O método de avaliação tecnológica foi desenvolvido por meio de pesquisa experimental, onde o produto reciclado foi obtido por reciclagem mecânica, compreendendo os processos de revalorização e transformação por injeção, e submetido a diversos ensaios para caracterização das propriedades intrínsecas e o desempenho tecnológico. Destaca-se nos resultados, em relação à avaliação da gestão de resíduos, que a logística reversa das garrafas de PET tem no fator econômico a maior motivação, e, referente à avaliação tecnológica, que os produtos reciclados apresentam perda de desempenho a partir do quarto ciclo de reciclagem, decorrente da degradação das cadeias poliméricas em função das sucessivas reciclagens. A Análise dos resultados permite concluir que existe viabilidade para a reintegração dos resíduos de PET pós-consumo ao meio produtivo da construção civil, visando à aplicação como componente construtivo, considerando as condições de reciclagem adotadas na pesquisa e o potencial de disponibilidade e propriedades de desempenho tecnológico.

Palavras-chave: Resíduos sólidos, resíduos de PET pós-consumo, reciclagem do PET, logística reversa do PET, propriedades do PET reciclado.

ABSTRACT

MATOS, T. F. L. **Evaluation of the feasibility of reintegrating post-consumer PET into production.** 2009. 289 p. Doctoral Thesis – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2009.

Post-consumer polymer materials in household wastes (HW) represent approximately 27% of the total volume of conventional garbage collections, according to Matos (2006). The degradation of these wastes is extremely slow, thus compromising the useful life of sanitary landfills and polluting the urban environment. PET – poly(ethylene terephthalate) – stands out among these polymer wastes, since it is widely used in food packaging and especially for bottling carbonated drinks and mineral water with gas. The use of PET packaging has been increasing steadily, leading to its ever greater presence in the environment. The reintegration of post-consumer PET into production represents an alternative to mitigate the environmental impacts caused by this waste, as well as to optimize the life cycle of the resin contained in PET bottles. Post-consumer PET is already being recycled into a variety of products for purposes other than their original one (bottles) and recycling rates are increasing yearly. However, many recycled products have a very short service life due to the applications in which they are used. An alternative to lengthen the service life of recycled PET would be its application in civil construction, whose components have long-term uses. This would also represent an additional option to help meet this industry's high demand for natural resources. The present study evaluated the feasibility of reintegrating post-consumer PET into production, in view of the large potential availability of this raw material and the intrinsic properties and technological performance of the recycled product for the construction industry. The methodological strategy of this research comprised two lines of investigation: evaluation of waste management, and evaluation of the properties and technological performance of the recycled product. The evaluation of waste management comprised an exploratory and documental research to identify the product recovery model associated with the basic dimensions of reverse logistics, as well as the potential of the direct and reverse supply chains of PET bottles. The technological evaluation was based on experimental research, which involved the mechanical recycling, since the revaluation processes and transformation for injection of post-consumer PET, followed by several tests to characterize its intrinsic properties and technological performance. With regard to waste management, the results highlight the fact that the reverse logistics of PET bottles is driven mostly by economic factors. From the technological standpoint, the results indicate that recycled PET products show a loss in performance after the 4th cycle of recycling due to the degradation of their polymeric chains in response to successive recycling. An analysis of the results leads to the conclusion that it is feasible to reintegrate post-consumer PET into production, applying it as a component material for civil construction, based on the recycling conditions adopted in this research, the potential availability of post-consumer PET and its properties of technological performance.

Keywords: solid wastes, post-consumer PET, PET recycling, reverse logistics of PET, properties of recycled PET

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos resíduos sólidos em função da atividade de origem.....	45
Figura 2 – Classificação dos resíduos sólidos domiciliares (materiais constituintes).....	46
Figura 3 – Áreas de atuação da logística reversa.....	59
Figura 4 – Estrutura da indústria petroquímica brasileira	67
Figura 5 – Índices de reciclagem da União Européia e o Brasil, referente a 2007.....	68
Figura 6 – Fluxograma de produção de resina de PET.....	73
Figura 7 – Estruturas químicas do TPA, DMT, EG, e PET	74
Figura 8 – Chapa de piso da blenda PET/PEAD.....	83
Figura 9 – Tubos de PET reciclado para esgotos fabricados pela EBR	83
Figura 10 – Esquema das vertentes de avaliação do produto de PET reciclado	87
Figura 11 – Dimensões básicas da logística reversa	91
Figura 12 – Esquema das etapas de avaliação tecnológica do produto reciclado	94
Figura 13 – Fluxograma do processo de reciclagem mecânica dos resíduos de PET pós-consumo.....	95
Figura 14 – Fotografia do moinho utilizado para moagem da matéria-prima.....	99
Figura 15 – Fotografias da estufa utilizada para secagem da matéria-prima	99
Figura 16 – Fotografia da balança de precisão utilizada na aferição do teor de umidade.....	100
Figura 17 – Fotografia da balança digital utilizada no processamento	101
Figura 18 – Fotografia da injetora ROMI, utilizada no processamento da matéria-prima para obtenção dos produtos reciclados	101
Figura 19 – Fotografias do molde utilizado na moldagem das chapas de PET reciclado	102
Figura 20 – Fotografia da serra de fita utilizada na extração dos corpos de prova	106
Figura 21 – Plano de corte das chapas para obtenção de corpos de prova.....	108
Figura 22 – Fotografia da fresadora utilizada para obtenção do corpo de prova de tração....	108

Figura 23 – Forma do corpo de prova do ensaio de tração	109
Figura 24 – Forma do corpo de prova do ensaio de impacto	109
Figura 25 – Cadeia de suprimento direto e reverso das garrafas de PET no Brasil.....	128
Figura 26 – Evolução dos parâmetros de produção e consumo (Tabela 5) da resina PET	131
Figura 27 – Cadeia direta e reversa do fluxo logístico das garrafas de PET no Brasil.....	137
Figura 28 – Evolução dos programas de coleta seletiva no Brasil.....	141
Figura 29 – Composição dos materiais recicláveis presente na coleta seletiva	144
Figura 30 – Evolução do consumo anual de resina PET – virgem e reciclada grau garrafa..	150
Figura 31 – Evolução do consumo acumulado anual de resina PET – virgem e reciclada grau garrafa – com referência de 1994, em percentual	150
Figura 32 – Taxa de reciclagem de PET, por país, em percentual de massa	151
Figura 33 – Evolução dos destinos do PET reciclado referente ao período de 2004 a 2007 .	154
Figura 34 – Ciclo de vida das garrafas de PET – Limites do sistema.....	155
Figura 35 – Gráfico referente à variação dos tempos de dosagem/fusão, injeção e total, envolvidos nos processamentos por injeção dos produtos reciclados.....	168
Figura 36 – Gráfico referente à variação dos tempos de recalque e fusão, envolvidos nos processamentos por injeção dos produtos reciclados.....	168
Figura 37 – Gráfico referente à variação das pressões envolvidas no processo de injeção dos produtos reciclados.	169
Figura 38 – Gráfico referente à variação das temperaturas das zonas de aquecimento envolvidas no processo de injeção dos produtos reciclados.	169
Figura 39 – Fluxograma do processo de reciclagem com os valores dos recursos de entrada e saída	170
Figura 40 – Gráfico referente à variação da taxa de processamento e do consumo energético envolvidos no processo de injeção dos produtos reciclados.	173

Figura 41 – Gráfico referente à variação da Densidade em função das amostras ensaiadas..	176
Figura 42 – Gráfico referente à variação do grau de cristalinidade calculada em função da densidade das amostras ensaiadas	176
Figura 43 – Curvas de DSC do 2º aquecimento referente às amostras FI (a), FV (b), RI1 (c), RV1 (d), RIV1 (e).....	179
Figura 44 – Gráfico referente à variação das temperaturas Vítreas – T_g ($\diamond$) – de Cristalização – T_c ($\square$) – e de Fusão - T_m (Δ) – e da entalpia de fusão – ΔH_m ($\bullet$) – obtidas no ensaio de DSC nas amostras ensaiadas	180
Figura 45 – Gráfico referente à variação do grau de cristalinidade – Densidade ($\circ$) versus DSC (Δ) – das amostras ensaiadas.	181
Figura 46 – Gráfico referente à variação da viscosidade intrínseca em função das amostras ensaiadas.....	183
Figura 47 – Gráfico referente à comparação da variação da massa molar numérica e a viscosidade intrínseca das amostras ensaiadas	183
Figura 48 – Gráfico referente à variação do coeficiente de expansão térmica das amostras ensaiadas.....	185
Figura 49 – Gráfico referente à variação da temperatura de fragilização das amostras ensaiadas.....	187
Figura 50 – Gráfico referente à variação das alterações das áreas superficiais, por ataque de ácido acético, das amostras ensaiadas	189
Figura 51 – Gráfico referente à variação das alterações das massas, por ataque de ácido acético, das amostras ensaiadas.....	189
Figura 52 – Gráfico referente à variação das alterações das áreas superficiais, por ataque de hipoclorito de sódio, das amostras ensaiadas	191

Figura 53 – Gráfico referente à variação das alterações das massas, por ataque de hipoclorito de sódio, das amostras ensaiadas	192
Figura 54 – Gráfico referente à variação das alterações das áreas superficiais, por ataque de solução de sabão, das amostras ensaiadas.....	193
Figura 55 – Gráfico referente à variação das alterações das massas, por ataque de solução de sabão, das amostras ensaiadas.....	193
Figura 56 – Gráfico referente à variação do índice de desgaste em função das amostras ensaiadas	195
Figura 57 – Gráfico referente à variação da dureza Rockwell em função das amostras ensaiadas	199
Figura 58 – Gráfico referente à variação da temperatura de amolecimento Vicat em função das amostras ensaiadas.....	200
Figura 59 – Gráfico referente à variação da temperatura de deflexão ao calor sob carga (HDT) em função das amostras ensaiadas	202
Figura 60 – Gráfico referente à variação da Resistência ao Impacto em função das amostras ensaiadas	204
Figura 61 – Gráfico referente à variação da deformação sob compressão no escoamento (ϵ_{ce}) em função das amostras ensaiadas	206
Figura 62 – Gráfico referente à variação da resistência à compressão no escoamento (σ_{ce}) em função das amostras ensaiadas.....	207
Figura 63 – Gráfico referente à variação do módulo de elasticidade na compressão (E_c) em função das amostras ensaiadas.....	207
Figura 64 – Gráfico referente à variação da resistência à flexão (σ_{fm}) em função das amostras ensaiadas	210

Figura 65 – Gráfico referente à variação do Módulo de elasticidade na Flexão (E_c) em função das amostras ensaiadas	211
Figura 66 – Gráfico referente à variação da deformação máxima de tração, em função das amostras ensaiadas.....	212
Figura 67 – Gráfico referente à variação das tensões de tração no escoamento e na ruptura, em função das amostras ensaiadas	213
Figura 68 – Gráfico referente à variação da resistência a tração nominal, em função das amostras ensaiadas.....	214
Figura 69 – Gráfico referente à variação do Módulo de Elasticidade na Tração em função das amostras ensaiadas.....	214
Figura 70 – Gráficos do ensaio DMA – Frequência Fixa referentes às amostras RI1, RV1, RIV1	217
Figura 71 – Gráficos do ensaio de DMA – Fluência STT, referente às amostras RI1, RV1 e RIV1	221
Figura 72 – Curvas de DSC do 2º aquecimento referente às amostras FI (a), FV (b), RI1 (c), RV1 (d), RI2 (e), RV2 (f).....	245
Figura 73 – Curvas de DSC do 2º aquecimento referente às amostras RI3 (a), RV3 (b), RI4 (c), RV4 (d), RI5 (e), RV5 (f).....	246
Figura 74 – Curvas de DSC do 2º aquecimento referente às amostras de RIV1 (a), RIV2 (b), RIV3 (c), RIV4 (d) e RIV5 (e)	247
Figura 75 – Curvas de DSC do 1º aquecimento e resfriamento referente às amostras FI (a), FV (b), RI1 (c), RV1 (d), RI2 (e), RV2 (f).....	248
Figura 76 – Curvas de DSC do 1º aquecimento e resfriamentos referente às amostras RI3 (a), RV3 (b), RI4 (c), RV4 (d), RI5 (e) e RV5 (f).....	249

Figura 77 – Curvas de DSC do 1º aquecimento e resfriamento referente às amostras RIV1 (a), RIV2 (b), RIV3 (c), RIV4 (d), RIV5 (e).....	250
Figura 78 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RI1, RI2, RI3, RI4 ..	252
Figura 79 – Curva de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RI5.....	253
Figura 80 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RV1, RV2, RV3, RV4	254
Figura 81 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RV5.....	255
Figura 82 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RIV1, RIV2, RIV3, RIV4.....	256
Figura 83 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RIV5	257
Figura 84 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI1	260
Figura 85 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI2	261
Figura 86 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI3	262
Figura 87 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI4	263
Figura 88 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI5	264
Figura 89 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV1	265
Figura 90 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV2.....	266
Figura 91 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV3.....	267
Figura 92 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV4.....	268
Figura 93 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV5.....	269
Figura 94 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV1	270
Figura 95 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV2	271
Figura 96 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV3	272
Figura 97 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV4	273
Figura 98 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV5	274

Figura 99 – Principais componentes de uma Injetora.....	275
Figura 100 – Ciclo do processamento por injeção	276
Figura 101 – Escalas de durezas – Shore A – Shore B – Rockwell R.....	281
Figura 102 – Solicitação senoidal com resposta elástica e plástica.....	284
Figura 103 – Sequência de curvas ilustrativas de obtenção da curva mestre	289

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Responsabilidade pelo gerenciamento por tipo de resíduo	53
Quadro 2 – Relação dos fatores de influência, associados às características de organização e as condições motivacionais de retorno em logística reversa	92
Quadro 3 – Códigos de identificação da matéria-prima e do produto reciclado por ciclo de reciclagem.....	100
Quadro 4 – Relação das propriedades relativas ao processamento	104
Quadro 5 – Relação das propriedades de desempenho, conforme exigências do usuário.....	105
Quadro 6 – Produtores de resina PET no Brasil.....	129
Quadro 7 – Principais fabricantes de garrafa de PET no Brasil	132
Quadro 8 – Empresas fabricantes de refrigerantes e bebidas não alcoólicas no Brasil.....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Geração média de RSD no mundo em função da renda per capita	47
Tabela 2 – Composição, em porcentagem de peso, dos RSD de algumas cidades	48
Tabela 3 – Composição percentual, em massa, de plásticos, rígido e filme, da coleta convencional de algumas cidades brasileiras	49
Tabela 4 – Composição, em termos de massa, dos plásticos rígidos, de algumas cidades brasileiras.....	49
Tabela 5 – Produção e consumo de resina PET, série: 1994 a 2007	130
Tabela 6 – Rede lojista do Brasil - 2007	135
Tabela 7 – Consumo de refrigerante por região geográfica e nacional, em números absolutos e per capita – Brasil 2007	136
Tabela 8 – Quantidade de materiais recicláveis (coleta seletiva) e de RSD (coleta convencional) de 18 municípios representativos das regiões geográficas brasileira - 2008 ..	141
Tabela 9 – Custo da coleta seletiva - municípios representativos das regiões geográficas brasileiras – 2008.....	143
Tabela 10 – Variação do preço de garrafas de PET recuperadas no período de 2004 a 2007	145
Tabela 11 – Evolução anual do consumo de resinas e reciclagem do PET	149
Tabela 12 – Quantidade de empresas recicladoras e aplicadoras de resina PET reciclada, por estado brasileiro, em 2007	151
Tabela 13 – Evolução dos destinos da resina PET reciclada no período de 2004 a 2007	153
Tabela 14 – Registro das informações e dos parâmetros referente à preparação da matéria-prima e dos produtos reciclados obtidos no processo de transformação	163
Tabela 15 – Resultado referente ao registro dos parâmetros de controle dos processamentos por injeção realizados para obtenção dos produtos reciclados	167

Tabela 16 – Resultado referente ao registro dos parâmetros de produtividade e consumo energético do processamento por injeção, para obtenção dos produtos reciclados	172
Tabela 17 – Aspectos característicos e visualização fotográfica do produto reciclado composto por resina PET incolor por ciclo de reciclagem.....	173
Tabela 18 – Aspectos característicos e visualização fotográfica do produto reciclado composto por resina PET verde por ciclo de reciclagem	174
Tabela 19 – Aspectos característicos e visualização fotográfica do produto reciclado composto por resina PET incolor e verde (50/50) por ciclo de reciclagem	174
Tabela 20 – Resultado do ensaio de Densidade das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 1505 - 03	175
Tabela 21 – Resultado do ensaio de DSC das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 3418 – 08.....	177
Tabela 22 – Resultado do ensaio de viscosidade intrínseca das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 4603 – 03	182
Tabela 23 – Resultado do ensaio de expansão térmica das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 696 -03.....	184
Tabela 24 – Resultado do ensaio de Temperatura de Fragilização das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 746 – 07	186
Tabela 25 – Resultado do ensaio de avaliação da resistência química a ácido acético, obtido conforme a norma ASTM D 543 – 06	188
Tabela 26 – Resultado do ensaio de avaliação da resistência química a hipoclorito de sódio, obtido conforme a norma ASTM D 543 – 06	190
Tabela 27 – Resultado do ensaio de avaliação da resistência química a solução de sabão, obtido conforme a norma ASTM D 543 – 06	192

Tabela 28 – Resultado do ensaio de Desgaste das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 4060 – 07	195
Tabela 29 – Resultado do ensaio de dureza Rockwell das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 785 – 03	198
Tabela 30 – Resultado do ensaio de Determinação da Temperatura de Amolecimento Vicat das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 1525 – 07	200
Tabela 31 – Resultado do ensaio de determinação da temperatura de deflexão ao calor sob carga (HDT) das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 648 – 07.....	201
Tabela 32 – Resultado do ensaio de Resistência ao Impacto das amostras, obtido conforme o método A – Izod – da norma ASTM D 256 – 06a	203
Tabela 33 – Resultado do ensaio de Determinação das Propriedades de Compressão de Plásticos em função das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 695 – 02a	205
Tabela 34 – Resultado do ensaio de determinação das propriedades de flexão de plásticos – deformações, resistência à flexão e módulo de elasticidade – em função das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 790 – 07	209
Tabela 35 – Resultado do ensaio de determinação das propriedades de tração de plásticos – Resistências, Deformações e Módulo de elasticidade – em função das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 638 – 03	212
Tabela 36 – Resultados do ensaio de DMA, em função das amostras, referentes aos módulos E', E'', E* e Tg, obtidos conforme a norma ASTM D 5023 – 07	216
Tabela 37 – Resultado do ensaio de DMA, em função das amostras, referente à Tan δ , obtido conforme a norma ASTM D 5023 – 07	218
Tabela 38 – Resultados do ensaio de DMA – Fluência STT, em função das amostras	220
Tabela 39 – Parâmetros da curva de regressão referente à Equação 11 (curva mestre de deformação na fluência), obtido pelo software <i>MicrocalTM OriginTM</i>	223

Tabela 40 – Parâmetros da curva de regressão referente à Equação 12 (curva mestre do módulo de fluência), obtido pelo software <i>MicrocalTM OriginTM</i>	224
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviatura/Sigla	Descrição
ABELPRE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABIPET	Associação Brasileira da Indústria de PET
ABIR	Associação Brasileira da Indústria de Refrigerantes
ABQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ASTM	<i>American Society For Testing and Materials</i>
CBO	Classificação Brasileira de Ocupação
CD	<i>Compact Disk (Disco Laser)</i>
CDCC	Centro de Divulgação Científica e Cultura/USP
CEMPRE	Compromisso Empresarial para a Reciclagem
CIB	<i>Conseil International du Bâtiment</i>
CMNAD	Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
CP	Corpo de Prova
CS	Coleta Seletiva
CV	Coleta convencional
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DMT	Dimetil tereftalato
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EG	Etilenoglicol
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
HDT	Sigla do ensaio de determinação da Temperatura de Deflexão ao Calor sob Carga
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICG _{PET}	Índice de Consumo de Garrafas PET
LR	Logística Reversa

Abreviatura/Sigla	Descrição
MEG	Monoetilenoglicol
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PEV	Postos de Entrega Voluntária
PMMA	Polimetil Metacrilato
PNBS	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
POM	Polióxidometileno (Poliacetal)
PP	Polipropileno
ppm	Partes por milhão
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de vinila
PVDC	Policloreto de Vinilideno
PVDF	Polifluoreto de Vinilideno
PVF	Polifluoreto de Vinila
RSD	Resíduos Sólidos Domiciliares
SBR	Borracha de Butadieno Estireno
STT	Superposição Tempo-Temperatura
TPA	Ácido Tereftalato Purificado
UL	<i>Underwriters Labotarory</i>
VI	Viscosidade Intrínseca

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
α	Coeficiente de expansão linear
C_v	Grau de cristalinidade
$[\eta]$	Notação científica de Viscosidade Intrínseca
η_r	Viscosidade relativa
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_m	Entalpias de fusão
δ	Ângulo de fase (ensaio de DMA)
cm^3	Centímetros cúbicos – Unidade de volume
D_m	Deflexão referente à deformação máxima permitida na flexão
dL/g	Decilitro por grama – Unidade de viscosidade
E	Módulo de elasticidade, em MPa
E_c	Módulo de elasticidade na compressão, em MPa
E_f	Módulo de elasticidade na flexão, em MPa
E_t	Módulo de elasticidade na tração, em MPa
E'	Módulo de armazenamento, em MPa
E''	Módulo de Perda, em MPa
E^*	Módulo complexo
g	Grama – Unidade de massa
Hz	Hertz – Unidade de frequência
HR	Dureza Rockwell
kN	Quilo Newton – Unidade de força

Símbolo	Descrição
kt	Quilotonelada – Unidade de massa
kWh	Quilowatt hora – Unidade de energia
L	Litro
$\overline{M_n}$	Massa molar numérica média
MPa	Mega pascal – Unidade de tensão
$\overline{M_w}$	Massa molar ponderal média
N	Newton – Unidade de força
°C	Grau Celsius – Unidade de temperatura
t	Tonelada – Unidade de massa
T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
ε	Deformação percentual
σ	Tensão – Relação entre a força e área aplicada, em MPa

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE QUADROS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xxix
LISTA DE SÍMBOLOS	xxxi
SUMÁRIO	xxxiii
1. INTRODUÇÃO	37
2. HIPÓTESE DE SOLUÇÃO	40
3. PROPOSTA DE ESTUDO	41
4. OBJETIVOS	42
4.1. Precípuo	42
4.2. Específicos	42
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
5.1. Considerações sobre a gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos	43
5.1.1. Resíduos sólidos	44
5.1.2. Gestão e gerenciamento de resíduos sólidos	50
5.2. Logística reversa	56
5.3. Polímeros	63
5.4. O PET – Poli (tereftalato de etileno)	70
5.4.1. Introdução	71
5.4.2. Produção da resina de PET	72
5.4.3. Degradação	75

5.4.4. Reciclagem do PET	77
5.4.5. Aplicações de resíduos do PET na construção civil	82
5.4.5.1. Resíduos reutilizados ou reciclados mecanicamente	82
5.4.5.2. Resíduos reciclados quimicamente	84
5.5. Considerações sobre a indústria da construção civil	84
6. MATERIAIS E MÉTODOS	87
6.1. Avaliação da gestão do resíduo	88
6.1.1. Definições preliminares e área de estudo	88
6.1.2. Classificação da pesquisa	89
6.1.3. Base documental	90
6.1.4. Estratégia metodológica	91
6.2. Avaliação tecnológica do produto reciclado	93
6.2.1. Classificação da pesquisa	93
6.2.2. Estratégia metodológica	94
6.2.2.1. Reciclagem das garrafas de PET pós-consumo	94
6.2.2.1.1. Revalorização das garrafas de PET	96
6.2.2.1.2. O processo de transformação	96
6.2.2.2. Plano de caracterização do produto reciclado	103
6.2.2.2.1. Propriedades relativas ao processamento	103
6.2.2.2.2. Propriedades de desempenho	104
6.2.2.2.2.1. Extração dos corpos de prova	106
6.2.2.2.2.2. Descrição dos Ensaios	109
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	127
7.1. Avaliação da gestão do resíduo	127
7.1.1. A Cadeia de suprimento direto das garrafas de PET	129

7.1.2. A Cadeia de suprimento reverso das garrafas de PET pós-consumo	136
7.1.2.1. Canais de coleta e depositários das garrafas de PET	138
7.1.2.1.1. Coleta seletiva	138
7.1.2.1.2. Coleta convencional de RSD	145
7.1.2.1.3. Catadores autônomos e sucateiros	146
7.1.2.2. Reintegração das garrafas de PET no meio produtivo	148
7.1.3. Ciclo de vida das garrafas de PET	155
7.1.4. Análise das cadeias de suprimento direto e reverso das garrafas de PET	157
7.2. Avaliação tecnológica do produto reciclado	162
7.2.1. Reciclagem das garrafas de PET	162
7.2.1.1. Produção do produto reciclado	162
7.2.2. Plano de caracterização do produto reciclado	174
7.2.2.1. Propriedades relativas ao processamento	174
7.2.2.1.1. Densidade	175
7.2.2.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC	176
7.2.2.1.3. Viscosidade Intrínseca	181
7.2.2.2. Propriedades de desempenho do produto reciclado	184
7.2.2.2.1. Expansão térmica	184
7.2.2.2.2. Temperatura de Fragilização	185
7.2.2.2.3. Resistência Química	187
7.2.2.2.4. Inflamabilidade	193
7.2.2.2.5. Desgaste por Abrasão	194
7.2.2.2.6. Dureza	197
7.2.2.2.7. Temperatura de Amolecimento Vicat	199
7.2.2.2.8. Temperatura de Deflexão ao Calor sob Carga – HDT	201

7.2.2.2.9. Resistência ao Impacto.....	202
7.2.2.2.10. Propriedades Mecânicas sob Compressão	204
7.2.2.2.11. Propriedades Mecânicas sob Flexão	208
7.2.2.2.12. Propriedades Mecânicas sob Tração	211
7.2.2.2.13. Análise Dinâmico-Mecânica – DMA	214
7.2.2.2.14. Propriedades da Fluência na Flexão.....	219
7.3. Considerações sobre o potencial de reintegração dos resíduos de PET na construção civil .	224
8. CONCLUSÕES	229
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	233
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	235
APÊNDICE A.....	245
Curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC.....	245
APÊNDICE B	251
Curvas de DMA	251
APÊNDICE C	259
Curvas de DMA – Fluência STT	259
APÊNDICE D	275
Processamento por Injeção.....	275
APÊNDICE E	281
Escalas de Dureza utilizadas para polímeros	281
APÊNDICE F.....	283
Análise Dinâmico-Mecânica – DMA	283
APÊNDICE G.....	287
Princípio da Superposição Tempo-Temperatura.....	287

1. INTRODUÇÃO

O progresso acelerado da humanidade, a partir do século XX, fundamentado no desenvolvimento tecnológico, tem gerado ofertas maciças de produtos em atendimento às diversas necessidades da população. O consumo crescente de produtos e a escassez de área para disposição dos resíduos, gerados diariamente, propiciam o aumento descontrolado de resíduos sólidos presentes no meio ambiente.

Ao mesmo tempo em que cresce o volume de lixo produzido, resultando do aumento desvairado do consumo, são cada vez mais caras, mais raras e mais distantes as alternativas tradicionais de disposição do lixo em aterros. (CALDERONI, 1997).

Para se ter uma idéia da quantidade de lixo gerado pela sociedade, a produção de resíduos sólidos no Brasil, conforme a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNBS), IBGE (2000a), é da ordem de 228.413 toneladas por dia de resíduos sólidos urbanos. A geração per capita média de resíduos em municípios com população entre 20 a 50 mil pessoas é de 0,64 kg/hab.dia, e de 1,50 kg/hab.dia para municípios com mais de 1 milhão de habitantes. Nos outros países, a produção de resíduos sólidos é semelhante, conforme os fatores, econômico e sócio-cultural.

As administrações municipais enfrentam grandes problemas quando se trata da localização e implantação de aterros sanitários, em seus limites territoriais, para disposição dos resíduos sólidos urbanos. É importante a adoção de estratégias que permitam o aumento da vida útil dos aterros sanitários, como, por exemplo, a disposição preferencial de rejeitos não recuperáveis e de resíduos de origem orgânica, por possuírem degradação rápida em função das suas características, como biodegradabilidade e solubilidade em água, associados a processos de recuperação e tratamento, como a compostagem.

A importância da preservação do aterro sanitário, por meio da disposição de resíduos sólidos de natureza preferencialmente orgânica, associa-se a necessidade de selecionar os demais rejeitos para atender diversas condições, como periculosidade, reutilização e reciclagem.

Entre os materiais presentes nos resíduos sólidos domiciliares destinados aos aterros sanitários, os resíduos poliméricos, pós-consumo, representam 27,20% em volume e 10,47% em peso do RSD, segundo Matos (2006), tendo como agravante ser um material de degradação lenta, presente no meio ambiente por longo período de tempo, comprometendo a vida útil dos aterros sanitários e poluindo o meio urbano.

Os resíduos poliméricos, pós-consumo, com condições de reutilização e reciclagem têm um potencial econômico importante tanto pelo aspecto da redução no consumo de recursos naturais quanto por evitar o desperdício pelo simples descarte.

Entre os resíduos poliméricos, pós-consumo, destaca-se o polietileno tereftalato (PET), oriundo do petróleo e que possui propriedades importantes como: elevada resistência mecânica e química, e baixo peso específico, que o qualifica como um material largamente utilizado para produção de garrafas e embalagens para diversos produtos como refrigerantes, água, sucos, remédios, óleo, cosméticos, entre outros.

A destinação descontrolada deste resíduo, além de causar problemas ambientais, representa um prejuízo econômico à nação, considerando sua condição de matéria-prima com custo elevado, que está sendo descartada.

É evidente a necessidade de intervenção no processo de geração e destinação dos resíduos sólidos, como forma de garantir a estabilidade ecológica no meio ambiente, por meio de um desenvolvimento sustentável, aplicando-se políticas de redução, reutilização e reciclagem.

O aumento da populacional mundial e o modelo de desenvolvimento sócio-econômico têm gerado uma constante pressão degradadora sobre os recursos naturais, visando à busca de matéria-prima para atendimento do elevado consumo da sociedade.

A busca por um consumo responsável e sustentável tem fundamento no Relatório Brundtland, intitulado *Nosso Futuro Comum*, elaborado pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMNAD) das Nações Unidas (ONU), publicado em 1987, CMNAD (1991):

Desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento que satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazer suas próprias necessidades [...] como tal requer a promoção de valores que encorajam padrões de consumo que estejam dentro dos limites do ecologicamente possível e para o qual todos poderiam aspirar razoavelmente

Com o fortalecimento da necessidade de preservação ambiental e o problema da escassez de materiais, o lixo vem ganhando destaque cada vez maior. Nesse contexto, a intervenção no processo de destinação dos resíduos de PET pós-consumo, por meio do resgate do meio ambiente e o retorno ao ciclo produtivo, se constituem em uma importante contribuição para o desenvolvimento sustentável.

Diante do problema da destinação dos resíduos de PET pós-consumo, uma alternativa adequada seria o resgate destes rejeitos para serem reintegrados ao ciclo produtivo, por meio do processo de reciclagem, visando o suprimento da demanda de materiais em setores com elevado consumo de recursos naturais, como a indústria da construção civil.

Segundo Sjöström (1996), a construção civil consome entre 14% e 50% dos recursos naturais extraídos no planeta. O consumo insustentável de recursos naturais induz a busca constante por novas tecnologias e materiais alternativos para a construção civil, onde a reciclagem é uma forte aliada, pois, conforme John e Zordan (2000), “a incorporação de materiais reciclados na produção de materiais de construção ajuda a reduzir o consumo de recursos naturais; o volume de necessários de aterro; e pode resultar em materiais mais duráveis”.

2. HIPÓTESE DE SOLUÇÃO

A elaboração da hipótese desta tese foi motivada pelos seguintes aspectos:

- A minimização dos impactos ambientais negativos em logradouros, cursos d'água e aterros sanitários causados pelo descarte das embalagens de PET pós-consumo;
- O resgate e a reciclagem dos resíduos de PET são motivados pelos fatores:
 - Tecnológico – Os resíduos de PET possuem propriedades características e condições que o qualifica como matéria-prima para processos de reciclagem mecânica;
 - Social – O resgate dos resíduos representa uma alternativa de negócio e de inserção social para os catadores de materiais recicláveis;
 - Econômico – O retorno dos resíduos de PET ao ciclo produtivo representa uma redução de desperdício desta resina polimérica, assim como a redução do consumo de energia e de outras matérias-primas, além de otimizar a vida útil dos aterros sanitários.

Considerando a alternativa de aplicação de resíduos de PET pós-consumo, como componente construtivo, a hipótese desta tese admite que exista viabilidade para a reintegração destes resíduos ao meio produtivo da indústria da construção civil, considerando os aspectos referentes aos potenciais de disponibilidade e de propriedades e desempenho tecnológico da resina reciclada.

3. PROPOSTA DE ESTUDO

A proposta desta tese é a realização de uma avaliação do potencial de reintegração dos resíduos de PET pós-consumo ao meio produtivo, através da reciclagem.

É consenso entre os pesquisadores que o sucesso da reciclagem, de bens pós-consumo, depende de fatores como: o suprimento e a qualidade da matéria-prima; as propriedades características do reciclado; e o mercado consumidor.

Embora a proposta seja específica quanto ao objeto de estudo – Avaliação do potencial de reintegração –, os procedimentos compreendem duas vertentes: a avaliação da gestão do resíduo e a avaliação tecnológica.

A avaliação da gestão do resíduo visa à potencialidade de suprimento de matéria-prima, enquanto a vertente tecnológica busca avaliar a qualidade da matéria-prima e as propriedades características de um produto reciclado de PET.

O fator “mercado consumidor” não é objeto de estudo desta tese, embora a hipótese faça referência à indústria da construção civil. Neste caso, considerando a vocação natural deste mercado em consumir grandes quantidades de materiais, inclusive de tecnologia alternativa, pressupõe que também pode ser um grande consumidor de produtos reciclados de PET.

4. OBJETIVOS

4.1. Precípuo

Estudar e avaliar a viabilidade de reintegração de resíduos de Poli (tereftalato de etileno) – PET – pós-consumo ao meio produtivo, visando à potencialidade de aplicação como componente da construção civil.

4.2. Específicos

- Identificar o sistema de gestão e gerenciamento, associado às dimensões básicas de uma estrutura de logística reversa, para a recuperação dos resíduos de PET pós-consumo;
- Caracterizar a cadeia de suprimento direto das garrafas de PET, compreendendo a produção, distribuição e consumo com abrangência em todo território brasileiro;
- Caracterizar a cadeia de suprimento reverso das garrafas de PET pós-consumo, fundamentada nas dimensões básicas e nos principais fatores de influência da logística reversa, visando sua reintegração ao meio produtivo;
- Simular a reciclagem mecânica do PET visando à obtenção de um produto reciclado a partir do processamento da matéria-prima oriunda das garrafas de PET pós-consumo, revalorizadas por empresa recicladora em operação no mercado;
- Caracterizar as propriedades intrínsecas do produto reciclado de PET, decorrentes das condições adotadas no processamento da matéria-prima;
- Caracterizar as propriedades referentes ao desempenho tecnológico do produto reciclado de PET;
- Analisar o potencial dos resíduos de PET pós-consumo, visando sua reintegração ao meio produtivo como matéria-prima para componentes da construção civil.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem a finalidade de contextualizar a proposta deste trabalho, abordando as principais informações dos seguintes tópicos: Considerações sobre a gestão dos resíduos sólidos; Logística reversa; Polímeros; O PET – Poli (tereftalato de etileno); Considerações sobre a indústria da construção civil.

5.1. Considerações sobre a gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos

O problema da geração de lixo se iniciou quando o homem começou a se organizar em comunidades, conforme relata Schalch (2002, p. 8):

Desde os mais remotos agrupamentos de populações, até o início do século 20, acúmulos de lixo eram jogados pelas janelas, nas ruas e em terrenos baldios, onde logo tornavam o ambiente propício para a criação e desenvolvimento de ratos, baratas e moscas, eventualmente transmissores de várias enfermidades.

Com o tempo, o termo lixo passou a denominar-se resíduo sólido em decorrência da evolução da relação do homem com o meio ambiente, dentro de um novo contexto sócio-ambiental, e pelo aspecto econômico do valor agregado, conforme comentário de Demajorovic (1995, p. 89):

O termo lixo foi substituído por resíduos sólidos, e estes, que antes eram entendidos como meros subprodutos do sistema produtivo, passaram a ser encarados como responsáveis pelos graves problemas de degradação ambiental [...] diferenciam-se do termo lixo porque, enquanto este último não possui qualquer tipo de valor, já que é aquilo que deve apenas ser descartado, aqueles possuem valor econômico agregado, por possibilitarem (e estimularem) o reaproveitamento no próprio processo.

Entretanto, o ser humano, por meio das suas diversas atividades, tem gerado um volume excessivo de resíduos, sobretudo a partir do século XX, em decorrência da acelerada evolução tecnológica e o rápido crescimento populacional. Segundo a Divisão de Estatísticas das Nações Unidas (UNSD), UNSD (2008), no início do século XX a população mundial era de 1,6 bilhões de pessoas, em cinquenta anos dobrou e em 2007 atingiu 6.671 bilhões.

A evolução tecnológica trouxe uma maior qualidade de vida, mas, também, introduziu o conceito da descartabilidade, onde os produtos são planejados para ter vida útil curta, visando à obsolescência mercadológica, e, conseqüentemente, tornado-se resíduos rapidamente, explicado por Leite (2003):

Eletrodomésticos, automóveis, computadores, embalagens, e equipamentos de telecomunicações, entre outros, têm seus custos reduzidos e uma obsolescência acelerada, gerando produtos de ciclo de vida cada vez mais curtos. A descartabilidade entrou em um momento histórico no fim do século XX.

O crescimento populacional associado ao maior consumo de bens, além de gerar um volume excessivo de resíduos, também conduz a uma pressão degradadora sobre os recursos naturais, conforme Cabral (2007).

Embora o consumo seja sempre crescente, vislumbra-se que as relações entre as atividades do ser humano e o meio ambiente, seguido do descarte de resíduos, tiveram, segundo Zanin e Mancini (2004, p. 15):

Nos últimos 30 anos, o desenvolver do conhecimento sobre a interação do homem com a natureza, a capacidade de recursos materiais/energéticos do planeta, o aumento do volume de resíduos e sua destinação, a transformação do meio físico e a perspectiva de crise energética e de água potável, entre outros tópicos, propiciaram uma nova visão para os problemas que relacionam os resíduos e a natureza.

De fato, a sociedade, em geral, tem apresentado uma nova postura dentro do contexto sócio-ambiental visto as manifestações em defesa do meio ambiente, os diversos estudos e pesquisas existentes, modelos de gestão e, ainda, pelas normas e leis que disciplinam a geração, tratamento e disposição dos rejeitos produzidos pelo ser humano.

5.1.1. Resíduos sólidos

Conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), ABNT (NBR 10.004, 2004a), os resíduos sólidos têm a seguinte definição:

“Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água [...]”

De acordo com a mesma norma, considerando os riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, os resíduos sólidos classificam-se em:

- a) Resíduos classe I – Perigosos – São todos os resíduos que podem apresentar riscos a saúde pública e ao meio ambiente;
- b) Resíduos classe II – Não perigosos;
 - Resíduos classe II A – Não inertes – São todos os resíduos não enquadrados na classe I – Perigosos ou classe II B – Inertes e que podem apresentar propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
 - Resíduos classe II B – Inertes – São todos os resíduos que submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada, conforme ABNT (NBR 10.006, 2004b), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados, de acordo com padrões desta Norma.

Outra classificação dos resíduos sólidos pode ser em função da atividade que o origina, conforme pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 – Classificação dos resíduos sólidos em função da atividade de origem
Fonte: Adaptado de Schalch (1992)

Os resíduos industriais são todos os que são gerados nas atividades dos diversos tipos de indústrias, em função de seus processamentos.

Os resíduos radioativos (lixo atômico) são oriundos das atividades nucleares. Seu gerenciamento, no Brasil, é de competência exclusiva da CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear.

Os resíduos agrícolas compreendem os que são gerados nas atividades da agricultura e da pecuária, como embalagens de adubos, defensivos agrícolas, ração e restos de colheita, entre outros. As embalagens de defensivos agrícolas são alvo de preocupação pelo alto grau de toxicidade que apresentam, por isso são controlados por legislação específica.

Os resíduos sólidos urbanos, em destaque na Figura 1, são gerados pelas atividades de poda e capina, construção e demolição, serviços de saúde e domiciliares (RSD). Os resíduos sólidos domiciliares compreendem os resíduos gerados pelas atividades da população em suas residências, no comércio, como escritórios, lojas, hotéis, supermercados, restaurantes, escolas e em outros estabelecimentos afins, e, ainda, nos serviços urbanos, como limpeza pública em logradouros e praças, limpezas de galerias, terrenos, córregos, praias, feiras, e instituições públicas.

A Figura 2 apresenta uma classificação genérica dos resíduos sólidos domiciliares (RSD) em função dos grupos de materiais que os compõem.

Figura 2 – Classificação dos resíduos sólidos domiciliares (materiais constituintes)
Fonte: Matos (2006)

O RSD representa, essencialmente, as atividades de consumo da população, tanto pela quantidade gerada como pela composição, influenciada pelo modo de vida da população, geralmente, quanto à condição econômica, conforme pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1 – Geração média de RSD no mundo em função da renda per capita

Renda per capita	País	Renda per capita (US\$)	Geração per capita (kg/hab.ano)
Alta	Suíça	39.980	673,2
	Dinamarca	33.040	578,0
	Israel	16.180	564,9
	Alemanha	26.570	556,6
	Reino-Unido	21.410	550,8
	Holanda	24.780	538,8
	Japão	32.350	536,5
	Finlândia	24.280	530,8
	Itália	20.090	515,0
	Estados Unidos	29.240	511,6
	Portugal	10.690	481,8
	Cingapura	30.170	401,5
	Áustria	26.830	382,7
	Espanha	14.100	367,5
Média	Tailândia	2.160	401,5
	Turquia	3.160	354,1
	México	3.840	334,7
	Estônia	3.360	328,1
	Brasil	4.630	324,0
	Malásia	3.670	295,7
	Botsuana	3.260	216,7
Baixa	China	750	255,5
	Mongólia	380	219,0
	Vietnam	350	200,8
	Índia	440	137,2

Fonte: Adaptado de Cabral (2007)

Na Tabela 2 pode ser verificada a variação da composição do RSD de algumas cidades brasileiras e dos Estados Unidos. A composição, ao longo do tempo (1975 a 2002), indica mudança nos hábitos da população, com o crescimento da matéria orgânica, e a participação de embalagens, onde o vidro e o metal apresentam participação decrescente ao contrário dos plásticos.

Tabela 2 - Composição, em porcentagem de peso, dos RSD de algumas cidades

Cidade	Ano Publicação	Plástico	Vidro	Metal	Papel	Matéria Orgânica	Outros
São Carlos (SP)	1975	7,2	6,3	5,6	20,5	40,4	20,0
Rio de Janeiro (RJ)	1986	9,7	3,4	3,7	38,4	38,6	6,2
Columbia (USA)	1987	7,0	4,0	6,0	41,0	7,0	35,0
São Carlos (SP)	1989	8,5	1,4	5,4	21,3	56,7	6,7
EPA (USA)	1994	12,0	6,0	6,0	33,0	9,0	34,0
Columbia (USA)	1996	16,0	3,0	6,0	41,0	9,0	25,0
Rio de Janeiro (RJ)	2002	17,61	2,74	1,97	18,78	55,96	2,94

Fonte: Matos (2006)

Os resíduos sólidos gerados pelas diversas atividades do ser humano representam um dos maiores problemas que as administrações municipais enfrentam, sobretudo pelo nível elevado de consumo da sociedade moderna. A composição do RSD da Tabela 2 mostra, na caracterização mais recente, que os materiais recicláveis representam cerca de 40%, os quais poderiam ser resgatados por meio de um modelo de gestão integrada de resíduos sólidos, visando o retorno ao meio produtivo e a otimização da vida útil dos aterros sanitários.

Considerando a participação crescente dos plásticos nos RSD, existem alguns estudos que abordam as caracterizações do lixo urbano especificamente com os resíduos poliméricos, pós-consumo, subdivididos em plástico rígido e plástico flexível ou filme. Esta separação é importante para se verificar o potencial de reciclagem de cada tipo de plástico.

A Tabela 3 mostra o percentual de participação, em massa, de plásticos rígidos e filme de algumas cidades brasileiras.

