

**Universidade do Extremo Sul Catarinense
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais**

**RECUPERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS
EMPREGADOS NA INDÚSTRIA FLEXOGRÁFICA**

Cristina Campos Cordeiro

**Criciúma, SC
2007**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Cristina Campos Cordeiro

**RECUPERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS
EMPREGADOS NA INDÚSTRIA FLEXOGRÁFICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade do Extremo Sul Catarinense para obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Área de Concentração:
Ecologia e Gestão de Ambientes Alterados.

Orientador:
Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula

**Criciúma, SC
2007**

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme M. de Oliveira Barra

Prof. Dr. Carlyle B. Torre de Menezes

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula

Orientador

Com carinho à minha mãe Sandra, meu pai Moacir,
meu irmão Marcos e ao meu amor Ricky.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Marcos pela paciência e amizade, por compartilhar conhecimentos e pela ajuda no crescimento intelectual e profissional;

Aos alunos do curso de Engenharia de Materiais Aline da Silva Pereira, Marcos Antonio de Oliveira dos Santos e Murilo de Souza, pela ajuda imprescindível na execução do trabalho;

Ao meu colega de laboratório e amigo Giorgio Goulart;

Ao professor Adriano Michael Bernardin, pelas discussões referentes a Análise Térmica.

À empresa TSA que gentilmente cedeu o material micronizado utilizado na fabricação das blendas;

Ao CNPQ pelo apoio financeiro;

À todos os professores e funcionários do Programa de Pós graduação em Ciências Ambientais - UNESC.

RESUMO

É difícil avaliar precisamente a quantidade total de resíduos poliméricos que são descartados a cada ano. Os processos de reciclagem e recuperação de resíduos plásticos de todos os setores, sempre foram associados ao potencial que eles têm de contribuir com a economia de energia e uma redução em emissões de CO₂. Neste trabalho, chapas de fotopolímero, clichês, foram recuperados empregando extração com solvente à quente. O fotopolímero pôde ser separado da chapa de poliéster, e os espectros de FT-IR e análise térmica sugerem que estes polímeros são SBR e PET (polietileno - tereftalato). Além disso, degradação química de ambos não é observada. Em adição, misturas poliméricas foram preparadas por reciclagem mecânica e caracterizadas. Os resíduos de fotopolímero e PET dos clichês foram micronizados e misturados com resinas virgens de PP ou EVA. Foi observado que a processabilidade, as propriedades mecânicas, a resistência química e a absorção de água são dependentes das composições da mistura. Também foram caracterizadas misturas poliméricas empregando a espectroscopia vibracional (FT-IR) e análise térmica (TGA e DSC). A análise microscópica (SEM) claramente revela que as blendas clichê/PP são mais homogêneas que as blendas clichê EVA em toda faixa de composição estudada.

Palavras-chave: fotopolímero, reciclagem, blendas, polímeros.

ABSTRACT

It is difficult to precisely evaluate the total amount of polymer residues that are discarded each year. The processes of recycling and recovering of plastic residues from all sectors always have been associated with their potential to contribute to energy saving and a reduction in CO₂ emissions. In this work, photopolymer plate, *cliché*, was recovered employing hot solvent extraction. Photopolymer could be separated from polyester plate and the FT-IR spectra and thermal analysis suggesting that this polymers are SBR and PET (poly(ethylene terephthalate)). Moreover, chemical degradation of both is not observed. In addition, polymeric blends were prepared by mechanical recycling and characterized. Photopolymer and PET residues from *cliché* were micronized and after, blended with PP or EVA virgin resins. It was observed that processability, mechanical properties, chemical resistance and water absorption are dependent on the blend compositions. Also, polymeric blends were characterized employing vibrational spectroscopy (FT-IR) and thermal analysis (TGA and DSC). The microscopic analysis (SEM) clearly reveals that the blends *cliché*/ PP is more homogeneous than the blends *cliché*/ EVA in all range of studied composition.

Keywords: photopolymer, recycling, blends, polymer.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO-----	12
2 OBJETIVOS-----	16