Tabela 3 – Composição percentual, em massa, de plásticos, rígido e filme, da coleta convencional de algumas cidades brasileiras

Cidade	Ano publicação	Plástico	
		Rígido (%)	Filme (%)
Araraquara/SP	1995/1996	1,97	10,13
Salvador/BA	1995	5,07	12,03
São Paulo*/SP	1996	2,51	8,68
Natal/RN	2002	2,64	3,37
São Carlos/SP	2006	2,84	7,63

Fonte: Adaptado de Mancini (1996); Castro (1996), Silva (2003); Oliveira et al. (1995); Matos (2006) *Usina de triagem de São Matheus

No Brasil existem poucas caracterizações realizadas nos resíduos sólidos urbanos, que considerem os vários tipos de resinas poliméricas.

A Tabela 4 mostra os resultados de algumas caracterizações realizadas em cidades brasileiras, onde se observam as participações percentuais de cada tipo de plástico, dentre os quais, o polietileno tereftalato (PET) é o que apresenta maior participação, a cada ano.

Tabela 4 – Composição, em termos de massa, dos plásticos rígidos, de algumas cidades brasileiras.

Cidade	Ano de realização/ Publicação	PEAD (%)	PEBD (%)	PVC (%)	PET (%)	PP (%)	PS (%)	OUTROS (%)
Ciclossoft*	1994/1994	36,00		14,0	19,0	10,0	21,0	
Botucatu/SP	1997/2000	20,4	4,6	2,4	33,3	6,2	33,1	
Araraquara/SP	1995/1996	46,7	0,5	5,5	34,5	9,2	3,0	0,6
Araraquara/SP	1997/98 e 99/2001	28,1	0,3	2,1	63,6	3,2	1,2	1,5
São Carlos/SP	2006	26,4	1,8	3,86	36,0	16,3	8,0	7,9

Fonte: Zanin e Mancini (2004); Matos (2006)

* Curitiba, Porto Alegre, São José dos Campos, Santos, Santo André, São Paulo, Salvador e Florianópolis.

O estudo dos resíduos poliméricos (plásticos) é um tema atual e importante, considerando sua presença crescente nos resíduos sólidos urbanos e por serem materiais recicláveis com condição de elevado potencial de reaproveitamento.

Os resíduos de PET, como visto, têm se destacado nos RSD e, de acordo com Matos (2006, p. 131), o uso predominante é para embalagens de bebidas não alcoólicas (refrigerantes, água, etc.).

5.1.2. Gestão e gerenciamento de resíduos sólidos

O manejo dos resíduos sólidos urbanos compreende um conjunto de atividades, infraestruturas e instalações envolvidas na coleta, transporte, tratamento e disposição final destes resíduos, administrado conforme um modelo de gestão e gerenciamento.

Embora similares, os termos “gestão” e “gerenciamento” têm conceitos distintos, conforme Leite (1997):

O conceito de gestão de resíduos sólidos abrange atividades referentes à tomada de decisões estratégicas e à organização do setor para esse fim, envolvendo instituições, políticas, instrumentos e meios.

Já o termo gerenciamento de resíduos sólidos refere-se aos aspectos tecnológicos e operacionais da questão, envolvendo fatores administrativos, gerenciais, econômicos, ambientais e de desempenho: produtividade e qualidade, por exemplo, e relaciona-se à prevenção, redução, segregação, reutilização, acondicionamento, coleta, transporte, tratamento, recuperação de energia e destinação final de resíduos sólidos.

Desta forma, segundo Leite (1997), o modelo de gestão dos resíduos sólidos deve ser entendido como um "conjunto de referências político-estratégicas, institucionais, legais e financeiras capaz de orientar a organização do setor".

Atualmente, os modelos de gestão e gerenciamento dos resíduos procuram envolver todos os setores da sociedade, como a produção, o consumo e o poder público, fundamentados em políticas prioritárias de gestão dos resíduos sólidos. Conforme Demajorovic (1995, p. 88 a 93), os países desenvolvidos adotaram, a partir do final da década de 80, as seguintes políticas prioritárias de gestão dos resíduos sólidos:

- Evitar, ou quando não for possível, reduzir a produção de resíduos;
- Reutilizar, ou quando não for possível, reciclar resíduos;
- Utilizar a energia presente nos resíduos;

- “Inertizar¹” e dispor os resíduos.

Em consonância com as políticas prioritárias dos países desenvolvidos, a Agenda 21, aprovada na Conferência das Nações Unidas sobre meio ambiente e desenvolvimento (RIO 92), estabelece no Capítulo 21, os objetivos seguintes:

21.4 O manejo ambientalmente saudável desses resíduos deve ir além do simples depósito ou aproveitamento por métodos seguros dos resíduos gerados e buscar resolver a causa fundamental do problema, procurando mudar os padrões não sustentáveis de produção e consumo. Isso implica na utilização do conceito de manejo integrado do ciclo vital, o qual apresenta oportunidade única de conciliar o desenvolvimento com a proteção do meio ambiente.

21.5. Em consequência, a estrutura da ação necessária deve apoiar-se em uma hierarquia de objetivos e centrar-se nas quatro principais áreas de programas relacionadas com os resíduos, a saber:

- (a) Redução ao mínimo dos resíduos;
- (b) Aumento ao máximo da reutilização e reciclagem ambientalmente saudáveis dos resíduos;
- (c) Promoção do depósito e tratamento ambientalmente saudáveis dos resíduos;
- (d) Ampliação do alcance dos serviços que se ocupam dos resíduos.

Observa-se que tanto nas políticas prioritárias dos países desenvolvidos quanto nos objetivos da Agenda 21, a resolução da causa fundamental do problema dos resíduos tem base na mudança dos padrões não sustentáveis de produção e consumo, reforçando a adoção e a internalização do conceito dos 3R – reduzir, reutilizar e reciclar, em todas as etapas do desenvolvimento.

De acordo com Schalch (2002), a composição de modelos de gestão envolve fundamentalmente três aspectos, que devem ser articulados: arranjos institucionais, instrumentos legais e mecanismos de financiamento, os quais se referem aos elementos indispensáveis seguintes:

- Reconhecimento dos diversos agentes sociais envolvidos, identificando os papéis por eles desempenhados e promovendo a sua articulação;
- Consolidação da base legal necessária e dos mecanismos que viabilizem a implementação das leis;

¹ O termo “inertizar” tem o significado de tratar por meio químico, visando tornar inerte o resíduo perigoso.

- Mecanismos de financiamento para a auto-sustentabilidade das estruturas de gestão e do gerenciamento;
- Informação à sociedade, empreendida tanto pelo poder público quanto pelos setores produtivos envolvidos, para que haja um controle social;
- Sistema de planejamento integrado, orientando a implementação das políticas públicas para o setor.

A estrutura de gerenciamento de resíduos sólidos tem seu planejamento e operação fundamentada no modelo de gestão, contemplando diretrizes, arranjos institucionais, instrumentos legais, mecanismos de financiamento, entre outros aspectos.

Segundo Tchobanoglous et al. (1993), o gerenciamento de resíduos sólidos compreende a geração, estocagem, coleta, transferência, transporte, processamento e disposição dos resíduos sólidos, de acordo com princípios de saúde pública, econômicos, de engenharia, de conservação, estéticos, e de proteção ao meio ambiente, sendo também responsável pelas atitudes públicas.

Os modelos de gerenciamento de resíduos sólidos têm evoluído, visando o manejo integrado do ciclo vital dos resíduos, surgindo, desta forma, o conceito de gerenciamento integrado de resíduos sólidos. Leite (1997) define que o gerenciamento de forma integrada significa a articulação de ações normativas, operacionais, financeiras e de planejamento desenvolvida pela administração, apoiada em critérios sanitários, ambientais e econômicos, para coletar, tratar e dispor o lixo de uma cidade, acompanhando de forma criteriosa todo o ciclo dos resíduos, da geração à disposição final.

Lopes (2007) sumariza os conceitos, afirmando que:

A gestão integrada dos resíduos sólidos visa elaborar diretrizes para disciplinar as ações (gerenciamento), considerando os aspectos envolvidos (ambientais, culturais, de saúde pública, políticos, sociais, técnicos, urbanísticos, entre outros), a fim de que as medidas adotadas sejam mais sustentáveis. Dessa forma, o gerenciamento faz parte da gestão e pode ser entendido como as etapas a serem executadas.

A concepção de um modelo de gerenciamento integrado deve seguir a idéia de que todos os rejeitos, que antes eram considerados inservíveis e sem valor, hoje eles passam a ter valor para alguém. Assim, conforme Zanin e Mancini (2004, p. 16), a quantidade de resíduos a ser reaproveitada dentro de um sistema produtivo ou de consumo deve ser cada vez maior e a quantidade a ser disposta, menor.

O poder público municipal é o responsável pela coleta, tratamento e disposição dos resíduos de sua área de abrangência e, para tanto, muitas administrações têm implantado algum tipo de gestão e gerenciamento integrado de seu lixo. O Quadro 1 mostra os responsáveis pelo gerenciamento por cada tipo de resíduo sólido.

Quadro 1 – Responsabilidade pelo gerenciamento por tipo de resíduo

Tipos de resíduo	Responsável
Domiciliar	Prefeitura
Comercial	Prefeitura*
Serviços	Prefeitura
Serviços de saúde	Gerador (hospitais etc.)
Construção e Demolição	Gerador*
Portos, aeroportos e terminais ferroviários e rodoviários	Gerador (portos etc.)
Industrial	Gerador (indústrias)
Agrícola	Gerador (agricultor)
Radioativo	CNEN

Obs.: (*) a Prefeitura é co-responsável por pequenas quantidades (geralmente menos que 50 kg/dia), e de acordo com a legislação municipal específica

Fonte: Schalch (2002)

A forma sugerida, inclusive no projeto de lei em tramitação no Congresso Nacional que dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PL 1991/2006) (BRASIL, 2007), para minimizar a quantidade de resíduos sólidos e possibilitar a consecução do objetivo de sustentabilidade ambiental é a aplicação das diretrizes: reduzir, reutilizar e reciclar – política dos 3R.

A redução na geração de resíduos sólidos e a reutilização destes pressupõem mudança de hábitos e costumes; diminuição do consumo, notadamente, de supérfluos; reforma do modo de produção por intermédio da inclusão do viés ambiental e inclusão de materiais alternativos aos existentes que possuam menor exigência energética, entre outras ações.

A reciclagem, entendida como a utilização dos resíduos sólidos na qualidade de insumo, para a produção de um novo produto, necessita de tecnologia apropriada, bem como mercado para assimilação deste novo material. A reciclagem é uma atividade econômica, que compõe as ações integradas no gerenciamento dos resíduos, não se caracterizando como a principal solução para o lixo, considerando que nem todos os materiais apresentam condições de reciclabilidade, em relação à tecnologia ou economia.

Conforme D’Almeida et al. (2000, p. 81), a reciclagem é o resultado de uma série de atividades, pela quais materiais que se tornariam lixo, ou estão no lixo, são desviados, coletados, separados e processados para serem usados como matéria-prima na manufatura de novos produtos. Segundo os autores, “a reciclagem pode trazer vários benefícios, entre eles”:

- Diminuição da quantidade de lixo a ser aterrada;
- Preservação de recursos naturais;
- Economia de energia;
- Diminuição de impactos ambientais;
- Novos negócios;
- Geração de empregos diretos e indiretos.

Uma ação de grande importância para o gerenciamento integrado dos resíduos sólidos municipais é a coleta seletiva do lixo, a qual é definida pelo CEMPRE (1999), como um sistema de recolhimento de materiais recicláveis, tais como papel, plástico, vidro, e metal, entre outros, previamente separados na fonte geradora. Estes materiais são vendidos às indústrias recicladoras ou aos sucateiros.

De acordo com D’Almeida et al. (2000, p. 81), a decisão de uma comunidade quanto à implantação da coleta e segregação de materiais, visando à reciclagem, passa pela verificação prévia se existe, na região, mercado para esses materiais, pois segregar sem mercado, é o mesmo que enterrar separado.

A coleta seletiva pode ser realizada pelos catadores de materiais recicláveis, organizados em cooperativas, com ou sem o apoio do poder público, ou autônomo. Os catadores das cooperativas coletam os materiais recicláveis diretamente em domicílios, instituições ou estabelecimentos comerciais, por meio de veículo de carroceria adaptada, com frequência semanal, ou através de Postos de Entrega Voluntária (PEV), mediante a instalação de caçambas e contêineres de cores diferenciadas, em pontos estratégicos, onde a população possa levar os materiais segregados. Os catadores autônomos, embora seja a maioria, são dispersos e não organizados, coletam em qualquer lugar, inclusive em lixões, e transportam os materiais recicláveis em carrinhos de tração humana.

Considerando o aspecto legal, o Brasil possui dois marcos regulatórios nacionais envolvidos na área de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos: A Lei nº 11.107/2005, referente aos Consórcios Públicos (BRASIL, 2005), regulamentada pelo Decreto Federal nº 6.017/2007 e a Lei nº 11.445/2007, conhecida com a Lei de Saneamento Básico (BRASIL, 2007a).

A Lei dos Consórcios Públicos se constitui em um importante instrumento legal de apoio e estímulo à gestão associada dos resíduos sólidos urbanos, praticada de forma interfederativa, aumentando e melhorando as alternativas de prestação de serviços públicos na área de saneamento, principalmente dos pequenos municípios.

A Lei de Saneamento Básico tem fundamental importância no disciplinamento, estímulo e consolidação da infraestrutura sanitária brasileira. Destaca-se, na Lei, o Artigo 24º, que valoriza os catadores de materiais recicláveis, como agente de serviços públicos, em suas

atividades de manejo de resíduos sólidos, pela dispensa de licitação na contratação das associações e cooperativas representativas da classe para realização de serviços de coleta, processamento e comercialização de materiais recicláveis.

Além das Legislações Federais, o Estado de São Paulo por meio da Lei nº 12.300 de 16/03/2006 (SÃO PAULO, 2006) instituiu a Política Estadual de Resíduos Sólidos, representando um importante instrumento legal para gestão integrada dos resíduos sólidos, assim como a preservação ambiental.

O Projeto de Lei Federal, referente ao PL – 1991/2007 (BRASIL, 2007b), ainda em tramitação no Congresso Nacional brasileiro, institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e dispõe sobre diretrizes gerais aplicáveis aos resíduos sólidos. O PL – 1991/2007 representará um importante marco regulatório para os resíduos sólidos. Caso seja aprovado, a PNRS disciplina e institui importantes instrumentos legais para a gestão e o gerenciamento integrado dos resíduos sólidos, entre os quais se destaca a logística reversa.

5.2. Logística reversa

O termo “logística” é usualmente definido como o gerenciamento dos fluxos de distribuição direta dos produtos, do produtor ao consumidor. Logística reversa representa, por analogia, o fluxo contrário, ou seja, do consumidor ao produtor. Em um sentido mais geral, significa todas as operações relacionadas com a reutilização de produtos e materiais. Entretanto, o conceito de logística reversa ainda não é consenso entre os especialistas.

Apresentar e discutir os conceitos dos diversos autores nesta seção não é objeto desta tese, porém, na sequência, são apresentados comentários e definições pertinentes, visando à contextualização do tema dentro da área de interesse do objeto deste trabalho.

Conforme De Brito (2003), a idéia de logística reversa já é conhecida há muito tempo atrás, embora seja difícil localizar a data, com precisão, da referência na literatura científica.

O termo reciclagem é sistematicamente relacionado com canais e fluxos reversos em citações na literatura científica, desde os anos setenta, por meio dos autores Guiltinan e Nwokoye², citados por De Brito (2003, p. 19).

O *Council of Logistics Management*³ (CLM), citado por Leite (2003, p. 15), definiu logística reversa como um amplo termo relacionado às habilidades e atividades envolvidas no gerenciamento da redução, movimentação e disposição de resíduos de produtos e embalagens.

Os conceitos anteriores indicam que a logística reversa, no início, era um termo relacionado às atividades de reciclagem e redução de consumo de recursos na fonte e disposição final.

Na definição de Stock⁴, citado por De Brito (2003, p. 19), juntamente com o *Council of Logistics Management* (CLM), no início da década de noventa, percebe-se que o termo já ganha novas funções:

[...] o termo é freqüentemente usado para definir o papel da logística na reciclagem, disposição de resíduos, e gerenciamento de materiais perigosos; Em uma perspectiva ampla, abrange as atividades da logística no retorno de produtos, redução na fonte, reciclagem, substituição de materiais, reuso de materiais e disposição de resíduos⁵.

Roger e Tibben-Lembke (1999, p. 2) definem a logística reversa como um processo de planejamento, implantação e controle da eficiência e custo efetivo do fluxo de matérias-primas, estoques em processo, produtos acabados e as informações correspondentes do ponto de consumo para o ponto de origem.

Bowersox e Closs (2001, p. 51) apresentam uma definição com a idéia de “apoio ao ciclo de vida” como um dos objetivos operacionais da logística moderna, referindo-se ao prolongamento da logística além do fluxo direto dos materiais e à necessidade de considerar os fluxos reversos de produtos.

² Guiltinan, J. and Nwokoye, N. (1974). Reverse channels for recycling: an analysis for alternatives and public policy implications. In Curhan, R. G., editor, New marketing for social and economic progress, Combined Proceedings. American Marketing Association.

³ Council of. Logistic Management (CLM). Reuse and recycling reverse logistics. Council of Logistics Management .Illinois. 1993.

⁴ Stock, J. R. (1992). Reverse Logistics. Council of Logistics Management, Oak Brook, IL.

⁵ Tradução livre.

O conceito de logística reversa ainda pode estar em evolução, sobretudo pelas possibilidades diversas que surgem de negócios e mercados, decorrente do interesse nos produtos de pós-consumo. Neste trabalho, será adotada a definição apresentada por Leite (2003, p. 16 e 17), que retrata atualmente a logística reversa, como:

A área da logística empresarial que planeja, opera e controla o fluxo e as informações logísticas correspondentes, do retorno dos bens de pós-venda e de pós-consumo ao ciclo produtivo, por meio dos canais de distribuição reversos, agregando-lhes valor de diversas naturezas: econômico, ecológico, legal, logístico, de imagem corporativa, entre outros.

O conceito de Leite, referido acima, compreende duas áreas de atuação: a logística reversa de produtos de pós-venda e a logística reversa de produtos pós-consumo.

A logística reversa de pós-venda trata do retorno do produto de pós-venda, sem uso ou com pouco uso que é devolvido por razões comerciais, por garantia ou substituição de componentes. Esta área da logística reversa não será detalhada aqui, por não ser escopo deste trabalho.

A logística reversa de pós-consumo é definida por Leite (2003, p. 19) como a área que:

Planeja, opera e controla o fluxo de retorno dos produtos de pós-consumo ou de seus materiais constituintes, classificados em função de seu estado de vida e origem, em: ‘em condições de uso’, ‘fim de vida útil’.

O resgate de produtos pós-consumo, e seu retorno ao ciclo produtivo, têm despertado crescente interesse empresarial, tanto pela oportunidade de novos negócios quanto pela revalorização ambiental. Produtos que são tradicionalmente descartados, como as embalagens plásticas, agora são resgatadas e retornam ao ciclo produtivo por meio da implantação, planejada ou fortuita, de cadeia logística reversa destes bens de pós-consumo, compreendendo diversos municípios e até estados.

Na Figura 3 são apresentadas as áreas de atuação da logística reversa, assim como os principais fluxos logísticos da cadeia reversa de bens pós-consumo.

A integração da rede de operações logística, visando à distribuição e comercialização dos produtos é conhecida como cadeia de suprimento. Quando o fluxo logístico se dá do

similar ao que lhe deu origem ou a um produto distinto. Considerando esta diferença de objetivo no retorno, Leite (2003) divide os ciclos reversos em duas categorias: canais de distribuição reversos de ciclo aberto (produto distinto) e de ciclo fechado (produto similar ao de origem).

Em geral as cadeias de suprimento reverso de ciclo fechado são motivadas por interesses tecnológicos, econômicos e logísticos para a produção de produtos similares ao de origem. Este tipo de cadeia ocorre, também, com canais reversos de retorno obrigatório dos bens de pós-consumo ao produtor, para atendimento a legislação de proteção ambiental específica.

A logística reversa de produtos pós-consumo é caracterizada, em sua cadeia de suprimento reverso, por uma estrutura formada por diversas empresas (ou agentes) especializadas, conforme o canal de distribuição (coleta, reciclagem, etc.).

No planejamento e organização das cadeias de suprimento reverso é necessário identificar os fatores e condições que exercem influência nos fluxos reversos, por meio da logística reversa dos diferentes tipos de materiais recicláveis e da relação entre a quantidade reintegrada (QR), ao ciclo produtivo, e a quantidade disponível (QD) de produtos pós-consumo. Leite (2003, p. 89), comenta que o equilíbrio entre os fluxos reversos (QD-QR) depende das condições essenciais e dos fatores seguintes:

- Condições essenciais – Garantem a existência dos fluxos reversos por meio de interesses empresariais ou de negócio:
 - Remuneração em todos os canais reversos – A remuneração adequada ou satisfatória deve atender os interesses econômicos de todos os agentes envolvidos na logística reversa;
 - Qualidade dos materiais recicláveis – A matéria-prima secundária, oriunda dos canais reversos deve possuir qualidade adequada para produção de novos produtos;

- Escala econômica de atividade – Esta condição é importante à medida que a cadeia reversa possa obter uma constância, quanto aos aspectos de quantidade e frequência, de suprimento de matéria-prima secundária (reciclada);
- Mercado para produtos com conteúdo de reciclados – A existência de mercado para o consumo de produtos reciclados é fundamental para a sustentabilidade da cadeia.
- Fatores de Influência – Influenciam os fluxos reversos por meio das condições motivacionais diversas:
 - Econômico – Referente à remuneração, redução de custos e energia, entre outras;
 - Tecnológico – Referente à disponibilidade de tecnologia, eficiência dos processos, etc.;
 - Logístico – Dizem respeito às condições de organização, localização e sistema de transporte, assim como as características logísticas do produto pós-consumo;
 - Ecológico – Referente à sensibilidade ecológica dos agentes envolvidos, às iniciativas governamentais, pressões sociais e responsabilidade ambiental do produtor, entre outras condições;
 - Legislativo – São condições impostas por lei, visando à regulamentação, à educação e ao incentivo do retorno dos produtos ao ciclo produtivo e a obrigatoriedade do retorno do produto pós-consumo ao produtor, entre outras condições.

Outra ferramenta importante para o planejamento e organização das cadeias reversas é proposta por De Brito (2003, p. 45). A pesquisadora propõe quatro questões fundamentais, denominadas de dimensões básicas, para analisar a estrutura de uma logística reversa:

- **Por que retornar?** – Refere-se às razões e forças que direcionam o retorno do produto de pós-consumo. A pesquisadora divide a resposta em função da perspectiva do

fabricante e na do consumidor. Em relação ao fabricante existem três condições motivacionais que podem direcionar suas ações: a economia, a legislação e a responsabilidade estendida. Para o consumidor, o produto deve ser descartado quando se encontrar no fim da vida útil. Entretanto, o compromisso do consumidor em retornar os produtos de pós-consumo, não é uma tarefa fácil de se obter, pois a prática tem mostrado que é necessário o envolvimento de vários fatores como educação e sensibilização ambiental, incentivos financeiros, entre outros;

- **O que está retornando?** – Refere-se às características do produto que está retornando. De Brito relaciona três características importantes: composição da embalagem, padrão de uso e características de deterioração. Na composição da embalagem deve ser verificada a facilidade de desmontagem, homogeneidade dos materiais constituintes, presença de materiais perigosos e facilidade de transporte. Quanto ao padrão de uso, refere-se à intensidade e duração de uso (vida longa ou curta) e, por fim, as características de deterioração, em função do ciclo de vida, propriedades intrínsecas de conservação, e se os produtos são reparáveis, etc..

- **Como é recuperado?** – Compreende os processos e opções de recuperação do produto de pós-consumo. Os processos envolvidos são a coleta, a seleção; transporte e recuperação, a qual pode ser por reuso, reciclagem, remanufatura, entre outros, mas visando à agregação de valor ao produto pós-consumo;

- **Quem faz a recuperação?** – Refere-se aos agentes e funções. Compreende as diversas empresas e agentes envolvidos nos canais de recuperação do produto reciclado, tais como sistema de coleta e empresas recicladoras, por exemplo.

A logística reversa representa um importante instrumento para o planejamento dos sistemas de gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos, otimizando a integração da recuperação, a consolidação, revalorização e retorno ao meio produtivo.

5.3. Polímeros

Os polímeros são constituídos essencialmente por macromoléculas formadas por unidades que se repetem dezenas e até milhares de vezes, ao longo de uma sequência em cadeia, ligadas por ligação covalente, conforme Canevarolo Jr. (2006). O termo polímero tem origem no grego *poli* (muitas) e *mero* (unidades repetitivas), daí significando muitas unidades repetitivas.

Os polímeros sintéticos são materiais produzidos a partir, basicamente, do petróleo e se constitui, hoje em dia, na principal matéria-prima para fabricação de embalagens e recipientes plásticos, assim como para os “plásticos de engenharia” (usados em indústrias como construção civil, automobilísticas, entre outras). Suas propriedades e características são variáveis e dependem da natureza química e física das unidades repetitivas (*mero*).

Existem diversas classificações dos polímeros sintéticos, no entanto, as que são normalmente utilizadas referem-se a: Estrutura química; Método de preparação; Comportamento termomecânico e Desempenho mecânico.

Conforme Canevarolo Jr. (2006, p. 46), as classificações dos polímeros quanto à estrutura química e o método de preparação têm a seguinte definição:

- Estrutura química – Esta classificação refere-se à estrutura química do mero. Em princípio, existem duas subdivisões:
 - Polímeros de cadeia carbônica, onde a cadeia principal é formada por carbono. Nesta condição tem as poliolefinas (PEAD, PEBD, PP, etc.), polímeros de dienos (BR, NBR, etc.), polímeros estirênicos (PS, SBR, etc.), polímeros clorados (PVC, PVDC, etc.), polímeros fluorados (PVF, PTFE, etc.), polímeros acrílicos (PMMA), entre outros;
 - Polímeros de cadeia heterogênea, onde a cadeia principal possui, além do carbono, outro átomo (heteroátomo), tendo como exemplos o oxigênio, nitrogênio,

enxofre, silício, entre outros. Nesta categoria tem os poliéteres (POM), poliésteres (PET), policarbonato, poliuretanos, aminoplásticos (“fórmica”), entre outros;

- Método de preparação – Esta classificação refere-se ao processo de formação (reação dos monômeros) dos polímeros e são divididos em duas classes:
 - Polímeros de adição, onde no processo de formação dos polímeros ocorre sem perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular, ou seja, pela adição do monômero. Como exemplos desta classe têm o PE, o PP, PVC, entre outros;
 - Polímeros de condensação, onde o processo de formação dos polímeros ocorre pela reação entre dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (água, HCl, etc.). Como exemplo desta classe tem o PET, entre outros.

Quanto à classificação referente ao comportamento termomecânico, conforme Manrich et al. (1997 p. 12 a 22), os polímeros são classificados em três grupos: Elastômeros, plásticos termofixos e plásticos termoplásticos.

Os elastômeros são polímeros que se caracterizam por uma elevada elasticidade – chega a distender a pelo menos duas vezes do seu comprimento original – a temperatura ambiente e absorção de impactos. São exemplos de aplicações deste polímero as borrachas em geral.

Os termofixos são polímeros que possuem um número elevado de ligações cruzadas entre suas cadeias, o que lhe confere a característica de não ser remodelado por calor. O poliéster insaturado é um exemplo de aplicação deste tipo polímero, o qual é utilizado na fabricação de barcos, piscinas, concreto e argamassas poliméricas, entre outras aplicações.

Os termoplásticos são polímeros que, ao contrário dos termofixos, se caracterizam por serem reprocessados pelo calor, repetidas vezes, isto é possível devido às ligações fracas que unem as macromoléculas.

Os polímeros termoplásticos, ou simplesmente plásticos, como são mais conhecidos, apresentam uma subdivisão de classificação, a qual é feita com base no critério de desempenho tecnológico e durabilidade, e, conforme Manrich et al. (1997, p. 12 a 22), podem ser de engenharia ou convencional.

Os termoplásticos de engenharia são polímeros que se caracterizam por possuir melhores propriedades térmicas e mecânicas, ressaltando-se a tenacidade a altas e baixas temperaturas, aliada à possibilidade de utilização em aplicações de longa duração. São exemplos de aplicações: Poliamidas (náilon), usados em engrenagens e carcaça de ferramentas; Policarbonatos, utilizados na fabricação de CD, janelas de aeronaves e ginásios esportivos; entre outros.

Os termoplásticos convencionais são polímeros largamente utilizados para fabricação de embalagens plásticas para produtos como alimentos, refrigerantes, limpeza, higiene pessoal, sacolas, entre outros de uso freqüente na rotina das pessoas. Os principais polímeros utilizados são o PEAD e PEBD (Polietileno de alta e baixa densidade, respectivamente), PP (polipropileno), PVC (Policloreto de vinila), PS (Poliestireno).

O PET é largamente utilizado em embalagens de bebidas carbonatadas, água mineral com gás e de alimentos em geral. Originalmente sempre foi utilizado em aplicações de engenharia, considerando suas propriedades de alto desempenho. Desta forma pode ser considerado como um termoplástico de engenharia, mas é um polímero de grande uso, que compete com os polímeros convencionais em diversas aplicações.

No Brasil, as resinas poliméricas são produzidas em quatro pólos petroquímicos, localizados no Rio grande do Sul (Triunfo), São Paulo (ABC), Rio de Janeiro (Duque de Caxias) e Bahia (Camaçari). Os pólos petroquímicos são constituídos por empresas de primeira e segunda geração.

As empresas de primeira geração produzem os produtos petroquímicos básicos, como o eteno e o propeno, a partir de matéria-prima como a nafta petroquímica, produto obtido em refinarias de petróleo, e o gás natural.

As empresas de segunda geração transformam os petroquímicos básicos em produtos intermediários e finais como as resinas termoplásticas, borrachas, fibras, entre outros.

Por fim, as empresas de terceira geração transformam as resinas termoplásticas em produtos finais, como fibras têxteis, materiais para construção civil, autopeças, embalagens, brinquedos e utilidades domésticas, entre outros produtos.

A Figura 4 mostra a estrutura geral da indústria petroquímica brasileira, com a identificação das empresas de primeira e segunda geração e os respectivos dados de produção, referente ao ano de 2007.

O consumo per capita de resinas termoplásticas é considerado um indicador de avaliação do grau de desenvolvimento dos países, conforme Canevarolo Jr. (2006). No Brasil o patamar de consumo per capita ainda é considerado baixo, indicando que existe forte potencial para expansão. Conforme a ABQUIM (2009), o consumo per capita no Brasil, em 2007, foi de 27,5 kg/habitante.ano, bem abaixo dos Estados Unidos (100 kg/habitante.ano) e França (60 kg/habitante), e da Argentina (30 kg/habitante).

O consumo aparente – determinado pela soma da produção e da importação, subtraindo a exportação – das resinas poliméricas, em 2008, foi de 5.284 kt, representando um acréscimo de 6,9% e de 58,5% em relação aos anos de 2007 e 1998, respectivamente, indicando consolidação e crescimento do setor, embora ainda exista muito potencial de expansão.

Com uma produção sempre crescente, a presença dos plásticos no meio ambiente é cada vez maior, conforme já comentado na Seção 5.1.1, p. 44. Em relação à biodegradação, os polímeros sintéticos apresentam elevada resistência, o que, segundo Manrich et al. (1997, p. 12), é uma “propriedade muito desejada enquanto o material é utilizado, mas torna-se um problema muito grande quando o mesmo é descartado nos lixões e aterros sanitários”.

Considerando que os especialistas do setor de plástico projetam crescimento no consumo, resta a opção da reciclagem como ação de minimização de impactos ambientais e o desperdício da resina, em função do descarte.

As taxas de reciclagem de plástico no Brasil apresentam crescimento a cada ano, sendo “puxada” pelo PET, que representa mais de 50% em relação às demais resinas. Destaca-se na taxa de reciclagem, que aproximadamente 61% das resinas utilizadas no processo são oriundas de produtos pós-consumo.

A Figura 5 mostra os índices de reciclagem dos países da União Européia e do Brasil, em relação ao ano de 2007. O índice médio de reciclagem da União Européia é de 18,3%, conforme Plastivida (2008). Os países da União Européia que apresentam taxas elevadas de reciclagem de plástico (Figura 5) possuem legislação específica, disciplinando a recuperação dos resíduos plásticos, diferentemente do Brasil, onde a reciclagem acontece em função do interesse do mercado.

Figura 5 – Índices de reciclagem da União Européia e o Brasil, referente a 2007
Fonte: Plastivida (2008)

A reciclagem do polímero é classificada em quatro tipos, conforme *American Society For Testing And Materials* (ASTM), ASTM (1991)⁶:

- Reciclagem Primária – É realizada por meio dos resíduos de origem industrial, referentes às sobras ou aparas, desde que não apresente nenhum tipo de contaminação. O processo compreende a seleção dos resíduos, lavagem, moagem, secagem e reprocessamentos em extrusoras ou injetoras. Na reciclagem de filmes plásticos pode ser acrescentada a etapa de aglutinação, para aumentar a densidade do material. O produto reciclado final tem propriedades semelhantes ao de resina virgem;
- Reciclagem Secundária – Compreende a recuperação dos produtos plásticos pós-consumo presentes nos resíduos sólidos urbanos. O processo é semelhante ao da reciclagem primária, ou seja, compreende a seleção dos resíduos, lavagem, moagem, secagem e reprocessamentos em extrusoras ou injetoras, e a etapa de aglutinação, caso seja necessária. Este processo está sujeito a um maior risco de contaminação da matéria-prima, seja pela presença de partículas de outros polímeros, ou mesmo adesivo, colas, e tintas aderidas na superfície do material a ser reciclado. Desta forma, o produto reciclado tem propriedades inferiores ao de resina virgem;
- Reciclagem Terciária – Consiste em submeter os resíduos poliméricos a uma despolimerização. Este processo é realizado por meio da decomposição química controlada do polímero, visando à obtenção de oligômeros⁷, e monômeros, os quais podem ser utilizados para uma nova polimerização. Neste caso, o polímero é considerado de boa qualidade para novos processamentos;

⁶ Designada como ASTM D 5033 – 91 (*Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics*), esta Norma foi revista e substituída pela Norma ASTM D 7209 – 06 (*Standard Guide for Waste eduction, Resource Recovery, and Use of Recycled Polymeric Materials and Products*)

⁷ Oligômeros – Material com peso molecular intermediário entre os materiais de baixo peso molecular e os polímeros; oligômeros = poucos meros. (AGNELLI, 2005)

- **Reciclagem Quaternária** – Consiste na incineração dos resíduos poliméricos, os quais são submetidos à combustão, obtendo-se como produto a energia desprendida, sob forma de calor, e emissões gasosas. Este processo tem melhor resultado com a combustão completa, ou seja, com excesso de oxigênio presente na queima para que a emissão de gases tenha como produto principal o dióxido de carbono. Este processo representa uma “perda” da matéria prima, pois a massa de plásticos é utilizada na combustão como combustível e transformada, portanto, em energia térmica e subprodutos (cinzas), retirando-a do meio ambiente.

Na classificação da ASTM observa-se que existem, basicamente, três processos de reciclagem, assim, Piva e Wiebeck (2004) apresentam outra classificação em função do processo:

- **Reciclagem Mecânica** – Tem por objetivo a obtenção de uma nova peça de plástico por meio das etapas de seleção, moagem, lavagem, secagem, aglutinação e reprocessamento, independente da origem do resíduo polimérico;
- **Reciclagem Química** – Esta reciclagem objetiva a despolimerização controlada do plástico, com a destruição da estrutura polimérica, obtendo-se produtos como oligômeros, monômeros e substâncias de baixa massa molar, os quais se constituem em matéria-prima para um novo processo de polimerização;
- **Reciclagem energética** – Esta reciclagem visa à obtenção do conteúdo energético dos plásticos por meio da combustão, conforme já comentado na reciclagem quaternária.

5.4. O PET – Poli (tereftalato de etileno)

Nesta seção, a abordagem do PET será restrita aos principais assuntos visando à contextualização no objeto deste trabalho, embora a descrição completa do polietileno tereftalato

permita um relato extenso, com riqueza de informações em diversas áreas da engenharia dos polímeros

5.4.1. Introdução

O Poli (Tereftalato de etileno) foi desenvolvido pelos químicos ingleses Whinfield e Dicson, com surgimento das primeiras amostras em 1941. Sua produção industrial só se iniciou a partir da Segunda Guerra Mundial, na Europa Ocidental e nos Estados Unidos. Nos anos 50, foi utilizado principalmente na produção da indústria têxtil, pela Dupont e ICI. Em 1962, Goodyear utilizou o PET na confecção do primeiro poliéster pneumático. No final dos anos 60 e início dos anos 70, o PET começou a ser utilizado fortemente pela indústria de embalagens, na forma de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas. (CEMPRE, 2007a; ABIPET, 2007a).

O PET chegou ao Brasil em 1988 e seguiu uma trajetória semelhante ao resto do mundo, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. Apenas a partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, especialmente no envasamento de refrigerantes (ABIPET, 2007a).

Conforme Mancini (1996), a alta resistência mecânica (semelhante, pontualmente, a alguns metais), decorrente da presença do grupo rígido benzênico na cadeia principal, estimulou a forte utilização do PET, assim como outras propriedades características, o qualifica como um importante substituto de outros materiais (vidro, PVC, latas de aço e alumínio).

O polietileno tereftalato é um polímero termoplástico da família do poliéster, polimerizado por condensação. Por muitos anos ficou conhecido simplesmente como “poliéster” e na forma de fibra, decorrente do uso inicial na indústria têxtil.

As temperaturas de transição características (T_g , T_m , T_c)⁸ do PET apresentam variações, mesmo que não tão significativas, dependendo da destinação da resina virgem. Em geral, presentes na literatura, os valores médios de T_g , T_m e T_c , se situam na faixa de 75 °C, 265 °C e 170 °C.

Em relação a sua morfologia, a molécula do PET é linear e se apresenta nas formas amorfas e cristalinas, onde o nível máximo de cristalinidade pode chegar a 55%, indicado na literatura. A presença das duas formas (amorfa e cristalina) no PET lhe confere a condição de polímero semicristalino.

5.4.2. Produção da resina de PET

A produção da resina de PET é realizada com a polimerização por mecanismos em etapas, podendo ser por duas vias de reação química: O ácido tereftálico purificado (TPA) ou pelo dimetil tereftalato (DMT), reagindo com o monoetilenoglicol (MEG). A síntese de PET via o ácido (TPA) tem sido a mais utilizada por ser mais produtiva, conforme Mancini (1996, p. 37).

De qualquer modo, o processo de produção da resina de PET é descrito pelas duas vias químicas, conforme a Figura 6 e o Manual Técnico de Mossi & Ghisolfi [2006?], com características próprias para a fabricação de embalagens rígidas, como garrafas, potes e frascos:

⁸ As principais temperaturas de transição características nos polímeros são consideradas a de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m) e de cristalização (T_c), as quais são definidas por Canevarolo Jr. (2006, p.149), como:
 T_g – É a temperatura a qual, abaixo dela, o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais, portanto está em estado vítreo, caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço como vidro, daí o g , do inglês *glass*;
 T_m – Esta temperatura representa o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão (m , do inglês *melt*) dos cristalitos. Nesta temperatura, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular do empacotamento, passando ao estado viscoso (fundido);
 T_c – Durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir de seu estado fundido (acima de T_m), ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente (T_c) para que, em um dado ponto dentro da massa fundida, um número significativo de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular. Esta ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina naquele ponto e se propagando em toda massa polimérica.

- Na primeira fase, o PET é obtido pela polimerização no estado líquido com a viscosidade intrínseca (VI) em torno de 0,6 dL/g. A primeira etapa dessa fase depende do processo escolhido, podendo ser por esterificação direta do TPA ou pela transesterificação do DMT, conforme pode ser observado na Figura 6. Nessa etapa, é formado o monômero com a retirada contínua dos subprodutos água (via TPA) ou o metanol (via DMT); O monômero é então transferido para a polimerização, onde, sob vácuo e temperatura elevados, ocorre a policondensação em fase líquida. Nessa operação, o subproduto monoetilenoglicol (MEG) é eliminado da reação com o aumento da viscosidade intrínseca do polímero. Nesse ponto, o polímero amorfo é retirado do polimerizador, filtrado (visando garantir a isenção de partículas visíveis), resfriado, solidificado, cortado e armazenado em silo;

Figura 6 – Fluxograma de produção de resina de PET

Fonte: adaptado de Mossi & Ghisolfi [2006?]

- Considerando que a produção de resinas com $VI > 0,7$ dL/g é técnica e economicamente inviável quando se utiliza a polimerização em fase líquida, recorre-se a uma segunda fase de polimerização, utilizando a pós-condensação no estado sólido, quando a resina PET, obtida na primeira fase de fabricação, é cristalizada e polimerizada continuamente, até a obtenção da resina PET grau garrafa;

- Concluída a produção da resina de PET, então é embalada e disponibilizada para fabricação de embalagens por meio dos processamentos de injeção e sopro. A Figura 7 mostra as estruturas químicas do TPA, DMT, EG e o mero do PET.

Figura 7 – Estruturas químicas do TPA, DMT, EG, e PET

Fonte: adaptado de Mossi & Ghisolfi [2006?]

As resinas PET possuem viscosidade intrínseca adequada para transformação em embalagens com excelentes propriedades, destacando-se resistência mecânica, estabilidade dimensional e barreira a gases.

A resina PET para embalagens rígidas é caracterizada por possuir uma viscosidade intrínseca maior do que a do PET para aplicações em filmes e fibras. A viscosidade intrínseca é diretamente proporcional ao peso molecular.

5.4.3. Degradação

Conforme Agnelli (2007):

Degradação é qualquer reação química destrutiva dos polímeros, que pode ser causada por agentes físicos e/ou por agentes químicos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deteriorização progressiva destas propriedades, incluindo o aspecto visual dos polímeros.

O PET sofre deteriorizações durante seu ciclo de vida e em decorrência do processo de reciclagem. Estas deteriorizações podem ser prejudiciais, principalmente em termos de peso molecular, e tem como agentes degradantes mais comuns a água, calor, luz e esforços mecânicos, os quais geram degradações diferentes ou em conjunto. Segundo Piva e Wiebeck (2004, p. 85), a degradação da cadeia macromolecular forma moléculas de baixa massa molar como ácidos carboxílicos e outros grupos funcionais.

Além de degradações comuns a outros polímeros como oxidação, auto-oxidação, térmica, por ultravioleta e por esforços mecânicos, entre outras, o PET sofre a hidrólise, uma vez que as reações de esterificação (Figura 6, p. 73) são reversíveis.

Na literatura são relacionados diversos tipos de reações de degradação, entre as quais as que têm grande potencial de ocorrer na reciclagem do PET, separados ou em conjunto, são:

- Degradação Térmica – Pode ocorrer no processamento do polímero virgem ou do reciclado, durante a secagem ou em processos adicionais de cristalização e repolimerização. É mais intensa quanto maior for a temperatura, ocorrendo, geralmente, durante o processamento (ou reprocessamento), e pode ser associada a outros tipos, como a mecânica;

- **Degradação Mecânica** – A quebra mecânica de cadeias é uma das mais comuns em polímeros. É dependente do comportamento viscoelástico do material que fornece mais ou menos dificuldade para o movimento de cadeias, o que, em consequência, aumenta ou diminui o nível de esforços a serem empregados para a quebra (a exceção, obviamente, do estado fundido). Dessa forma, é diretamente associada com a degradação térmica, a não ser, por exemplo, em moinhos e prensas, onde a quebra mecânica de cadeias ocorre praticamente sozinha. Para o caso do PET, ainda é preocupante a atmosfera onde se dá o processamento, pois aliada a deformação termomecânica, a presença de água e oxigênio, entre outros, pode facilitar degradações específicas;

- **Degradação por Hidrólise** – A água é um fator que deve ser eliminado, pois pode alterar as propriedades finais do produto. Mesmo a água absorvida do ar pode, em altas temperaturas, provocar quebra de cadeias. A hidrólise é uma preocupação para a indústria de PET. A sensibilidade do polímero é tanta que se recomenda um teor de umidade, no processamento, inferior a 0,004% (40 ppm) conforme Mossi & Ghisolfi [2006?]. A hidrólise do produto de PET, em condições ambientais comuns, não é preocupante;

- **Degradação por Oxidação** – A oxidação é o processo mais comum de degradação de polímeros. Em geral, os polímeros estão sujeitos ao ataque pelo oxigênio durante a sua síntese, armazenamento, processamento e uso. Nestes processos ocorrem cisões das cadeias poliméricas, ramificações e reações de formação de ligações cruzadas entre elas.

Conforme Mancini (2001, p. 67), o PET é um polímero que requer muitos cuidados, apesar das suas excelentes propriedades. A ligação éster presente na cadeia principal é o ponto fraco da estrutura e normalmente é o ponto preferencial de ataques degradativos.

5.4.4. Reciclagem do PET

No Brasil, aproximadamente 53% das embalagens de PET pós-consumo foram efetivamente recicladas em 2007, totalizando 230.000 t das 432.000 produzidas. As garrafas são recuperadas principalmente através de catadores, além de fábricas e da coleta seletiva operada por municípios (CEMPRE, 2008a). Assim como no Brasil, outros países também têm taxas de elevadas de reciclagem, como o Japão e alguns países da União Européia, indicando o interesse de reintegração do PET pós-consumo ao meio produtivo.

Embora os produtos de PET reciclado sejam produzidos em volumes crescentes, o processo de reciclagem exige cuidados especiais, sobretudo pela sensibilidade do PET a alguns tipos de contaminantes durante o processamento. Conforme a literatura, o PET é higroscópico, por isso, antes do processamento, precisa de uma secagem rigorosa para evitar degradações por hidrólise. Outro exemplo é a contaminação pela presença do PVC, por menor que seja a quantidade. Conforme Piva e Wiebeck (2004, p. 87), uma contaminação com cerca de 1 ppm de PVC pode descolorir o produto reciclado de PET, ou ainda tornar os fios quebradiços na produção de fibras.

Na literatura existem trabalhos de reciclagem de PET com resina virgem (isenta de contaminantes), entre quais, Mancini (1996) e Spinacé (2000) apresentam bons resultados referentes ao desempenho do produto reciclado, indicando potencialidade de reciclabilidade.

Desta forma, a reciclagem do PET segue a mesma classificação já referida na seção referente aos polímeros (5.3), porém com procedimentos e equipamentos apropriados para a garantia da qualidade do reciclado.

Considerando que a garrafa de PET pós-consumo representa a matéria-prima principal dos produtos reciclados, os tipos de reciclagens utilizadas, conforme a ASTM (1991), são a secundária, terciária e quartanária, ou em função do processo de reciclagem, pode ser mecânica, química ou energética.

Antes da realização da reciclagem, propriamente dita, existe a fase de recuperação das garrafas descartadas de PET. A fase de recuperação das garrafas é geralmente realizada por catadores de matérias recicláveis e sucateiros, compreendendo as seguintes atividades:

- Coleta das garrafas – Esta atividade é realizada conforme o modelo de gerenciamento de resíduos sólidos de cada município associado a uma estrutura de logística reversa das garrafas de PET, a qual é detalhada na Seção 7.1.2.1, p. 138;
- Separação, seleção e adensamento – Estas atividades são fundamentais, pois consiste na separação de todas as garrafas de PET em relação aos demais materiais recicláveis coletados e, em seguida, selecionadas quanto ao tipo de uso (refrigerantes, óleo, etc.), cor da resina, rótulo, entre outros critérios, e prensadas na forma de fardos.

O processo de reciclagem mecânica do PET deve ser realizado de forma criteriosa, onde cada etapa requer cuidados rigorosos e equipamentos adequados, o que exige, dos recicladores, domínio da tecnologia e capital para investir na produção.

A reciclagem mecânica das garrafas de PET consiste nas etapas de seleção, moagem, lavagem, secagem e reprocessamento. As etapas de seleção, moagem, lavagem e secagem, geralmente são realizadas pelas empresas recicladoras para obtenção de flocos de PET e representam uma revalorização dos resíduos de PET. Existem recicladoras que transformam os flocos de PET em grãos, obtidos por extrusão, os quais ficam mais adensados, visando melhorar as condições de transporte e de desempenho no reprocessamento de novas peças. A etapa de reprocessamento representa a transformação da matéria-prima (flocos ou grãos) em novas peças. Os procedimentos das etapas de revalorização são descritos a seguir:

- Seleção – Realizada usualmente em esteiras de triagem. Nesta etapa a qualidade deve ser garantida pela prática das pessoas em separar outros materiais poliméricos que possam contaminar o PET, e verificar as condições em que o plástico chegou à central de triagem (limpo ou sujo, proveniente de coleta seletiva ou não). A seleção envolve,

também, a segregação das garrafas de PET por cor. Em geral, a atividade de seleção é realizada novamente pela empresa recicladora, pois é possível existir misturas com outros polímeros, decorrente da falta de conhecimento e treinamento dos catadores;

- **Moagem** – As embalagens de PET são moídas para que fique com forma de flocos com granulometria em torno de 1 cm. O moinho mais utilizado em materiais plásticos é o de faca, o qual consiste em uma câmara com sistema de lâminas fixas e giratórias, e uma peneira no fundo, com a granulometria desejada do floco;
- **Lavagem** – Esta etapa é importante para retirada dos contaminantes, como restos de produtos envasados, adesivos, traços de rótulos e impressões. A lavagem somente com água é preferível, mas o uso de outras substâncias com produtos químicos para remoção total dos contaminantes se faz necessário, sendo recomendado o uso de surfactantes não-iônicos (detergente), além de baixas concentração (0,5%) de NaOH (hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica), conforme Santos (2000, p. 182). Com o uso de substâncias químicas na lavagem, é necessário o enxágue, e, desta forma, deve ser criterioso, pois os produtos têm normalmente pH básico, o que também pode contribuir para a degradação, principalmente se não houver um enxágue bem feito, conforme Zanin (1999). É importante que a água de lavagem receba um tratamento para a sua reutilização ou emissão como efluente;
- **Secagem** – Esta etapa é fundamental para eliminar ao máximo a umidade, a qual deve ser inferior a 40 ppm antes do processamento, recomendado por Mossi & Ghisolfi [2006?]. Conforme Zanin e Mancini (2004, p. 103), para atingir níveis tão baixo de umidade é necessário utilizar secador ou estufa com circulação de ar quente ou até mesmo a vácuo, onde os níveis de temperatura são sempre superiores a 100 °C, com variação de tempo de 4 a 12 h. O consumo energético desta etapa é significativo.

Em qualquer etapa da reciclagem mecânica, a principal atenção é dada para evitar, ou pelo menos diminuir, prováveis reações químicas, notadamente a hidrólise do PET. Embora o polímero possa estar aparentemente limpo, qualquer falha em uma das etapas anteriores poderá ter sérias repercussões no processamento.

A reciclagem mecânica das garrafas de PET, assim como em qualquer processo industrial, gera resíduos, entre os quais se destaca os rótulos, tampas, efluentes de lavagem e PET em forma de pó. Geralmente, os resíduos referentes ao pó de PET e as tampas são vendidos a outros recicladores com subproduto.

Após as atividades de revalorização da garrafa de PET, os flocos obtidos assumem, novamente, a condição de matéria-prima e, desta forma, podem ser submetidos à etapa de transformação (reprocessamento) para obtenção de um produto reciclado. Nesta etapa o processamento é realizado em equipamentos próprios, referentes a cada tipo de tecnologia de moldagem como extrusão, injeção, rotomoldagem, calandragem, termomoldagem, entre outros.

A reciclagem química do PET compreende a despolimerização controlada para a obtenção de produtos de baixa massa molar, os quais são utilizados como matéria-prima para um novo processo de polimerização. Conforme Zanin e Mancini (2004, p. 117), existem basicamente dois tipos de reciclagem química: a termólise (decomposição a altas temperaturas) e a solvólise (decomposição com solventes). O processo de termólise resulta em matérias-primas ou combustíveis, enquanto a solvólise tem como resultado final somente a matéria-prima.

O processo de decomposição por solvólise, segundo Piva e Wiebeck (2004, p. 70), é aplicável a polímeros produzidos por reações de condensação, como os poliésteres, e mais especificamente o PET.

A solvólise, dependendo do solvente, pode ser realizada pelos processos de hidrólise, metanólise e glicólise, dentre os mais conhecidos. A decomposição química do PET por hidrólise, em reação direta, resulta em ácido tereftálico (TPA), enquanto o processo de metanólise produz o tereftalato de dimetila (DMA) e o etileno glicol (EG). Já o processo da glicólise, dependendo do tipo de álcool utilizado, pode gerar produtos como um éster intermediário ou até mesmo o TPA, mas sua grande vantagem é que, segundo Mancini (2001, p. 85), estes produtos podem ser aplicados na manufatura de resinas de poliéster insaturado e de poliuretanos.

Em relação à reciclagem energética, o processo consiste em submeter os resíduos de PET pós-consumo à combustão, obtendo-se como produto final a energia desprendida, sob forma de calor, emissões gasosas e água. Este processo químico tem melhor resultado com a combustão completa, ou seja, com excesso de oxigênio presente na queima, para que a emissão de gases tenha como produto principal o dióxido de carbono, o qual é menos tóxico que o monóxido de carbono, gás que pode ser produzido caso tenha pouco oxigênio presente no processo.

A indústria de reciclagem de PET poderá ser influenciada pela a Resolução RDC N°. 20/2008 da Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) a qual trata da utilização de PET pós-consumo reciclado grau alimentício, destinado a entrar em contato com alimentos. Este regulamento tem como objetivo estabelecer requisitos gerais e critérios de avaliação e autorização visando à utilização de embalagens fabricadas com resinas de PET virgem e de pós-consumo (em composições variadas) destinadas a entrar em contato com alimentos.

Conforme Zapparoli (2008, p. 33), a resolução prevê que as empresas recicladoras operem com as tecnologias denominadas *superclean*[®] e *bottle-to-bottle*[®] para a produção do PET reciclado grau alimentício. Essas tecnologias são aprovadas pela agência norte-americana *Food and Drug Administration* (FDA) e pelo Instituto *Fraunhofer*, da Alemanha.

No processo *bottle-to-bottle*[®], por exemplo, a única diferença em relação ao processo de reciclagem, é adição da etapa de policondensação visando aumentar a massa molar do polímero. Além do Brasil, nos países integrantes do MERCOSUL, EUA, Europa e Austrália, é permitido o uso de PET reciclado para embalagem de alimentos. Entretanto, um problema apontado pelos fabricantes de embalagens é a falta de homogeneidade na cor do PET reciclado, consequentemente, as embalagens são fabricadas com percentual máximo de 10% de PET reciclado e 90% de PET virgem, para não afetar o padrão de cor.

5.4.5. Aplicações de resíduos do PET na construção civil

A aplicação de resíduos de PET na construção civil é motivada pela necessidade de minimizar a vocação desta indústria em consumir um volume elevado de recursos naturais em seus processos e pela oportunidade de negócio. O PET reciclado pode ser uma opção viável para atender a demanda de novas tecnologias e materiais alternativos para a construção civil, além de dar uma destinação com vida útil longa para o PET pós-consumo, conforme é proposto neste trabalho. A seguir são apresentados alguns exemplos de aplicações na construção civil.

5.4.5.1. Resíduos reutilizados ou reciclados mecanicamente

Vieira e Ávila (2002) pesquisaram a blenda de polímeros como o PET e PEAD, e segundo os autores:

O produto desenvolvido constitui-se em uma família de compósitos de matriz polimérica reciclada única no mundo, pois utiliza uma matriz polimérica bifásica, onde ambos os componentes são oriundos de materiais reciclados. A combinação do PET e do PEAD reciclados faz com que a matriz resultante tenha um comportamento singular. Ou seja, a adição do PEAD permite com que o PET passe a ter uma maior resistência ao impacto e uma maior acomodação das cadeias poliméricas.

O material reciclado produzido foi submetido a ensaios de tração, impacto e desgaste superficial, o que apresentou excelentes resultados e, conforme os autores, qualificando-o

para aplicações como: chapa para revestimento de piso e parede; escoramento e formas para concreto; estrutura para cobertura; tubos para instalações hidro-sanitária. A Figura 8 mostra as chapas em teste de resistência ao desgaste, como revestimento de piso.

Figura 8 – Chapa de piso da blenda PET/PEAD
Fonte: Vieira e Ávila (2002).

A blenda reciclada tem custo equivalente a 1/5 do valor de materiais equivalentes disponíveis no mercado tradicional, relata os autores.

De Sino (2003) relata que as garrafas de PET pós-consumo têm sido utilizadas como matéria-prima na produção de materiais de construção, como tubo para esgoto e laminado para revestimento de móveis.

Os tubos para esgoto, mostrados na Figura 9, são produzidos pela Empresa Brasileira de Reciclagem (EBR), sediada em Diadema, SP, e são compostos por blenda de plásticos com teor aproximado de 75% de PET pós-consumo.

Figura 9 - Tubos de PET reciclado para esgotos fabricados pela EBR
Fonte: Revista Plástico Moderno, Ed. 342 (On line)

O laminado plástico para revestimento de moveis é composto por uma blenda de plásticos com cerca de 80% de PET reciclado e é fabricado pela empresa Formplast, sediada em Gravataí, RS.

5.4.5.2. Resíduos reciclados quimicamente

Os produtos resultantes da reciclagem química de resíduos de PET pós-consumo, conhecidos e disponíveis para aplicação na construção civil, são as resinas de poliéster insaturado, alquídicas e poliuretanas.

As aplicações das resinas de poliéster insaturado, mais conhecidas na construção civil, são em argamassa e concreto polímero (CP), com função de aglomerante, também é conhecido como concreto resina. A indústria de pré-fabricados utiliza argamassa e concreto polímero para produzir peças como: Tanques, pias, lavatórios, portais, ladrilhos e chapas para revestimentos de piso e parede, dentre outros.

As resinas de poliuretano têm aplicação na construção civil em concreto impregnado com polímero e argamassa para recuperação de concreto estrutural.

As resinas de poliéster e poliuretana têm, também, aplicação em peças reforçadas com fibra de vidro, como piscinas, domus, telhas, caixas d'água, etc.

A resina alquídica tem aplicações em tintas imobiliárias como esmaltes e vernizes.

5.5. Considerações sobre a indústria da construção civil

A indústria da construção civil é extremamente impactante, tanto na fase de produção, quanto na fase de uso do produto. A descrição deste problema envolve logicamente a interação entre os sistemas ecológico, econômico e sócio-cultural, com questões relacionadas com suas dinâmicas. Conforme John et al. (2001, p. 2) cerca de 6% do CO₂ produzido no Brasil é decorrente da decarbonatação do calcário durante a produção do cimento, a esse

valor é necessário somar a parcela devida à queima de combustíveis fósseis, sendo a média mundial na ordem de 3%. O consumo elevado de recursos naturais induz a busca incessante de novas tecnologias e materiais alternativos para a construção civil.

Desde a década de 1970, início da crise energética mundial do petróleo, se debate a necessidade de construções com menor impacto no meio ambiente. Atualmente, a aplicação dos conceitos de sustentabilidade na construção civil visa à minimização de impactos e a eficiência de suas funções de uso.

O conceito de sustentabilidade para edificações é complexo, pois perpassa por diversas tecnologias construtivas, como, por exemplo: arquitetura verde, ecológica, ambientalmente correta, de baixo impacto energético e ambiental, vernacular, bioclimática, de baixo impacto humano e ambiental, conforme Mulfarth (2002).

Embora complexo, o conceito de sustentabilidade deve incorporar todos os referenciais de sustentabilidade das diversas tecnologias, rompendo paradigmas do modelo de construções tradicionais.

Assim, a escassez de matérias primas, a crise energética, o crescente consumo de produtos, o déficit habitacional e a degradação ambiental, estimulam a adoção de soluções sustentáveis para a construção civil, tais que envolvam a racionalização dos processos de produção, a redução de desperdícios e de resíduos de construção.

No Brasil, a sustentabilidade na construção civil ainda se encontra restrita a pesquisas e fóruns acadêmicos, por isso, recomenda-se que as proposições de sistemas e tecnologias construtivas tenham referencial científico, com a finalidade de minimizar o caráter subjetivo dos padrões sustentáveis propostos.

Na prática, o setor da construção civil se utiliza de inovações tecnológicas nos sistemas de produção e em seus componentes, visando ao aumento da produtividade e à redução de custos, assim como quanto à durabilidade dos sistemas construtivos.

Atualmente, conforme John et al. (2001), a proposta de discussão de uma Agenda 21 da Construção Sustentável, para o setor, envolve, entre outras condições, o uso de materiais com baixa energia incorporada, a durabilidade das construções, a eficiência energética, o uso passivo de recursos naturais (iluminação, conforto termo-acústico, compatibilidade com o microclima), gestão e economia do uso da água, reciclabilidade dos elementos construtivos, o uso de materiais reciclados como materiais de construção.

Embora o setor construção civil ainda apresente um consumo elevado de materiais tradicionais, a escassez das reservas naturais e as inovações tecnológicas têm induzido a utilização de novos materiais como compósitos de madeira e os polímeros em geral.

Apesar de os materiais poliméricos serem cada vez mais utilizados na construção civil, ainda existe desconhecimento, no setor, de sua natureza, características e propriedades. Na sociedade, em geral, os polímeros (plásticos) são associados a embalagens, sacolas de supermercado, brinquedos, entre outros produtos.

Na construção civil os materiais poliméricos são aplicados como componente em diversos sistemas construtivos: instalações de água, esgoto e elétricas (tubos, conexões, eletrodutos, entre outros), cobertura (telha, canaletas), revestimentos de piso e parede (tintas, laminados plásticos, entre outros), janelas, forro, selantes, impermeabilizantes e outros.

Os polímeros mais utilizados na construção civil são, entre outros, o poli (cloreto de vinila) (PVC), o poli (acetato de vinila) (PVA) e o policarbonato.

A oferta constante de todo tipo de material alternativo é fundamental para atender o consumo incessante da indústria da construção civil, desde que, testados e avaliados, apresentem desempenho e durabilidade compatíveis com as exigências de uso no setor.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Para um melhor desenvolvimento e atendimento dos objetivos, precípuo e específico, deste trabalho, propõe-se, neste capítulo, um conjunto de materiais e métodos para a avaliação da viabilidade de reintegração dos resíduos de PET pós-consumo, ao meio produtivo visando à potencialidade de aplicação como componente da construção civil.

A estratégia de avaliação dos resíduos de PET pós-consumo é apresentada no esquema da Figura 10 e compreende duas vertentes avaliativas.

Figura 10 – Esquema das vertentes de avaliação do produto de PET reciclado

A avaliação da gestão do resíduo tem foco na logística reversa de garrafas de PET pós-consumo, visando à potencialidade e às características dos canais de suprimento direto e reverso.

A avaliação tecnológica compreende o processamento e a caracterização das propriedades e do desempenho de um produto de PET reciclado.

6.1. Avaliação da gestão do resíduo

Nesta seção, o método de pesquisa visa atender aos objetivos específicos referentes à identificação do sistema de gestão e gerenciamento de resíduos de PET pós-consumo, associado às dimensões básicas de uma estrutura de logística reversa, assim como a potencialidade das cadeias de suprimento direto e reverso.

6.1.1. Definições preliminares e área de estudo

Para a determinação do método desta pesquisa e a compreensão dos termos empregados adota-se as seguintes definições:

- Sistema de gestão e gerenciamento de resíduos – Compreende o modelo de gestão e a estrutura de gerenciamento para coletar, tratar e dispor os resíduos sólidos domiciliares (RSD), classificados em função de sua origem, conforme a Figura 1, p. 45, e os materiais recicláveis, podendo ser de caráter formal, sob a responsabilidade do poder público municipal, ou informal, realizada pelos catadores autônomos;
- Resíduos de PET pós-consumo – Nesta pesquisa, os resíduos de PET pós-consumo, são considerados os oriundos das garrafas descartáveis, utilizadas na embalagem de bebidas não alcoólicas como refrigerantes, água e isotônicos, pois, segundo Matos (2006, p. 131), apresentam participação majoritária, em relação aos demais usos, presentes nos resíduos sólidos domiciliares (RSD). A opção pela garrafa de PET pós-consumo tem fundamento, também, por ser a matéria-prima utilizada no processamento do produto referente à avaliação tecnológica, detalhada na Seção 6.2, p. 93;
- Logística reversa (LR) – Compreende o planejamento, a operação e o controle dos fluxos e as informações logísticas dentro dos sistemas de gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos, visando otimizar e integrar a recuperação, a consolidação, revalorização e retorno do produto pós-consumo (garrafa de PET) ao meio produtivo;

- Cadeia de suprimento – Compreende o conjunto dos canais de distribuição, interagidos por fluxos logísticos. Podem ser diretos – representados pelos setores de produção, distribuição e comercialização dos produtos envasados nas garrafas de PET – e reversos – representados pelos setores de recuperação, revalorização e reintegração das garrafas de PET pós-consumo, no meio produtivo;
- Área de estudo – A área de abrangência da logística reversa compreende todo o território brasileiro.

6.1.2. Classificação da pesquisa

A pesquisa classifica-se, em função do objetivo, como exploratória, por ser a mais recomendada, considerando algumas condições peculiares da logística reversa (LR) das garrafas de PET, no Brasil:

- O tema ainda é pouco explorado;
- As informações apresentam-se de forma segmentada;
- O reconhecimento das dimensões básicas da logística reversa no modelo de gestão e gerenciamento de resíduos de PET, praticado nos municípios brasileiros;

A pesquisa documental constitui-se como a técnica utilizada para a coleta das informações e dos dados, pois possui fundamentos e facilidades importantes, como:

- Embora em forma segmentada, as informações e os dados têm origem documental confiável e de boa representatividade;
- Não exige o contato com agentes da LR. Do contrário, a extensão da área de estudo e o número de agentes envolvidos dificulta a realização de pesquisas de campo;
- O custo reduzido, comparado a outros tipos de pesquisas.

6.1.3. Base documental

A pesquisa documental foi realizada por meio de publicações referentes às informações e dados estatísticos de diversos setores que, de uma forma ou outra, têm ligação com a logística das garrafas de PET, permitindo uma visão geral da cadeia de suprimento direto e reverso.

Dentre os documentos pesquisados, destacam-se:

- Anuários da indústria química, referentes aos anos de 1997, 2000 e 2008 da Associação Brasileira da Indústria Química (ABQUIM). ABQUIM (1997, 2000, 2008);
- Censos da Reciclagem de PET no Brasil, referentes aos anos de 2004/2005, 2005/2006, 2006/2007, 2007/2008, ABIPET (2005, 2006, 2007b, 2008);
- Relatório da Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e Bebidas não Alcoólicas (ABIR), referente ao consumo no período de 2002 a 2007, ABIR (2008);
- Legislações federais referentes catadores, serviços de coleta de resíduos recicláveis, imposto de produtos industrializados (IPI), Política Nacional de Resíduos Sólidos, resolução ANVISA, Portaria Ministerial, etc.;
- Pesquisa Ciclosoft 2008, realizada e publicada pelo Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE), CEMPRE (2008b);
- Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, referente ao ano de 2000, IBGE (2000);
- Manual referente aos Elementos para a Organização da Coleta seletiva e Projeto dos Galpões de Triagem, publicação conjunta entre os Ministérios das Cidades e do Meio Ambiente, BRASIL (2008);
- Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil, referente a 2008, publicado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABELPRE), ABRELPE (2008);

6.1.4. Estratégia metodológica

A realização da pesquisa documental é importante para a coleta e análise das informações e dos dados estatísticos disponíveis nas publicações consultadas. Entretanto, é necessária a adoção de uma estratégia metodológica para o direcionamento da pesquisa e, sobretudo, a identificação e o delineamento da estrutura de logística reversa das garrafas de PET, inserida no sistema de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos domiciliares dos municípios brasileiros.

A estratégia metodológica é fundamentada nos fatores de influência e nas dimensões básicas de uma estrutura de logística reversa.

Proposta por De Brito (2003, p. 45), as dimensões básicas é uma importante ferramenta para identificação de uma estrutura conceitual de logística reversa. As dimensões básicas são constituídas por quatro questões fundamentais, conforme o esquema da Figura 11.

Figura 11 – Dimensões básicas da logística reversa
Fonte: Adaptado de De Brito (2003)

As questões da Figura 11, propostas por De Brito, são utilizadas, portanto, para a busca de respostas importantes no delineamento da estrutura conceitual da logística reversa das garrafas de PET.

Na logística reversa de produtos pós-consumo, conforme Leite (2003, p. 90), é possível a atuação de fatores que influenciam na relação e organização dos fluxos logísticos reversos.

Estes fatores se constituem, portanto, em um excelente instrumento para identificação e análise das características de organização e das condições motivacionais da logística reversa das garrafas de PET pós-consumo.

No Quadro 2 são apresentados os fatores de influência propostos por Leite, assim como as respectivas características de organização e condições motivacionais, que, dentre outras, acredita-se serem representativas para a caracterização da estrutura de logística reversa das garrafas de PET, e, também, pela necessidade de delimitação da pesquisa.

Quadro 2 – Relação dos fatores de influência, associados às características de organização e as condições motivacionais de retorno em logística reversa

Fator de Influência	Característica de Organização	Condições Motivacionais de Retorno
Tecnológico	Reciclabilidade tecnológica	Transporte
		Segregação
		Conservação de propriedades
		Potencial de substituição da matéria-prima virgem
	Desempenho tecnológico	Comportamento mecânico, térmico e químico
Logístico	Características do resíduo – garrafa de PET, pós-consumo	Relação peso/volume
		Relação preço/peso
	Localização das origens e destinos dos resíduos	Recuperadores (catadores) – quantidade e localização
		Recicladores e aplicadores – quantidade e localização
Econômico	Escala econômica	Relação reciclagem/produção
		Relação resgate/descarte
	Mercado	Agentes envolvidos – função, quantidade e localização
		Aceitação do produto reciclado
	Balanço da economia	Economia obtida pela diferença de preço da resina virgem e reciclada
		Economia obtida pela redução do consumo de energia e matéria-prima
Ecológico	Balanço ambiental	Ciclo de vida
		Responsabilidade ambiental
Legislativo	Regulamentação pertinente	Legislação restritiva
		Legislação incentivadora

Embora com denominações distintas, os termos: dimensões básicas e fatores de influência apresentam conteúdos semânticos similares, sobretudo porque os autores elaboraram os termos fundamentados em fontes bibliográficas comuns, as quais estão citadas em seus trabalhos.

Desta forma, embora similares, nesta pesquisa os termos são utilizados com estratégia metodológica distinta, pois as dimensões básicas orientam quanto à identificação da estrutura conceitual da logística reversa das garrafas de PET, enquanto os fatores influência visam à identificação e a análise dos canais e fluxos logísticos em função das características e condições relacionadas no Quadro 2.

6.2. Avaliação tecnológica do produto reciclado

O método de pesquisa, nesta seção, visa atender aos objetivos específicos referentes à simulação de uma reciclagem a partir do processamento da matéria-prima oriunda de garrafas de PET pós-consumo, e, conseqüentemente, a caracterização das propriedades e do desempenho tecnológico do produto reciclado obtido.

6.2.1. Classificação da pesquisa

A pesquisa classifica-se como descritiva e explicativa, considerando o objetivo de descrever e explicar as propriedades intrínsecas e o desempenho tecnológico dos produtos reciclados de PET.

A técnica utilizada para a coleta e análise dos dados de caracterização do produto reciclado classifica-se como experimental, pois o método proposto contém procedimentos como a produção, em situação real, do produto, assim como a realização de ensaios laboratoriais padronizados.

6.2.2. Estratégia metodológica

O método proposto para avaliação do produto reciclado de PET foi desenvolvido por meio da estratégia metodológica apresentada no diagrama da Figura 12.

Figura 12 – Esquema das etapas de avaliação tecnológica do produto reciclado

Conforme o diagrama da Figura 12, a estratégia metodológica compreendeu as etapas de reciclagem das garrafas de PET, pós-consumo, e o plano de avaliação do produto reciclado.

6.2.2.1. Reciclagem das garrafas de PET pós-consumo

Esta etapa consistiu na simulação de uma reciclagem mecânica dos resíduos de PET pós-consumo, compreendendo os processos de revalorização e transformação, visando à obtenção de um produto reciclado, do qual foram extraídos os corpos de prova para a realização dos ensaios de caracterização das propriedades e do desempenho tecnológico.

A simulação da reciclagem serviu também como importante fonte de informação das condições e parâmetros do processamento dos resíduos de PET pós-consumo.

A reciclagem mecânica dos resíduos de PET pós-consumo, adotado nesta pesquisa, segue o fluxograma da Figura 13, onde os processos envolvidos compreendem: a

revalorização para obtenção dos flocos de PET e a transformação em um novo produto, assim como os recursos de entrada e saída.

Figura 13 – Fluxograma do processo de reciclagem mecânica dos resíduos de PET pós-consumo

O processo de recuperação das garrafas de PET pós-consumo compreende as seguintes atividades:

- Coleta das garrafas;
- Segregação das garrafas por cor da resina (incolor, verde, azul) e tamanho (600 ml, 2 litros, etc.);
- Prensagem e enfardamento;
- Transporte até a recicladora.

O processo de recuperação foi realizado por agentes da cadeia reversa, conforme definição na Seção 6.1.1, p. 88.

6.2.2.1.1. Revalorização das garrafas de PET

O processo de revalorização das garrafas de PET seguiu as fases do fluxograma da Figura 13, e representa uma etapa preliminar de reciclagem, que visa dotar os resíduos de PET de uma condição de matéria-prima.

Este processo foi realizado por meio das atividades de moagem das garrafas de PET para obtenção dos flocos, seguida de lavagem e secagem, sendo totalmente realizado pela empresa recicladora Global PET Reciclagem S/A, sediada em São Carlos, SP, a qual, também, forneceu os flocos para a realização do processo de obtenção do produto reciclado. As informações referentes aos recursos de entrada e saída deste processo foram pesquisadas junta a empresa fornecedora dos flocos de PET.

Considerando o atendimento ao objetivo específico referente à obtenção do produto reciclado, a matéria-prima fornecida pela empresa recicladora atendeu às seguintes diretrizes:

- Os resíduos de PET pós-consumo utilizados como matéria-prima são originários de garrafas descartáveis, utilizadas na embalagem de bebidas não alcoólicas como refrigerantes, água e isotônicos;
- A necessidade de verificar a influência por tipo de resina constituinte das garrafas de PET, sendo utilizadas as resinas: incolor (I) – Também conhecida no meio como cristal –, na cor verde (V) e mista na proporção de 50% incolor e 50% cor verde (IV - 50/50);

6.2.2.1.2. O processo de transformação

O desenvolvimento desta etapa é realizado em duas fases: o projeto e a produção do produto reciclado, conforme o diagrama da Figura 12, p. 94.

Projeto do produto reciclado

Esta fase define o produto reciclado quanto à forma geométrica, a composição da matéria-prima e a identificação. A forma do produto reciclado não é objeto de estudo desta pesquisa, mas, preferencialmente optou-se pela forma plana, considerando a facilidade para a extração de corpos de prova visando à realização dos ensaios de caracterização.

A forma geométrica do produto reciclado foi definida como chapa plana, possuindo dimensões nominais de 120 x 50 x 3,4 mm. A forma e as dimensões foram definidas em função do molde disponível no Setor de Injeção de Plásticos do CDCC/USP e a conveniência da forma plana.

A matéria-prima para composição dos produtos reciclados tem forma de flocos, decorrente da moagem das garrafas de PET. As especificações da matéria-prima, assim como sua identificação, são descritas a seguir:

- Flocos de garrafa de PET, lavados, secos e com granulometria menor que 5 mm, constituídos por resinas incolor, verde e uma mistura entre elas, na proporção de 50/50, identificados respectivamente com os códigos FI, FV e FIV, visando ao controle no processamento;
- A composição da matéria-prima é isenta de estabilizantes e aditivos, ou seja, o produto reciclado é composto exclusivamente dos resíduos de PET pós-consumo.

Produção do produto reciclado

O processo de transformação consistiu em processar os resíduos de PET pós-consumo, para produção do produto reciclado e seguiu as fases do fluxograma da Figura 13, p. 95, fundamentado nas seguintes diretrizes:

- O tipo de processamento do polímero não é objeto de estudo desta pesquisa, desta forma, optou-se pela moldagem por injeção, considerando o domínio tecnológico deste processo para resina PET, conforme IAP (2006), e, também, pela disponibilidade de

equipamento e molde. No Apêndice D é apresentada uma descrição do processamento por injeção, para o entendimento dos procedimentos e dos termos referidos nesta seção;

- O processamento foi realizado de forma a se aproximar ao máximo das condições operacionais de produção das empresas transformadoras;
- O produto reciclado apresenta comportamentos diferentes em função do número de vezes que é submetido à reciclagem, desta forma, os flocos de PET (matéria-prima) foram processados em um total de cinco ciclos. O ciclo de reciclagem compreende as fases cíclicas de processamento por injeção para obtenção do produto reciclado (Chapa), conforme o fluxograma da Figura 13, p. 95;

As informações referentes aos recursos de entrada e saída deste processo foram pesquisadas e registradas, conforme a realização de cada fase do processamento.

Todas as fases de produção dos produtos reciclados foram realizadas no setor de injeção de plásticos do CDCC/USP e são descritas e detalhadas, conforme as condições e atividades seguintes:

Preparação da Matéria-prima

A quantidade total de flocos de PET, fornecidos pela empresa recicladora, foi de 9,4 kg incolor (FI) e 9,7 kg verde (FV), com granulometria entre 8 e 12 mm.

Conforme o fluxograma da Figura 13, p. 95, inicialmente, cada quantidade de flocos foi moída para adequar a granulometria em torno de 5 mm, considerada mais apropriada para o processo de injeção, conforme prática recomendada em IAP (2006) e Mancini (1996, p. 79). Em seguida, foram formadas três quantidades de flocos, com massas muito próximas, identificados como FI, FV e FIV, constituindo-se nas matérias-primas do primeiro ciclo de reciclagem para cada tipo de produto reciclado. A moagem foi realizada em moinho de faca, marca RONE, modelo SFB 2305, com de potência de 3,80 kW, identificado na fotografia da Figura 14.

Após a moagem, as matérias-primas foram submetidas à secagem em estufa elétrica com circulação de ar, marca MARCONI[®], referência MA – 035/5, potência de 3 kW, conforme pode ser visto nas fotografias da Figura 15.

Figura 14 – Fotografia do moinho utilizado para moagem da matéria-prima

(a) Vista externa

(b) Vista interna – bandejas com matéria-prima

Figura 15 – Fotografias da estufa utilizada para secagem da matéria-prima

A secagem de cada tipo de matéria-prima foi realizada com um tempo médio de 4 horas a uma temperatura de 140 °C. A matéria-prima era retirada da estufa para processamento, somente após a estabilização do teor de umidade abaixo de 0,004% (40 ppm) – Teor de umidade apropriado para evitar degradação por hidrólise na fusão do PET, conforme Mossi & Ghisolfi [2006?] –, aferido por meio de balança de precisão marca METTLER[®], referência AT 250, mostrada na fotografia da Figura 16.

Figura 16 – Fotografia da balança de precisão utilizada na aferição do teor de umidade

Foi realizada a aferição da massa da matéria-prima, em balança digital (precisão de 5 g), marca TOLEDO, conforme fotografia presente na Figura 17, antes de inseri-la no funil da injetora, para processamento.

Ao final de cada ciclo de reciclagem, as chapas produzidas foram contadas e submetidas à aferição da massa total em balança digital, já referida. Em seguida, foi realizada a separação de 30 chapas de produto reciclado, destinadas aos ensaios, e as demais foram submetidas novamente ao processo de preparação de matéria-prima – moagem e secagem – para obtenção de um novo produto. Este procedimento cíclico se repetiu até o quinto ciclo de processamento.

Ressalta-se que a partir do segundo ciclo de reciclagem a matéria-prima tem forma de grão, já que são provenientes da moagem da chapa.

As matérias-primas e os respectivos produtos reciclados obtidos foram identificados, previamente, conforme os códigos descritos do Quadro 3.

Quadro 3 – Códigos de identificação da matéria-prima e do produto reciclado por ciclo de reciclagem

Ciclo de Reciclagem	Códigos de Identificação	
	Matéria-Prima	Produto Reciclado
1	FI – FV – FIV	RI1 – RV1 – RIV1
2	RI1 – RV1 – RIV1	RI2 – RV2 – RIV2
3	RI2 – RV2 – RIV2	RI3 – RV3 – RV3
4	RI3 – RV3 – RIV3	RI4 – RV4 – RIV4
5	RI4 – RV4 – RIV4	RI5 – RV5 – RIV5

Figura 17 – Fotografia da balança digital utilizada no processamento

Todas as informações e dados referentes à preparação da matéria-prima foram registrados, visando o histórico do processo e a fundamentação para a determinação da produtividade e consumo energético.

Processamento da Matéria-prima

Para obtenção dos produtos reciclados, cada matéria-prima foi processada e moldada por injeção, sendo utilizada uma injetora da marca ROMI®, modelo PRIMAX 100R, conforme pode ser vista na fotografia da Figura 18.

Figura 18 – Fotografia da injetora ROMI, utilizada no processamento da matéria-prima para obtenção dos produtos reciclados

Para moldagem do produto reciclado, foi acoplado na injetora um molde de cavidade simples e plana com dimensões nominais de 120 x 50 x 3,4 mm, dotado de um canal de injeção localizado no centro. O molde não possui canais de controle de temperatura e nem dispositivo de ejeção da peça moldada. O resfriamento da massa injetada ocorreu pela diferença de calor com o molde. O molde pode ser visualizado nas fotografias da Figura 19.

Figura 19 – Fotografias do molde utilizado na moldagem das chapas de PET reciclado

Ressalta-se que a temperatura do molde não apresentava oscilações significativas no decorrer do processamento, a qual estabilizava em torno de 40 °C, após a realização de alguns ciclos de processamento.

No processo por injeção existem condições operacionais que devem ser controladas para a garantia da qualidade de moldagem dos produtos reciclados. Estas condições compreendem, dentre outras, as pressões do sistema – injeção, recalque e contrapressão – o tempo de processamento – dosagem e fusão, injeção, recalque e resfriamento –, as temperaturas – das zonas de aquecimento e do molde – e a velocidade de injeção, as quais foram estabelecidas em função dos seguintes tópicos:

- As recomendações da norma ASTM D 3641 – 02, ASTM (2002a);
- As Temperaturas de fusão dos flocos FI e FV, determinadas previamente pelo ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);
- As Características da injetora e do molde;

- A experiência do operador;
- As condições similares aos recicladores, conforme IAP (2006).

Ressalta-se que na determinação do tempo de processamento foram considerados somente os tempos de dosagem e fusão, e de injeção. As condições do molde e a necessidade de ajustes a cada ciclo de processamento influenciaram nos tempos de recalque e resfriamento, gerando variações atípicas e não representativas, sendo, portanto descartados para a determinação da produtividade do processo.

Todas as informações e dados referentes ao processamento da matéria-prima, compreendendo os parâmetros das condições de processamento e dos recursos de entrada e saída da produção – massa da matéria-prima, chapa produzida, energia, etc. –, foram registradas, visando o histórico do processo e a fundamentação para análise.

6.2.2.2. Plano de caracterização do produto reciclado

O plano de caracterização do produto reciclado compreende um conjunto de procedimentos experimentais visando à determinação das propriedades relativas ao processamento e as propriedades de desempenho em serviço.

6.2.2.2.1. Propriedades relativas ao processamento

Para caracterização do produto reciclado quanto às propriedades relativas ao processamento optou-se pelos procedimentos experimentais listados no Quadro 4, por serem suficientes para fundamentação da análise de influência das condições do processo de moldagem. No Quadro 4 é apresentado o método experimental, referente ao objetivo e a norma, assim como o laboratório onde foi realizado para cada propriedade respectiva.

Quadro 4 – Relação das propriedades relativas ao processamento

Método Experimental		Laboratório
Objetivo	Norma	
Determinação da Densidade	ASTM D 1505 – 03	Saneamento/EESC
Determinação da Viscosidade Intrínseca	ASTM D 4603 – 03	DEMa/UFSCar
Análise Térmica – DSC	ASTM D 3418 – 08	Polímeros Biodegradáveis/UFSCar

Os métodos experimentais são descritos na Seção 6.2.2.2.2., p. 109.

6.2.2.2.2. Propriedades de desempenho

As propriedades de desempenho referem-se ao comportamento do produto reciclado quando submetidos a ações e agentes solicitantes, representativos do uso em serviço, sob condições de exposição controlada e normalizadas.

As propriedades de desempenho foram definidas com base nas exigências do usuário de edifício habitacional, referenciadas na norma ISO 6241 (1984) e no documento 98/232 do *Conseil International du Bâtiment* (CIB), CIB (1998), adotando-se, nesta pesquisa, os tópicos de avaliação relacionados no Quadro 5. Ressalta-se que os métodos experimentais adotados são utilizados para caracterizar os parâmetros de desempenho do material (produto reciclado), não se relacionado diretamente com elemento ou subsistema construtivo.

Os métodos experimentais são descritos nas seções 6.2.2.2.2.1., p. 106, e 6.2.2.2.2.2, p. 109, com exceção dos referentes à adequação ambiental que são abordados na Seção 6.2.2.1., reciclagem das garrafas de PET.

Os métodos experimentais foram realizados em todas as amostras dos produtos reciclados.

Os métodos experimentais são apresentados em duas seções. A primeira trata da extração dos corpos de prova e a segunda da descrição dos ensaios. A separação em duas

seções tem a finalidade de evitar repetições de termos e definições, já os procedimentos são comuns para a maioria dos ensaios.

Quadro 5 – Relação das propriedades de desempenho, conforme exigências do usuário

Exigência do Usuário	Comportamento em Serviço		Método Experimental		Laboratório
	Ação/Agente	Condições	Objetivo	Norma	
Segurança	Mecânico	Verificação das resistências características	Determinação das propriedades de tração	ASTM D 638 – 03	Geossintéticos/EESC
			Determinação das propriedades de compressão	ASTM D 695 – 02a	Geossintéticos/EESC
			Determinação das propriedades de flexão	ASTM D 790 – 07	Geossintéticos/EESC
			Determinação da Dureza Rockwell	ASTM D 785 – 03	DEMa/UFSCar
			Determinação da resistência ao impacto	ASTM D 256 – 06a	DEMa/UFSCar
	Térmico	Verificação da estabilidade dimensional na presença do calor	Determinação do coeficiente de expansão térmica linear	ASTM D 696 – 03	DEMa/UFSCar
		Verificação dos limites de temperatura	Determinação da temperatura de fragilização	ASTM D 746 – 07	DEMa/UFSCar
			Determinação da temperatura de amolecimento VICAT	ASTM D 1525 – 07	DEMa/UFSCar
			Determinação da temperatura de deflexão ao calor, sob carga de flexão (HDT)	ASTM D 648 – 07	DEMa/UFSCar
		Verificação da inflamabilidade	Teste de inflamabilidade	UL 94	DEMa/UFSCar
Durabilidade	Mecânico	Verificação do desgaste superficial por ação abrasiva	Determinação da resistência à abrasão	ASTM D 4060 – 07	DEMa/UFSCar
	Químico	Verificação do ataque por reagentes químicos	Avaliação da resistência química	ASTM D 543 – 06	Resíduos Sólidos/EESC
	Mecânico/ Térmico	Verificação do comportamento em uso contínuo	Análise dinâmico-mecânica - DMA	ASTM D 5023 – 07	IQSC/USP
			Fluência na flexão	-	
Adequação Ambiental	Processo de Reciclagem Mecânica	Verificação do consumo de recursos naturais	Água	-	-
			Energia	-	-
			Matéria-prima	-	-
		Verificação do teor de poluentes resultante	Resíduos	-	-
			Efluentes	-	-
			Emissões	-	-

6.2.2.2.2.1. Extração dos corpos de prova

Para melhor compreensão da aplicação dos termos amostra e corpo de prova, adota-se as definições seguintes:

- Amostra – Representa o conjunto das chapas de produto reciclado de um mesmo ciclo de reciclagem e tipo de matéria-prima. A cada ciclo de reciclagem são separadas 30 chapas de produto reciclado, constituindo-se, portanto, na amostra;
- Corpo de prova – Representa as peças, em dimensões padronizadas conforme o ensaio, extraídas das amostras (chapas) do produto reciclado.

Os corpos de prova dos ensaios de Densidade, Viscosidade Intrínseca e de DSC são flocos ou grãos colhidos aleatoriamente (200 g), após os processos de moagem, reservados em sacos plásticos fechados com lacre e identificados quanto à amostra e ciclo de reciclagem.

Todos os corpos de prova, dos demais ensaios, foram extraídos das chapas de produto reciclado por meio de corte reto realizado em uma Serra de Fita vertical, marca RONEMAK, modelo AC – 200, apresentada na fotografia da Figura 14. A lâmina de serra utilizada tinha espessura de 1 mm.

Figura 20 – Fotografia da serra de fita utilizada na extração dos corpos de prova

A opção da serra de fita foi mais adequada para o corte dos corpos de prova, em relação a outros procedimentos utilizados, pois não gerou nenhum dano físico como fissuras, trincas, lascas de bordas, ou mesmo térmico como deformações ou amolecimento por superaquecimento.

Foi elaborado um plano de corte das chapas, apresentado na Figura 21, visando ao atendimento das seguintes condições:

- A racionalização das operações, permitindo um aproveitamento máximo das chapas e a execução padronizada do corte;
- A padronização dos corpos de prova, observando-se a dimensão e a mesma posição em todas as chapas, em função da direção do fluxo de moldagem;
- Evitar o corte na região de *rechupe* – região central da chapa onde normalmente apresenta alteração dimensional na espessura, por leve afundamento da superfície, decorrente do processo de injeção.

Após o corte das chapas, os corpos de prova foram lixados nas arestas com lixa nº 400, para retiradas de rebarbas e alisamento das faces de corte. Em seguida foram limpos e guardados em sacos plásticos fechados com lacre, para evitar contato com o ambiente, e identificados quanto à amostra e ao ciclo de reciclagem.

Os corpos de prova dos ensaios de HDT (Deflexão sob carga e calor) e UL (Inflamabilidade), identificados na Figura 21, têm comprimento igual ao da chapa (120 mm), sendo menor que o recomendado em norma (127 mm), porém a alteração não prejudicou a realização dos testes. Idêntica condição ocorre com o corpo de prova do ensaio de abrasão, onde a dimensão do corpo de prova (50 x 50 mm) é menor, em função da chapa, que a recomendada (100 x 100 mm), mas sem prejuízo do teste.

Os corpos de prova de tração e impacto foram submetidos a um segundo processo de corte para obtenção da forma final recomendada por suas respectivas normas.

Figura 21 – Plano de corte das chapas para obtenção de corpos de prova

As formas retangulares extraídas da chapa, referentes ao ensaio de tração, conforme Figura 21, foram fresados em Fresa marca KONE, modelo KFF 30 (fotografia na Figura 22), para obtenção das dimensões finais do corpo de prova tipo V referente à norma do ensaio de tração. Os detalhes de dimensão e fotografia do CP de tração são apresentados na Figura 23.

Figura 22 – Fotografia da fresadora utilizada para obtenção do corpo de prova de tração

Figura 23 – Forma do corpo de prova do ensaio de tração

Conforme a norma respectiva, a forma dos corpos de prova do ensaio de impacto possui entalhe e dimensões conforme a Figura 24, o qual foi obtido por desbaste com lima triangular.

Figura 24 – Forma do corpo de prova do ensaio de impacto

Todos os corpos de prova foram preparados e condicionados conforme a norma específica de cada ensaio, as quais são referidas na seção seguinte. Os serviços de corte e fresamento foram realizados na marcenaria (maquete) do CDCC/USP.

6.2.2.2.2. Descrição dos Ensaio

Esta seção apresenta às descrições dos métodos experimentais, as quais são feitas de forma sucinta com a finalidade de fornecer uma visão geral dos procedimentos de caracterização. Em caso de maiores detalhes, recomenda-se consultar a norma de referência.

Os dados gerados pelos ensaios foram analisados por meio de cálculos, tabulações e curvas típicas das propriedades estudadas. Quando não houver referência específica na

descrição do ensaio, a análise dos resultados foi realizada por meio do *software* Excel, versão 2007, da Microsoft®.

Determinação da Densidade

O ensaio de determinação da Densidade foi realizado conforme os procedimentos da norma ASTM D 1505 – 03, ASTM (2003a). Visa o conhecimento da relação entre a massa e o volume das amostras em função da resina e do ciclo de processamento.

Para a realização do ensaio foi utilizado os materiais, instrumentos e amostra, seguintes:

- Materiais – Líquidos de densidade conhecida como o tetracloreto de carbono (Densidade de 1,59 g/cm³), álcool etílico (Densidade de 0,79 g/cm³) e amostras de PET;
- Instrumentos – Proveta de 100 ml, funil, conta-gotas, picnômetro de 50 ml e balança de precisão, marca METTLER, modelo AT 261;

O procedimento consiste em obter uma solução com a mistura dos líquidos e que tenha densidade igual a da amostra de PET. A amostra obtida é introduzida no picnômetro para aferição da massa. A densidade é determinada por meio de cálculo, conforme a Equação 01.

$$d = [(p_1 - p_0) / (p_a - p_0)] \times d_{ad} \quad (1)$$

Onde:

d – Densidade da amostra em g/cm³;

p₀ – Massa do picnômetro vazio, em grama, a 23 °C;

p₁ – Massa do conjunto do picnômetro com a solução obtida, em grama;

p_a – Massa do conjunto do picnômetro com água a 23 °C, em grama;

d_{ad} – Densidade da água destilada a 23 °C, considerada igual 0,997569 g/cm³, conforme

Canevarolo Jr. (2006);

Por meio da densidade, o grau de cristalinidade da amostra foi determinado pela Equação 02.

$$C_v = [(d - d_a)/(d_c - d_a)] \quad (2)$$

Onde:

C_v – Grau de cristalinidade da amostra, obtida por densidade, em percentual;

d – Densidade da amostra em g/cm^3 ;

d_a – Densidade do PET referente à fase amorfa, igual a $1,335 \text{ g/cm}^3$;

d_c – Densidade do PET referente à fase cristalina, igual a $1,455 \text{ g/cm}^3$;

Os valores referentes à densidade da água destilada, a 23°C , e as densidades do PET, nas fases amorfas e cristalina, foram obtidas em Canevarolo Jr. (2006, p. 248).

Determinação da Viscosidade Intrínseca ($[\eta]$)

O ensaio de determinação da Viscosidade Intrínseca ($[\eta]$) foi realizado conforme os procedimentos da norma ASTM D 4603 – 03, ASTM (2003b). Este ensaio tem importância à medida que retrata o comportamento de degradação das amostras em função das sucessivas reciclagens.

A $[\eta]$ foi determinada por meio da medida da viscosidade relativa (η_r), a qual foi realizada através da medição do tempo do fluxo de uma solução padrão do polímero (PET) de concentração conhecida e o tempo de fluxo do solvente puro em um viscosímetro capilar, tipo *Cannon Ubbelohde*, em temperatura constante. O solvente utilizado para diluição do PET foi o fenol/1,1,2,2 – tetracloreto na proporção 60/40, em peso, sendo utilizada somente uma solução diluída. A viscosidade relativa é determinada pela relação entre o tempo médio do fluxo da solução diluída de PET (t) e o tempo médio do fluxo do solvente puro (t_0). A $[\eta]$ é determinada por meio de cálculo utilizando a relação (Equação 3) de Billmeyer⁹ (1949, apud ASTM, 2003b).

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

⁹ BILLMEYER, Journal of Polymer Science, Vol. 4, 1949, p. 83

Onde,

$[\eta]$ – Viscosidade intrínseca

η_r – Viscosidade relativa, obtida pela relação t/t_0

C – Concentração da solução do polímero em g/dL

A massa molar média ($\overline{M_w}$) do PET foi obtida por cálculo, utilizando-se a Equação 04, de Berkowitz (1984), e a massa molar ($\overline{M_n}$) determinada pela Equação 05, a qual representa a relação de polidispersão para polímeros (PET) de condensação, conforme Canevarolo Jr (2006, p. 132).

$$\overline{M_w} = 6,58 \times 10^{-4} \times [\eta]^{1,54} \quad (4)$$

$$\overline{M_w}/\overline{M_n} = 2 \quad (5)$$

Análise Térmica – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os procedimentos experimentais do ensaio de DSC foram realizados em conformidade a norma ASTM D 3418 – 08, ASTM (2008). Este ensaio tem por objetivo conhecer as temperaturas de transição características e as entalpias de fusão e cristalização das amostras.

A técnica de DSC consiste em submeter uma amostra e um material de referência a um aquecimento e resfriamento controlado para medição do fluxo de calor diferencial entre elas, com o registro das variações de entalpia que o polímero apresenta.

A análise térmica foi realizada com cerca de 6 mg da amostra de PET – Floco e grãos reciclados de cada produto –, sendo submetida a um primeiro aquecimento (varredura), seguida de resfriamento e a um segundo aquecimento, com variação de temperatura entre 30 °C a 300 °C, sob fluxo de 50 mL/min. de gás inerte (N₂). Foi utilizada uma taxa de 20 °C/min. nas rampas de aquecimento e resfriamento.

Na realização do ensaio de DSC foram determinadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m), a temperatura de cristalização (T_c) e as entalpias

de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c). As temperaturas T_g e T_m e a entalpia de fusão ΔH_m foram determinadas nos dois aquecimentos e a temperatura e a entalpia de cristalização (T_c , ΔH_c), no resfriamento.

O ensaio foi realizado no equipamento DSC Q100 V 9.8 Build 296, marca *TA Instruments*, o qual possui computador associado para registro das informações geradas no ensaio. As informações geradas foram processadas e registradas pelo *software Universal Analysis*, versão V4.3A, da *TA Instruments*. A análise dos resultados – Cálculos, tabulações e geração de curvas – foi realizada pelo *software MicrocalTM OriginTM*.

A identificação das temperaturas características e das entalpias, assim como a análise dos resultados foi realizada pelos seguintes pontos da curva de DSC:

- T_g – Pelo desnível na linha base de aquecimento;
- T_m – Pelo pico de fusão cristalina na linha base de aquecimento;
- ΔH_m – Pela área sob o pico de fusão cristalina na linha base de aquecimento;
- T_c – Pelo pico de cristalização na linha base de resfriamento;
- ΔH_c – Pela área sob o pico de cristalização na linha base de resfriamento;

O grau de cristalinidade foi determinado por cálculo, utilizando-se a Equação 6, tendo como variável a entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) de cada amostra.

$$C = [(\Delta H_m (\text{Amostra})) / (\Delta H_m^*)] \quad (6)$$

Onde

C – Grau de cristalinidade da amostra, obtida por DSC, em percentual;

ΔH_m – Entalpia de fusão da amostra, em (J/g);

ΔH_m^* - Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (hipoteticamente), considerada com o valor de 140 J/g, conforme Canevarolo Jr. (2006, p. 250).

Determinação das propriedades de tração, compressão e flexão

As propriedades de tração, compressão e flexão das amostras do produto reciclado de PET foram determinadas conforme os procedimentos da norma ASTM D 638 – 03, ASTM (2003c), ASTM D 695 – 02a, ASTM (2002b), e ASTM D 790 – 07, ASTM (2007a), respectivamente.

Os ensaios visam a uma avaliação do comportamento deformacional e resistivo das amostras quando submetidas cargas mecânicas.

Todos os ensaios foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios, marca EMIC[®], modelo DL 3000, e utilizada uma célula de carga de 20 kN.

A Máquina Universal utilizada possui um computador acoplado, com *software* residente e específico para o controle operacional na realização dos ensaios, que permite a programação de diversas condições de procedimentos como identificação da amostra, dimensões do corpo de prova, velocidade, taxa de deformação e carregamento, pré-carga, dentre outros, assim como o registro digital dos parâmetros, como forma e deslocamento, ensaiados.

Foi utilizada uma série de 5 corpos de prova para cada amostra de produto reciclado ensaiada, em todos os tipos de ensaios.

No ensaio de tração o corpo de prova é submetido à força de distensão aplicada na seção transversal. Os parâmetros obtidos foram analisados, visando à determinação das propriedades seguintes:

- Tensão de tração no escoamento (σ_{te}) e na ruptura (σ_{tr}), em MPa;
- Deformação de tração no escoamento (ϵ_{te}) e na ruptura (ϵ_{tr}), em (%);
- Resistência à tração nominal (σ_t), determinada pela máxima tensão sustentada pelo corpo de prova, em MPa;
- Módulo de elasticidade (E_t) na tração, em MPa.

No ensaio de compressão o corpo de prova é comprimido por meio de força aplicada axialmente na seção da face de moldagem. Os parâmetros obtidos foram analisados, visando à determinação das propriedades seguintes:

- Deformação sob compressão no escoamento (ε_{ce}) e na ruptura (ε_{cr}), em (%);
- Resistência à compressão no escoamento (σ_{ce}) e na ruptura (σ_{cr}), em MPa;
- Resistência à compressão nominal (σ_c), determinada pela máxima tensão sustentada pelo corpo de prova;
- Módulo de elasticidade na compressão (E_c), em MPa.

Nos ensaios de tração e compressão, as tensões foram determinadas pela relação entre a força e área, sendo os parâmetros obtidos diretamente pelos registros do *software* de controle.

O ensaio de flexão foi realizado por meio do método com sistema de carregamento em três pontos e o procedimento A. O corpo de prova, em forma de barra chata, é posicionado sob dois apoios fixos, de forma que a carga de flexão seja aplicada no centro e na direção a menor dimensão (d). A distância (L) entre os apoios foi ajustada de forma que relação L/d seja igual a 16, conforme prescrição normativa.

A deflexão referente à máxima deformação permitida (5%) foi calculada utilizando-se a Equação 7, e determinada com um valor de 7,253 mm. As deformações de flexão foram calculadas utilizando-se a Equação 8.

$$D_m = \frac{rL^2}{6d} \quad (7)$$

$$\varepsilon = \frac{6Dd}{L^2} \quad (8)$$

Onde:

D_m – Deflexão referente à deformação máxima permitida, em (mm);

D – Deflexão registrada no desenvolvimento do ensaio, tomada nos pontos de escoamento e ruptura, em (mm)

r – Deformação máxima permitida. Para ensaio de flexão em três pontos o valor deve ser de 5%;

d – Espessura do corpo de prova, em (mm);

L – Distancia entre os apoios fixos, em (mm);

ε – Deformação de flexão, em (%)

Os parâmetros obtidos foram analisados, visando à determinação das propriedades seguintes:

- Deformação sob flexão no escoamento (ε_{fe}) e na ruptura (ε_{fr}), em (%);
- Tensão de flexão no escoamento (σ_{fe}) e na ruptura (σ_{fr}), em MPa;
- Resistência à flexão (σ_{fM}), determinada pela máxima tensão sustentada pelo corpo de prova;
- Módulo de elasticidade na flexão (E_f), em MPa.

Determinação da Dureza Rockwell

O ensaio de Dureza Rockwell foi realizado conforme os procedimentos da norma ASTM D 785 – 03, ASTM (2003d). Este ensaio visa à avaliação do comportamento das amostras quanto à dureza superficial, em função do ciclo de reciclagem.

O ensaio consistiu em aplicar uma carga sobre o corpo de prova por meio de um penetrador padronizado, dotado de esfera com diâmetro de 12,7 mm. Após a aplicação da carga foi realizada a medição da profundidade (e) de penetração no corpo de prova. Foi utilizada uma série de 5 corpos de prova para cada amostra de produto reciclado ensaiada.

Optou-se pela a escala R e o procedimento B, conforme recomendações da norma para materiais plásticos. Considerando o procedimento adotado, a dureza foi determinada pela Equação 9.

$$HR = 150 - e \quad (9)$$

Onde,

HR – Dureza Rockwell;

e – Profundidade de penetração, medida na escala do aparelho.

O resultado é expresso em um número seguido de HRR, onde HR é símbolo indicativo da Dureza Rockwell, seguido do sufixo R, referente à escala adotada. No Apêndice E é disponibilizada a escala de Dureza Rockwell R comparada às escalas de Dureza Shore A e Shore D, sendo estas três as mais utilizadas para avaliação de polímeros.

Determinação da Resistência ao Impacto

Os procedimentos experimentais do ensaio de determinação da Resistência ao Impacto foram realizados conforme norma ASTM D 256 – 06a, ASTM (2006a).

O ensaio foi realizado por meio do Método A (IZOD), com entalhe, onde o corpo de prova (CP) é fixado verticalmente no aparelho de teste, com a face do entalhe centralizada de frente para linha de impacto. Depois de fixado, o CP é submetido ao choque por meio de uma única oscilação do pêndulo (1 kg), visando ao registro da energia de impacto necessária para fraturar o CP. Além da energia, foi registrado também o tipo de fratura ocorrida no CP. Foi utilizada uma série de 10 corpos de prova para cada amostra de produto reciclado ensaiada.

A resistência ao impacto foi calculada pela relação entre a energia de impacto e a espessura do CP, e o resultado é expresso em Joules/metro (J/m).

Determinação do Coeficiente de Expansão Térmica Linear

A realização do ensaio de determinação do Coeficiente de Expansão Térmica Linear seguiu os procedimentos da norma ASTM D 696 – 03, ASTM (2003e). O ensaio tem por objetivo verificar a variação do comportamento da expansão térmica linear das amostras em função das sucessivas reciclagens.

O procedimento experimental se inicia com medição do comprimento (L_0) de dois corpos de prova (CP), condicionados a temperatura ambiente (T_0), do laboratório.

Os CP são acoplados em um dilatômetro e submetidos, inicialmente, a um resfriamento em ambiente de temperatura controlada de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ambiente de resfriamento controlado foi mantido até que a temperatura dos CP atingisse a do ambiente, fato observado pela ausência de movimento na leitura do dilatômetro, em um período próximo de 10 minutos. Finalizando esta fase, a temperatura do ambiente resfriado controlado (T_r) e a leitura dos comprimentos dos CP (L_r), no dilatômetro, foram registradas.

Em seguida foi realizado idêntico procedimento, mas em ambiente de aquecimento controlado de até $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao final desta fase a temperatura do ambiente aquecido controlado (T_a) e a leitura dos comprimentos dos CP (L_a), no dilatômetro, foram registradas.

O coeficiente de expansão térmica linear, α , foi determinado pela Equação 10.

$$\alpha = \Delta L/[L_0(\Delta T)] \quad (10)$$

Onde:

ΔL – Variação da média dos comprimentos dos CP em função da variação da temperatura. No resfriamento, ΔL foi obtido pela diferença entre L_0 e L_r . e no aquecimento, ΔL foi obtido pela diferença entre L_a e L_0 ;

ΔT – Variação da temperatura dos CP. No resfriamento, ΔT foi obtido pela diferença entre T_0 e T_r . e no aquecimento, ΔT foi obtido pela diferença entre T_a e T_0 ;

Foi calculada a média entre os valores de α por resfriamento e por aquecimento, para a determinação do valor final.

O coeficiente de expansão térmica linear é expresso em ($1/^{\circ}\text{C}$), a uma temperatura ambiente de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Determinação da Temperatura de Fragilização

Este ensaio foi realizado em conformidade com a norma ASTM D 746 – 07, ASTM (2007b). Este ensaio visa ao estabelecimento da temperatura em que as amostras apresentam comportamento frágil, quando são submetidas a baixas temperaturas e solicitação de impacto.

O procedimento do ensaio consistiu em fixar os corpos de prova a um dispositivo, o qual é colocado em uma câmara térmica com o estabelecimento de uma temperatura baixa, em que se espera a ocorrência de falha frágil nos CP. Os corpos de prova são submetidos a um impacto simples e, em seguida, examinados. A temperatura de fragilidade foi definida quando 50% dos CP falharam de forma frágil.

Foi utilizada uma série de 10 corpos de prova para cada amostra de produto reciclado ensaiada.

Determinação da Temperatura de Amolecimento VICAT

Os procedimentos para determinação da Temperatura de Amolecimento VICAT são realizados conforme a norma ASTM D 1525 – 07, ASTM (2007c). O ensaio objetiva avaliar o limite da temperatura elevada, associada ao comportamento mecânico de amolecimento da amostra, em função do ciclo de reciclagem.

O ensaio se realizou com o posicionamento do corpo de prova (CP) dentro de um equipamento, o qual possui ambiente interno com dispositivo de aquecimento e instrumentos como termômetro, para controle e registro de temperatura, e micrômetro, para controle e registro de deformações ocorridas no CP. Sobre a superfície do CP, foi aplicada uma agulha, com seção transversal de 1 mm^2 , e pressionada com um peso de 1 kg. Em seguida o ambiente foi aquecido a uma taxa de 120 °C/h e observado o movimento da agulha até a penetração de 1 mm no CP, momento em que foi registrada a temperatura.

Foi utilizada uma série de 2 corpos de prova para cada amostra de produto reciclado ensaiada.

Determinação da Temperatura de Deflexão ao Calor, sob carga de flexão (HDT)

Os procedimentos deste ensaio foram realizados conforme a norma ASTM D 648 – 07, ASTM (2007d) e tem a finalidade de avaliar a temperatura em que a amostra apresenta deflexão de 0,25 mm quando submetida ao calor e a uma carga que gere tensão de flexão de 1,82 MPa.

O ensaio foi realizado pelo Método B, com a colocação do corpo de prova (CP) sobre dois apoios afastados por 100 mm, e posicionado dentro de uma câmara com ambiente interno dotado de dispositivo de aquecimento e instrumentos para aplicação da carga, termômetro, para controle e registro de temperatura, e micrômetro, para controle da deflexão do CP. Com a carga aplicada, o ambiente foi aquecido, a uma taxa de 2 °C/min., até atingir a temperatura que o micrômetro registrasse uma deflexão de 0,25 mm, ocorrida no CP.

Foi utilizada uma série de 2 corpos de prova para cada amostra de produto reciclado ensaiada.

Teste de Inflamabilidade

Este ensaio foi realizado em conformidade com os procedimentos da norma UL – 94, UL (2001), a qual tem por objeto o teste de inflamabilidade de plásticos para peças. Este ensaio visa à avaliação preliminar do comportamento de inflamabilidade das amostras ensaiadas.

O ensaio se iniciou com a marcação ao longo do comprimento do corpo de prova (CP) de duas marcas: a primeira com 25,4 mm (1 polegada) e a segunda com 101,6 mm (4 polegadas), da ponta livre. Em seguida o CP foi fixado no suporte do dispositivo de ensaio, em posição horizontal. Na ponta livre do CP foi aplicada uma chama, com inclinação de 45° em relação ao eixo horizontal do CP, durante 30 segundos. Foi observado que a chama se extinguiu antes de atingir a segunda marca, e, também registrado o comprimento e o tempo de combustão entre as marcas.

O resultado deste teste é um atributo qualitativo, onde a amostra recebe a classificação HB, caso se enquadre nos requisitos normativos:

- Taxa de combustão, entre as marcas, não deve ser maior que 38,10 mm/min. (1,5 polegadas/min.) para corpos de prova com espessura entre 3,05 mm e 12,70 mm;
- A combustão deve se extinguir antes de alcançar a marca de 101,6 mm (4 polegadas).

Foi utilizada uma série de 3 corpos de prova para cada amostra de produto reciclado ensaiada.

Determinação da Resistência à Abrasão

O ensaio foi realizado por meio dos procedimentos da norma ASTM D 4060 – 07, ASTM (2007e), e tem por objetivo avaliar o comportamento da superfície das amostras quando submetidas a um desgaste abrasivo, em função do ciclo de reciclagem.

O ensaio foi realizado com a aferição da massa inicial (A), em mg, do corpo de prova (CP) para, em seguida, submetê-lo a um total de 1000 ciclos de desgaste abrasivo por meio do abrasímetro Taber, dotado de dois rebolos abrasivos, tipo CS – 17, com peso de 1 kg, cada. Ao término da ação abrasiva o CP foi retirado do abrasímetro, removido todo pó superficial, decorrente do teste, e realizada a aferição da massa final (B), em mg.

A análise dos resultados, referente à resistência a abrasão das amostras, foi realizada por meio de dois parâmetros:

- O índice de desgaste, em grama/1000 ciclos, obtido pela relação entre a diferença de massas ($A - B$) e o total de ciclos de desgaste abrasivo (1000);
- A perda de massa foi obtida pela relação percentual entre a massa final (B) e massa inicial (A). Considerando que o ensaio foi realizado com 1000 ciclos de desgaste abrasivo, o resultado é expresso em %/1000 ciclos.

Em cada amostra de produto reciclado foram utilizadas as duas faces do mesmo corpo de prova para a realização do ensaio, gerando, portanto duas medidas por amostra.

Avaliação da Resistência Química

Os procedimentos para avaliação da resistência química das amostras foram realizados em conformidade com a norma ASTM D 543 – 06, ASTM (2006b), visando à investigação de alterações de dimensão e massa das amostras quando expostas a reagentes químicos.

No planejamento do ensaio foi necessária a definição dos tipos de reagentes químicos que seriam utilizados no ensaio, desta forma, considerando o objetivo desta pesquisa, foi optado pela solução de ácido acético a 5%, hipoclorito de sódio a 6% e solução de sabão a 1%, recomendados pela norma, e, principalmente, por serem comumente utilizadas no uso das edificações.

O ensaio foi realizado conforme o Procedimento I da Prática A, da referida norma, iniciando-se com a aferição da massa e das dimensões – comprimento, largura e espessura – dos corpos de prova (CP). Em seguida os CP foram colocados, separadamente, em três recipientes apropriados, conforme a solução química utilizada no ensaio, tomando-se o cuidado de ficarem totalmente imersos. Os CP ficaram imersos durante sete dias, na atmosfera padrão de laboratório.

Terminado o prazo de imersão, os CP foram retirados das soluções, lavados e enxugados, para, em seguida, serem avaliados individualmente quanto à aferição da massa e das dimensões, e, também, para o exame das superfícies em busca de alterações como: perda de brilho, textura desenvolvida, decomposição, descoloração, inchaço, viscoso/pegajoso, emborrachamento, trincas, rachadura e solubilidade.

Foi utilizada uma série de três corpos de prova por amostra e por tipo de solução química, em função do número de ciclos de reciclagem.

Análise Dinâmico-Mecânica - DMA

Os procedimentos para realização do ensaio referente à Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) das amostras têm fundamentação na norma ASTM 5023 D – 07, ASTM (2007f), e, também, nas orientações presentes no manual de operação do equipamento. O ensaio tem por objetivo a investigação do comportamento viscoelástico das amostras, por meio de solicitações termomecânicas e cíclicas. No Apêndice F são apresentadas as definições do comportamento viscoelásticos dos polímeros e a técnica de DMA.

O ensaio foi realizado no equipamento DMA Q800 – marca *TA Instruments–Waters LLC* –, utilizando a célula de carga de flexão em três pontos. O equipamento é controlado e programado por *software*, da própria *TA Instruments*, residente em computador acoplado.

A largura e a espessura (profundidade) do corpo de prova foram medidas com paquímetro digital e, em seguida, fixado na célula de carga, conforme as recomendações do manual de operação (Q800).

Na realização do ensaio, o equipamento de DMA foi programado com o método frequência fixa com varredura de temperatura e os parâmetros seguintes:

- Frequência – Fixada em 1 Hz;
- Faixa de varredura da temperatura – Considerando o objetivo do ensaio, utilizou-se a faixa de 30 °C (temperatura ambiente) a 100 °C;
- Rampa de aquecimento – 5 °C/min.;
- Amplitude – 20 μm

Ao término do ensaio os dados foram automaticamente gravados em meio digital. A análise dos resultados foi realizada no *software Universal Analysis 2000*, obtendo-se as propriedades dinâmico-mecânicas como o módulo de armazenamento (E'), referente à componente elástica, o módulo de perda (E''), referente a componente plástica e a temperatura de transição vítrea (T_g), referente ao valor do pico da curva $\text{Tan } \delta$. O módulo complexo (E^*)

foi calculado pela Equação 15, p. 285. Destaca-se que a T_g também pode ser determinada pelo valor do pico da curva do módulo de perda (E''), conforme é indicado na literatura, entretanto, neste trabalho, adotou-se o valor do pico da curva de $\tan \delta$.

Foram geradas, por meio do *software Microcal™ Origin™*, diversas curvas mostrando a variação do comportamento das propriedades dinâmico-mecânicas.

Os resultados dos módulos são expressos em Mega Pascal (MPa) e a temperatura de transição vítrea em grau Celsius ($^{\circ}\text{C}$)

Para cada amostra foi ensaiado apenas um corpo de prova, suficiente para garantia e confiabilidade dos resultados, face à precisão do equipamento.

Fluência na Flexão

O ensaio de Fluência na Flexão foi realizado por procedimentos similares ao do ensaio de DMA, inclusive quanto ao equipamento e tipo do corpo de prova. Diferencia-se, entretanto, na técnica de caracterização e análise, e, conseqüentemente, na programação do equipamento. Este ensaio visa à investigação do comportamento de deformação das amostras quando submetidas a uma tensão de flexão dinâmica e contínua, ao longo do tempo.

A maior dificuldade em realizar ensaios convencionais de fluência está na necessidade de um tempo muito longo para sua execução. Desta forma, visando à redução do tempo de execução, o ensaio de fluência, nesta pesquisa, foi realizado por meio da técnica de Superposição Tempo-Temperatura (STT).

Ressalta-se que a aplicação da STT por meio de DMA representa um experimento com resultados confiáveis, considerando que a técnica é usualmente utilizada na engenharia de polímeros e o equipamento possui elevada sensibilidade para execução de ensaios para caracterização do comportamento dinâmico-mecânico de polímeros, na presença de calor. No Apêndice G é apresentada a técnica de STT. Nesta pesquisa o ensaio será denominado de DMA – Fluência STT.

Foram realizados testes preliminares, em corpos de prova suplentes, visando à definição das condições para realização do ensaio definitivo, considerando a necessidade de ajustes da técnica de STT com os parâmetros operacionais do equipamento. Este procedimento foi importante na definição do esforço de flexão dinâmica a ser adotado e dos parâmetros de tempo-temperatura.

Considerando os objetivos do ensaio e os testes preliminares, os procedimentos experimentais foram realizados com os seguintes passos:

- Aferição das dimensões do corpo de prova (CP) e fixação na célula de carga;
- Execução do teste de fluência, onde o corpo de prova foi submetido ao um esforço dinâmico e constante de flexão, em 6 patamares distintos de tempo-temperatura. Cada patamar teve duração idêntica e o nível de temperatura foi crescente, do primeiro ao sexto patamar. Entre os patamares, os CP foram submetidos a uma recuperação deformacional com nível de temperatura igual ao patamar anterior. Na fase de recuperação o CP fica submetido somente à ação do calor, pois a tensão de flexão é retirada. A elevação do nível de temperatura entre os patamares ocorreu com rampa de crescimento;

Conforme os procedimentos experimentais o equipamento de DMA foi programado com os parâmetros seguintes:

- Método – Fluência na flexão com tensão constante;
- Tensão de flexão dinâmica (σ_F)– A tensão foi de 0,5 MPa, adotada em função das dimensões do CP e da carga de 6 N, em flexão constante, conforme a sensibilidade e os limites do aparelho;
- Frequência – Fixada em 1 Hz;
- Faixa de varredura da temperatura – utilizou-se a faixa de 30 °C (temperatura ambiente) a 60 °C, considerada limite para a análise por STT;

- Patamar de tempo-temperatura – foram utilizados 6 patamares de tempo-temperatura, com duração de 20 minutos cada. Os níveis de temperatura dos patamares ocorreram, aproximadamente, em (°C): 30, 36, 42, 48, 54, 60;
- Recuperação – Esta fase, pós-patamar, teve duração de 15 minutos, tempo suficiente para recuperação deformacional, observada nos testes preliminares;
- Rampa de aquecimento entre os patamares – 6 °C/min;
- Amplitude – 20 µm.

Ao término do ensaio os dados foram automaticamente gravados em meio digital.

Antes da realização da análise dos resultados os dados gerados foram transformados e gravados em forma de sinal STT, por meio do *software Universal Analysis 2000*.

Análise dos resultados do ensaio de fluência, em função da técnica STT, teve início com a elaboração da curva mestre, por meio do *software Rheology Advantage Data Analysis (TA Instruments)*. A curva mestre obtida é representativa do comportamento das propriedades de fluência em função do tempo e de uma temperatura de referência. Na elaboração de todas as curvas mestres, a temperatura de referência foi de 48 °C, adotada em função da necessidade de avaliação do produto reciclado a uma exposição mais agressiva.

Os dados da curva mestre elaborada foram analisados pelo *software Microcal™ Origin™* visando à obtenção de curvas mestres referentes aos comportamentos de Deformação *versus* Tempo e do Módulo de Fluência *versus* Tempo, assim como as equações representativas de cada curva, as quais foram utilizadas para estimar o comportamento do produto reciclado, sob fluência, para 50 anos. As equações foram obtidas por regressão não linear, pelo mesmo *software*.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A organização deste capítulo segue a sequência do Capítulo 6 (Materiais e Métodos), visando a uma apresentação didática dos resultados.

Os resultados e as discussões são apresentados em três seções secundárias: 7.1 – Avaliação da gestão de resíduos; 7.2 – Avaliação tecnológica do produto reciclado; e 7.3 – Considerações sobre a reintegração dos resíduos de PET na construção civil.

7.1. Avaliação da gestão do resíduo

A avaliação da gestão dos resíduos de PET pós-consumo foi realizada em conformidade com o método detalhado na Seção 6.2, tendo, desta forma, como foco a logística reversa das garrafas de PET pós-consumo, no Brasil.

Uma forma prática e sintética de visualizar, compreender e conhecer a magnitude da logística reversa das garrafas de PET é representar graficamente os fluxos logísticos, direto e reverso, durante o seu ciclo de vida.

Na Figura 25 é apresentada a cadeia direta e reversa dos fluxos logísticos das garrafas de PET no Brasil, a qual teve sua elaboração fundamentada nos registros documentais pesquisados, detalhados ao longo desta seção, e no modelo de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos domiciliares (RSD) em operação na maioria dos municípios brasileiros.

Ressalta-se que a cadeia de suprimento direto refere-se às garrafas descartáveis de PET utilizadas na embalagem de bebidas não alcoólicas como refrigerantes água e isotônicos, assim como, a cadeia de suprimento reverso visa ao descarte desta embalagem decorrente das atividades vinculadas à geração de RSD, conforme classificação apresentada na Figura 1, p. 45.

Figura 25 – Cadeia de suprimento direto e reverso das garrafas de PET no Brasil

As informações referentes aos diversos canais de distribuição, direto e reverso, presentes na cadeia da Figura 25, assim como os dados estatísticos apresentados nas seções

seguintes, referem-se ao ano base de 2007, pois no período de realização desta pesquisa, os dados referentes à produção, consumo e reciclagem das garrafas de PET, disponíveis na literatura, estão consolidados até o referido ano.

7.1.1. A Cadeia de suprimento direto das garrafas de PET

Conforme pode ser observada na Figura 25, a cadeia suprimento direto das garrafas de PET no Brasil é composta por canais de distribuição que envolve os produtores da resina, os fabricantes de garrafas de PET, os fabricantes de refrigerante e o mercado, que, especificamente, representa as empresas de distribuição logística, a rede de comércio lojista e os consumidores.

Observa-se que os tipos canais de distribuição direta das garrafas de PET não apresentam alterações em relação a cadeias elaboradas em anos anteriores, conforme os trabalhos de Leite (2003, p. 198) e Gonçalves-Dias e Teodósio (2006, p. 434), porém o crescimento é significativo.

No Quadro 6 são apresentadas as informações referentes aos produtores de resina PET, compreendendo a empresa, sua localização e a capacidade instalada.

Quadro 6 – Produtores de resina PET no Brasil

Produtores de Resina – Ano 2007		
Empresa	Estado	Capacidade Instalada (kt/ano)
M & G Polímeros ¹	PE	450
M & G Fibras e Resinas	MG/PE	290
Braskem ²	BA	78
Vicunha Têxtil ³	BA	12
1 – Iniciou produção em Fevereiro de 2007		
2 – Unidade paralisada desde maio/2007		
3 – Unidade desativada em dezembro de 2007		

Fonte: ABQUIM (2008)

As empresas produtoras de resina PET têm uma capacidade nominal instalada total de 830 kt/ano, porém, atualmente, está reduzida a 812 kt/ano, conforme observações 2 e 3 do

Quadro 6. A capacidade instalada das empresas, em 2007, representa um crescimento de aproximado de 376% em relação ao ano de 1997 (217 kt).

Em relação à produção e consumo de resina PET, a Tabela 5 mostra uma série histórica de 1994 – Início do consumo expressivo na produção de garrafas para refrigerantes – a 2007 com dados de produção, importação, exportação, consumo aparente – determinado pela soma dos volumes de produção e de importação, subtraindo o volume de exportação – consumo de garrafas de PET – volume de resina PET destinada a fabricação de garrafas para refrigerantes – e o índice de consumo de garrafas de PET (ICG_{PET}).

O ICG_{PET} apresenta variação de 56% (2001) a 90 % (1994), indicando a forte influência da indústria refrigerante no consumo de resina PET.

Tabela 5 – Produção e consumo de resina PET, série: 1994 a 2007

Produção e Consumo de Resina (virgem) PET						
Ano	Produção (kt)	Importação (kt)	Exportação (kt)	Consumo Aparente (kt)	Consumo de Garrafas de PET (kt)	$ICG_{PET}(\%)$
1994	87	28	25	89	80	90
1995	98	85	18	164	120	73
1996	98	100	25	173	150	87
1997	143	143	37	249	186	75
1998	196	132	21	308	224	73
1999	198	146	17	327	245	75
2000	334	133	48	419	255	61
2001	329	182	28	482	270	56
2002	334	147	56	426	300	70
2003	339	136	45	431	330	77
2004	358	137	62	433	360	83
2005	353	178	36	495	374	76
2006	307	172	31	449	378	84
2007	484	112	52	544	432	79

Fonte: ABQUIM (1997, 2000, 2008)

Os dados da Tabela 5 mostram que o setor de produção de resina, assim como o de consumo de garrafas de PET, teve crescimento significativo ao longo destes 14 anos, embora

a taxa de ociosidade, em 2007, foi cerca de 40%, considerando a capacidade instalada e o volume produzido, pelos produtores listados no Quadro 6.

A evolução dos parâmetros da Tabela 5, ao longo dos anos, é mostrada graficamente na Figura 26, onde se destaca:

- A curva da produção apresenta ascendência, embora com forte irregularidade, pois, nos períodos de 1995 a 1999 e de 2004 a 2006, o volume produzido é menor que o consumo de garrafas, o qual foi suprido por importações;
- A curva de consumo aparente tem comportamento similar à curva de produção, sendo corrigida, pelo deslocamento vertical, pelo saldo dos volumes de importação e exportação;
- A curva de consumo de garrafas de PET apresenta ascendência regular, quase linear, indicando tendência de crescimento contínuo com taxa estimada em 25% ao ano.

Figura 26 – Evolução dos parâmetros de produção e consumo (Tabela 5) da resina PET
Fonte: ABQUIM (1997, 2000, 2008)

Conforme a Figura 25, p. 128, após os fabricantes de resina, na sequência vem às empresas fabricantes de garrafas de PET e as de refrigerantes, dentre as quais são identificadas nos Quadros 7 e 8 as principais, respectivamente

Quadro 7 – Principais fabricantes de garrafa de PET no Brasil

Fabricantes de Garrafa de PET	
Empresa	Estado
Amcor PET Packaging	SP (2)/MG (2)/AM/PE/GO
Brasalpla Brasil S/A	SP (2)/AM/PE
Engepak Embalagens S/A	CE/PI/RN/BA/SP (3)/PR
Plastipak Packaging do Brasil S/A	SP/AM
Preformax Ind. Plástica S/A	MT
Lorenpet Ind. e Com. de Plásticos Ltda.	SP

Fonte: ABIPET (2008)

As empresas identificadas no Quadro 7 são os principais fabricantes e fornecedores de garrafas de PET no Brasil e têm suas unidades fabris localizadas em diversos Estados brasileiros, cobrindo todas as regiões geográficas, atendendo a demanda dos principais centros consumidores.

Quadro 8 – Empresas fabricantes de refrigerantes e bebidas não alcoólicas no Brasil

Fabricantes	Volume de Refrigerantes - 2007	
	(milhões de Litro)	(%)
Coca-Cola	4.872	56
AmBev	1.488	17
Schincariol	252	3
Outros	2.097	24

Fonte: ABIR (2008)

As empresas identificadas no Quadro 8 representam os principais fabricantes de refrigerantes e bebidas não alcoólicas. Os dados apresentados no Quadro 8 representam o total de refrigerantes produzidos em 2007 – embalados em garrafas de PET de diferentes capacidades volumétricas –, por fabricante, assim como a participação percentual de cada no mercado nacional. Em relação aos fabricantes, destaca-se:

- A Coca-Cola representa a marca de diversos franqueados, com unidades fabris na maioria dos estados e em todas as regiões geográficas do Brasil, os quais fabricam

refrigerantes como: Coca-cola, Fanta, Kuat e Sprite, e água (com sabor) Aquarius. A Coca-Cola é o maior fabricante de refrigerantes e detém 56% do mercado nacional desta bebida;

- A AmBev é uma companhia criada em 1º de julho de 1999, com a associação das empresas Brahma e Antarctica. A AmBev, com unidades fabris em todas as regiões geográficas brasileiras, fabrica refrigerante como: Pepsi, Teem, Guaraná Antarctica, Sukita, Soda Antarctica, Tônica Antarctica. Fabricam também outras bebidas não alcoólicas (embaladas em garrafas de PET) como: Gatorade (isotônico), Lipton (chá), Água mineral Fratelli Vita e H2OH! (refrigerante de baixa caloria). Em 2007, segundo ABIR (2008), foram produzidos 78,55 milhões de litros do produto Gatorade – embalado em garrafas de PET de 500 ml e 591 ml, AMBEV (2009) – representando 89% do mercado de isotônicos. A AmBev é vicelider do seguimento de refrigerantes com 17% do mercado, conforme registrado no Quadro 8.
- O grupo Schincariol tem 12 unidades fabris, localizadas em todas as regiões geográficas brasileiras, e fabricam refrigerantes como: Itubaína e Maçã, Guaraná e sabores diversos Schin. Além da linha de refrigerantes o grupo envasa e distribui água mineral embaladas em garrafas de PET (de 300 ml a 5 litros);
- As demais empresas, identificadas como “outros” no Quadro 8, juntas representam um volume significativo na produção de refrigerantes (24% do mercado), entretanto, isoladamente são consideradas de pequeno porte, com circulação restrita a uma região. Essas empresas são conhecidas no mercado como “tubaíneiros”¹⁰, normalmente seus produtos são de baixo custo e, por isso tem grande aceitação e consumo popular.

¹⁰ Derivado do termo Tubaina, o qual é a marca de refrigerante regional pertencente à empresa Ferráspari S/A Ind. e Comércio de Bebidas, criada em 1932 e localizada em Jundiá/SP. Atualmente o termo Tubaina designa de forma genérica os refrigerantes de baixo custo e muita aceitação popular, principalmente no interior de São Paulo.

Considerando o consumo de 432 kt de resina PET em 2007 (Tabela 5), estima-se uma produção de 9 bilhões de garrafas de PET – 48 g, referente a 2,0 litros –, confirmada por reportagem impressa intitulada “As garrafas de PET movimentam um mercado que produz cerca de 9 bilhões de unidades anualmente no Brasil” (O Estado de S. Paulo, 08/10/07).

O mercado é o segmento que finaliza a cadeia de suprimento direto das garrafas de PET, o qual é composto pelos canais: distribuidor, comércio e o consumidor.

No caso dos grandes fabricantes – Coca-Cola, AmBev e Schincariol –, todas têm centros de distribuição logístico próprios, localizados estrategicamente visando à distribuição rápida e à redução de custos. Quanto às empresas de pequeno porte, a distribuição logística normalmente é terceirizada, pois a empresa não dispõe de capital para mobilizar e manter uma frota de viaturas.

Para a comercialização dos produtos embalados com garrafas de PET, os canais de distribuição logísticos contam com uma vasta rede lojista como hipermercados, supermercados, padarias, dentre outros, conforme é apresentado na Tabela 6, constituindo-se em mais de 1 milhão de estabelecimentos de venda a varejo, de diferentes portes.

Como era de se esperar, os grandes centros urbanos concentram o maior número de estabelecimentos comerciais:

- A região Sudeste, incluindo São Paulo e Rio de Janeiro, possui 45% de estabelecimentos comerciais, representando quase a metade de todo o Brasil;
- Na sequência vem à região Nordeste com 28,66% dos estabelecimentos, entretanto, ressalta-se que com uma extensão territorial maior em relação ao Sudeste. As demais regiões representam 14,94% no Sul, 6,71% no Centro-Oeste e 4,10% no Norte.

Tabela 6 – Rede lojista do Brasil - 2007

Tipo de Loja	Nordeste	Sudeste	Grande Rio de Janeiro	Grande São Paulo	Interior São Paulo	Sul	Centro-Oeste	Norte	Nacional
Hipermercado (mais de 20 caixas)	97	86	127	161	134	152	51	28	836
Supermercado (5 a 19 caixas)	806	989	407	523	1.315	1.327	438	99	5.904
Supermercado pequeno (1 a 4 caixas) ¹	16.923	11.021	1.781	4.081	10.292	22.459	7.676	899	75.132
Outras lojas tradicionais	139.880	67.024	23.532	24.141	39.743	57.428	20.609	23.748	396.105
CBA ²	127.720	91.345	36.765	70.854	71.293	67.450	37.559	13.034	516.020
Padarias	14.705	7.634	3.222	5.486	5.878	7.628	3.773	4.173	52.499
Instituições ³	7.002	3.635	1.534	2.612	2.799	3.633	1.797	1.987	24.999
Total	307.133	181.734	67.368	107.858	131.454	160.077	71.903	43.968	1.071.495

1 – Inclui lojas de conveniência, postos de gasolina, farmácias, mercearias e empórios

2 – CBA - Comida, Bebida e Acomodação

3 – Instituições - Hospitais, casas de idosos, escolas, universidades, prisões

Fonte: ABIR (2008)

O consumidor é a ponta final e a razão da existência e da sustentabilidade mercadológica dos demais canais da cadeia de suprimento direto. Na busca de caracterizar o consumidor brasileiro é importante destacar:

- O Brasil tem a quinta maior população do mundo, de acordo com a Divisão de estatísticas das Nações Unidas (UNSD), UNSD (2008);
- Conforme IBGE (2009); em 2007 a população brasileira foi estimada em cerca de 184 milhões de habitantes, dos quais aproximadamente 86,% (158 milhões) estão nas áreas urbanas. Dos 5.564 municípios brasileiros, apenas 126 possui população acima de 200 mil habitantes representando cerca de 44% da população total, com maior concentração no Sudeste e nas capitais estaduais;
- Segundo ABIR (2008) em torno de 27% da população (50 milhões de pessoas) está na principal faixa de idade alvo do consumo de bebidas não alcoólicas;
- O consumo per capita de refrigerante, no ano de 2007, é apresentado na Tabela 7, onde se destaca os extremos com a menor taxa no Nordeste (30,25 litros/hab.ano) e a

maior no interior de São Paulo (130,45 litros/hab.ano). Os dados volumétricos de refrigerante representam o total produzido e distribuído por região e envasados em todos os tipos embalagens, como PET descartável e retornável, vidro, lata e a granel.

Tabela 7 – Consumo de refrigerante por região geográfica e nacional, em números absolutos e per capita – Brasil 2007

Parâmetros	Nordeste	Sudeste	Grande Rio	Grande São Paulo	Interior São Paulo	Sul	Centro-Oeste	Norte	Nacional
Refrigerantes (mil litros)	1559	2360	1232	1720	2752	2751	1233	713	14321
Per Capita (litros/habitante. ano)	30,35	87,51	108,61	87,31	130,45	101,27	93,69	47,9	77,11

Fonte: ABIR (2008)

A identificação e apresentação dos canais da cadeia de suprimento direto das garrafas de PET, considerando suas estruturas, empresas, distribuição geográfica, tamanho e perfil do consumidor, dentre outros fatores, indicam um setor sólido e em busca de crescimento constante, sobretudo pela utilização de embalagens PET, conforme atesta comentários da ABIR (2008):

O mercado de bebidas não alcoólicas mudou significativamente em 1995 com a disponibilização da PET de boa qualidade, produzida localmente e de preços razoáveis; Esse foi o lançamento chave para o crescimento dos tubaineiros. [...] A PET entrou significativamente no mercado das categorias de refrigerantes, água engarrafada e chá gelados e agora comanda 61% do mercado de bebidas não alcoólicas.

O consumidor que é tão importante na cadeia direta, também é para a cadeia reversa, pois é iniciador quando descarta o resíduo (a garrafa) após o consumo. O consumidor, entretanto, apresenta baixo envolvimento no descarte adequado dos resíduos recicláveis, sobretudo porque, no Brasil, não há incentivos – ou é incipiente – que estimulem o retorno de produtos pós-consumo aos canais de coleta seletiva ou ao fabricante.

7.1.2. A Cadeia de suprimento reverso das garrafas de PET pós-consumo

A cadeia reversa das garrafas de PET, pós-consumo é apresentada na Figura 27, e, como já mencionado, foi elaborada com base em registros documentais pesquisados e no modelo de

gestão de resíduos sólidos domiciliares (RSD) vigente nos municípios brasileiros. Ressalta-se, entretanto, que o modelo não é padrão em todos os municípios, sobretudo quanto à existência e operação dos canais de coleta seletiva, de cooperativas de catadores e centros de triagem.

Figura 27 – Cadeia direta e reversa do fluxo logístico das garrafas de PET no Brasil

A cadeia reversa é estruturada em quatro níveis:

- O nível 1 é constituído pelos canais de coleta ou resgate das garrafas de PET, envolvendo a coleta seletiva, a coleta de resíduos sólidos domiciliares (RSD) e os catadores autônomos. A coleta seletiva e os catadores autônomos representam, de fato, o canal de resgate, pois suas atividades são consideradas como a etapa de recuperação das garrafas de PET, conforme o processo de reciclagem mecânica das mesmas, apresentado na Seção 5.4.4, p. 77;
- O nível 2 representa os depositários dos resíduos coletados. Neste nível existem dois tipos de canal reverso: os depositários transitórios (cooperativas de catadores e centros

de triagem) e os permanentes (logradouros, rios, lagos, canais, aterro sanitário ou controlado e lixões), os quais são identificados nos Quadros sombreados;

- No nível 3 encontram-se os sucateiros ou depósitos, os quais são canais depositários que exercem atividade de consolidação logística intermediária;
- O nível 4 é composto pelos canais de reintegração das garrafas de PET no meio produtivo, envolvendo os recicladores (revalorização) e aplicadores (transformação em novos produtos).

7.1.2.1. Canais de coleta e depositários das garrafas de PET

Conforme a Figura 27, os canais de coleta e resgate das garrafas de PET compreendem os fluxos logísticos da coleta seletiva, da coleta convencional de RSD e os catadores autônomos.

7.1.2.1.1. Coleta seletiva

A coleta seletiva é um importante canal de resgate de materiais reciclagens presentes nos resíduos sólidos domiciliares (RSD), e é realizada, basicamente, por meio de programas municipais institucionalizados, que será referência para os resultados apresentados nesta pesquisa. Este modelo de coleta conta com a participação do consumidor na separação e disponibilização dos materiais reciclagens, que são coletados por meio dos fluxos logísticos seguintes:

- Coleta Porta a Porta – Os materiais reciclados são coletados diretamente nas residências, instituições e estabelecimentos comerciais. A coleta é realizada por cooperativas de catadores – com apoio do poder público – ou pelo governo municipal. Os materiais são destinados aos postos de entrega voluntária (PEV), que funcionam

como área de concentração, ou aos depositários transitórios (galpões das cooperativas de catadores ou centros de triagem);

- Posto de Entrega Voluntária (PEV) – São postos localizados em áreas estratégicas – quanto à proximidade de grandes geradores de recicláveis e a otimização logística – para o recebimento dos materiais recicláveis que são levados diretamente pelo consumidor ou pelos catadores de cooperativas. Dos PEV, os recicláveis são transportados para aos galpões das cooperativas de catadores ou centros de triagem.

Os depositários transitórios compreendem a cooperativa de catadores e os centros de triagem, que são constituídos por catadores de materiais recicláveis – organizados em forma cooperativa – os quais exercem as atividades de segregação, prensagem e enfardamento, caso sejam dotados de equipamentos – prensa hidráulica, alicate selador, etc. – estocagem e venda aos depósitos de logística intermediária – sucateiros – ou diretamente aos recicladores.

Conforme a Classificação Brasileira de Ocupação (CBO), aprovada pela Portaria nº 397, de 09 de outubro de 2002, do Ministério do Trabalho e Emprego, BRASIL (2002), a ocupação de catador de materiais recicláveis tem descrição e condições gerais de serviço seguintes:

DESCRIÇÃO

CBO: 5192-05 - CATADOR DE MATERIAIS RECICLÁVEIS: Catam, selecionam e vendem materiais recicláveis como papel, papelão e vidro, bem como materiais ferrosos e não ferrosos e outros materiais reaproveitáveis.

CONDIÇÕES GERAIS DE SERVIÇO

O Trabalho é exercido por profissionais que se organizam de forma autônoma ou em cooperativas. Trabalham para venda de materiais a empresas ou cooperativas de reciclagem. O trabalho é exercido a céu aberto, em horários variados. O trabalhador é exposto a variações climáticas, a riscos de acidente na manipulação do material, a acidentes de trânsito e, muitas vezes, à violência urbana. Nas cooperativas surgem especializações do trabalho que tendem a aumentar o número de postos, como os de separador, triador e enfardador de sucatas.

A coleta seletiva é um canal de resgate de materiais recicláveis que apresenta crescimento significativo desde sua implantação e conta com estímulo legal fundamentado na Lei Federal nº 11.445, de 05/01/07, a qual altera o inciso XXVII do Artigo 24 da Lei Federal 8.666, passando a ter a seguinte redação:

Art. 24. É dispensável a licitação:

.....

XXVII – na contratação da coleta, processamento e comercialização de resíduos sólidos urbanos recicláveis ou reutilizáveis, em áreas com sistema de coleta seletiva de lixo, efetuados por associações ou cooperativas formadas exclusivamente por pessoas físicas de baixa renda reconhecidas pelo poder público como catadores de materiais recicláveis, com o uso de equipamentos compatíveis com as normas técnicas, ambientais e de saúde pública.

O projeto de lei referente ao PL – 1991/2007, BRASIL (2007), ainda em tramitação no Congresso Nacional brasileiro, estabelecerá, dentre outros dispositivos legais importantes, a responsabilidade do gerador por seu resíduo e a ferramenta da logística reversa. Caso seja aprovada, a lei estimulará a redução, reutilização, reciclagem, tratamento e destinação adequada dos resíduos, assim como o mercado de trabalho dos catadores, garantida pela logística reversa e a responsabilidade legal das empresas com o destino final de seus produtos pós-consumo.

A pesquisa Ciclosoft 2008, realizada pelo Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE), CEMPRE (2008b), apresenta o tamanho da coleta seletiva no Brasil:

- Constata que, em 2008, há um total 405 programas de coleta seletiva implantados, representando cerca de 7% dos municípios brasileiros e o atendimento de uma população estimada em 26 milhões de habitantes. Os programas municipais de coleta seletiva cresceram 500% no período de 1994 a 2008, conforme Figura 28;
- 174 programas de coleta seletiva têm relação direta com cooperativas de catadores, representando 43% do total;
- 201 municípios operam a coleta seletiva com modelo Porta a Porta;
- 105 municípios possuem PEV;
- A distribuição quantitativa dos programas por região geográfica mostra uma concentração na zona Sudeste com 48%, seguida do Sul com 35%, o nordeste com 11%, e o Centro-Oeste com 4% e o Norte com 2% do total implantado.

Figura 28 – Evolução dos programas de coleta seletiva no Brasil
Fonte: Pesquisa Ciclosoft 2008, CEMPRE (2008b)

As conquistas e os avanços dos programas municipais de coleta seletiva são reconhecidos, entretanto ainda registram baixas quantidades resgatadas em relação ao total de RSD destinados aos aterros, conforme se constata na Tabela 8.

Tabela 8 – Quantidade de materiais recicláveis (coleta seletiva) e de RSD (coleta convencional) de 18 municípios representativos das regiões geográficas brasileira - 2008

Cidade	Estado	Coleta			Relação CS/CV (%)
		Seletiva (CS)	Convencional (CV) - RSD		
		t/mês	Per capita (PNSB) (kg/dia)	Total (t/mês)	
Manaus	AM	105	1,50	74.097	0,14
Salvador	BA	662	1,50	130.168	0,51
Brasília	DF	900	1,50	110.516	0,81
Itabira	MG	135	0,64	599	22,55
Belo Horizonte	MG	674	1,50	108.582	0,62
Recife	PE	135	1,50	69.011	0,20
Londrina	PR	3.540	0,91	13.591	26,05
Curitiba	PR	1.530	1,50	80.883	1,89
Rio de Janeiro	RJ	540	1,50	274.206	0,20
Porto alegre	RS	1.800	1,50	63.930	2,82
Florianópolis	SC	151	0,91	10.831	1,39
Ribeirão Preto	SP	120	1,72	28.247	0,42
Campinas	SP	600	1,50	46.768	1,28
São Paulo	SP	2.782	1,50	489.893	0,57
São José dos Campos	SP	150	1,72	40.320	0,37
Santo André	SP	420	1,72	34.463	1,22
Santos	SP	141	0,91	11.419	1,23
São Bernardo dos Campos	SP	150	1,72	40.320	0,37

Fonte: Pesquisa Ciclosoft 2008, CEMPRE (2008b); IBGE (2000, 2008)

A Tabela 8 apresenta o estudo de 18 municípios, representativos das regiões geográfica brasileira, referente à quantidade de materiais recicláveis resgatados – pesquisa Ciclosoft 2008, CEMPRE (2008b) – a quantidade estimada de RSD coletados e encaminhados ao aterro sanitário – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, IBGE (2000) – assim como a relação percentual entre as quantidades da coleta seletiva e convencional.

A relação CS/CV, na Tabela 8, evidencia a realidade de baixo resgate de materiais recicláveis na maioria dos programas de coleta seletiva, os quais apresentam deficiências como informalidade do processo – não há institucionalização –, carência de soluções de engenharia com visão social e alto custo do processo na fase de coleta, conforme BRASIL (2008). Na Tabela 08, destacam-se os municípios de Itabira/MG (22,5%) e Londrina/PR (26,5%), que apresentam índices (CS/CV) bem próximos do limite estimado de 40% de recicláveis presentes nos RSD, conforme a Tabela 5, p. 130. O bom desempenho da coleta seletiva nos municípios de Londrina e Itabira é fruto de um modelo operacional de logística reversa, dos materiais recicláveis, que é economicamente viável, conforme BRASIL (2008):

[...] na cidade de Londrina, e em vários outros municípios que já operam com modelo assemelhado, foi encontrada uma formula operacional para a coleta seletiva que a torna economicamente vantajosa para a municipalidade até mesmo quando comparada à atividade normal de coleta dos resíduos domiciliares.

De acordo com a pesquisa Ciclosoft 2008, CEMPRE (2008b), o custo médio da coleta seletiva, em função dos dados disponibilizados na Tabela 09, é de R\$375,24 por tonelada coletada, sendo cinco vezes maior que o valor da coleta convencional.

Tabela 9 – Custo da coleta seletiva - municípios representativos das regiões geográficas brasileiras - 2008

Cidade	Estado	Custo da Coleta Seletiva (R\$/t)
Manaus	AM	290,00
Salvador	BA	Nd
Brasília	DF	Nd
Itabira	MG	nd
Belo Horizonte	MG	245,80
Recife	PE	140,00
Londrina	PR	36,99
Curitiba	PR	nd
Rio de Janeiro	RJ	487,37
Porto alegre	RS	271,00
Florianópolis	SC	638,91
Ribeirão Preto	SP	524,99
Campinas	SP	534,09
São Paulo	SP	nd
São José dos Campos	SP	238,00
Santo André	SP	97,67
Santos	SP	998,05
São Bernardo dos Campos	SP	nd
nd - não disponível		

Fonte: Pesquisa Ciclosoft 2008, CEMPRE (2008b)

A composição dos materiais recicláveis resgatados pelos programas de coleta seletiva é apresentada na Figura 29. Destaca-se o percentual de 22%, em massa, dos plásticos, o que, certamente, representa um volume bem maior em relação aos demais materiais, considerando o baixo peso específico, e, conseqüentemente, a ocupação majoritária nos espaços da logística e armazenamento.

Figura 29 – Composição dos materiais recicláveis presente na coleta seletiva – Brasil. (% massa)
Fonte: Pesquisa Ciclosoft 2008, CEMPRE (2008b)

Ressalta-se que os dados estatísticos apresentados referem-se aos programas municipais institucionalizados de coleta seletiva, os quais são estudados e registrados no banco de dados da Pesquisa Ciclosoft 2008 do CEMPRE, entretanto, segundo a pesquisa realizada Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABELPRE), ABRELPE (2008):

Dos 5.565 municípios existentes no Brasil aproximadamente 56% dos municípios brasileiros indicaram a existência de iniciativas. Porém, muitas vezes as iniciativas disponibilizadas pelos municípios resumem-se na implementação de pontos de entrega voluntária à população ou na simples formalização de convênios com cooperativas de catadores para a execução dos serviços de coleta seletiva.

O preço das garrafas de PET recuperadas no mercado apresenta oscilações significativas, tanto entre as cidades de um mesmo estado como no nível interestadual. Como exemplo de preço praticado pelo mercado, é apresentado na Tabela 10 a variação de preço das cidades de São Bernardo do Campo, em São Paulo, Itabira, em Minas Gerais, e Salvador, Bahia, no período de 2004 a 2007.

Tabela 10 – Variação do preço de garrafas de PET recuperadas no período de 2004 a 2007

Ano	Preço (R\$/Tonelada)		
	SP (São Bernardo do Campo)	MG (Itabira)	BA (Salvador)
2004	1.000,00 P	1.400,00 PL	600,00 L
2005	700,00 PL	800,00 PL	*
2006	780,00 P	650,00 PL	630,00 PL
2007	1.050,00 P	950,00 PL	1.000,00 PL

* Não houve cotação de preço

P – Prensado; L – Limpo

Fonte: CEMPRE (2004, 2005, 2006, 2007b)

Nos anos de 2005 e 2006, os preços apresentaram queda, indicando desaquecimento do mercado, comprovado também pela retração do consumo da resina PET reciclada, conforme mostra os dados da Tabela 10.

7.1.2.1.2. Coleta convencional de RSD

A coleta convencional é o canal de recolhimento dos resíduos sólidos domiciliares, sendo de responsabilidade do poder público municipal, é realizada, normalmente, por meio de empresas contratadas para este fim. Este modelo de coleta recolhe os RSD na porta das residências, instituições e estabelecimentos comerciais, assim como os referentes à limpeza pública – decorrente de resíduos gerados e dispostos em ambientes ou atividades públicas como logradouros, eventos, feiras, varrição, etc. – utilizando-se de rotas logísticas planejadas e consolidadas para o atendimento de toda a área urbana.

Conforme pode ser observado na Figura 27, p. 137, todos os RSD coletados são dispostos em aterro sanitário ou lixão, dependendo do modelo de gestão dos resíduos sólidos de cada município. O aterro sanitário e lixão são considerados, aqui, como os depositários permanentes, ou seja, todos os componentes do RSD, seja reciclável ou não, são enterrados para degradação ao longo do tempo.

Destaca-se que em 2007 a quantidade coletada de RSD foi de 140.811 t/dia, segundo ABELPRE (2007), representando um decréscimo em relação ao ano de 2000, pois conforme IBGE (2000), a PNSB registra uma quantidade coletada de 161.827 t/dia.

Ressalta-se que uma quantidade significativa de garrafas de PET está presente nos RSD coletados e destinados ao aterro diariamente, assim como o descarte desordenado em rios e lagos, representado um desperdício, considerando o potencial de reciclagem do PET.

7.1.2.1.3. Catadores autônomos e sucateiros

Outro importante canal de coleta de materiais recicláveis é atribuído aos catadores autônomos, que também se constitui em uma coleta seletiva, embora com fluxos logísticos informais, conforme pode ser observado na Figura 27, p. 137, e de difícil mensuração.

A descrição e condições gerais de serviço dos catadores autônomos, definida pela Classificação Brasileira de Ocupação (CBO), são apresentadas na Seção 7.1.2.1.1, p. 138. Complementando o perfil da CBO, o catador autônomo trabalha sem vínculo empregatício e não associado às cooperativas, e realizam suas atividades de triagem e catação de materiais recicláveis, presentes no RSD, dispostos em lixões ou descartados em logradouros e, também, diretamente nas residências, instituições e estabelecimentos comerciais.

Embora considerado nesta pesquisa como um canal logístico de resgate de materiais recicláveis, as atividades do catador autônomo é realizada de forma intuitiva e exploratória, pois suas rotas são flexíveis e, geralmente, determinadas em função da percepção da geração – o quê, quem e onde – e da demanda do comprador. A escolha pelo tipo de material reciclável não é uma tarefa fácil dos catadores autônomos.

Muitos deles preferem e se especializam em catar um único tipo, que tenha venda certa e retorno financeiro alto, como latinhas, por exemplo, entretanto a maioria recolhe todo tipo

de material reciclável, mesmo que não apresente, no momento, um bom valor de mercado, em um comportamento generalista, opção explicada por Rankura (2005):

A escolha entre atuações especialistas e generalistas deve-se não somente ao maior valor de mercado de determinados resíduos, mas também à probabilidade de encontrá-los (resíduos valiosos: maior competição, menor disponibilidade). Estratégias generalistas são típicas de ambientes incertos, nos quais deve-se lidar, primariamente, com pressões diretas de subsistência, como é o caso da atividade exercida pelos catadores autônomos.

Na realização de suas atividades, os catadores transportam os materiais recicláveis em sacos, sacolas, bicicletas, carrinhos de tração humana, automóveis – uma pequena parcela, mas com grande volume resgatado – e carroças com tração animal.

Os materiais reciclados coletados pelos catadores são vendidos no mesmo dia da coleta ou acumulados na própria residência em terrenos, para venda posterior. Os catadores vendem os materiais recicláveis coletados aos depósitos de sucateiros.

Conforme BRASIL (2006) existe cerca de 1 milhão de catadores em atividade no Brasil. Embora a produção dos catadores autônomos não seja conhecida ou determinada, é presumido ser muito elevada, sobretudo quando se compara os números dos programas de coleta seletiva institucionalizada e dos recicladores de garrafa de PET. Os catadores autônomos comercializam todos os materiais recicláveis coletados exclusivamente com os sucateiros.

Os sucateiros são depósitos intermediários, onde armazenam e comercializam os materiais recicláveis de diversos tipos. Os fluxos logísticos destes depósitos são bastante complexos e dependem da capacidade e do volume de negócios que praticam.

Os depósitos de pequeno porte geralmente compram os materiais recicláveis de catadores autônomos e de particulares, tem área de abrangência logística em pequenas cidades ou bairros. Normalmente trabalha com um número reduzido de materiais recicláveis e vendem a depósitos de porte médio ou grande.

Os depósitos de porte médio compram os materiais reciclados de catadores autônomos, de particulares, dos depósitos de pequeno porte e de cooperativas de catadores. Atuam em

uma área de abrangência logística maior em termos de conjunto de bairros ou mesmo de cidades de porte médio e dispõem de equipamentos para enfardamento e veículos para transporte. Comercializam uma maior diversidade de materiais reciclados e são fornecedores de grandes depósitos e de pequenos recicladores.

Os depósitos de grande porte têm como fornecedores de materiais reciclados, os depósitos de pequeno e médio porte e as cooperativas de catadores. A área de abrangência logística é regional, no mesmo estado ou interestadual. Dispõem de equipamentos para enfardamento e frota de veículos para transporte. Comercializam normalmente um tipo específico de material reciclável e são fornecedores cativos de indústria de reciclagem de grande porte, que exigem qualidade e constância de fornecimento.

Não há na literatura consultada informações confiáveis referentes ao tamanho do segmento de sucateiros, sobretudo os que compram, selecionam, armazenam e comercializam a garrafas de PET pós-consumo e em que forma – Inteira e solta ou em fardos prensados. A deficiência da informação, provavelmente, é devido à condição de informalidade que muitos sucateiros se encontram.

7.1.2.2. Reintegração das garrafas de PET no meio produtivo

Conforme a Figura 27, p. 137, referente à cadeia reversa, a reintegração das garrafas de PET no processo produtivo ocorre por meio das fases de revalorização da matéria-prima – recicladores – e transformação em novos produtos – aplicadores.

No processo de reciclagem mecânica da garrafa de PET pós-consumo, conforme é apresentado na Seção 5.4.4, p. 77, as empresas recicladoras realizam as atividades referentes à etapa de revalorização, ou seja, as garrafas de PET são moídas e lavadas para obtenção de flocos ou mesmo grãos, que são as formas adequadas para otimizar o transporte e o desempenho no processo de transformação.

As empresas conhecidas como aplicadores realizam as atividades referentes à etapa de transformação da resina PET revalorizada – flocos ou grãos –, visando à obtenção de um novo produto. Ressalta-se que existem algumas empresas que reciclam e também transformam, as quais são consideradas integradas por realizarem os dois processos na mesma unidade fabril.

As empresas recicladoras e aplicadoras são as principais responsáveis pelo consumo de resina PET, reciclada, e por sua reintrodução no meio produtivo. A evolução do consumo de resina PET reciclada no período de 1994 a 2007, assim como o de resina virgem é apresentada na Tabela 11, destacando-se a taxa de reciclagem de 53,5% em 2007.

Tabela 11 – Evolução anual do consumo de resinas e reciclagem do PET

Ano	Consumo de resina virgem (kt)	Resina Reciclada	
		Consumo (kt)	Taxa (%)
1994	80	13	16
1995	120	18	15
1996	150	22	15
1997	186	30	16
1998	224	40	18
1999	245	50	20
2000	255	67	26
2001	270	89	33
2002	300	105	35
2003	330	142	43
2004	360	167	46
2005	374	174	47
2006	378	194	51
2007	432	231	53,5

Fonte: ABIPET (2008)

Os dados da Tabela 11 podem ser visualizados nos gráficos das Figuras 30 e 31. No gráfico da Figura 30 é apresentada a evolução do consumo da resina PET – virgem e reciclada –, indicando crescimento contínuo neste período, embora com pequenas variações com retração do consumo – principalmente na virgem.

Figura 30 – Evolução do consumo anual de resina PET – virgem e reciclada grau garrafa
Fonte: ABIPEP (2008)

Figura 31 – Evolução do consumo acumulado anual de resina PET - virgem e reciclada grau garrafa – com referência de 1994, em percentual
Fonte: ABIPEP (2008)

No gráfico da Figura 31 é mostrada a evolução do consumo acumulado da resina PET – virgem e reciclada –, tendo como referência o ano de 1994, o qual representa o início do consumo expressivo das resinas na produção de garrafas para refrigerantes. As curvas mostram a evolução das taxas de consumo das resinas. A curva da resina reciclada indica crescimento rápido, sobretudo a partir de 1999.

Comparado a outros países, o Brasil é o segundo maior reciclador de resina PET, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 32.

Figura 32 – Taxa de reciclagem de PET, por país, em percentual de massa

Fonte: ABIJET (2008)

No Brasil, em 2007, os recicladores e aplicadores, que fazem uso constante do PET reciclado – existem empresas que têm consumo eventual ou errático –, representam um total de 233 empresas, as quais têm distribuição por estado conforme a Tabela 12.

Tabela 12 – Quantidade de empresas recicladoras e aplicadoras de resina PET reciclada, por estado brasileiro, em 2007

Estado	Reciclador	Aplicador
AM	2	-
BA	4	1
CE	5	-
ES	6	2
GO	8	1
MG	12	3
MS	1	-
MT	2	-
PB	2	-
PE	5	1
PI	2	-
PR	11	2
RJ	15	2
RN	2	-
RS	18	7
SC	17	10
SP	63	29
Total	175	58

Fonte: ABIJET (2008)

As informações da Tabela 12 indicam uma tendência esperada, pois a maioria (54,86%) das empresas de reciclagem está concentrada no Sudeste – maior concentração em São Paulo, 36% nacional e 65,63% no Sudeste –, seguida pelo Sul (26,29%). Em relação aos aplicadores a concentração é ainda maior, no Sudeste (62,07%) e Sul (32,76%) estão localizadas 94,83% do total de empresas.

A evolução do setor de reciclagem de PET apresenta amadurecimento e consolidação de mercado, considerando os parâmetros avaliados nos quatro censos realizados pela ABIPET (2005, 2006, 2007b, 2008), destacando-se:

- O flocos é a forma preferencial, representando 89% do total comercializado em 2007;
- A capacidade instalada em 2007 é de 269 kt/ano, com taxa de utilização de 72,1%, indicando operação com nível adequado para rentabilidade de investimento, assim como para o atendimento de um acréscimo rápido na demanda de mercado;
- Em relação à idade e permanência das empresas, operando no setor, cerca de 30% tem de 2 a 5 anos, e a maioria, aproximadamente 70%, tem acima de 5 anos – com 10 anos o percentual é um pouco mais de 20%. Em 2007 não houve registro significativo de novas empresas cadastrado no setor. O crescimento do percentual de empresas nas faixas de idade acima de 5 anos é contínuo desde o primeiro censo (2005) da ABIPET, indicando consolidação de mercado;
- A maioria das empresas tem produção elevada, pois cerca de 75% processam mais de 100 tonelada por mês;
- Quanto a reclamações referentes à resina PET recicladas – Flocos e grãos fornecidos pelos recicladores –, aproximadamente 35% dos aplicadores, consumidores finais, apresentam queixas quanto à disponibilidade e ao preço. Em relação à qualidade da matéria-prima – contaminação e uniformidade – não há manifestação de insatisfação.

A resina PET reciclada tem sido utilizada para o processamento de diversos produtos, conforme é mostrado na Tabela 13. A evolução dos destinos principais indica que o PET reciclado tem maior aplicação em produtos têxteis, em todos os anos, com participação contínua e crescente.

Tabela 13 – Evolução dos destinos da resina PET reciclada no período de 2004 a 2007

Aplicação	Participação (%)			
	2004	2005	2006	2007
Fitas de Arquear	5,1	5,0	3,0	3,6
Extrusão e Chapas	18,0	7,0	16,0	13,0
Tubos	6,2	6,0	2,0	1,7
Resina Insaturada e Alquídicas	6,7	16,0	7,0	6,1
Exportação	8,0	12,0	7,0	5,8
Têxteis	37,1	43,0	43,0	50,5
Termoformados	1,9	11,0	15,0	12,0
Injeção e Sopro	3,4	-	3,0	4,05
Plásticos de Engenharia	-	-	4,0	3,20
Outros	13,6			

Fonte: ABIPET (2008)

As aplicações em fitas de arquear, tubos e exportação vêm apresentando decréscimo de participação no período avaliado. As demais aplicações apresentam variações, de um ano para outro, que não dá para perceber uma tendência, embora provavelmente seja decorrente da sazonalidade de mercado consumidor de cada destino específico.

Na Figura 33 é apresentando um gráfico com a evolução dos destinos do PET reciclado no período de 2004 a 2007, onde podem ser visualizadas as curvas referentes aos dados da Tabela 13. Destaca-se a curva referente ao destino em produtos têxteis.

Figura 33 – Evolução dos destinos do PET reciclado referente ao período de 2004 a 2007

Fonte: ABIPET (2008)

Os produtos reciclados possuem uma cadeia de suprimento, conforme é apresentado de forma sintética na Figura 25, p. 128, e também são descartados e resgatados pelos canais de coleta.

7.1.3. Ciclo de vida das garrafas de PET

A Figura 25, p. 128, representa um ciclo de vida simplificado das garrafas de PET, pois não contemplam as etapas iniciais para obtenção da matéria-prima para a fabricação da resina.

Remédio (2004) realizou avaliação do ciclo de vida completo das garrafas de PET, conforme as unidades de processo e os limites do sistema avaliado, apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Ciclo de vida das garrafas de PET – Limites do sistema
Fonte: Adaptado de Remédio (2004)

Na avaliação do ciclo de vida das garrafas de PET realizada por Remédio (2004), destaca-se:

- Considera-se um tempo médio de vida útil das garrafas de 45 dias;
- Dos recursos naturais utilizados durante o ciclo de vida das garrafas, são significativos o petróleo, o gás natural e a água, com consumo respectivo de 63,5 g, 6,4 g e 280 g para cada garrafa de 2 litros (48 g);

- Entre os impactos estudados, os que apresentam maior influência pela produção das garrafas é o ozônio troposférico e a acidificação, com contribuição, de cada garrafa de 2 litros, respectivamente de 0,852 e 0,253 milésimos de vezes do que uma pessoa contribui no mesmo tempo de vida útil da garrafa. Em relação ao aquecimento global, uma garrafa de 2 litros, em seu tempo de vida (45 dias), emite gases do efeito estufa em cerca de 0,1 milésimo do que uma pessoa emite no período;
- Das unidades da Figura 34, as que apresentam processo mais impactantes é a de destilação da Nafta, para obtenção do paraxileno e do eteno, e de polimerização do PET, para obtenção da resina;
- A etapa de reciclagem representa uma otimização do ciclo de vida, considerando que dentro dos parâmetros da avaliação realizada:
 - Apresenta uma redução aproximada de 28% no consumo de petróleo relativo a uma pessoa no mesmo período da vida útil das garrafas (45 dias);
 - O impacto referente a emissões para o ar é praticamente nulo, considerando as atividades envolvidas no processo e a energia elétrica utilizada ser oriunda da matriz energética brasileira, o qual é majoritariamente de origem hidroelétrica;
 - O consumo de água é elevado, considerando o parâmetro aproximado de 2 m³ por tonelada de garrafas de PET. É preocupante, também, o desperdício, pois a maioria das recicladoras não reutiliza a água de seus processos, dispensando-a em estado bruto, embora os contaminantes presentes não gerem impactos significativos ao meio ambiente;
 - A maior parte dos resíduos sólidos gerados é reaproveitada, pois o pó de PET – decorrente da moagem – e o polipropileno – tampas – são vendidos. Os demais resíduos, cerca de 5%, em massa, é encaminhado ao aterro.

7.1.4. Análise das cadeias de suprimento direto e reverso das garrafas de PET

A cadeia de suprimento direto de garrafas de PET, apresentada na Seção 7.1.1, p. 129, teve forte influência a partir 1994 com a produção de embalagens para refrigerantes, tendo apresentado rápido crescimento e, atualmente, elevada consolidação, tanto pelos aspectos de produção como de logística direta, fundamentados pelos fatores principais:

- As características do PET, referidas na Seção 5.4, p. 70, tais como alta impermeabilidade a gás, transparência e brilho semelhante a do vidro, baixo peso específico e boa resistência mecânica, dentre outras, apresentam excelentes condições para a fabricação de garrafas para bebidas, em substituição ao vidro;
- A principal vantagem em substituir o vidro pelo PET, nas garrafas, é o aspecto logístico, pois a relação entre o peso líquido e bruto – produto mais embalagem – do produto é favorecida por embalagens mais leves. As garrafas de vidro – 800 g de 1 litro – pesam 16 vezes mais que as de PET – 48 g de 2 litros;
- A indústria de refrigerantes tem preferência pela garrafa de PET descartável, confirmada pela produção volumosa e majoritária deste tipo de embalagem. A opção das embalagens descartáveis é vantajosa para as empresas, pois com as garrafas retornáveis – de PET ou mesmo de vidro – é necessário uma infraestrutura e administração de logística reversa, gerando custos operacionais adicionais com pessoal, transporte, lavagem, inspeção e reposição de vasilhames;
- No Brasil, não existe legislação que determine a responsabilidade dos fabricantes sobre o canal reversos das garrafas PET;
- Existe legislação – RDC N° 20/2008 da ANVISA – que regulamenta a reutilização de resina PET reciclada na fabricação de embalagens em contato com alimentos, entretanto até o período de realização desta pesquisa, o mercado tem apresentado

pouca mobilização e interesse no reaproveitamento, conforme já comentado na Seção 5.4, p. 70;

- As garrafas de PET descartáveis trouxeram comodidades tanto para o comércio varejista como para o consumidor, considerando a eliminação da operação de troca de vasilhames que as retornáveis requerem;
- A tecnologia e a facilidade de injeção de plásticos permitem que os envasadores de refrigerantes tenham suas próprias máquinas de fabricação de garrafas de PET, gerando redução de custos.

A análise da cadeia de suprimento reverso da garrafa de PET, apresentada nos parágrafos seguintes é realizada visando identificar as dimensões básicas e os principais fatores de influência de uma estrutura de logística reversa, conforme procedimentos estabelecidos na Seção 6.1, p. 88.

- A taxa de reciclagem das resinas PET, da ordem de 53,5%, referente ao ano de 2007, assim como sua evolução, apresentados na Tabela 11, p. 149, demonstra uma tendência de equilíbrio entre as cadeias de suprimento, direto e reverso, das garrafas de PET. Ressalta-se que a taxa é sempre crescente, apesar de fatores logísticos adversos, próprio deste setor, como a dispersão geográfica do consumo e as propriedades de elevada volumetria e baixo peso das garrafas de PET, dificultando o transporte pelos canais de coleta. É bom lembrar que os canais de coleta não resgatam exclusivamente as garrafas de PET;
- As crescentes taxas de reciclagem deste setor têm no fator econômico sua maior motivação, pois a resina reciclada é utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos produtos diferentes ao de origem – garrafa de PET –, indicando economia no consumo consolidado do PET reciclado, já que os produtos reciclados, relacionados na Tabela 13, p. 153, podem ser processados com outros materiais;

- O crescente número de catadores e programas de coleta seletiva envolvidos na cadeia acarreta em uma melhor estruturação e organização dos fluxos logísticos para recuperação dos recicláveis. Observa-se, entretanto, que a elevada quantidade resgatada de garrafas de PET, pós-consumo, tem uma forte participação logística dos catadores autônomos, assim como de outras iniciativas não institucionalizadas, indicando influência do fator econômico, à medida que atende os interesses e vantagens para os participantes envolvidos nas coletas, sobretudo quanto ao aspecto de remuneração financeira;
- Outras motivações, vinculadas ao fator econômico, são: a) Para o poder público, o aumento de vida útil dos aterros e a redução dos custos de coleta; b) Para a iniciativa privada, a economia de energia e matéria-prima e oportunidade de novos negócios;
- Existe legislação (RDC Nº 20/2008, da ANVISA) que regulamenta a reutilização de resina PET reciclada para a fabricação de embalagens em contato direto com alimentos, constituindo-se em um fator legislativo de influência nas cadeias de suprimento direto e reverso. Esta legislação é posterior aos dados consolidados referente à destinação do PET reciclado, apresentados nesta pesquisa. Entretanto, dados mais recentes, 2008/2009, embora não consolidados, mostram que não há registro, nos documentos pesquisados, de consumo de resina de PET reciclado para a fabricação de garrafas para refrigerantes, especificamente;
- Mesmo com a legislação permitindo o retorno do PET reciclado para a fabricação de novas garrafas, a cadeia de suprimento apresenta um comportamento logístico de ciclo aberto, motivado pelo suprimento de matéria-prima para diversos produtos reciclados, mesmo com a taxa de 15% de IPI – maior que os demais polímeros –, conforme decreto federal nº 6.006, de 28/12/06. Ressalta-se que não existe legislação brasileira quanto à responsabilidade estendida da cadeia de suprimento direto, obrigando o

retorno das garrafas, desta forma é presumido que continuará com a mesma destinação do PET reciclado para os produtos relacionados na Tabela 13, p. 153, assim como outros que possam surgir;

- A consolidação das empresas recicladoras e aplicadoras, na cadeia reversa, tem forte influência do fator tecnológico, fundamentado da qualidade dos produtos reciclados e transformados, ofertados no mercado, indicando evolução e qualificação nos processos industriais, fundamentados, sobretudo, no desenvolvimento de estudos e pesquisas disponibilizados pelas Universidades e Centros de Pesquisa, que se dedicam à reciclagem e reaproveitamento de resíduos no Brasil;
- A reciclabilidade tecnológica do PET pós-consumo tem na ABIPET, sua maior incentivadora, pois a associação disponibiliza aos seus associados, assim como ao público em geral, diversas publicações técnicas que orientam os processos de recuperação (coleta, triagem e enfardamento), revalorização (moagem e lavagem) e guia para descarte adequado, ABIPET [200-]a. Ressalta-se a disponibilidade de publicação com diretrizes para projeto de garrafas de PET, ABIPET [200-]b, com base no princípio de *desing for recycling*¹¹. As diretrizes são fundamentais na garantia da reciclabilidade das garrafas;
- O fator ecológico exerce certa influência na cadeia. Conforme a avaliação do ciclo de vida das garrafas, apresentada na Seção 7.1.3, a reciclagem do PET pós-consumo tem importância ambiental, pois promove a reutilização adequada dos resíduos, gerando redução do consumo de matéria-prima virgem e de energia, assim como a mitigação dos impactos gerados pela disposição em aterros sanitários e descartes em corpos d'água e

¹¹ O princípio *design for recycling*, conforme Leite (2003, p. 171) representa a responsabilidade e a preocupação das empresas quanto ao projeto de seus produtos, visando todas as formas de retorno dos produtos e materiais constituintes ao ciclo produtivo.

sistemas de drenagem urbana. Entretanto; preocupa o consumo elevado de água no processo;

- Embora ainda em tramitação no Congresso Brasileiro, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, quando aprovada, certamente promoverá maior organização dos canais reversos e novas condições motivacionais, redirecionando os fatores de influência da logística reversa, sobretudo quanto à proteção ambiental;
- Destaca-se, também, a importância social da logística reversa, pela geração de trabalho e renda aos catadores de materiais recicláveis;

Nos comentários dos fatores de influência da cadeia de suprimento reverso é possível identificar as dimensões básicas de uma estrutura de logística reversa, por meio das respostas às questões proposta por De Brito (2006): *Por que recuperar?* Embora haja a influência motivacional de diversos fatores, a principal, conforme comentado é a econômica; *O que recuperar?* Resíduos pós-consumo que, neste caso, é a própria a garrafa de PET; *Quem recupera?* Os diversos agentes dos canais de coleta, revalorização e aplicação da resina reciclada, compreendendo as influências motivacionais decorrente dos fatores logístico, econômico, legislativo, tecnológico e ecológico; e, por fim *Como recuperar?* Refere-se à organização dos fluxos logísticos – institucionalizados ou informais – e as tecnologias de processamento utilizadas na reciclagem e transformação da resina PET pós-consumo.

Finalizando, embora a cadeia reversa das garrafas de PET apresente crescimento contínuo e consolidação em alguns segmentos – principalmente no canal de reintegração ao meio produtivo –, a logística reversa apresenta problemas localizados nos canais de coleta, que apresentam baixa organização, pouco envolvimento do poder público – reconhecidamente o responsável pela limpeza e coleta de resíduos urbanos – e instabilidade motivacional.

7.2. Avaliação tecnológica do produto reciclado

A avaliação tecnológica foi realizada em duas etapas, conforme o método detalhado na Seção 6.2, sendo, desta forma, seus resultados apresentados em duas seções. Primeiro são apresentados os resultados referentes à reciclagem das garrafas de PET, em seguida, os referentes ao plano de caracterização do produto reciclado.

7.2.1. Reciclagem das garrafas de PET

Os resultados da reciclagem realizada compreendem os processos de revalorização e de transformação dos resíduos de PET pós-consumo para obtenção dos produtos reciclados.

Ressalta-se que o processo de revalorização foi realizado pela Global PET Reciclagem S/A, a qual forneceu os flocos necessários para o processo de transformação. Desta forma, por esta condição, pode-se afirmar que este processo não foi simulado e representa as condições operacionais de uma empresa recicladora atuante no mercado.

Em relação aos resultados do processo de revalorização, as informações e dados referentes aos recursos de entrada e saída, fornecidos pela empresa recicladora, são apresentados na seção seguinte, junto à Figura 39, p. 170.

7.2.1.1. Produção do produto reciclado

O processo de transformação foi realizado em conformidade com o previsto no Capítulo 6 (Materiais e Métodos), tendo seu fluxograma representado na Figura 13, p. 95, com todas as atividades envolvidas na obtenção do produto reciclado – Chapa de PET.

Os resultados referentes à produção do produto reciclado compreendem um conjunto de informações e dados das fases do processo de transformação, como a preparação da matéria-prima, o processamento por injeção, os recursos de entrada e saída, a produtividade e os produtos reciclados obtidos.

A Tabela 14 apresenta os registros das informações e dos dados referentes à preparação da matéria-prima e do produto reciclado obtido, por ciclo de reciclagem.

Tabela 14 – Registro das informações e dos parâmetros referente à preparação da matéria-prima e dos produtos reciclados obtidos no processo de transformação

Matéria-Prima								Produto Reciclado - Chapa (3,4x50x120 mm)						
Ciclo de Reciclagem	Forma/ Identificação	Moagem		Quantidade (kg)	Amostra ensaios VI / Densidade / DSC. (g)	Secagem		Identificação do Produto	Quantidade de Chapa Produzida (n°)		Chapa em massa		Perda (%)	
		# (mm)	t (min.)			T (°C)	t (h)		Total	Reserva Ensaio	Total (kg)	P/ Chapa (g)		
RECICLADO INCOLOR														
1	Floco-FI	≤ 5	10	6,10	200	140	4	RI1	204	30	5,57	27,32	5,52	
2	Grão-RI1	≤ 5	7	5,00	200			RI2	165	30	4,52	27,37	5,92	
3	Grão-RI2	≤ 5	6	3,90	200			RI3	125	30	3,47	27,77	6,20	
4	Grão-RI3	≤ 5	3	2,70	200			RI4	84	30	2,34	27,83	6,50	
5	Grão-RI4	≤ 5	2	1,40	200			RI5	40	30	1,11	27,86	7,14	
-	Grão-RI5	≤ 5	1	0,20	200									
RECICLADO VERDE														
1	Floco-FV	≤ 5	11	6,50	200	140	4	RV1	216	30	5,91	27,35	6,22	
2	Grão-RI1	≤ 5	8	5,35	200			RV2	176	30	4,82	27,41	6,32	
3	Grão-RI2	≤ 5	5	4,20	200			RV3	135	30	3,74	27,72	6,43	
4	Grão-RI3	≤ 5	3	2,80	200			RV4	86	30	2,39	27,84	7,90	
5	Grão-RI4	≤ 5	2	1,50	200			RV5	43	30	1,20	27,84	7,92	
-	Grão-RI5	≤ 5	1	0,30	200									
RECICLADO INCOLOR/VERDE (50/50)														
1	Floco-FIV	≤ 5	10	6,01	200	140	4	RI1	198	30	5,42	27,35	6,79	
2	Grão-RI1	≤ 5	7	4,90	200			RI2	160	30	4,39	27,42	6,67	
3	Grão-RI2	≤ 5	6	3,80	200			RI3	121	30	3,35	27,72	6,84	
4	Grão-RI3	≤ 5	3	2,65	200			RI4	82	30	2,28	27,82	6,90	
5	Grão-RI4	≤ 5	2	1,40	200			RI5	40	30	1,11	27,85	7,17	
-	Grão-RI5	≤ 5	1	0,25	200									
Legenda Parâmetros														
#	Malha granulométrica da moagem					VI/Dens.	Viscosidade Intrínseca e Densidade							
t	Tempo					T	Temperatura							

Em relação aos registros da Tabela 14, destaca-se:

- Quanto à matéria-prima:
 - Forma e identificação – São apresentadas a forma e identificação utilizadas por tipo de resina e por ciclo de reciclagem. No primeiro ciclo de reciclagem, em todos

os tipos de resina, foi utilizada a forma de floco (oriundo do processo de revalorização) e nos demais ciclos a forma de grão;

- Moagem – Todas as formas de matéria-prima foram moídas e apresentaram granulometria aproximada de 5 mm. Foi registrado o tempo de moagem por ciclo de reciclagem;
- Quantidade – É apresentada a quantidade de matéria-prima, em kg, por tipo de resina e por ciclo de reciclagem. Ressalta-se que a quantidade diminui a cada ciclo decorrente da reserva de produtos reciclados (chapas) para a realização de ensaios e as perdas nos processamentos por injeção;
- Amostra para ensaios de VI, Densidade e DSC – Foi separada a quantidade de 200 g de matéria-prima, por tipo de resina e por ciclo de reciclagem, para a realização dos ensaios de Viscosidade Intrínseca (VI), Densidade e DSC;
 - Secagem – É apresentado o parâmetro de temperatura (140 °C) por tempo de exposição (4h) que a matéria-prima foi submetida para secagem antes do processamento por injeção.
- Quanto ao produto reciclado:
 - Identificação do produto – É apresentada a identificação de cada produto reciclado, por tipo de resina e por ciclo de reciclagem;
 - Quantidade de Chapa Produzida – É apresentada a quantidade total de chapas produzidas, por tipo de resina e por ciclo de reciclagem. A coluna “Reserva Ensaio” registra a quantidade de chapas separadas (30), em cada ciclo de reciclagem, para realização dos ensaios. Ressalta-se que a quantidade produzida diminui a cada ciclo de reciclagem porque são originárias do primeiro ciclo, descontadas as chapas reservadas para ensaios;

- Chapa em massa – É apresentada a quantidade total, em kg, de chapas produzidas, por tipo de resina e por ciclo de reciclagem, obtida por aferição da massa em balança digital marca Toledo do Brasil, modelo 4094 C/1. A coluna “P/ Chapa” registra a quantidade de massa, em g, de cada chapa produzida, obtida pela razão entre a quantidade total de massa e a quantidade total, em número de chapas. Ressalta-se que, em todos os tipos de resina, a quantidade de massa, por chapa, teve um discreto crescimento em função do ciclo de reciclagem;
- Perda – A cada ciclo de reciclagem, por tipo de resina, é apresentado o percentual de perda de massa, decorrente de ajustes nos processamentos, purga do material retido na rosca, galhos de injeção e pó resultante da moagem.

Os registros referentes aos parâmetros de controle dos processamentos por injeção realizados são apresentados na Tabela 15, por produto reciclado obtido. Os valores da Tabela 15 representam a média de cerca de 50% do total dos ciclos de processamentos da injetora (ressalta-se que cada ciclo de processamento representa a produção de um produto reciclado – chapa). Os gráficos das Figuras 35, 36, 37 e 38 (p. 168 e p. 169) mostram as variações dos tempos, das pressões e temperaturas de processamento, respectivamente.

Em relação aos registros da Tabela 15, destaca-se:

- Quanto ao tempo de processamento: São apresentados os valores médios e desvios-padrão de todos os tempos envolvidos nos processamentos, ou seja, os tempos de dosagem e fusão ($t_{D/F}$) da massa polimérica, de injeção (t_I), de recalque (t_R) e de resfriamento (t_{Re}). O tempo de processamento é representado na coluna “Total”, sendo considerado como a soma das médias dos tempos de dosagem e fusão e de injeção, pois, como já justificado na Seção 6.2.2.1.2, p. 96, são parâmetros mais confiáveis para representação da atividade cíclica. O tempo de injeção, em todos os ciclos, tem pequena variação e sempre abaixo de 1 s, enquanto o tempo de dosagem e fusão apresenta

crescimento a partir do terceiro ciclo de reciclagem, influenciando, desta forma, o tempo total, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 35. O tempo de recalque, em todos os ciclos, tem pequena variação com o valor médio em torno de 15 s, enquanto o tempo de resfriamento apresenta decréscimo a partir do quarto ciclo de reciclagem, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 36;

- Quanto à pressão: São apresentados os valores médios e desvios-padrão das pressões de injeção (P_I), recalque (P_R) e contrapressão (CP) dos processamentos. A pressão de injeção apresenta pequena variação somente no quarto e quinto ciclo de reciclagem da resina incolor (I) decorrente de ajuste na contrapressão. A pressão de recalque é constante em todos os ciclos de reciclagem, pois a temperatura do molde assim como a espessura do produto reciclado facilitava o resfriamento da chapa produzida. A contrapressão apresenta queda brusca a partir do terceiro ciclo de reciclagem, decorrente da constatação que a massa polimérica se apresentava mais fluída. As variações das pressões podem ser observadas no gráfico da Figura 37;
- Quanto à temperatura – São apresentados os valores médios e desvios-padrão das temperaturas nas zonas de aquecimento (1ª, 2ª e 3ª zona) e o bico de injeção. As temperaturas das zonas de aquecimento e do bico de injeção apresentam variação da ordem de -10 °C a partir do terceiro ciclo, pois se constatou que, neste perfil de temperatura, o produto reciclado apresentava melhor estabilidade de conformação e extração do molde. As variações dos valores das temperaturas podem ser observadas no gráfico da Figura 38.

Tabela 15 – Resultado referente ao registro dos parâmetros de controle dos processamentos por injeção realizados para obtenção dos produtos reciclados

Produto Reciclado		Tempo (s)					Pressão (bar)			Temperatura (°C)			
		D/F	I	R	Resf.	Total	I	R	CP	1ºz	2ºz	3ºz	Bico
RI1	Média	1,79	0,72	14,95	16,05	2,50	58	39	20	270	270	270	260
	Dp	0,28	0,02	0,22	0,74	0,28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RI2	Média	1,62	0,75	14,81	15,62	2,37	58	39	20	270	270	270	260
	Dp	0,26	0,04	0,40	0,59	0,23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RI3	Média	1,69	0,66	15,00	16,43	2,35	58	39	16	268	268	268	258
	Dp	0,18	0,04	0,00	1,12	0,19	0,0	0,0	6,5	4,4	4,4	4,4	4,4
RI4	Média	2,00	0,79	14,95	15,81	2,79	55	39	5	260	260	260	250
	Dp	0,27	0,16	0,22	0,51	0,36	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RI5	Média	2,97	0,66	15,00	15,33	3,63	55	39	3	255	255	255	250
	Dp	1,58	0,04	0,00	1,68	1,57	0,0	0,0	2,0	5,1	5,1	5,1	0,0
RV1	Média	1,61	0,79	14,95	17,21	2,40	58	39	20	270	270	270	260
	Dp	0,16	0,07	0,23	0,42	0,16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RV2	Média	1,64	0,77	14,81	16,63	2,41	58	39	20	270	270	270	260
	Dp	0,14	0,24	0,40	0,89	0,25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RV3	Média	1,88	0,91	14,89	16,95	2,78	58	39	5	260	260	260	255
	Dp	0,45	0,09	0,32	1,31	0,43	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RV4	Média	2,64	0,96	14,86	16,33	3,61	58	39	5	260	260	260	255
	Dp	0,36	0,07	0,36	1,35	0,35	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RV5	Média	2,86	0,93	14,86	15,52	3,79	58	39	5	260	260	260	255
	Dp	0,26	0,08	0,36	0,51	0,25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RIV1	Média	1,75	0,63	14,95	16,62	2,38	58	39	20	270	270	270	260
	Dp	0,35	0,04	0,22	0,80	0,38	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RIV2	Média	1,70	0,73	15,00	16,14	2,43	58	39	20	270	270	270	260
	Dp	0,36	0,02	0,00	0,57	0,36	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RIV3	Média	1,91	0,71	15,00	16,33	2,62	58	39	12	266	266	266	256
	Dp	0,63	0,04	0,00	0,73	0,67	0,0	0,0	9,4	5,1	5,1	5,1	5,1
RIV4	Média	2,66	0,70	15,00	15,81	3,36	58	39	1	260	260	260	255
	Dp	1,74	0,16	0,00	0,40	1,75	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	1,5
RIV5	Média	4,19	0,91	15,00	15,72	5,10	58	39	2	260	260	260	250
	Dp	1,461	0,154	0,000	0,457	1,525	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,9

Legenda Parâmetros

$t_{D/F}$	Tempo de Dosagem e Fusão	$t_{Re.}$	Tempo de Resfriamento	P_R	Pressão de Recalque
t_I	Tempo de Injeção	CP	Contrapressão	z	Zona de Aquecimento
t_R	Tempo de Recalque	P_I	Pressão de Injeção

Figura 35 – Gráfico referente à variação dos tempos de dosagem/fusão, injeção e total, envolvidos nos processamentos por injeção dos produtos reciclados

Figura 36 – Gráfico referente à variação dos tempos de recalque e fusão, envolvidos nos processamentos por injeção dos produtos reciclados

Figura 37 – Gráfico referente à variação das pressões envolvidas no processo de injeção dos produtos reciclados.

Figura 38 – Gráfico referente à variação das temperaturas das zonas de aquecimento envolvidas no processo de injeção dos produtos reciclados.

Os recursos de entrada e saída dos processos de revalorização e transformação, para obtenção dos produtos reciclados, são apresentados na Figura 39.

Figura 39 – Fluxograma do processo de reciclagem com os valores dos recursos de entrada e saída

As informações e parâmetros dos recursos de entrada e saída do processo de revalorização, os quais foram fornecidos pela Global PET Reciclagem S/A, presentes na Figura 39, destaca-se:

- Quanto aos recursos de entrada – A quantidade de garrafas de PET, da ordem de 580 t, e o volume de 75.000 litros de água, utilizados mensalmente no processo de revalorização, gerando uma taxa de consumo de 129,10 L/kg na atividade de lavagem dos flocos. O consumo de energia não foi fornecido, pois a empresa não faz controle deste consumo;

- Quanto aos recursos de saída – A produção mensal deste processo compreende os produtos: o granulado (obtido por processamento de extrusão de flocos), 400 t, rótulos e tampas, 20 t, e flocos, 100 t. Os recursos não reaproveitados são: o pó sujo, cerca de 30 t, e o efluente de água tratada, aproximadamente 75.000 litros, os quais são descartados.

Em relação ao processo de transformação, as informações e parâmetros dos recursos de entrada e saída são apresentadas na Tabela 14, p. 163, e Tabela 16, p. 172, conforme a Figura 39. Ressaltando-se os seguintes pontos:

- Quanto aos recursos de entrada – A quantidade de matéria-prima assim como sua identificação e apresentada na Tabela 14, p. 163, em função da cor da resina e dos ciclos de reciclagem. O recurso natural de água não foi utilizado porque o molde utilizado não possuía sistema de refrigeração por circulação de água. Quanto ao recurso energético, será comentado nos parágrafos seguintes.
- Quanto aos recursos de saída – A quantidade de resíduos decorrente do processamento é apresentada na Tabela 14, p. 163, em forma de perda de massa, em percentual, por cor da resina e por ciclo de reciclagem. Não há registro de efluente por não haver utilização de água no processamento e quantidade e identificação dos produtos podem ser verificados na Tabela 14, p. 163.

O consumo de energia elétrica e a produtividade do processamento por injeção, para obtenção dos produtos reciclados, são apresentados na Tabela 16 e no gráfico da Figura 40.

A aferição do consumo de energia foi realizada por cor da resina e por ciclo de reciclagem, assim como individualmente por equipamento envolvido no processo de transformação, como a moagem e secagem e o processamento na injetora, os quais somados perfazem o total, conforme a Tabela 16. Além do consumo de energia por chapa produzida, é apresentado, na mesma Tabela 16, extrapolação deste consumo por quantidade de massa (kg)

e por volume (m^3). Observa-se, na Figura 40, que o consumo de energia cresce em função do ciclo de reciclagem, sobretudo no quarto e quinto ciclos, em todos os tipos resina.

Considerando somente o consumo de energia e a tarifa de R\$0,28/kWh – Valor referente ao período de realização do processamento, fornecida pelo CDCC/USP – o custo do processo de transformação dos resíduos de PET pós-consumo, em chapa plana injetada, é em média, aproximadamente, de R\$470,00 a tonelada ou, ainda de R\$680,00 o m^3 .

Tabela 16 – Resultado referente ao registro dos parâmetros de produtividade e consumo energético do processamento por injeção, para obtenção dos produtos reciclados

Produto Reciclado	Produtividade		Consumo de Energia (kWh)					
	Tempo de Processamento p/chapa (s)	Taxa de Processamento (kg/h)	Por unidade do produto (chapa)				Por kg	Por m^3
			Moagem	Secagem	Injetora	Total		
RI1	2,50	41,44	0,0027	0,0186	0,0235	0,045	1,55	2.195
RI2	2,37	44,05	0,0027	0,0187	0,0222	0,044	1,50	2.139
RI3	2,35	45,17	0,0027	0,0190	0,0221	0,044	1,49	2.148
RI4	2,79	38,23	0,0028	0,0191	0,0262	0,048	1,62	2.356
RI5	3,63	29,59	0,0028	0,0192	0,0341	0,056	1,88	2.750
RV1	2,40	43,65	0,0026	0,0187	0,0225	0,044	1,51	2.150
RV2	2,41	43,48	0,0026	0,0188	0,0227	0,044	1,51	2.161
RV3	2,78	38,15	0,0027	0,0190	0,0261	0,048	1,62	2.345
RV4	3,61	29,98	0,0027	0,0194	0,0339	0,056	1,86	2.743
RV5	3,79	28,55	0,0027	0,0194	0,0356	0,058	1,92	2.826
RIV1	2,38	44,25	0,0028	0,0188	0,0223	0,044	1,50	2.152
RIV2	2,43	43,27	0,0028	0,0189	0,0228	0,044	1,52	2.180
RIV3	2,62	40,74	0,0028	0,0191	0,0246	0,046	1,57	2.278
RIV4	3,36	31,86	0,0028	0,0192	0,0315	0,054	1,80	2.624
RIV5	5,10	21,05	0,0028	0,0192	0,0479	0,070	2,35	3.431

A produtividade do processamento de cada ciclo de reciclagem foi determinada pelas médias entre os tempos de dosagem e fusão ($t_{D/F}$), e o de injeção (t_i), e, ainda, pela taxa de processamento, apresentados na Tabela 16. Destaca-se que os tempos de processamento são relativamente baixos comparados a processos similares encontrados na literatura, embora apresente crescimento a partir do quarto ciclo de reciclagem, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 35, p. 168 (tempo total). A taxa de processamento representa a quantidade,

em quilograma, que o material processa por hora de trabalho, em cada ciclo de reciclagem e tem comportamento inverso ao tempo de processamento, pois a partir do quarto ciclo de reciclagem a taxa cai significativamente, conforme pode ser observado na Figura 40.

Figura 40 – Gráfico referente à variação da taxa de processamento e do consumo energético envolvidos no processo de injeção dos produtos reciclados.

Os produtos reciclados obtidos são apresentados nas Tabelas 17, 18 e 19, onde pode ser visualizada a identificação, a descrição dos aspectos característicos – visual e físico – e a visualização fotográfica de cada produto por cor da resina e por ciclo de reciclagem.

Tabela 17 – Aspectos característicos e visualização fotográfica do produto reciclado composto por resina PET incolor por ciclo de reciclagem

Produto	Aspectos Característicos		Visualização Fotografia
	Visual	Físico	
RI1	Amarelecimento com transparência	Flexível com superfície liso-plástica	
RI2	Amarelecimento com transparência	Flexível com superfície liso-plástica	
RI3	Amarelecimento com transparência	Flexível com superfície liso-plástica	
RI4	Amarelecimento com transparência	Rígido com superfície vítrea	
RI5	Amarelecimento com transparência	Rígido com superfície vítrea	

Tabela 18 – Aspectos característicos e visualização fotográfica do produto reciclado composto por resina PET verde por ciclo de reciclagem

Produto	Aspectos Característicos		Visualização Fotografia
	Visual	Físico	
RV1	Verde com transparência	Flexível com superfície liso-plástica
RV2	Verde com transparência	Flexível com superfície liso-plástica	
RV3	Verde com transparência	Flexível com superfície liso-plástica	
RV4	Verde com opacidade	Rígido com superfície vítrea	
RV5	Verde com opacidade	Rígido com superfície vítrea	

Tabela 19 – Aspectos característicos e visualização fotográfica do produto reciclado composto por resina PET incolor e verde (50/50) por ciclo de reciclagem

Produto	Aspectos Característicos		Visualização Fotografia
	Visual	Físico	
RIV1	Verde com transparência	Flexível com superfície liso-plástica
RIV2	Verde com transparência	Flexível com superfície liso-plástica	
RIV3	Verde com transparência	Flexível com superfície liso-plástica	
RIV4	Verde com opacidade	Rígido com superfície vítrea	
RIV5	Verde com opacidade	Rígido com superfície vítrea	

7.2.2. Plano de caracterização do produto reciclado

Nesta seção são apresentados os resultados dos diversos ensaios realizados nas amostras dos produtos reciclados, conforme os métodos descritos na Seção 6.2.2.2, p. 103.

Os resultados do plano de avaliação são apresentados em duas seções: as propriedades relativas ao processamento e as de desempenho do produto.

7.2.2.1. Propriedades relativas ao processamento

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de determinação das propriedades relativas ao processamento realizado. Os parâmetros obtidos permitem compreender e avaliar a influência dos sucessivos processamentos a que foram submetidos os resíduos de PET pós-consumo.

7.2.2.1.1. Densidade

Os resultados do ensaio de densidade e grau de cristalinidade (Cv) são apresentados na Tabela 20, compreendendo as amostras dos produtos reciclados e, também, as amostras de floco incolor (FI) e verde (FV), os quais foram utilizados como matéria-prima no primeiro ciclo de reciclagem.

Observa-se que a densidade e o grau de cristalinidade dos flocos (FI e FV) são bem próximos dos produtos reciclados do primeiro e segundo ciclo de reciclagem e que do terceiro ao quinto ciclo crescem significativamente. Os desvios-padrão apresentam valores relativamente moderados, confirmando a tendência dos resultados.

Tabela 20 – Resultado do ensaio de Densidade das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 1505 - 03

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão (g/cm ³)	Cv (%)
FI	1,342	0,003	5,5
FV	1,342	0,005	6,0
RI1	1,339	0,012	3,7
RI2	1,342	0,011	5,5
RI3	1,361	0,012	21,7
RI4	1,364	0,010	24,3
RI5	1,366	0,010	25,5
RV1	1,341	0,010	4,8
RV2	1,344	0,011	7,3
RV3	1,359	0,006	20,0
RV4	1,365	0,007	24,9
RV5	1,365	0,010	24,7
RIV1	1,341	0,013	4,8
RIV2	1,344	0,008	7,4
RIV3	1,359	0,008	19,8
RIV4	1,364	0,008	23,8
RIV5	1,365	0,010	25,2

O crescimento da densidade e da cristalinidade pode ser explicado pelos sucessivos processamentos que causam cisão de cadeias (degradação mecânica e térmica), as quais adquirem maior mobilidade, diminuindo o volume livre entre as cadeias, gerando um maior

empacotamento entre elas. As variações da densidade e cristalinidade podem ser observadas nos gráficos das Figuras 41 e 42.

Figura 41 – Gráfico referente à variação da Densidade em função das amostras ensaiadas

Figura 42 – Gráfico referente à variação do grau de cristalinidade calculado em função da densidade das amostras ensaiadas

7.2.2.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

Os resultados de DSC são apresentados na Tabela 21, compreendendo as temperaturas de transição vítrea e de fusão, e a entalpia de fusão nos dois aquecimentos, assim com a

temperatura e entalpia de cristalização no resfriamento. Na mesma Tabela são apresentados os resultados referentes ao grau de cristalização nos dois aquecimentos, calculados com base na entalpia de fusão. Embora haja a recomendação normativa de se utilizar somente os resultados do segundo aquecimento, optou-se por apresentar todas as fases, visando ao conhecimento de toda história térmica dos produtos reciclados.

Os resultados se referem às amostras dos produtos reciclados, assim como as dos flocos incolor (FI) e verde (FV), utilizados como matéria-prima no primeiro ciclo de reciclagem.

Tabela 21 – Resultado do ensaio de DSC das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 3418 – 08

Amostra	1º Aquecimento			Resfriamento		2º Aquecimento			Cristalização	
	T _g	T _m	ΔH _m	T _c	ΔH _c	T _g	T _m	ΔH _m	C1(%)	C2(%)
FI	74,2	247,1	38,1	193,1	41,7	76,1	244,5	35,9	27,2	25,6
FV	74,8	245,8	44,6	178,3	33,8	81,8	243,7	29,4	31,9	21,0
RI1	76,5	248,9	46,3	184,1	43,2	77,8	247,4	35,0	33,1	25,0
RI2	77,2	249,5	40,5	188,2	35,6	77,6	248,1	35,4	28,9	25,3
RI3	75,4	248,2	45,1	191,0	39,4	77,1	247,3	35,0	32,2	25,0
RI4	77,8	250,2	42,0	196,7	42,2	78,4	248,6	37,5	30,0	26,8
RI5	77,8	249,6	50,1	199,1	45,0	78,1	249,2	41,9	35,8	29,9
RV1	73,9	247,4	35,5	181,0	33,8	73,8	246,1	29,2	25,3	20,9
RV2	74,3	249,1	42,1	191,4	38,1	74,7	247,6	34,3	30,0	24,5
RV3	75,9	249,0	49,1	194,3	43,2	75,7	248,1	39,4	35,1	28,1
RV4	77,3	248,9	46,7	195,4	43,3	77,9	247,8	39,7	33,4	28,3
RV5	78,75	249,5	43,2	196,3	43,1	78,3	248,8	39,7	30,9	28,4
RIV1	72,2	250,1	40,0	188,4	37,0	73,8	248,9	31,2	28,6	22,3
RIV2	73,7	248,4	40,5	189,3	37,5	74,1	247,4	33,8	29,0	24,2
RIV3	75,7	248,9	44,7	195,3	40,8	76,1	248,1	35,9	32,0	25,6
RIV4	77,4	249,0	51,0	198,4	43,7	78,2	248,3	38,7	36,4	27,7
RIV5	78,5	249,6	42,8	196,0	43,8	78,6	248,6	38,2	30,6	27,3

Para melhor visualizar o comportamento das temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão, foram elaboradas as curvas de DSC, dentre as quais, são apresentadas às do segundo aquecimento, na Figura 43, referente às amostras FI, FV, RI1, RV1, RIV1. Todas as curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento, e do resfriamento, estão no Apêndice A, p. 245. As curvas de DSC foram geradas por meio do *software Microcal™ Origin™*.

Observa-se que as curvas de DSC das amostras FI e FV apresentam eventos térmicos bem definidos, como o desnível da transição vítrea (T_g) e os picos de cristalização (T_c) e de fusão (T_m), ao contrário das amostras dos produtos reciclados – RI, RV, RIV – onde a cada ciclo de reciclagem ficam menos perceptíveis, destacando-se somente o pico de fusão.

A suavidade dos desníveis de transição vítrea, nas curvas de DSC, indica, provavelmente, uma presença menor de fase amorfa. Nas curvas com desnível pouco perceptível, a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por meio da análise dos dados gerados pelo equipamento de DSC, observando-se o segmento de maior queda do fluxo de calor, já que não era possível determiná-la conforme o procedimento da norma ASTM D 3418 – 08.

Destaca-se que a T_g , dos produtos reciclados, apresenta mesma faixa de valores (entre 73 °C e 79 °C), com discreta elevação em função do número de reciclagem, conforme pode ser visualizado no gráfico da Figura 44.

O pico que se observa logo após o desnível da transição vítrea nas curvas de FI e FV da Figura 43 – curva (a) e (b), respectivamente – indica cristalização. Nas curvas de DSC dos produtos reciclados o pico de cristalização, na fase de aquecimento, é pouco perceptível, decorrente, provavelmente, pela mesma condição da transição vítrea, já comentada.

A temperatura de fusão (T_m), dos produtos reciclados, apresenta pico, bem definido, conforme pode ser visualizado nas curvas de DSC, assim com mesma faixa de valores (entre 246 °C e 250 °C), com pequena elevação nos últimos ciclos. O pico de fusão foi utilizado para a determinação das entalpias de fusão, conforme o procedimento recomendado na norma ASTM D 3418 – 08.

Figura 43 – Curvas de DSC do 2º aquecimento referente às amostras FI (a), FV (b), RI1 (c), RV1 (d), RIV1 (e)

As entalpias de fusão (ΔH_m), dos produtos reciclados, apresentam tendência de crescimento em função do ciclo de reciclagem, conforme pode ser visualizado no gráfico da Figura 44. O crescimento da ΔH_m se dá pela necessidade de se vencer o maior número de

forças intermoleculares, decorrente do maior empacotamento das cadeias poliméricas, conforme comentado na Seção 7.2.2.1.1, p. 175, referente à densidade.

Figura 44 – Gráfico referente à variação das temperaturas Vítrea – Tg (◇) – de Cristalização – Tc (□) – e de Fusão - Tm (Δ) – e da entalpia de fusão – ΔH_m (●) – obtidas no ensaio de DSC nas amostras ensaiadas

O grau de cristalinidade calculado por meio da entalpia de fusão (ΔH_m), referente ao segundo aquecimento, apresenta valores compatíveis para a resina PET, com tendência de crescimento em função do ciclo de reciclagem, provavelmente devido à cisão das cadeias, provocada pelos sucessivos processamentos, que aumentam o empacotamento das mesmas, gerando maior intensidade e maior número de interações intermoleculares.

O gráfico da Figura 45 mostra a variação do grau de cristalinidade, determinado pela densidade (○) e por DSC (Δ), onde se percebe idêntica tendência de crescimento nos últimos ciclos, mas uma enorme diferença nas amostras de flocos e no primeiro e segundo ciclos de reciclagem. A comparação é apenas ilustrativa já que são métodos e medidas distintos, ressalta-se, contudo, os valores mais precisos e confiáveis do grau de cristalinidade determinado por DSC.

Figura 45 – Gráfico referente à variação do grau de cristalinidade – Densidade (○) versus DSC (Δ) – das amostras ensaiadas.

7.2.2.1.3. Viscosidade Intrínseca

Os resultados referentes ao ensaio de viscosidade intrínseca ($[\eta]^{12}$) são apresentados na Tabela 22, envolvendo os valores médios e desvios-padrão das amostras dos produtos reciclados, por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem, além as amostras de flocos incolores (FI) e verde (FV), utilizados como matéria-prima no primeiro ciclo de reciclagem.

As massas molares ($\overline{M}_w$) – Massa molar ponderal média – e ($\overline{M}_n$) – Massa molar numérica média – são, também, apresentadas na Tabela 22, calculadas conforme as Equações 4 e 5, p. 112.

Observa-se no gráfico da Figura 46 que a viscosidade no primeiro ciclo de reciclagem tem valor muito próximo aos flocos (FI e FV) de PET e que a partir do segundo ciclo decresce significativamente, em todas as amostras dos produtos reciclados. O decréscimo da viscosidade é decorrente dos sucessivos processamentos realizados, os quais causam cisão nas cadeias poliméricas por degradação mecânica e térmica.

¹² Viscosidade Intrínseca pode ser representada notação acadêmica $[\eta]$, e também pela sigla VI, a qual é uma notação tecnológica, mais utilizada no meio produtivo.

Tabela 22 – Resultado do ensaio de viscosidade intrínseca das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 4603 – 03

Amostra	Viscosidade Intrínseca $[\eta]$ (dL/g)		Massa Molar Média (M_w) (g/mol)	Massa Molar Média (M_n) (g/mol)
	Média	Desvio-Padrão		
FI	0,76	0,01	43120	21560
FV	0,75	0,01	42249	21125
RI1	0,76	0,01	43120	21560
RI2	0,74	0,01	41385	20692
R13	0,71	0,01	38830	19415
RI4	0,69	0,02	37158	18579
RI5	0,67	0,02	35512	17756
RV1	0,75	0,01	42249	21125
RV2	0,71	0,01	38830	19415
RV3	0,67	0,02	35512	17756
RV4	0,65	0,02	33893	16947
RV5	0,61	0,02	30735	15368
RIV1	0,76	0,01	43120	21560
RIV2	0,72	0,01	39675	19838
RIV3	0,72	0,01	39675	19838
RIV4	0,68	0,01	36332	18166
RIV5	0,65	0,02	33893	16947

Estes resultados retratam, em valores, as condições de dificuldade no processamento, relatadas na Seção 7.2.1.1, onde foram realizados ajustes nos parâmetros de processamento por conta da fluidez que o material apresentava a partir do terceiro ciclo de reciclagem.

Figura 46 – Gráfico referente à variação da viscosidade intrínseca em função das amostras ensaiadas

Considerando o decréscimo na viscosidade, as massas molares diminuem, já que foram calculadas, a partir da viscosidade intrínseca, conforme as Equações 4 e 5, p. 112.

A Figura 47 apresenta gráfico com as variações da massa molar numérica em relação à viscosidade intrínseca, onde se constata o mesmo comportamento.

Figura 47 – Gráfico referente à comparação da variação da massa molar numérica e a viscosidade intrínseca das amostras ensaiadas

7.2.2.2. Propriedades de desempenho do produto reciclado

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de determinação das propriedades de desempenho do produto reciclado. Os parâmetros obtidos permitem compreender e avaliar o desempenho dos produtos reciclados em função da influência dos sucessivos processamentos a que são submetidos o resíduos de PET pós-consumo.

7.2.2.2.1. Expansão térmica

Os resultados referentes ao ensaio de determinação do coeficiente de expansão térmica linear são apresentados na Tabela 23, envolvendo os valores médios das amostras dos produtos reciclados, por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem.

Tabela 23 – Resultado do ensaio de expansão térmica das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 696 -03.

Amostra	Coeficiente de Expansão Térmica ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)
RI1	7,5
RI2	7,5
RI3	7,3
RI4	7,2
RI5	7,0
RV1	7,3
RV2	7,2
RV3	7,0
RV4	6,9
RV5	6,6
RIV1	7,2
RIV2	7,1
RIV3	7,1
RIV4	6,6
RIV5	6,3

Os valores do coeficiente de expansão térmica apresentam-se muito próximos no primeiro e segundo ciclo de reciclagem, mas a partir do terceiros ciclo observa-se decréscimo

em função do número de reciclagem em todos os produtos reciclados, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 48.

O decréscimo observado indica que os produtos reciclados têm expansão térmica menor em função do número de reciclagem, decorrente do aumento do número da intensidade e do número de interações intermoleculares, as quais surgem pelo maior empacotamento das cadeias poliméricas, sobretudo nos produtos dos últimos ciclos de reciclagem que apresentam maior densidade e cristalinidade conforme já comentado nas seções 7.2.2.1.1 e 7.2.2.1.2, p. 175 e p. 176.

Figura 48 – Gráfico referente à variação do coeficiente de expansão térmica das amostras ensaiadas

7.2.2.2.2. Temperatura de Fragilização

Os resultados referentes ao ensaio de determinação da temperatura de fragilização são apresentados na Tabela 24, envolvendo os valores médios e desvios-padrão das amostras dos produtos reciclados, por cor da resina PET e ciclo de reciclagem.

Os valores das temperaturas de fragilização apresentam significativa elevação em função do número de reciclagem, em todos os produtos reciclados, com tendência de crescimento acentuado a partir do segundo ciclo de reciclagem, conforme pode ser observado

no gráfico da Figura 49. Observa-se, ainda, que os desvios-padrão são maiores nos últimos ciclos, mas não chegam a comprometer a tendência do comportamento de crescimento da temperatura.

Ressalta-se que dentre os produtos reciclados, os de resina mista (RIV) apresentaram desempenho menor considerando que a temperatura de fragilização do primeiro ao quinto ciclo variou de -10°C a 0°C, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 49.

Tabela 24 – Resultado do ensaio de Temperatura de Fragilização das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 746 – 07

Amostra	Temperatura de Fragilização (°C)	
	Média	Desvio-Padrão
RI1	-16,0	1,0
RI2	-14,0	2,0
RI3	-13,0	2,0
RI4	-11,0	3,0
RI5	-10,0	3,0
RV1	-12,0	1,0
RV2	-10,0	1,0
RV3	-10,0	1,0
RV4	-9,0	2,0
RV5	-5,0	2,0
RIV1	-10,0	2,0
RIV2	-8,0	2,0
RIV3	-5,0	3,0
RIV4	-3,0	3,0
RIV5	0,0	3,0

A queda de desempenho quanto à fragilização dos produtos reciclados, quando expostos a baixas temperaturas, em função do número de reciclagem, tem origem na elevação da intensidade e do número de interações intermoleculares, decorrente do maior empacotamento das cadeias poliméricas, as quais com menor mobilidade deixam o reciclado mais rígido.

Figura 49 – Gráfico referente à variação da temperatura de fragilização das amostras ensaiadas

7.2.2.2.3. Resistência Química

Os resultados referentes ao ensaio de avaliação da resistência química, dos produtos reciclados, aos reagentes químicos: ácido acético a 5%, hipoclorito de sódio a 6% e solução de sabão a 1%, definidos em 6.2.2.2, p. 103, são apresentados nas Tabelas 25, 26 e 27, respectivamente, compreendendo as alterações, observadas e medidas, de dimensão e massa, conforme o procedimento I da prática A, referente à norma ASTM D 543 – 06.

Em todas as Tabelas, os resultados se referem aos valores médios e desvios-padrão das alterações dimensionais (comprimento – ϵ_c – largura – ϵ_L – e área superficial – ϵ_{As}) e de massa – ϵ_w – das amostras dos produtos reciclados, por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem. Optou-se por não apresentar as variações da espessura por serem desprezíveis.

São apresentados, também, na sequência de cada Tabela, gráficos (Figuras 50 a 55) referentes às variações das alterações das áreas superficiais e das massas das amostras, visando facilitar a visualização das tendências.

Em todas as exposições das amostras dos produtos reciclados aos reagentes químicos, os resultados mostram que valores das alterações dimensionais e de massas são de pequena ordem. Nas alterações dimensionais, observa-se que o comprimento tem menor variação

percentual que a largura, embora, em termos absolutos, os valores são muito próximos, permitindo, desta forma, adotar a área superficial (soma de todas as faces) como parâmetro de avaliação das alterações dimensionais.

Tabela 25 – Resultado do ensaio de avaliação da resistência química a ácido acético, obtido conforme a norma ASTM D 543 – 06

Reagente - Ácido Acético 5%								
Amostra	Alterações (%)							
	Dimensões						Massa	
	Comprimento		Largura		Área Superficial			
	ϵ_c	Desvio-padrão	ϵ_L	Desvio-padrão	ϵ_{As}	Desvio-padrão	ϵ_w	Desvio-padrão
RI1	0,02	0,01	0,06	0,02	0,08	0,02	0,21	0,04
RI2	0,04	0,01	0,05	0,01	0,08	0,02	0,21	0,02
RI3	0,01	0,00	0,03	0,01	0,04	0,01	0,16	0,01
RI4	0,01	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,11	0,02
RI5	0,01	0,00	0,03	0,01	0,03	0,01	0,08	0,02
RV1	0,03	0,00	0,10	0,02	0,11	0,02	0,21	0,02
RV2	0,03	0,01	0,09	0,02	0,10	0,01	0,21	0,01
RV3	0,01	0,00	0,09	0,01	0,09	0,01	0,15	0,04
RV4	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,08	0,01
RV5	0,01	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,07	0,01
RIV1	0,03	0,01	0,09	0,01	0,11	0,01	0,23	0,03
RIV2	0,03	0,01	0,09	0,01	0,11	0,01	0,21	0,02
RIV3	0,02	0,00	0,06	0,02	0,07	0,01	0,10	0,01
RIV4	0,01	0,00	0,03	0,01	0,04	0,00	0,09	0,02
RIV5	0,02	0,01	0,03	0,01	0,05	0,01	0,05	0,02

As alterações nas áreas superficiais (e nas dimensões lineares) são todas de expansão, apresentando valores maiores no primeiro e segundo ciclos de reciclagem e tendência de decréscimo nos demais ciclos, conforme pode ser observado nos gráficos das Figuras 50, 52 e 54. Ressaltam-se, novamente, os baixos valores nas alterações dimensionais, pois, em todos os reagentes, a maior variação da área superficial é da ordem de 0,12% (RIV2 – Hipoclorito de Sódio).

Figura 50 – Gráfico referente à variação das alterações das áreas superficiais, por ataque de ácido acético, das amostras ensaiadas

Figura 51 – Gráfico referente à variação das alterações das massas, por ataque de ácido acético, das amostras ensaiadas

Comportamento idêntico pode ser observado nas alterações das massas, pois todas cresceram e apresentam maiores valores no primeiro e segundo ciclos de reciclagem e tendência de baixa do terceiro ciclo em diante, conforme pode ser observado nos gráficos das Figuras 51, 53 e 55. Destacam-se, igualmente, os baixos valores nas alterações de massas,

pois, em todos os reagentes, a maior variação da massa é da ordem de 0,24% (RV1 – Solução de sabão).

Os desvios-padrão das alterações dimensionais e das massas apresentaram valores elevados em algumas amostras, em todos os tipos de reagentes, mas não o suficiente para interferir na tendência.

Tabela 26 – Resultado do ensaio de avaliação da resistência química a hipoclorito de sódio, obtido conforme a norma ASTM D 543 – 06

Reagente - Hipoclorito de Sódio 6%								
Amostra	Alterações (%)							
	Dimensões						Massa	
	Comprimento		Largura		Área Superficial			
	ε _c	Desvio-padrão	ε _L	Desvio-padrão	ε _{As}	Desvio-padrão	ε _w	Desvio-padrão
RI1	0,01	0,00	0,09	0,02	0,09	0,01	0,19	0,03
RI2	0,02	0,01	0,09	0,01	0,10	0,01	0,19	0,02
RI3	0,02	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01	0,17	0,03
RI4	0,01	0,00	0,04	0,01	0,04	0,01	0,12	0,02
RI5	0,01	0,00	0,02	0,01	0,03	0,00	0,08	0,02
RV1	0,03	0,01	0,05	0,01	0,07	0,01	0,20	0,02
RV2	0,02	0,01	0,06	0,02	0,07	0,00	0,19	0,01
RV3	0,02	0,01	0,07	0,01	0,08	0,02	0,17	0,02
RV4	0,01	0,00	0,03	0,01	0,03	0,01	0,10	0,04
RV5	0,01	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,09	0,01
RIV1	0,04	0,01	0,08	0,02	0,10	0,01	0,20	0,02
RIV2	0,04	0,01	0,09	0,01	0,12	0,02	0,19	0,01
RIV3	0,02	0,01	0,05	0,02	0,07	0,01	0,11	0,01
RIV4	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,08	0,03
RIV5	0,02	0,01	0,02	0,02	0,04	0,01	0,06	0,02

Considerando que todas as amostras dos produtos reciclados apresentaram expansão dimensional e crescimento na massa – mesmo que de pequena ordem –, em todos os reagentes, supõe-se que as alterações observadas foram decorrentes da absorção da solução em que estavam imersas. Destaca-se que a partir do terceiro ao quinto ciclo as amostras

apresentam tendência de baixa nas alterações observadas o que pode ser relacionado ao crescimento na densidade e cristalização nos mesmos ciclos, conforme comentado em 7.2.2.1.1, p. 175, e 7.2.2.1.2, p. 176.

Em relação à avaliação da aparência das superfícies das amostras, logo após serem retiradas da imersão nos reagentes, observou-se:

- Todos os produtos reciclados, após ataque dos reagentes, apresentaram-se com mesma consistência e conformidade inicial, não se observando qualquer aspecto de deterioração, como decomposição, descolamento, amolecimento, etc.;
- Somente os produtos reciclados submetidos ao ataque de hipoclorito de sódio apresentaram danos na superfície com perda de brilho e manchamento.

Figura 52 – Gráfico referente à variação das alterações das áreas superficiais, por ataque de hipoclorito de sódio, das amostras ensaiadas

Figura 53 – Gráfico referente à variação das alterações das massas, por ataque de hipoclorito de sódio, das amostras ensaiadas

Tabela 27 – Resultado do ensaio de avaliação da resistência química a solução de sabão, obtido conforme a norma ASTM D 543 – 06

Reagente - Solução de Sabão 1%								
Amostra	Alterações (%)							
	Dimensões						Massa	
	Comprimento		Largura		Área Superficial			
	ϵ_c	Desvio-padrão	ϵ_L	Desvio-padrão	ϵ_{As}	Desvio-padrão	ϵ_w	Desvio-padrão
RI1	0,02	0,01	0,10	0,03	0,10	0,02	0,20	0,03
RI2	0,01	0,00	0,08	0,01	0,08	0,01	0,20	0,04
RI3	0,00	0,00	0,06	0,01	0,05	0,01	0,15	0,05
RI4	0,01	0,00	0,04	0,02	0,04	0,01	0,11	0,02
RI5	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,09	0,03
RV1	0,02	0,01	0,09	0,01	0,09	0,01	0,24	0,02
RV2	0,02	0,00	0,08	0,02	0,08	0,02	0,21	0,04
RV3	0,01	0,00	0,04	0,01	0,05	0,01	0,16	0,02
RV4	0,01	0,00	0,03	0,01	0,03	0,01	0,10	0,03
RV5	0,01	0,00	0,02	0,01	0,03	0,00	0,09	0,02
RIV1	0,03	0,01	0,07	0,02	0,09	0,02	0,20	0,04
RIV2	0,03	0,01	0,08	0,03	0,10	0,02	0,20	0,03
RIV3	0,01	0,00	0,05	0,01	0,06	0,01	0,11	0,01
RIV4	0,02	0,01	0,04	0,01	0,05	0,02	0,07	0,02
RIV5	0,01	0,00	0,02	0,01	0,04	0,01	0,06	0,01

Figura 54 – Gráfico referente à variação das alterações das áreas superficiais, por ataque de solução de sabão, das amostras ensaiadas

Figura 55 – Gráfico referente à variação das alterações das massas, por ataque de solução de sabão, das amostras ensaiadas

7.2.2.2.4. Inflamabilidade

Na realização do ensaio de inflamabilidade horizontal, conforme a norma UL 94 (*Underwriters Labotarory*), todas as amostras dos produtos reciclados apresentaram classificação HB.

A atribuição da classificação HB indica que todos os produtos reciclados apresentaram desempenho em conformidade com as condições estabelecidas pela norma UL 94, pois as amostras:

- Apresentaram taxa de combustão menor que 38,10 mm/min. (1,5 polegada/min.), conforme limite para corpos de prova com espessura entre 3,05 mm e 12,70 mm;
- Pararam de queimar antes de atingir a marca limite de 101,60 mm (4 polegadas), após a remoção da chama.

7.2.2.2.5. Desgaste por Abrasão

Os resultados do ensaio de desgaste por abrasão são apresentados na Tabela 28 e no gráfico da Figura 56. Na Tabela 28, os resultados compreendem os valores médios e desvios-padrão do índice de desgaste, assim como a perda de massa, por tipo de resina e por ciclo de reciclagem.

Os valores do índice de desgaste por abrasão dos produtos reciclados, e consequentemente a perda de massa, apresentam tendência de aumento, em função do número de ciclos de reciclagem, indicando perda de desempenho, pois os produtos dos últimos ciclos são mais suscetíveis ao desgaste, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 56.

Os produtos reciclados de resina mista (RIV) apresentaram desgastes, em todos os ciclos, em faixas mais elevadas que os da resina incolor (RI) e verde (RV).

Observa-se que os desvios-padrão são relativamente baixos, mas com discreto aumento nos últimos ciclos.

Tabela 28 – Resultado do ensaio de Desgaste das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 4060 – 07

Amostras	Índice de Desgaste (g/1000 ciclos)		Perda de Massa (%/1000 ciclos)
	Média	Desvio-Padrão	
RI1	0,083	0,008	0,71
RI2	0,087	0,012	0,74
RI3	0,095	0,010	0,80
RI4	0,099	0,010	0,85
RI5	0,102	0,015	0,88
RV1	0,079	0,007	0,67
RV2	0,085	0,011	0,72
RV3	0,083	0,012	0,71
RV4	0,090	0,010	0,78
RV5	0,092	0,018	0,80
RIV1	0,103	0,015	0,88
RIV2	0,111	0,013	0,95
RIV3	0,122	0,013	1,04
RIV4	0,133	0,013	1,15
RIV5	0,138	0,020	1,20

Figura 56 – Gráfico referente à variação do índice de desgaste em função das amostras ensaiadas

Considerando que os produtos apresentam crescimento da cristalinidade à medida que são reciclados, conforme comentário na Seção 7.2.2.1.2, p. 176 (ensaio de DSC), e, ainda, as regiões cristalinas apresentam resistência ao desgaste intrínseca maior que nas regiões amorfas, era de se esperar, portanto, que os resultados apresentassem uma tendência de comportamento inversa ao observado. Entretanto, os resultados são fidedignos e representam o real comportamento da superfície, quanto à resistência ao desgaste por abrasão, dos produtos reciclados.

Esta aparente discrepância do comportamento foi observada, também, nos ensaios de dureza e ponto de amolecimento Vicat, os quais têm em comum as condições superficiais como foco de estudo. Desta forma, destaca-se que os ensaios citados avaliam especificamente o comportamento da superfície dos produtos reciclados.

Considerando que as medidas dos ensaios (desgaste, dureza, Vicat) são localizadas no plano superficial dos produtos reciclados, pressupõe-se que as condições de crescimento da cristalinidade, decorrente das múltiplas reciclagens, não ocorrem na superfície.

De fato, como é de domínio pleno na literatura, o processamento de moldagem por injeção, interagido pelas propriedades das resinas, a geometria do molde e condições de moldagem (temperatura, velocidade, etc.), produz peças poliméricas com histórico termomecânico complexo.

Polímeros semicristalinos (PET, dentre outros) quando moldados por injeção apresentam características e propriedades anisotrópicas, pois podem variar em função da direção do fluxo de injeção e da posição *gapwise*¹³ da superfície.

¹³ *Gapwise* – termo largamente usado na literatura para definir a coordenada “z” no plano cartesiano tridimensional. Neste trabalho, *gapwise* se refere à variação da espessura (plano z), juntamente com o comprimento (plano x) e largura (plano y), da chapa processada.

Cakmak, M. et al. (1996) relatam que o PET apresenta estrutura multicamada (amorfo – cristalino – amorfo) na direção *gapwise*, decorrente da sensibilidade à tensão de moldagem que polímeros caracterizados por cristalização lenta (PET) apresentam.

Galembeck (1991) comenta que as superfícies dos polímeros se caracterizam pela baixa coesão e cristalização devido à forte presença de:

- Cadeias curtas (polímeros polidispersos);
- Frações oxidadas (carbonilas, carboxilas, hidroxilas);
- Oligômeros (migração para a superfície por difusão).

Em relação à presença de frações oxidadas, Spinacé (2000) relata que os grupos carboxílicos terminais crescem significativamente em função do número de reciclagem do PET– de 36 a 100 Equivalentes/tonelada de polímero, após cinco ciclos de reciclagem – decorrente das atividades de moagem, secagem e processamento por injeção.

Conforme já comentado na Seção 7.2.2.1.3, p. 181, os produtos reciclados de PET pós-consumo apresentaram baixos valores de viscosidade intrínseca e da massa molar numérica média (M_n), em função do número de reciclagem.

Os resultados dos ensaios de superfície, realizados nos produtos reciclados de PET pós-consumo, apresentam valores coerentes, portanto, com o comportamento e as características de superfície, relatadas.

7.2.2.2.6. Dureza

Na Tabela 29 e no gráfico da Figura 57 são apresentados os resultados do ensaio de dureza Rockwell – Escala R – (HRR) realizado nas amostras dos produtos reciclados. Os resultados compreendem os valores médios e os desvios-padrão por tipo de resina e por ciclo de reciclagem.

Os valores da dureza Rockwell (HRR), dos produtos reciclados, apresentam tendência de decréscimo, em função do número de ciclos de reciclagem, indicando perda de desempenho dos produtos nos últimos ciclos, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 57. Observa-se que os desvios-padrão são idênticos em todas as amostras e com valor igual ± 5 HRR.

A tendência natural da dureza superficial seria aumentar com o crescimento da cristalinidade, já que as regiões cristalinas apresentam dureza intrínseca maior que nas regiões amorfas. O comportamento inverso ao esperado, da dureza superficial, tem fundamentação idêntica aos comentários na Seção 7.2.2.2.5, p. 194, referente ao ensaio de desgaste por abrasão.

Tabela 29 – Resultado do ensaio de dureza Rockwell das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 785 – 03

Amostra	Dureza Rockwell (HRR)	
	Média	Desvio-Padrão
RI1	111	5
RI2	110	5
RI3	110	5
RI4	108	5
RI5	105	5
RV1	110	5
RV2	108	5
RV3	106	5
RV4	105	5
RV5	100	5
RIV1	110	5
RIV2	109	5
RIV3	105	5
RIV4	102	5
RIV5	95	5

Figura 57 – Gráfico referente à variação da dureza Rockwell em função das amostras ensaiadas

7.2.2.2.7. Temperatura de Amolecimento Vicat

Os resultados do ensaio de determinação da temperatura de amolecimento Vicat, realizado nas amostras dos produtos reciclados, são apresentados na Tabela 30 e no gráfico da Figura 58. Os resultados compreendem os valores médios e os desvios-padrão das temperaturas de amolecimento por tipo de resina e por ciclo de reciclagem.

Os valores da temperatura de amolecimento, dos produtos reciclados, apresentam tendência de baixa, e consequentemente, perda de desempenho, à medida que se aumenta o número de ciclos de reciclagem, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 58. Observa-se que os desvios-padrão são baixos, com leve crescimento nos últimos ciclos.

O comportamento da temperatura de amolecimento deveria apresentar tendência de elevação, pois existe crescimento da cristalinidade, constatada pela repetição de sucessivas reciclagens. O comportamento inverso ao esperado, da temperatura de amolecimento, tem fundamentação idêntica aos comentários na Seção 7.2.2.2.5, p. 194, referente ao ensaio de desgaste por abrasão.

Tabela 30 – Resultado do ensaio de Determinação da Temperatura de Amolecimento Vicat das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 1525 – 07

Amostra	Temperatura de amolecimento (°C)	
	Média	Desvio-Padrão
RI1	175	2
RI2	174	2
RI3	173	2
RI4	170	3
RI5	166	3
RV1	174	2
RV2	174	2
RV3	173	2
RV4	168	3
RV5	164	3
RIV1	172	2
RIV2	170	4
RIV3	168	4
RIV4	167	4
RIV5	164	5

Figura 58 – Gráfico referente à variação da temperatura de amolecimento Vicat em função das amostras ensaiadas

7.2.2.2.8. Temperatura de Deflexão ao Calor sob Carga – HDT

Os resultados referentes ao ensaio de determinação da temperatura de deflexão ao calor (HDT) são apresentados na Tabela 31, envolvendo os valores médios e desvios-padrão das amostras dos produtos reciclados, por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem.

As temperaturas de deflexão ao calor apresentam mesma faixa de valor do primeiro ao terceiro ciclo de reciclagem, em todos os produtos reciclados, e queda de cerca de 10% no quarto e quinto ciclos, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 59. Observa-se, que os desvios-padrão são baixos, mas com discreta elevação nos últimos ciclos.

O decréscimo observado nos valores de HDT, nos últimos ciclos de todos os produtos reciclados, é discrepante, pois deveria apresentar tendência de crescimento da temperatura de deflexão em função do crescimento da cristalinidade já mencionada na Seção 7.2.2.1.2, p. 176 (DSC).

Tabela 31 – Resultado do ensaio de determinação da temperatura de deflexão ao calor sob carga (HDT) das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 648 – 07

Amostra	Temperatura HDT (1,82 MPa) (°C)	
	Média	Desvio-Padrão
RI1	74	2
RI2	74	2
RI3	71	3
RI4	67	3
RI5	67	5
RV1	72	2
RV2	72	2
RV3	72	2
RV4	66	3
RV5	62	4
RIV1	71	3
RIV2	70	3
RIV3	70	3
RIV4	64	4
RIV5	62	4

A diminuição da temperatura de deflexão ocorre, provavelmente, pelas mesmas condições apresentadas na Seção 7.2.2.2.5, p. 194 (desgaste por abrasão), que descreve a existência de estrutura multicamada (amorfo – cristalino – amorfo) em peças de PET moldadas por injeção, além da forte presença de cadeias poliméricas curtas, oligômeros e grupos carboxílicos terminais, originadas pelas sucessivas reciclagens.

Figura 59 – Gráfico referente à variação da temperatura de deflexão ao calor sob carga (HDT) em função das amostras ensaiadas

7.2.2.2.9. Resistência ao Impacto

Os resultados do ensaio de determinação da resistência ao impacto são apresentados na Tabela 32, compreendendo os valores médios e desvios-padrão das amostras dos produtos reciclados, por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem.

Os valores da resistência ao impacto, dos produtos reciclados, apresentam tendência de queda, em função do número de ciclos de reciclagem, indicando perda de desempenho dos produtos, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 60.

Tabela 32 – Resultado do ensaio de Resistência ao Impacto das amostras, obtido conforme o método A – Izod – da norma ASTM D 256 – 06a

Amostra	Resistência ao Impacto - Izod (J/m)	
	Média	Desvio-Padrão
RI1	28,1	10,1
RI2	23,0	7,2
RI3	15,5	2,1
RI4	16,1	1,4
RI5	16,0	1,9
RV1	21,6	13,1
RV2	15,4	3,1
RV3	16,0	1,2
RV4	14,9	1,6
RV5	15,6	0,9
RIV1	28,1	10,1
RIV2	30,6	1,0
RIV3	23,1	6,3
RIV4	16,9	5,2
RIV5	16,0	4,2

Observa-se que os desvios-padrão apresentam valores elevados nos dois primeiros ciclos de cada tipo de resina (com variação máxima aproximada de $\pm 36\%$, nos produtos RI e RIV e de $\pm 60\%$ no produto RV, valor este que inviabiliza a medida) e valores baixos a partir do terceiro ciclo.

A queda da resistência ao impacto, em função das sucessivas reciclagens, pode ser explicada pelo crescimento da cristalinidade, constatada e comentada nas seções dos ensaios de densidade e DSC, pois a fase cristalina que apresenta fratura frágil. As amostras dos produtos reciclados apresentaram fratura do tipo “c”, conforme a norma ASTM D 256 – 06, ou seja, todas quebraram completamente em duas ou mais partes.

Figura 60 – Gráfico referente à variação da Resistência ao Impacto em função das amostras ensaiadas

7.2.2.2.10. Propriedades Mecânicas sob Compressão

A determinação das propriedades mecânicas dos produtos reciclados quando submetidos à carga de compressão foi realizada conforme a norma ASTM D 695 – 02a, com os resultados apresentados na Tabela 33, compreendendo os valores médios e desvios-padrão das amostras, por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem.

Observa-se que as propriedades como a deformação (ϵ_{ce}) e resistência (σ_{ce}) a compressão no escoamento, e o módulo de elasticidade (E_c) apresentaram valores para todas as amostras, indicando regularidade e desempenho esperado para zona elástica dos produtos reciclados.

As propriedades de deformação (ϵ_{cr}) e resistência (σ_{cr}) a compressão na ruptura foram observadas somente no quarto e quinto ciclos de reciclagem, em todos os produtos reciclados, onde o rompimento dos corpos de prova ocorreu após o ponto de escoamento, na zona plástica.

Tabela 33 – Resultado do ensaio de Determinação das Propriedades de Compressão de Plásticos em função das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 695 – 02a

Amostra	Deformação sob Compressão no Escoamento ϵ_{ce} (%)		Deformação sob Compressão na Ruptura ϵ_{cr} (%)		Resistência à Compressão no Escoamento σ_{ce} (MPa)		Resistência à Compressão na Ruptura σ_{cr} (MPa)		Módulo de Elasticidade na Compressão E_c (MPa)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
RI1	8,1	0,4	-0,00	0,00	57,5	2,6			702,7	54,8
RI2	7,4	0,1	0,00	0,00	59,5	1,9			704,4	69,2
RI3	7,2	0,5	0,00	0,00	63,0	2,0			884,2	86,4
RI4	6,9	0,4	10,0	1,1	68,3	1,4	50,9	4,0	924,1	44,0
RI5	6,7	0,4	8,5	1,0	63,3	2,7	46,3	5,9	943,1	46,5
RV1	7,2	0,1	0,00	0,00	59,2	2,0			801,6	28,8
RV2	7,1	0,3	0,00	0,00	60,1	1,6			804,1	54,5
RV3	6,9	0,3	0,00	0,00	60,4	2,0			863,4	41,0
RV4	7,1	0,3	9,3	0,4	68,1	1,2	45,8	6,9	917,1	70,0
RV5	6,9	0,2	8,5	0,2	69,3	1,8	46,8	10,6	922,3	60,8
RIV1	7,2	0,5	0,00	0,00	60,6	2,0			748,5	35,6
RIV2	7,1	0,2	0,00	0,00	59,5	1,4			737,3	42,8
RIV3	7,2	0,3	0,00	0,00	58,1	1,5			778,3	50,4
RIV4	6,8	0,2	12,0	1,9	62,6	0,9	41,1	1,5	860,6	28,7
RIV5	6,8	0,2	9,8	1,3	63,9	5,5	45,1	10,8	917,3	66,5

A resistência a compressão no escoamento (σ_{ce}) apresenta o comportamento de tensão máxima de sustentação, assumindo, desta forma, a condição de resistência a compressão nominal (σ_c) em todas as amostras ensaiadas.

O rompimento ocorreu com estilhaçamento, indicando comportamento rígido e frágil das amostras nos últimos ciclos. Conforme pode ser observado na Tabela 33, do primeiro ao terceiro ciclo de reciclagem estas propriedades não foram determinadas, pois as amostras apresentaram escoamento e plastificação logo após a zona elástica, com curva ascendente na zona plástica, indicando comportamento dúctil nestes ciclos.

O comportamento rígido e frágil dos produtos reciclados, nos últimos ciclos, pode ser explicado por um percentual maior da fase cristalina, constatado e comentado na seção referente ao ensaio de DSC.

Os valores da deformação a compressão no escoamento (ϵ_{ce}) apresentam tendência de queda, em função do número de ciclos de reciclagem, indicando maior rigidez dos produtos, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 61.

Figura 61 – Gráfico referente à variação da deformação sob compressão no escoamento (ϵ_{ce}) em função das amostras ensaiadas

A resistência à compressão no escoamento (σ_{cr}), de todos os produtos reciclados, apresenta os maiores valores de tensão máxima sustentada pelos corpos de prova durante o ensaio de compressão, conforme pode ser observado na Tabela 33, assumindo, portanto, a condição de resistência à compressão nominal.

Os valores da resistência à compressão no escoamento (σ_{cr}) e do módulo de elasticidade na compressão (E_c) apresentam tendência de crescimento, em função do número de ciclos de reciclagem, indicando melhora de desempenho destas propriedades nos últimos ciclos, conforme pode ser observado nos gráficos das Figuras 62 e 63.

Figura 62 – Gráfico referente à variação da resistência à compressão no escoamento (σ_{ce}) em função das amostras ensaiadas

A tendência de crescimento da resistência à compressão no escoamento (σ_{cr}) e do módulo de elasticidade na compressão (E_c) pode ser explicada pelo crescimento da cristalinidade dos produtos reciclados, decorrente das sucessivas reciclagens.

Figura 63 – Gráfico referente à variação do módulo de elasticidade na compressão (E_c) em função das amostras ensaiadas.

Observa-se que os desvios-padrão apresentam valores baixos para todas as propriedades, em todos os produtos reciclados, indicando regularidade e confiabilidade nos resultados.

7.2.2.2.11. Propriedades Mecânicas sob Flexão

A determinação das propriedades mecânicas dos produtos reciclados quando submetidos à carga de flexão foi realizada conforme a norma ASTM D 790 – 07 e os resultados são apresentados na Tabela 34, compreendendo os valores médios e desvios-padrão das amostras, por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem.

A deformação a flexão no escoamento (ϵ_{fe}) ocorre somente do primeiro ao terceiro ciclo de reciclagem em todas as amostras, com valores abaixo do limite máximo de 5% de deformação, conforme prescrição normativa, indicando a existência de uma zona elástica regular e desempenho esperado para os produtos reciclados nestes ciclos. Ressalta-se que os corpos de prova foram deformados até o limite máximo de 5% ($\epsilon_{5\%}$), conforme consta na Tabela 34 (terceira coluna), e não apresentaram ruptura e nem sinais de fissuras na superfície oposta ao carregamento, indicando um comportamento dúctil dos produtos reciclados nestes ciclos de reciclagem. Ressalta-se que o comportamento dúctil é típico de fase amorfa, que pode se orientar em polímeros lineares e com algum grau de organização.

No quarto e quinto ciclo de reciclagem a deformação a flexão no escoamento (ϵ_{fe}) não foi determinada, pois todas as amostras apresentaram ruptura na zona elástica antes de atingir o ponto de escoamento, indicando comportamento rígido e frágil.

A rigidez e fragilidade dos produtos reciclados, nos últimos ciclos, podem ser explicadas pela presença de fase cristalina mais acentuada, constatada na seção do ensaio de DSC. O comportamento rígido e frágil é intrínseco à cristalinidade dos polímeros.

A deformação a flexão na ruptura (ϵ_{fr}) foi observada somente no quarto e quinto ciclos de reciclagem, em todas as amostras, com valores abaixo da deformação de escoamento (ϵ_{fe}), indicando comportamento rígido das amostras nestes ciclos. A deformação a flexão a 5%

(limite máximo) ($\epsilon_{5\%}$) ocorre do primeiro ao terceiro ciclo de reciclagem, em todas as amostras.

Tabela 34 – Resultado do ensaio de determinação das propriedades de flexão de plásticos – deformações, resistência à flexão e módulo de elasticidade – em função das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 790 – 07

Amostra	Deformação sob Flexão no Escoamento - ϵ_{fe} (%)		Deformação sob Flexão na Ruptura - ϵ_{fr} ou a 5% - $\epsilon_{5\%}$ (%)		Resistência à Flexão σ_{FM} (MPa)		Módulo de Elasticidade na Flexão E_f (MPa)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
RI1	4,90	0,13	5,00	0,00	97,02	0,94	2316	61
RI2	4,73	0,11	5,00	0,00	97,65	1,02	2378	107
RI3	4,60	0,22	5,00	0,00	102,40	0,86	2485	149
RI4			3,23	0,47	83,85	7,76	2450	107
RI5			2,16	0,05	55,26	2,12	2481	63
RV1	4,96	0,15	5,00	0,00	98,15	1,94	2342	75
RV2	4,66	0,11	5,00	0,00	96,32	0,88	2382	47
RV3	4,71	0,02	5,00	0,00	98,14	0,48	2481	106
RV4			2,46	0,32	67,72	8,40	2537	36
RV5			1,80	0,27	46,84	7,76	2531	98
RIV1	4,88	0,09	5,00	0,00	97,15	1,00	2285	56
RIV2	4,72	0,16	5,00	0,00	92,72	0,38	2345	38
RIV3	4,62	0,10	5,00	0,00	91,52	0,93	2376	35
RIV4			3,83	0,58	88,10	4,70	2511	41
RIV5			2,69	0,22	70,63	4,69	2434	68

Os valores da resistência à flexão (σ_{FM}) representam as tensões máximas sustentada pelos corpos de prova durante o ensaio de flexão, conforme pode ser observado na Tabela 34.

Considerando que as amostras, ao longo dos cinco ciclos de reciclagem, apresentam comportamento diferenciado quanto a tenacidade, para a determinação da resistência à flexão (σ_{FM}) foi adotado os valores da tensão de flexão no escoamento ou na ruptura, quando ocorria a força máxima (parâmetro utilizado para cálculo da σ_{FM}), conforme o ciclo:

- Nos três primeiros ciclos a força máxima de flexão ocorreu no ponto de escoamento;

- No quarto e quinto ciclo a força máxima de flexão ocorreu na ruptura (localizada na zona elástica).

A resistência à flexão (σ_{fM}) apresenta valores com tendência de queda a partir do quarto ciclo de reciclagem, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 64.

Figura 64 – Gráfico referente à variação da resistência à flexão (σ_{fM}) em função das amostras ensaiadas

Os valores do módulo de elasticidade na flexão (E_f) apresentam tendência de crescimento, em função das sucessivas reciclagens, indicando maior rigidez das amostras nos últimos ciclos de reciclagem, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 65.

Destaca-se que os desvios-padrão apresentam valores baixos para todas as propriedades, em todos os produtos reciclados, indicando regularidade e confiabilidade nos resultados.

Figura 65 – Gráfico referente à variação do Módulo de elasticidade na Flexão (E_c) em função das amostras ensaiadas

7.2.2.2.12. Propriedades Mecânicas sob Tração

A determinação das propriedades mecânicas dos produtos reciclados quando submetidos à carga de tração foi realizada conforme a norma ASTM D 638 – 03 e os resultados são apresentados na Tabela 35, compreendendo os valores médios e desvios-padrão das amostras, por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem.

A deformação a tração no escoamento (ϵ_{te}) apresenta tendência de queda em função do número de ciclos de reciclagem, indicando a existência de uma zona elástica regular em todos os produtos reciclados.

A deformação a tração nominal (ϵ_{tn}) apresenta valores elevados nos dois primeiros ciclos de reciclagem e sofre uma redução drástica a partir do terceiro ciclo, em todas as amostras, conforme pode ser visualizado no gráfico da Figura 66.

A tendência de queda nas deformações, de escoamento e nominal, na tração, é típica de um comportamento rígido, o qual, nos últimos ciclos, ocorre pela presença de fase cristalina mais acentuada, constatada na seção do ensaio de DSC.

Tabela 35 – Resultado do ensaio de determinação das propriedades de tração de plásticos – Resistências, Deformações e Módulo de elasticidade – em função das amostras, obtido conforme a norma ASTM D 638 – 03

Amostra	Deformação de Tração no Escoamento – ϵ_{te} (%)		Deformação de Tração na Ruptura – ϵ_{tr} (%)		Resistência à Tração Nominal – σ_t (MPa)		Módulo de Elasticidade na Tração – E_t (MPa)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
RI1	19,4	7,5	166,77	1,7	62,7	8,0	546	24
RI2	17,7	2,7	174,5	1,7	60,5	3,0	576	41
RI3	7,3	2,5	7,4	0,1	45,5	13,2	635	52
RI4	5,5	0,9	5,6	0,1	37,0	4,2	618	56
RI5	3,0	0,0	3,1	0,0	38,4	0,5	637	24
RV1	11,3	0,8	177,1	1,8	59,5	4,9	620	55
RV2	11,4	1,0	171,9	1,7	65,5	3,9	603	3
RV3	6,0	1,9	6,0	0,1	39,7	8,9	629	28
RV4	4,0	0,2	4,0	0,0	34,5	1,3	617	24
RV5	2,9	0,4	2,9	0,0	39,6	2,8	623	25
RIV1	24,5	3,9	170,1	1,7	56,0	5,7	506	26
RIV2	11,8	0,7	191,0	1,9	59,0	7,8	568	22
RIV3	10,4	1,6	10,9	0,1	56,8	6,3	565	38
RIV4	4,1	1,4	4,1	0,0	37,5	9,4	565	6
RIV5	4,9	2,0	4,9	0,1	32,7	8,2	593	44

Figura 66 – Gráfico referente à variação da deformação máxima de tração, em função das amostras ensaiadas

A resistência à tração (σ_t), apresentada na Tabela 35, representa os valores de tensão máxima sustentada pelos corpos de prova durante o ensaio de tração, e ocorreu sempre no ponto de escoamento, em todas as amostras. No gráfico da Figura 67 pode ser visualizada a variação das tensões de tração no escoamento (considerada como a resistência a tração nominal, por ser máxima) e de ruptura. Na Figura 68 é apresentado o gráfico da variação da resistência a tração nominal, por ciclo de reciclagem, com os respectivos desvios-padrão.

Destaca-se, no gráfico da Figura 67, que as tensões apresentam tendência de igualdade, a partir do terceiro ciclo de reciclagem, embora se observe certa discrepância entre os resultados dos produtos reciclados do terceiro ao quinto ciclo, decorrente, provavelmente, de problemas de conformação dos corpos de prova.

Figura 67 – Gráfico referente à variação das tensões de tração no escoamento e na ruptura, em função das amostras ensaiadas

Os módulos de elasticidade na tração (E_t) apresentam valores com moderada tendência de crescimento, em função do número de ciclos de reciclagem, indicando maior rigidez nos produtos dos últimos ciclos, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 69.

Observa-se que os desvios-padrão apresentam valores moderados para todas as propriedades, em todos os produtos reciclados, indicando regularidade e confiabilidade nos resultados.

Figura 68 – Gráfico referente à variação da resistência a tração nominal, em função das amostras ensaiadas

Figura 69 – Gráfico referente à variação do Módulo de Elasticidade na Tração em função das amostras ensaiadas

7.2.2.2.13. Análise Dinâmico-Mecânica – DMA

O ensaio de DMA foi realizado conforme os procedimentos descritos na Seção 6.2.2.2.2.2, p. 109. Os resultados são apresentados na Tabela 36, compreendendo as propriedades dinâmico-mecânica do módulo de armazenamento (componente elástico) – E' –

o módulo de perda (componente plástica) – E'' – o módulo de elasticidade complexo – E^* - e a temperatura de transição vítrea – T_g – obtida pelo pico da curva $\tan \delta$.

Na Tabela 36 é apresentado o resultado referente à relação, adimensional, entre módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E'), conhecida como amortecimento ou tangente de delta ($\tan \delta$). Os resultados são apresentados por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem das amostras.

Os módulos de armazenamento (elástico), de perda (plástico) e, consequentemente, o módulo de elasticidade complexo e $\tan \delta$ variam em função da temperatura, desta forma optou-se em apresentar seus valores nas temperaturas de 30 °C (temperatura ambiente), 65 °C e 90 °C. A escolha destes pontos de temperatura é assim justificada:

- 30 °C – Esta é a temperatura de início do ensaio e foi considerada como a temperatura ambiente;
- 65 °C – Esta temperatura representa o valor médio, de todas as amostras, do ponto tangente da curva de decréscimo acentuado do módulo de armazenamento. A partir deste ponto percebe-se que o módulo de armazenamento (elástico) decai drasticamente, enquanto o módulo de perda (plástico) cresce vertiginosamente, com o acréscimo da temperatura.
- 90 °C – Nesta temperatura, aproximadamente 10 °C acima de T_g (determinada pelo pico da curva $\tan \delta$), os módulos (E' e E'') já apresentam baixos valores, indicando acentuada perda de desempenho dinâmico-mecânico acima da temperatura de transição vítrea.

Na Figura 70 são apresentadas as curvas dos módulos e armazenamento e de perda, assim como a curva $\tan \delta$ e o pico de indicação da temperatura de transição vítrea (T_g), referente às amostras RI1, RV1 e RIV1, como exemplo. No Apêndice B encontram-se as curvas de DMA (módulos e $\tan \delta$) de todas as amostras.

Tabela 36 – Resultados do ensaio de DMA, em função das amostras, referentes aos módulos E' , E'' , E^* e T_g , obtidos conforme a norma ASTM D 5023 – 07

Amostra	Módulo de Armazenamento – E' (MPa)			Módulo de Perda – E'' (MPa)			Módulo de Elasticidade Complexo – E* (MPa)			T _g (°C)
	Temperatura (°C)									
	30	65	90	30	65	90	30	65	90	
RI1	2390	2058	13,75	11,73	45,79	7,26	2390	2059	15,55	78,50
RI2	2445	2228	12,50	10,80	20,42	6,75	2445	2228	14,20	78,62
RI3	2640	2392	9,73	12,93	21,7	5,62	2640	2392	11,23	76,93
RI4	2697	2346	81,66	12,65	37,42	29,19	2697	2346	86,72	78,33
RI5	2750	2345	165,60	13,46	66,48	48,66	2750	2346	172,60	79,41
RV1	2496	2107	11,26	9,56	73,75	6,21	2496	2108	12,86	77,53
RV2	2532	2157	10,95	11,12	58,47	5,95	2532	2158	12,46	77,18
RV3	2510	2101	8,94	11,43	87,31	5,27	2510	2103	10,38	76,67
RV4	2707	2371	204,30	12,06	41,42	58,75	2707	2371	212,58	80,49
RV5	2696	2291	176,90	12,86	71,44	50,24	2696	2292	183,90	79,97
RIV1	2435	2066	12,17	13,10	61,44	6,26	2435	2067	13,69	78,17
RIV2	2456	2124	11,06	10,33	41,30	6,09	2456	2124	12,63	78,04
RIV3	2509	2149	12,77	11,01	42,11	7,02	2509	2149	14,57	77,89
RIV4	2531	2130	10,92	12,96	80,35	6,18	2531	2132	12,55	77,08
RIV5	2588	2124	18,54	12,51	107,50	9,23	2588	2127	20,71	77,13

Observa-se que o módulo de armazenamento (E') é praticamente igual ao módulo de elasticidade complexo (E^*), em todas as amostras, até a temperatura de 65 °C, indicando pouca influência do módulo de perda (E''), nesta faixa de temperatura. Em temperaturas superiores a 65 °C, o módulo E' apresenta decréscimo acentuado, ao contrário do módulo E'' que cresce rapidamente.

O módulo de perda (E'') tem seu pico máximo próximo da zona de transição vítrea, conforme pode ser observa na Figura 70 e no Apêndice B.

Destaca-se que os valores do módulo de elasticidade complexo (E^*) são superiores, na média de 6%, ao módulo de elasticidade na flexão (E_f) – determinado no ensaio de flexão e presente na Seção 7.2.2.2.11, p. 208 – na temperatura ambiente, em todas as amostras. Este resultado referenda o ensaio de flexão, pois os valores são muito próximos e o ensaio de DMA apresenta maior confiabilidade por sua elevada sensibilidade instrumental.

Figura 70 – Gráficos do ensaio DMA – Frequência Fixa referentes às amostras RI1, RV1, RIV1
(a) Curvas: Módulos de Armazenamento (E') e de Perda (E'') versus Temperatura
(b) Curva: Tan δ versus Temperatura

Em ambos os ensaios, os valores do módulo de elasticidade (E_f e E^*) apresentam tendência de crescimento, em função das sucessivas reciclagens, indicando maior rigidez das amostras nos últimos ciclos de reciclagem.

Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) são inferiores, na média de 2%, aos valores de T_g determinado no ensaio de DSC, presentes na Seção 7.2.2.1.2, p. 176, em todas

as amostras. Estes resultados também referenda o ensaio de DSC, pois os valores são muito próximos e o ensaio de DMA apresenta maior confiabilidade, conforme já comentado.

Tabela 37 – Resultado do ensaio de DMA, em função das amostras, referente à Tan δ , obtido conforme a norma ASTM D 5023 – 07

Amostra	Tan δ			
	Temperatura °C			
	30	65	T _g	90
RI1	0,005	0,022	1,180	0,528
RI2	0,004	0,009	1,225	0,540
RI3	0,005	0,009	1,223	0,577
RI4	0,005	0,016	0,557	0,357
RI5	0,005	0,028	0,349	0,294
RV1	0,004	0,035	1,151	0,551
RV2	0,004	0,027	1,223	0,543
RV3	0,005	0,042	1,205	0,590
RV4	0,004	0,017	0,328	0,288
RV5	0,005	0,031	0,338	0,284
RIV1	0,005	0,030	1,195	0,514
RIV2	0,004	0,019	1,244	0,551
RIV3	0,004	0,020	1,204	0,550
RIV4	0,005	0,038	1,164	0,566
RIV5	0,005	0,051	0,915	0,498

Em relação ao resultado apresentado na Tabela 37, referente à Tan δ , é importante destacar:

- Entre 30 °C e 65 °C, Tan δ apresenta variação mínima de 0,4% (RI2, RV1, RV2, RV4, RIV2 e RIV3) e máxima de 5,1% (RIV5), indicando que os produtos reciclados de PET apresentam baixo amortecimento – ou comportamento elástico mais destacado – nesta faixa de temperatura;
- Na T_g, Tan δ apresenta elevado amortecimento – componente plástica (E'') mais destacada – nas amostras dos produtos reciclados até o terceiro ciclo - exceto RIV4 – com valores de tangente acima de 1,0, decorrente do ângulo de defasagem em torno de 50°, indicando um comportamento viscoso, provavelmente pela maior

mobilidade das cadeias amorfas própria desta fase. Nos ciclos quarto e quinto – exceto RIV4 – das amostras do produtos reciclados, $\tan \delta$ apresentou valores abaixo de 1,0, indicando que a componente elástica é maior que a plástica, mas, ainda assim, pode-se afirmar que apresentam amortecimento significativo, pois o menor valor observado foi de cerca de 32% (RV4). Os valores de $\tan \delta$ abaixo de 1,0 neste ciclos ocorre provavelmente por uma maior presença de fase cristalina decorrente dos sucessivos processamentos que causam cisão de cadeias (degradação mecânica e térmica), as quais adquirem maior mobilidade, diminuindo o volume livre entre as cadeias, gerando um maior empacotamento entre elas.

- A 90 °C, portanto acima de T_g , $\tan \delta$ apresenta variação entre 30% e 50%, indicando maior presença da componente elástico, mas com um significativo amortecimento pela presença da componente plástico. Entretanto, observa-se que nesta temperatura os módulos (E' e E'') apresentam valores baixos.

7.2.2.2.14. Propriedades da Fluência na Flexão

Os resultados referentes às propriedades da fluência na flexão foram obtidos por meio do ensaio de DMA – Fluência STT e são apresentados na Tabela 38, compreendendo o módulo de fluência e a deformação total, por cor da resina PET e por ciclo de reciclagem das amostras.

O ensaio de fluência na flexão foi realizado de forma acelerada em equipamento de DMA, conforme detalhado na Seção 6.2.2.2.2.2, p. 109, destacando-se:

- Em vista da elevada sensibilidade do equipamento e as limitações, apresentadas pelas amostras de PET reciclado, quanto ao comportamento dinâmico-mecânico a temperaturas superiores a 54 °C optou-se por uma tensão de flexão dinâmica (σ_F), fixa, em 0,5 MPa, equivalente a uma força de 6 N. Na Tabela 38 é apresentado a

significância percentual da tensão de flexão dinâmica (σ_F) em relação à resistência a flexão (σ_{FM}) – Determinada no ensaio de flexão, presente na Seção 7.2.2.2.11, p. 208 – para cada amostra;

Tabela 38 – Resultados do ensaio de DMA – Fluência STT, em função das amostras

Amostra	σ_F (% σ_{FM})	Deformação Estimada para 50 Anos (%)	Módulo de Fluência (MPa)	
			Inicial	Estimado para 50 Anos
RI1	0,52	0,2257	2725	305
RI2	0,51	0,2313	2725	312
RI3	0,49	0,2307	2725	312
RI4	0,60	0,2198	2725	376
RI5	0,90	0,1568	2834	464
RV1	0,51	0,2295	2725	365
RV2	0,52	0,1804	2536	353
RV3	0,51	0,2444	2611	326
RV4	0,74	0,1041	2865	683
RV5	1,07	0,1154	2703	499
RIV1	0,51	0,2297	2549	291
RIV2	0,54	0,2188	2563	334
RIV3	0,55	0,2376	2592	294
RIV4	0,57	0,2239	2620	370
RIV5	0,71	0,1291	2862	538

- No ensaio de fluência na flexão as solicitações aplicadas e as respectivas respostas ocorreram dentro do limite do comportamento elástico das amostras, como é próprio da técnica de DMA;
- Embora o *software Universal Analysis* – utilizado para tratamento dos dados do equipamento DMA – forneça diversos parâmetros referentes ao fenômeno da fluência, optou-se em apresentar apenas o módulo de fluência e deformação, fundamentais para compreensão do comportamento;

- A utilização da técnica de superposição tempo-temperatura (STT) para formação de uma curva mestre representativa do fenômeno da fluência na flexão se mostrou adequada para solução do problema do tempo de duração do ensaio;

Figura 71 – Gráficos do ensaio de DMA – Fluência STT, referente às amostras RI1, RV1 e RIV1

(a) Curvas Mestres de Fluência: Deformação versus Tempo;

(b) Curvas Mestres de Fluência: Módulo de Fluência versus Tempo

- As curvas mestres de fluência e os dados respectivos, referente à deformação e o módulo de fluência, foram obtidas por meio do *software Rheology Advantage Data Analysis*. A temperatura de 48 °C foi utilizada como referência para obtenção das curvas mestres, sendo as demais curvas deslocadas em conformidade com o fator de

deslocamento obtido, conforme o modelo de Arrhenius referente à Equação 18, p. 288.

Na Figura 71 são apresentadas, como exemplo, as curvas mestres de fluência (deformação e módulo) das amostras RI1, RV1 e RIV1. No Apêndice C encontram-se as curvas mestres de todas as amostras;

Os valores da deformação percentual, presente na Tabela 38, representam uma projeção de 50 anos do comportamento de fluência, de cada amostra de PET reciclado, sob tensão de flexão dinâmica e contínua.

Os valores foram obtidos por extrapolação, utilizando a Equação 11, a qual é representativa da curva mestre de fluência referente à Deformação *versus* Tempo.

A Equação 11 é uma função exponencial de primeira ordem, com estabilização em um valor máximo (Y_0) obtida por regressão não linear, utilizando-se o *software MicrocalTM OriginTM*.

Os parâmetros da equação, por amostra, estão na Tabela 39. Ressalta-se que o valor de Y_0 representa o máximo de deformação prevista em conformidade com as condições do ensaio de DMA – Fluência STT, ou seja, na temperatura de 48 °C e com uma tensão de flexão dinâmica e contínua de 0,5 Mpa.

Destaca-se que os valores de deformação da Tabela 38, com projeção para 50 anos, são inferiores aos valores de Y_0 da Tabela 39, com exceção das amostras RV3 e RIV5.

$$Y = Y_0 + A_1 * e^{\left(-\frac{X-X_0}{t_1}\right)} \quad (11)$$

Em todas as amostras, as curvas de regressão apresentam coeficiente de correlação (R^2) elevado, conforme pode ser visto na Tabela 39, indicando que o modelo matemático adotado é adequado.

Tabela 39 – Parâmetros da curva de regressão referente à Equação 11 (curva mestre de deformação na fluência), obtido pelo software *Microcal™ Origin™*

Amostra	Y_0	X_0	A_1	t_1	R^2
RI1	0,2330	0,0	-0,2105	5,E+08	0,98
RI2	0,2331	0,0	-0,2106	3,E+08	0,98
RI3	0,2326	0,0	-0,2101	3,E+08	0,98
RI4	0,2331	0,0	-0,2106	6,E+08	0,99
RI5	0,1606	0,0	-0,1384	4,E+08	0,98
RV1	0,2332	0,0	-0,2107	4,E+08	0,99
RV2	0,2093	0,0	-0,1849	8,E+08	0,98
RV3	0,2444	0,0	-0,2205	2,E+08	0,99
RV4	0,1049	0,0	-0,0833	3,E+08	0,96
RV5	0,1176	0,0	-0,0933	4,E+08	0,92
RIV1	0,2483	0,0	-0,2243	6,E+08	0,98
RIV2	0,2240	0,0	-0,2003	4,E+08	0,98
RIV3	0,2408	0,0	-0,2171	4,E+08	0,99
RIV4	0,2241	0,0	-0,2008	2,E+08	0,99
RIV5	0,1291	0,0	-0,1077	2,E+08	0,96

Os resultados do módulo de fluência, presentes na Tabela 40, compreendem o valor inicial – início do ensaio – e uma projeção a 50 anos do comportamento de fluência sob tensão de flexão dinâmica e contínua, para cada amostra de PET reciclado.

Os valores foram obtidos por extrapolação, utilizando a Equação 12, a qual é representativa da curva mestre de fluência referente ao módulo de fluência *versus* tempo.

A Equação 12 é uma função exponencial de segunda ordem, com estabilização em um valor mínimo (Y_0) obtida por regressão não linear, utilizando-se o software *Microcal™ Origin™*.

Os parâmetros da equação, por amostra, estão na Tabela 41. Ressalta-se que o valor de Y_0 representa o mínimo do módulo de fluência previsto em conformidade com as condições do ensaio de DMA – Fluência STT.

$$Y = Y_0 + A_1 * e^{\left(-\frac{X-X_0}{t_1}\right)} + A_2 * e^{\left(-\frac{X-X_0}{t_2}\right)} \quad (12)$$

As curvas de regressão apresentam coeficiente de correlação (R^2) entre 0,78 (RV5) e 0,90 (RV3), indicando que o modelo matemático adotado é adequado.

Tabela 40 – Parâmetros da curva de regressão referente à Equação 12 (curva mestre do módulo de fluência), obtido pelo software *Microcal™ Origin™*

Amostra	Y_0	X_0	A_1	t_1	A_2	t_2	R^2
RI1	3,047E+08	0,000E+00	9,763E+08	8,441E+06	1,004E+09	1,468E+08	0,84
RI2	3,120E+08	0,000E+00	9,285E+08	4,859E+06	1,047E+09	9,607E+07	0,85
RI3	3,125E+08	0,000E+00	9,247E+08	4,956E+06	1,050E+09	9,839E+07	0,85
RI4	3,755E+08	0,000E+00	5,376E+08	1,215E+05	1,420E+09	9,392E+07	0,89
RI5	4,638E+08	0,000E+00	6,167E+08	1,804E+05	1,307E+09	9,309E+07	0,88
RV1	3,647E+08	0,000E+00	5,249E+08	1,255E+05	1,444E+09	6,332E+07	0,89
RV2	3,527E+08	-4,684E+06	2,348E+09	3,172E+06	1,251E+09	1,897E+08	0,86
RV3	3,258E+08	0,000E+00	6,111E+08	1,423E+05	1,286E+09	3,153E+07	0,90
RV4	6,829E+08	0,000E+00	6,622E+08	7,222E+05	1,063E+09	1,221E+08	0,84
RV5	4,992E+08	0,000E+00	6,529E+07	1,059E+05	1,069E+09	1,845E+07	0,78
RIV1	2,899E+08	0,000E+00	1,043E+09	2,337E+07	7,843E+08	2,452E+08	0,81
RIV2	3,335E+08	0,000E+00	9,737E+08	1,287E+07	8,404E+08	1,641E+07	0,86
RIV3	2,938E+08	0,000E+00	9,756E+08	9,493E+06	8,900E+08	1,344E+08	0,85
RIV4	3,702E+08	0,000E+00	5,322E+08	1,313E+05	1,355E+09	3,830E+07	0,90
RIV5	5,377E+08	0,000E+00	5,977E+08	7,744E+04	1,328E+09	5,337E+07	0,87

7.3. Considerações sobre o potencial de reintegração dos resíduos de PET na construção civil

Avaliar o potencial de reintegração dos resíduos de PET para o meio produtivo da construção civil não é tarefa fácil, sobretudo quanto ao aspecto de mensuração de valores. Entretanto, os indicadores de gestão e tecnológico, investigados, são favoráveis à idéia do reaproveitamento dos resíduos de PET como matéria-prima para componentes construtivos.

Associado aos indicadores, o uso de resíduos de PET na construção civil, em substituição aos materiais tradicionais ou mesmo para atender a demanda de novas tecnologias e materiais alternativos, certamente contribui para a redução do consumo de recursos naturais e otimiza o ciclo de vida da resina PET, considerando a vida útil de longa duração que os materiais de construção requerem.

Considerando os fatores principais que motivaram o crescimento e a robustez da cadeia de suprimento direto das garrafas de PET pode-se afirmar que o cenário do mercado, atualmente, é de continuidade e expansão do consumo de PET para fabricação de embalagens descartáveis visando ao envasamento de refrigerantes, água e isotônicos.

A potencialidade de geração das garrafas PET, pós-consumo, é significativa, sobretudo quando extrapolada para grandes centros urbanos. Caso não haja, no futuro próximo, o surgimento de fatores restritivos – legislativo e econômico – no consumo de resina de PET para o envasamento de bebidas não alcoólicas, as garrafas de PET continuarão ter forte presença nos canais reversos de coleta de resíduos.

Embora o resgate e a reciclagem das garrafas de PET já tenham atingido, em 2007, ao patamar de 51,3% do PET comercializado no país, destinados para produção de produtos reciclados diversos, ainda existem grandes quantidades sendo dispostas nos aterros sanitários, as quais podem ser resgatadas por meio do incentivo e otimização da cadeia reversa do PET.

Quanto ao aspecto da escala econômica avalia-se que as atividades crescentes das empresas recicladoras e transformadoras é um forte indicador da consolidação do mercado de reciclagem do PET. Pondera-se, porém, alguns destinos atuais do produto reciclado de PET (aproximadamente 25% do total reciclado), os quais têm vida útil curta, sendo descartados definitivamente já que não há registro, nos documentos consultados, do retorno destes produtos para um novo ciclo de reciclagem.

Mesmo com a consolidação do mercado de reciclagem do PET, avalia-se que há espaço para produtos destinados a construção civil, considerando que a maioria dos destinos atuais tem produção irregular e ainda existe um volume significativo de PET pós-consumo a ser resgatado. Considerando o volume a resgatar de PET pós-consumo e os destinos atuais de vida útil curta (25%), somados representam cerca de 260 kt por ano.

A quantidade de 260 kt/ano significa, na prática, cerca de 173 milhões de m³ de resina PET reciclada ou aproximadamente 43 bilhões de m² de chapa com espessura de 4 mm, caso fosse utilizada para produção de materiais como telhas, painéis, esquadrias, entre outros. As quantidades foram estimadas com perdas de 10% no processamento (Tabela 14, p. 163).

A avaliação do ciclo de vida das garrafas de PET mostra que a atividade de reciclagem otimiza a vida útil da resina de PET e gera pouco impacto ambiental, exceto quanto ao consumo de água que é muito elevado em função do tipo de tecnologia utilizada pelos recicladores e perdas no sistema, condição que é passível de solução tecnológica.

Os resultados referentes às propriedades características e os desempenhos tecnológicos do produto reciclado de PET são próximos a outros resultados com resina virgem, conforme pesquisas realizadas por Mancini (1996) e Spinacé (2000), entre outros, indicando confiabilidade do produto e qualidade da matéria-prima (flocos) disponível no mercado, ressaltando-se que foram produzidos em situação real, seja na preparação dos insumos ou mesmo no processamento.

As propriedades do PET reciclado o qualificam para diversas aplicações na construção civil, considerando que a avaliação tecnológica, realizada por meio de diversos ensaios, apresenta desempenhos similares a muitos materiais plásticos com aplicação tradicional nas edificações, dependendo do ciclo de reciclagem e da propriedade avaliada.

As propriedades avaliadas são características intrínsecas do produto reciclado de PET, moldado com forma adequada ou semelhante a muitos componentes da construção civil. Os

parâmetros determinados, em cada propriedade, podem ser utilizados para simular o desenvolvimento de formas e as dimensões de vários componentes de edificações ou mesmo estimular a investigação do desempenho de protótipos em sistemas construtivos. Exemplificando, uma telha de PET reciclado (do terceiro ciclo de reciclagem), com dimensões de 600 mm de largura e espessura de 2,8 mm, seria suficiente para atender as recomendações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), ABNT (NBR 15.575, 2008), quanto ao critério de desempenho da resistência ao impacto de corpo duro, conforme o requisito referente à ação de granizo e outras cargas acidentais (pedras) em telhados¹⁴.

É importante esclarecer que o método de avaliação da resistência ao impacto de corpo duro referido no Anexo C da norma NBR 15.575, ABNT (2008) é diferente do utilizado nesta tese (ASTM D 256 – 06a), com resultados presentes na Seção 7.2.2.2.9, p. 202. Porém, ressalta-se que os princípios dos procedimentos e as energias de impacto são similares nos dois métodos, de forma que os resultados referentes ao impacto, obtidos nesta tese, são representativos para a análise de desempenho quanto ao requisito da ação de granizo e outras cargas acidentais (pedras) em telhados.

¹⁴ A norma NBR 15.575 estabelece, em seu Item 7.5.1, o critério de: “Sob a ação de impacto de corpo duro, o telhado não deve sofrer ruptura ou traspassamento em face da aplicação de impacto com energia igual a 1,0 J”. O produto reciclado de PET referido (RIV - terceiro ciclo de reciclagem) apresenta resistência ao impacto de 23,1 J/m, conforme a Tabela 32, p. 203, o que equivale, em relação às dimensões de 600 x 2,8 mm, a uma energia de ruptura da ordem de 3,8 J.

8. CONCLUSÕES

Inicialmente, cabe afirmar que a proposta de estudo e o objetivo precípua desta tese foi atendido plenamente, considerando que a pesquisa se desenvolveu na forma planejada e alcançou os resultados referentes aos objetivos específicos.

A estratégia metodológica para avaliar a viabilidade de reintegração de resíduos de PET pós-consumo no ciclo produtivo, como componente construtivo na construção civil, compreendeu duas vertentes avaliativas, as quais estão em consonância com os objetivos específicos. O método de pesquisa utilizado foi distinto em cada vertente de avaliação. Desta forma, para melhor entendimento, as conclusões são apresentadas por vertente de avaliação, como segue:

Avaliação da gestão dos resíduos

Os objetivos específicos referentes a esta avaliação compreendem a identificação do sistema de gestão associado às dimensões básicas da logística reversa, assim com a caracterização das cadeias de suprimento direto e reverso das garrafas de PET. Na análise dos resultados foi possível constatar as principais condições relatadas na sequência.

O sistema de gestão e gerenciamento para recuperação dos resíduos de PET apresenta as dimensões básicas de uma logística reversa, embora os diversos canais logísticos da cadeia de suprimento reverso não sejam instrumentalizados para este fim. Entretanto, ressalta-se que existem condições básicas, em todos os segmentos das cadeias de suprimento direto e reversos das garrafas de PET, para implantação de logística reversa como instrumento legal visando à redução da poluição e o desperdício de materiais, a geração formal de emprego e renda para catadores e a reintegração de materiais recicláveis ao ciclo produtivo, entre outros objetivos.

A cadeia de suprimento direto das garrafas de PET apresenta elevada consolidação em todo território brasileiro. Os dois maiores fabricantes de bebidas não alcoólicas têm cerca de 70% de participação no mercado, enquanto os menores detêm 24%, aproximadamente. Ressalta-se que os menores representam quantidade expressiva de pequenos fabricantes.

O consumo de resina de PET para fabricação de garrafas descartáveis é sempre crescente, indicando que o setor tem preferência por este tipo embalagem para o envasamento de bebidas não alcoólicas.

A cadeia de suprimento reverso das garrafas de PET possui boa consolidação e organização no seguimento de reintegração ao meio produtivo (empresas recicladoras e transformadoras), entretanto os canais de coleta (coleta seletiva, catadores autônomos) enfrentam problemas localizados, decorrente de baixa organização, pouco envolvimento do poder público e instabilidade motivacional.

A avaliação da gestão de resíduos, realizada por meio da caracterização das cadeias logísticas, direta e reversa, de garrafas de PET, permite afirmar que existe potencialidade para o suprimento de matéria-prima, visando à reintegração do PET reciclado ao meio produtivo da indústria da construção civil para aplicação em componentes construtivos.

Avaliação tecnológica dos produtos reciclados

Os objetivos específicos referentes a esta avaliação compreendem a simulação da reciclagem do PET e as caracterizações das propriedades relativas ao processamento e ao desempenho tecnológico do produto reciclado. A análise dos resultados permitiu as conclusões relatadas na sequência.

A simulação da reciclagem atendeu plenamente o objetivo referente à obtenção de um produto reciclado de PET, destacando-se as condições planejadas:

- Matéria-prima:
 - Flocos de garrafa de PET, fornecidos por empresa recicladora, nas condições que é ofertado no mercado;
 - Composição isenta de estabilizantes e aditivos, ou seja, o produto reciclado foi produzido exclusivamente pelos resíduos de PET pós-consumo.
- Processos – Todos os processos envolvidos na reciclagem do PET foram realizados visando o máximo de reprodução das condições operacionais das empresas recicladoras de PET.

A análise dos resultados das caracterizações do produto reciclado indica que as condições da simulação da reciclagem foram adequadas, considerando que o produto obtido apresentou propriedades e desempenhos satisfatórios.

As análises dos resultados das caracterizações referentes aos desempenhos tecnológicos do produto reciclado, realizadas por meio de um conjunto de ensaios padronizados, permitiram compreender os comportamentos do PET reciclado quando exposto a solicitações diversas e representativas das condições de uso. Apresentar todas as conclusões das análises se constitui uma tarefa complexa e extensa, porém, em síntese:

- Foi determinado que, em geral, as propriedades características apresentam bom desempenho tecnológico até o terceiro ciclo de reciclagem. Não significa, contudo, que os produtos obtidos no quarto e quinto ciclos sejam impróprios para aplicação na construção civil, pois os parâmetros destes ciclos podem ser utilizados no desenvolvimento de produtos para aplicação em componentes construtivos que exijam desempenho, em serviço, compatíveis com as propriedades características do reciclado de PET;

- As análises dos resultados de desempenho dos produtos reciclados, por cor de resina, indicam que não há influência significativa em decorrência da presença de aditivo corante e nem pela mistura entre elas;
- As propriedades de desempenho mecânico, térmico e químico dos produtos reciclados de PET são similares às obtidas por amostras laboratoriais com resina virgem, em referência aos trabalhos de Mancini (1996) e Spinacé (2000);
- Os parâmetros das propriedades caracterizadas do produto reciclado de PET indicam similaridade de desempenho com outros tipos de materiais poliméricos ou mesmo de origem química diferente, dentro de seus limites de desempenho tecnológico, para aplicações em componentes da construção civil. Componentes, por exemplo, constituídos por vidros, PVC e policarbonatos, entre outros, com tradicional aplicação na construção civil.

Considerando a alternativa de aplicação de resíduos de PET pós-consumo, como componente construtivo, proposta neste trabalho, é próprio afirmar que existe viabilidade para a reintegração destes resíduos ao meio produtivo da indústria da construção civil, considerando os aspectos referentes aos potenciais de disponibilidade e de propriedades intrínsecas e de desempenho tecnológico da resina reciclada.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento desta tese atendeu aos objetivos que foram propostos, mas, em consequência destes estudos, são sugeridos os seguintes trabalhos:

- Realizar estudos quanto ao funcionamento e as relações cooperativistas das cooperativas da coleta seletiva, para a proposição de um modelo de readequação da estrutura organizacional visando à logística reversa;
- Considerando que as propriedades intrínsecas e de desempenho tecnológico da resina reciclada de PET apresentam parâmetros adequados para o desenvolvimento de componentes de edificações, um estudo interessante seria a produção de elemento de enchimento para lajes treliçadas, em escala real, e a investigação de sua performance no sistema construtivo;
- Trabalho idêntico ao anterior, mas como componente construtivo a telha;
- Como desdobramento do trabalho anterior, realizar estudo comparativo dos impactos ambientais e econômicos entre os componentes construtivos de PET reciclado e material tradicionalmente utilizado;
- Realizar a simulação de uma unidade de reciclagem e transformação de garrafas de PET para produção de materiais de construção. A unidade seria gerenciada e operada por cooperativa de catadores de materiais recicláveis;
- Realizar caracterização de produto constituído por resinas virgem e reciclada de PET, em proporções diversas e em função dos ciclos de reciclagens;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS¹⁵

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). *Resolução de diretoria colegiada – RDC nº 20, de 26 de março de 2008. Referente Regulamento Técnico sobre embalagens de polietilenotereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos*. Brasília. 2008.

AGNELLI, J. A. M. *Verbetes em polímeros*. 2005. DEMa/UFSCar.

_____. *CEM 014 – físico-química de polímeros, Notas de aula*. 2007. DEMa/UFSCar.

ALMADA, J. L. R. (2006). *Plásticos, Matérias-Primas, Moldes, Custos e Controle de Qualidade*. Módulo II. Brochura Component.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. International. 2002a: ASTM D 3641 – 02. *Standard Practice for Injection Molding Test Specimens of Thermoplastic Molding and Extrusion Materials*. For referenced ASTM standards. Pennsylvania. USA

_____. International. 2002b. ASTM D – 695 2a. *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2003a. ASTM D 1505 – 03. *Standard Test Method for Density of Plastics by the Density-Gradient Technique*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2003b. ASTM D 4603 – 03. *Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2003c. ASTM D 638 – 03. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2003d. ASTM D 785 – 03. *Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2003e. ASTM D 696 – 03. *Standard Test Method for Coefficient of Linear Thermal Expansion of Plastics Between –30°C and 30°C with a Vitreous Silica Dilatometer*. Pennsylvania. USA.

¹⁵ Elaborada conforme a ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informações e documentação: referências: elaboração: Rio de Janeiro, 2002.

_____. International. 2006a. ASTM D 256 – 06a. *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2006b. ASTM D 543 – 06. *Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2007a. ASTM D 790 – 07. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2007b. ASTM D 746 – 07. *Standard Test Method for Brittleness Temperature of Plastics and Elastomers by Impact*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2007c. ASTM D 1525 – 07. *Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2007d. ASTM D 648 – 07. *Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2007e. ASTM D 4060 – 07. *Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2007f. ASTM D 5023 – 07. *Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending)*. Pennsylvania. USA.

_____. International. 2008. ASTM D 3418 – 08. *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*. Pennsylvania. USA.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET (ABIPET). *1º Censo da Reciclagem de PET no Brasil*. São Paulo. 2005. Disponível em: www.abipet.org.br. Acesso em junho de 2007

_____. *2º Censo da Reciclagem de PET no Brasil*. São Paulo. 2006. Disponível em: www.abipet.org.br. Acesso em junho de 2007.

_____. *Artigo sobre reciclagem*. São Paulo. 2007a. Disponível em www.abipet.com.br/. Acesso em junho de 2007.

_____. *3º Censo da Reciclagem de PET no Brasil*. São Paulo. 2007b. Disponível em: www.abipet.org.br. Acesso em novembro de 2007.

_____. *4º Censo da Reciclagem de PET no Brasil* São Paulo. 2008. Disponível em: www.abipet.org.br. Acesso em novembro de 2008.

_____. *Guia para descarte adequado*. São Paulo. [200-]a. Disponível em www.abipet.com.br/. Acesso em junho de 2009.

_____. *Diretrizes para projeto de garrafas de PET*. São Paulo. [200-]b. Disponível em www.abipet.com.br/. Acesso em junho de 2009

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10.004: *Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro. 2004.

_____. NBR 10.006: *Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro. 2004.

_____. NBR 15.575-5: *Edifícios habitacionais até cinco pavimentos – Desempenho: Parte 5: Requisitos para sistema de cobertura*. Rio de Janeiro. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABQUIM) – *Anuário da indústria química 1997*. Ano 24. São Paulo. ABQUIM, 1997.

_____. *Anuário da indústria química 2000*. Ano 27. São Paulo. 2000.

_____. *Anuário da indústria química 2000*. Ano 27. São Paulo. 2008.

_____. *Anuário da indústria química 2008*. Ano 34. São Paulo. 2009.

As garrafas PET movimentam um mercado que produz cerca de 9 bilhões de unidades anualmente no Brasil. O Estado de São Paulo. São Paulo. 08/10/2007..

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE REFRIGERANTES E BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS (ABIR). *Relatório referente ao consumo de todas as bebidas comerciais no período de 2002 a 2008*. São Paulo. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABELPRE). *Panorama dos resíduos sólidos*. São Paulo. 2008.

BERKOWITZ, S. J. Appli. Polym., Sci., 29, p. 4353. 1984

BOWERSOX, D. J. & CLOSS, D. J. *Logística empresarial*. São Paulo. Atlas. 2001.

BRASIL. 2002. *Portaria nº 397 referente à classificação brasileira de ocupação*. Ministério do Trabalho e Emprego. Brasília. 2002.

BRASIL. 2005. *Lei nº 11.107 referente aos consórcios públicos de gestão associada de resíduos sólidos*. Brasília. 2005

BRASIL. 2006. *Cidades em Rede – Informativo Eletrônico do Ministério das Cidades nº127*. Ministério das Cidades. Em www.cidades.gov.br/secretarias.

BRASIL. 2007a. *Lei nº 11.445 referente às diretrizes nacionais para o saneamento básico*. Brasília. 2007.

BRASIL. 2007b. *Política nacional de resíduos sólidos (PL 1991/2007)* disponível em <http://www.camara.gov.br/sileg/integras/501911.pdf>, Acesso em 10.10.2009.

BRASIL. 2008. *Elementos para a organização da coleta seletiva e Projeto dos galpões de triagem*. 2008. Ministério das Cidades e Ministério do Meio Ambiente. Brasília. 2008.

CAKMAK, M.; ULCER, Y.; HSIUNG, C. M. *A structure oriented model to simulate the shear induced crystallization in injection moulded polymers: a Lagrangian approach*. Polymer Vol. 37 Nº. 20, p. 4555-4571. Great Britain. 1996.

CABRAL, A. E. B. *Modelagem de propriedades mecânicas e de durabilidade de concretos produzidos com agregados reciclados, considerando-se a variabilidade da composição do RCD*. Tese de Doutorado. 2007. 270 p. Escola de Engenharia de São Carlos/USP. São Carlos, SP.

CALDERONI, S. 1997. *Os bilhões perdidos no lixo*. Humanitas Editora/FFLCH/USP. São Paulo. 1997

CANEVAROLO JR., S. V. (Coord.) *Técnicas de caracterização de polímeros*. 2003. Artiber Editora. São Paulo. SP.

CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos polímeros*. 2006. Artiber Editora. 2ª edição. São Paulo, SP.

CASTRO, M.C.A.A. *Avaliação da eficiência das operações unitárias de uma usina de triagem e compostagem na recuperação de materiais recicláveis e na transformação da matéria orgânica em composto*. 1996. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos/USP.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. *Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas*. 2005. Química. Nova, Vol. 28. Nº. 2, p. 255-263. 2005

CMNAD – COMISSÃO MUNDIAL SOBRE O MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO. *Nosso futuro comum*. 2ª edição. Rio de Janeiro. Fundação Getúlio Vargas. 1991.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. (CEMPRE). 1999 *Guia de coleta seletiva de lixo*. 1999. São Paulo/SP.

_____. (CEMPRE) 2004. *Cotação materiais recicláveis*. Em www.cempre.org.br

_____. (CEMPRE) 2005. *Cotação materiais recicláveis*. Em www.cempre.org.br

_____. (CEMPRE) 2006. *Cotação materiais recicláveis*. Em www.cempre.org.br

_____. (CEMPRE) 2007a. *Ficha técnica*. Em www.cempre.org.br

_____. (CEMPRE) 2007b. *PET: Cotação materiais recicláveis*. Em www.cempre.org.br

_____. (CEMPRE) 2008a. *Reciclagem: Ficha técnica*. Em www.cempre.org.br.

_____. (CEMPRE) 2008b. *Pesquisa Ciclosoft 2008*. Em www.cempre.org.br

CONSEIL INTERNATIONAL DU BÂTIMENT, 1998, Australia. Development of the CIB proactive program on performance based building codes and standards. BCE Doc 98/232. Austrália, Nov. 1998.

COUNCIL OF. LOGISTIC MANAGEMENT (CLM). *Reuse and recycling reverse logistics*. Council of Logistics Management .Illinois. 1993.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. *Lixo municipal: Manual de gerenciamento integrado*. 2ª Ed.. São Paulo. IPT/CEMPRE, 2000.

DE BRITO, M. P. *Managing reverse logistics or reversing logistics management?* 2003. 327 p. Thesis (Doctoral). Erasmus Research Institute of Rotterdam (ERIM). Erasmus University Rotterdam. 2003

DEMAHOROVIC, J. *Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos*. Revista Administração de Empresa, Seção ERA Ambiental, v. 35, São Paulo/SP: 1995.

DE SINO, M. A. *PET abre o leque para novos usos*. Reportagem de Reciclagem. Revista: Plástico Moderno (on line). 2006. Ed. 342.

GONÇALVES-DIAS, S. L. F.; TEODÓSIO, A. S. S. *Estrutura da cadeia reversa: “caminhos” e “descaminhos” da embalagem PET*. Produção, v. 16, nº 3, p. 429-441. 2006.

GALEMBECK, F. *Superfícies de Polietileno, Suas Características e Sua Adesão*. Polímeros. Ciência e Tecnologia. v.1. nº.1 . p 34-38. São Carlos/SP. 1991

GRUPO MOSSI & GHISOLFI. *Manual técnico resina PET*. Poço de Caldas, MG. [2006?]

INSTITUTO AVANÇADO DO PLÁSTICO (IAP). 2006. Apostilha Técnica: *PET – Processamento – Tecnologias para processamento do PET*. 2006. 133 p. São Paulo

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. (2000). *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2000*. Disponível em <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 20.10.2008

_____.IBGE. (2008). *Estimativas da população*. Disponível em: <http://ibge.gov.br/>. Acesso em 20.07.2009.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A. (IPT) / COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). *Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado*. 2000. Publicação IPT 2622, São Paulo/SP: 2000.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. 1984. *Performance standards in buildings: principles for their preparation and factors to be considered*. ISO 6241. London, 1984.

JOHN, V. M. *Reciclagem de resíduos na construção civil: contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento*. São Paulo-SP, 2000. 102 p. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

JOHN, V. M., SILVA, V. G., AGOPYAN, V. *Agenda 21: Uma proposta de discussão para o construbusiness brasileiro*. 2001. ANTAC – Encontro Nacional e I Encontro Latino Americano sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis. Canela (RS), Abril, 2001.

JOHN, V. M.; ZORDAN, S. E. *Research & development methodology for recycling residues as building materials – a proposal*. In: Waste materials in construction 2000. Proceedings, Leeds, Pergamon 2000. V.1 p. 515- 524

LEITE, P. R. *Logística reversa: meio ambiente e competitividade*. Ed. Prentice Hall. São Paulo. 2003.

LEITE, W. C. A. *Estudo da gestão de resíduos sólidos: uma proposta de modelo tomando a unidade de gerenciamento de recursos hídricos (UGRHI-5) como referência*. São Carlos-SP, 1997. 270 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

LOPES, A. A. *Estudo da gestão integrada dos resíduos sólidos urbanos da bacia Tietê-Jacaré (UGRHI – 3)*. Tese de Doutorado. 2007. 394 p. Escola de Engenharia de São Carlos/USP. São Carlos, SP.

MANCINI, S. D. *Caracterização física dos materiais processados na usina de separação de lixo e compostagem de resíduos urbanos de Araraquara-SP com ênfase em materiais plásticos e estudo da influência de múltiplas reciclagens em propriedades do PET pós-consumo*. 1996. Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFSCar. São Carlos/SP: 1996.

MANCINI, S. D. (2001). *Estudos da hidrólise do PET pós-consumo no estado sólido visando a reciclagem química*. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFSCar. São Carlos/SP: 2001.

MANRICH, S., FRATTINI, G., ROSALINI, C. (1997). *Identificação de polímeros: uma ferramenta para a reciclagem*. São Carlos/SP: EDUFSCar, 1997.

MATOS, T. F. L. *Diagnósticos dos resíduos poliméricos presentes nos resíduos sólidos domiciliares gerados em São Carlos, SP*. 2006. 175 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/USP. São Carlos, SP.

MULFARTH, R. C. K. *Arquitetura de baixo impacto humano e ambiental*. 2002. Tese doutorado. Faculdade de Arquitetura e Urbanismo da Universidade de São Paulo. 2002. São Paulo.

OLIVEIRA, A. M. V.; QUADROS, B. E. C.; CAMPOS, R. A. M. C. *Caracterização de resíduos sólidos domiciliares na cidade de Salvador*. Salvador. 2003

PIVA, A. M., WIEBECK, H. *Reciclagem do Plástico*. 2004. São Paulo, SP: Ed Artliber.

PLASTIVIDA – INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS. 2008. *Monitoramento dos índices de reciclagem mecânica de plásticos no Brasil (IRmP)*. São Paulo. 2008.

REMÉDIO, M. V. P. *Avaliação do ciclo de vida de garrafas de PET: Materiais, energia, emissões*. Tese de Doutorado. 2004. 360 p. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP. 2004

ROGERS, D. S. & TIBBEN-LEMBKE, R. S. *Going backwards: reverse logistics trends and practices*. Reno, Universidad of Nevada, 1999.

SCHALCH, V. *Estratégias para a gestão e o gerenciamento de resíduos sólidos*. São Carlos-SP, 2002. 149 p. Tese (Livre Docência). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

SCHALCH, V. *Análise comparativa do comportamento de dois aterros sanitários semelhantes e correlações dos parâmetros do processo de digestão anaeróbia*. 1992. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. USP. São Carlos, SP

SANTOS, A. S. F. *Estudos do processo de limpeza, degradação e reestabilização de resíduos plásticos urbanos*. 2000. 226 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP. 2000

SÃO PAULO. 2006. *Lei nº 12.300 referente à política estadual de resíduos sólidos*. São Paulo. 2006

SILVA, E. M. M. *Diagnóstico da situação dos resíduos sólidos no Estado do Rio Grande do Norte*. IDEMA. 2003.

SPINACÉ, M. A. S. *Poli (tereftalato de etileno): Reprocessamentos por extrusão e metodologias de caracterização*. 2000. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2000.

TCHOBANOGLIOUS, G. *Integrated solid waste: engineering principles and management issues*. Mc graw-Hill, International Editions, Civil Engineering Series, 978 p. 1993

UL-94: 2001. *Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*. Underwriters Laboratories Inc (UL). 2001.

UNITED NATIONS STATISTICS DIVISION (UNSD). 2008. *Population and vital statistics report: Table 1: Estimated mid-year population by maior area and region, latest available data*. Disponível em <http://unstats.un.org/unsd/demographic/sconcerns/popsizesize2.htm>.

VIEIRA, L. F. M., ÁVILA, A. F. (2002). *Do lixo a engenharia de estruturas: Compósitos poliméricos reciclados*. SMECT/MG. UFMG. Belo Horizonte, 2002. Disponível em www.sme.org.br/htmls/premio/t1.htm.

WUNDERLICH, B. Em *Thermal Characterization of Polymer Materials*; Turi, E. A., ed.; 2nd.ed., Academic Press Inc.: New York, 1997, vol. 1, p. 305.

ZAMPAROLLI, D. *Revista Plástico Moderno: PET reciclado grau alimento promete revolução*. p. 33 nº 40, julho, 2008 (on line).

ZANIN, M. et al. *Sabão ou Soda: Determinação Tecnológica do melhor agente de limpeza de PET pós-consumo*. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 1999. Águas de Lindóia-SP. Anais em CD-ROM (trabalho CBPol 456). Águas de Lindóia-SP, ABPol, 1999.

ZANIN, M.; MANCINI, S. D. (2004). *Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia*. EdUFSCar. São Carlos/SP, 2004.

APÊNDICE A

Curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

Figura 72 – Curvas de DSC do 2º aquecimento referente às amostras FI (a), FV (b), RI1 (c), RV1 (d), RI2 (e), RV2 (f)

Figura 73 – Curvas de DSC do 2º aquecimento referente às amostras RI3 (a), RV3 (b), RI4 (c), RV4 (d), RI5 (e), RV5 (f)

Figura 74 – Curvas de DSC do 2° aquecimento referente às amostras de RIV1 (a), RIV2 (b), RIV3 (c), RIV4 (d) e RIV5 (e)

Figura 75 – Curvas de DSC do 1º aquecimento e resfriamento referente às amostras FI (a), FV (b), RI1 (c), RV1 (d), RI2 (e), RV2 (f)

Figura 76 – Curvas de DSC do 1º aquecimento e resfriamentos referente às amostras RI3 (a), RV3 (b), RI4 (c), RV4 (d), RI5 (e) e RV5 (f)

Figura 77 – Curvas de DSC do 1° aquecimento e resfriamento referente às amostras RIV1 (a), RIV2 (b), RIV3 (c), RIV4 (d), RIV5 (e)

APÊNDICE B

Curvas de DMA

Figura 78 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RI1, RI2, RI3, RI4

(a) Curvas: Módulos de Armazenamento (E') e de Perda (E'') versus Temperatura

(b) Curva: Tan δ versus Temperatura

Figura 79 – Curva de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RI5
(a) Curvas: Módulos de Armazenamento - E' – e de Perda - E'' - versus Temperatura
(b) Curva: $\tan \delta$ versus Temperatura

Figura 80 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RV1, RV2, RV3, RV4

(a) Curvas: Módulos de Armazenamento (E') e de Perda (E'') versus Temperatura

(b) Curva: Tan δ versus Temperatura

Figura 81 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RV5
(a) Curvas: Módulos de Armazenamento - E' – e de Perda - E'' - versus Temperatura
(b) Curva: Tan δ versus Temperatura

Figura 82 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RIV1, RIV2, RIV3, RIV4

(a) Curvas: Módulos de Armazenamento (E') e de Perda (E'') versus Temperatura

(b) Curva: Tan δ versus Temperatura

Figura 83 – Curvas de DMA – Frequência Fixa referente às amostras RIV5
(a) Curvas: Módulos de Armazenamento - E' – e de Perda - E'' - versus Temperatura
(b) Curva: $\tan \delta$ versus Temperatura

APÊNDICE C

Curvas de DMA – Fluência STT

Figura 84 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI1

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 85 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI2**(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)****(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo**

Figura 86 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI3

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 87 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI4

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 88 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RI5

(a) Curvas deslocadas – Deformação versus Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação versus Tempo; (c) Módulo de Fluência versus Tempo

Figura 89 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV1

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 90 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV2

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 91 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV3

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 92 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV4

(a) Curvas deslocadas – Deformação versus Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação versus Tempo; (c) Módulo de Fluência versus Tempo

Figura 93 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RV5

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 94 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV1

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 95 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV2

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 96 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV3

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 97 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV4

(a) Curvas deslocadas – Deformação *versus* Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação *versus* Tempo; (c) Módulo de Fluência *versus* Tempo

Figura 98 – Curvas de DMA – Fluência referente à amostra RIV5

(a) Curvas deslocadas – Deformação versus Tempo (log)

(b) Curvas Mestres de Fluência: Deformação versus Tempo; (c) Módulo de Fluência versus Tempo

APÊNDICE D

Processamento por Injeção

O processamento de polímeros termoplásticos representa a transformação em um novo produto e compreende normalmente as etapas de aquecimento (fusão) do material seguido de conformação mecânica.

Existem vários tipos de processamento utilizados para a produção de peças plásticas tais como extrusão, injeção, sopro, termoformagem, rotomoldagem, dentre outros.

Neste trabalho, os produtos reciclados de PET foram produzidos em uma injetora marca ROMI, referido na Seção 6.2.2.1.2, p. 96, desta forma, será apresentado, a seguir, uma descrição resumida do processamento por injeção.

O processamento de polímeros por injeção é realizado em uma máquina injetora, a qual tem sua operação realizada, normalmente, por duas unidades distintas: a de fechamento do molde e a de injeção. A Figura 99 mostra uma injetora com os principais componentes.

Figura 99 – Principais componentes de uma Injetora

Fonte: Sindiquímicos. Disponível em: www.sindiquimicos.org.br/realtime/injetoras20

Na unidade de fechamento o molde é fixado no mecanismo da injetora, que fecha e abre por meio de força hidráulica, pré-fixada. A unidade de injeção é composta de dispositivo de cilindro e rosca responsável pela alimentação e dosagem, plastificação e injeção do material polimérico. O cilindro é dotado com resistências elétricas para aquecimento, onde o polímero

é plastificado a uma temperatura ajustada para que seja posteriormente injetado nas cavidades do molde.

O processo de moldagem por injeção consiste, basicamente, no amolecimento e fusão do polímero em um cilindro aquecido e, em seguida, injetado a alta pressão para o interior de um molde relativamente frio, onde resfria, em contato com as paredes do molde e se solidifica tomando a forma final. A peça moldada é removida do molde por meio de pinos ejetores, ar comprimido, prato de arranque ou outros instrumentos auxiliares. Este processo se repete a cada peça moldada, constituindo-se, portanto, no ciclo de processamento por injeção.

O ciclo do processamento por injeção compreende as operações ilustradas na Figura 100.

(a) Dosagem do polímero granulado no cilindro de injeção.
(b) Plastificação e fusão do material até a consistência de injeção. Fechamento do molde e avanço do conjunto cilindro e rosca (também chamado de canhão).
(c) Injeção do material plástico fundido no molde fechado. Atuação do recalque.
(d) Resfriamento da peça plástica moldada até a solidificação.
(e) Abertura do molde e extração do produto moldado. Conjunto cilindro e rosca inicia novo ciclo.

Figura 100 – Ciclo do processamento por injeção

Fonte das imagens: Almada (2006)

Na moldagem por injeção algumas condições de operação da máquina influenciam a qualidade e a eficiência do processo. A programação adequada da injetora e seu controle são fundamentais. Dentre as condições de moldagem, destacam-se:

- Pressão de injeção - Representa a pressão pela qual o polímero é injetado no molde, e deve ser suficiente para garantir a velocidade de injeção programada. Normalmente, o uso de pressão mínima na moldagem é suficiente para a obtenção de peças sem defeitos internos e superficiais. Um excesso de pressão pode causar o escape de material polimérico pelas juntas do molde;
- Velocidade de injeção – É a quantidade, em volume, de polímero injetado por unidade de tempo. A programação da velocidade deve ser flexível ao longo do ciclo de processamento e é feita em função do tipo do polímero e da complexidade do molde, observando-se que o escoamento do plástico, dentro do molde, deve ser laminar;
- Recalque – É uma fase complementar à injeção, tem a função de compensar a contração do material polimérico durante o resfriamento. Na prática é uma pressão adotada, após a injeção, para forçar a entrada de mais material polimérico no molde, visando preencher possíveis falhas surgem em decorrência da contração da massa fundente. Sua atuação evita deformações dimensionais como variação de espessura e “rechupes” (superfície com baixo relevo). Sua programação compreende dois parâmetros: a pressão e tempo de recalque, em função da temperatura da temperatura de resfriamento do molde e da forma da peça.
- Plastificação – Para o polímero atingir as condições ideais de fluxo para escoamento nas cavidades do molde, o material deve ser devidamente plastificado e homogeneizado. Nesta fase também é eliminado o ar, gases e umidade que possam estar presentes no material a ser processado. A plastificação é controla por meio da:

- Velocidade de plastificação – Representa a quantidade, em volume, de polímero plastificado na unidade de tempo. É indicada pela rotação da rosca;
- Contrapressão - Pressão que se opõe ao movimento de recuo da rosca durante a plastificação. Ressalta-se que o aumento da contrapressão pode criar problemas de degradação no material polimérico em processamento com materiais, o que obriga a um controle mais cuidadoso do processo e que se reverte em perda de produtividade. A tendência, com polímeros de engenharia, é de redução a valores mínimos.
- Programação das temperaturas – Representa o controle do sistema de aquecimento elétrico do cilindro. Em geral o sistema de aquecimento elétrico se compõe de varias zonas, cada uma correspondente a uma determinada fase da plastificação. A temperatura é responsável pela plastificação correta ou não do polímero, tendo como fonte de calor o atrito interno decorrente da rotação da rosca e as resistências elétricas do sistema de aquecimento do cilindro. Um aquecimento uniforme do polímero depende do controle adequado da temperatura das zonas de aquecimento e do controle rigoroso do tempo de duração do ciclo;
- Resfriamento da peça - Nessa etapa do ciclo ocorre o resfriamento e a “cura” da peça, com a reconstituição das interações intermoleculares conferindo ao produto as características de forma e de resistência. Os parâmetros de controle desta condição são:
 - Temperatura do molde – Determinante da condição de resfriamento do material recém injetado. Este parâmetro influi significativamente sobre a estrutura molecular da peça injetada, dependendo do polímero e da temperatura, a configuração pode ser cristalina ou amorfa.
 - Tempo de resfriamento – É o tempo em que se inicia ao termino do recalque e finaliza no instante do inicio da abertura do molde. Um tempo muito curto pode provocar deformações nas peças, após a extração do molde, como elevada contração,

empenamento, ondulações e depressões. Utilizando-se um tempo excessivamente longo pode ajudar na estabilidade dimensional da peça, mas dificultará a extração e prolongará o ciclo total, causando perda de produtividade.

- Tempo do ciclo – Deve ser o mínimo do ponto de vista econômico, da produtividade do processo, entretanto deve observar os limites para garantia da qualidade da peça moldada. O tempo total do ciclo compreende os parâmetros de tempo das etapas de dosagem e plastificação, de injeção, recalque e resfriamento.

Além das condições de operação da injetora, o molde de injeção também pode influenciar na qualidade da peça moldada e na eficiência do processo. Desta forma, é fundamental que o projeto do molde seja desenvolvido com a observância dos diversos parâmetros que influenciam seu desempenho, dentre os quais se destacam:

- Condições do ciclo de moldagem;
- Propriedades características do material polimérico;
- A forma e o número de cavidades do molde.
- Peso do material polimérico injetado em cada ciclo;
- Força de fechamento do molde;
- Abertura do molde;
- Canal de injeção;
- Canais de resfriamento e aquecimento.

No início de uma produção pode-se utilizar uma injetora disponível ou a aquisição de uma nova com especificações adequadas, entretanto, qualquer que seja a opção, sempre se deve ter o cuidado de analisar a relação entre a máquina e o molde a ser instalado.

APÊNDICE E

Escalas de Dureza utilizadas para polímeros

Figura 101 – Escalas de durezas – Shore A – Shore B – Rockwell R

Fonte: Adaptado de Plastics International™. Disponível em

www. http://www.plasticsintl.com/sortable_materials.php

APÊNDICE F

Análise Dinâmico-Mecânica – DMA

A análise dinâmico-mecânica, conhecida pela sigla DMA, do termo inglês *Dinamic Mechanical Analysis*, conforme Wunderlich¹⁶ (apud CASSU e FELISBERTI, 2005, p. 01):

tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares.

A análise dinâmico-mecânica apresenta sensibilidade muito superior, quando comparada com outras técnicas de caracterização (DSC, por exemplo.), chegando a ser de três ordens de grandeza, conforme Canevarolo Jr. (2003).

A técnica de DMA consiste, basicamente, em submeter um corpo sólido a uma tensão mecânica oscilatória senoidal, de baixa amplitude, sob a variação de frequência ou de temperatura, visando à obtenção de propriedades mecânicas resultantes.

Os materiais quando submetidos uma solicitação senoidal, dependendo do tipo de resposta, podem apresentar comportamento elástico ou viscoso. Um material perfeitamente elástico, quando submetido a uma solicitação senoidal dentro do seu limite elasticidade, apresenta resposta, também senoidal, imediata e proporcional ao estímulo aplicado, conforme a lei de Hooke. Entretanto, um material perfeitamente viscoso obedece à lei de Newton, ou seja, apresenta comportamento plástico com resposta senoidal, mas atrasada em relação ao estímulo aplicado.

A Figura 102 mostra o comportamento típico de dois materiais submetidos à mesma solicitação cíclica, mas com respostas conforme o comportamento elástico e plástico. O

¹⁶ WUNDERLICH, B. Em *Thermal Characterization of Polymer Materials*; Turi, E. A., ed.; 2nd.ed., Academic Press Inc.: New York, 1997, vol. 1, p. 305.

material dito elástico apresenta resposta senoidal em fase (mesmo ângulo) com a solicitação. O material plástico apresenta resposta senoidal atrasada com defasagem de um ângulo δ (90°) em relação à solicitação.

Figura 102 – Solicitação senoidal com resposta elástica e plástica

Os poliméricos quando solicitados apresentam comportamento mecânico viscoelásticos, com contribuição simultânea das componentes elástica e viscosa, em resposta ao estímulo. Quando solicitados ciclicamente (senoidal), os polímeros apresentam resposta senoidal, mas com atraso (defasada com ângulo δ). O atraso, conforme Canevarolo Jr. (2003) é decorrente do tempo necessário para os rearranjos moleculares associados ao fenômeno da relaxação das cadeias poliméricas.

As componentes elásticas e viscosas dos polímeros variam em função da exposição ao calor e ao tempo de solicitação. O ensaio de DMA permite verificar e determinar as propriedades do comportamento viscoelástico dos polímeros.

Em ensaio de solicitação cíclica senoidal, um material apresenta resposta com tensão cíclica, expressa pela Equação 13.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (13)$$

Onde,

$\sigma(t)$ – Tensão em um tempo t ;

$\sigma(0)$ – Tensão máxima;

w – Frequência oscilatória;

t – tempo;

δ – Ângulo de fase (defasagem).

Expandindo a Equação 13, são obtidas duas componentes de tensão, conforme a Equação 14.

$$\sigma(t) = \sigma_0[\sin(wt)\cos(\delta) + \cos(wt)\sin(\delta)] \quad (14)$$

A Equação 15 mostra duas componentes de tensão. Uma componente em fase com deformação ($\sigma' = \sigma_0\sin(wt)\cos(\delta)$) e outra defasada ($\sigma'' = \sigma_0\cos(wt)\sin(\delta)$).

Considerando que o módulo de elasticidade é definido pela relação entre tensão e deformação, temos:

- O módulo para componente elástica, $E' = (\sigma_0/\varepsilon)\cos(\delta)$;
- O módulo para a componente plástica, $E'' = (\sigma_0/\varepsilon)\sin(\delta)$.

A componente elástica E' é conhecido como módulo de armazenamento, e a componente plástica E'' como módulo de perda. A soma vetorial das duas componentes resulta no módulo complexo E^* .

$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (15)$$

A relação entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E') é conhecida como amortecimento, atrito interno ou tangente de perda ($\tan \delta$), definida, portanto pela Equação 16, quando as suscitações forem de tração ou flexão.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (16)$$

A relação $\tan \delta$ é um importante indicativo do comportamento viscoelástico dos materiais, pois materiais que apresentam alto amortecimento significando que grande parte da energia utilizada para deformá-lo é dissipada.

Um material perfeitamente elástico não tem componente plástica, portanto não apresenta amortecimento ($\tan \delta = 0$), enquanto um material puramente viscoso (Newtoniano) dissipa totalmente a energia decorrente da sollicitação, apresentando amortecimento infinito ($\tan \delta = \infty$) e ângulo de defasagem $\delta = 90^\circ$. Os polímeros têm comportamento intermediário, pois têm comportamento viscoelástico ($0 < \tan \delta < \infty$).

A análise de $\tan \delta$ tem importância, também, para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g pode ser determinada diretamente pelo valor do pico na curva de $\tan \delta$. Na literatura há, também, a indicação do valor do pico da curva do módulo de perda (E'') para determinação de T_g .

APÊNDICE G

Princípio da Superposição Tempo-Temperatura

O princípio da Superposição Tempo-Temperatura (STT) é fundamentado na premissa de que os processos envolvidos com relaxamento ou rearranjo molecular dos polímeros ocorrem em grandes proporções a temperaturas elevadas.

O tempo em que estes processos acontecem pode ser reduzido por meio da realização de suas medidas com temperaturas elevadas e a transposição dos dados para temperaturas mais baixas. Desta forma, as alterações viscoelásticas que ocorrem com relativa rapidez, a temperaturas mais elevadas, podem ser consideradas que aconteceram a tempos mais longos.

A técnica do princípio da Superposição Tempo-Temperatura (STT) consiste, especificamente para o ensaio de fluência, em considerar que no histórico de solicitações aplicadas, cada estágio de carregamento possa ser tratado como um evento independente. A resposta total de fluência, admitida a superposição de efeitos, é a soma das respostas individuais dos eventos independentes, conforme o princípio de Boltzman. Assim, a técnica é ferramenta de aceleração e é detalhada pelos passos seguintes:

- Elaborar as curvas representativas dos estágios de carregamento sob temperaturas diferentes e crescentes, em função do tempo;
- Linearizar as curvas com a transformação do eixo do tempo para escala logarítmica;
- Escolher uma das curvas e deslocar as demais, no eixo do tempo, por meio do fato de um fator deslocamento (a_T), o qual pode ser estimado pelas seguintes equações:
 - Equação de William-Landel-Ferry (WLF) – O modelo WLF é recomendado, conforme Canevarolo Jr. (2006), para temperaturas entre $T_g \leq T \leq T_g + 100 \text{ K}$ e é expresso por:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (17)$$

Onde,

C_1 e C_2 – São constantes que depende da temperatura de referência. C_1 é adimensional e C_2 , em K;

T_0 – Temperatura de referência, em K;

T – Temperatura do ensaio, em K.

▪ Equação de Arrhenius – O modelo de Arrhenius é recomendado para descrever eventos viscoelásticos associados a relaxações secundárias em polímeros semicristalinos. É expresso por:

$$\log a_T = \frac{E}{R(T - T_0)} \quad (18)$$

Onde,

E – Energia de ativação associada transição de relaxação, em Joule. O uso desta equação tem a dificuldade da determinação do valor da energia em ensaios convencionais, porém, em equipamento de DMA o registro é preciso e automático;

R – Constante do gás, em J/(mol.°C).

- O deslocamento das curvas pelo fator de deslocamento (a_T) com ajuste necessários, obtêm-se uma curva única, denominado curva mestre, representativa do fenômeno a temperatura de referência adotada.

A Figura 103 ilustra os passos da técnica.

Figura 103 – Sequência de curvas ilustrativas de obtenção da curva mestre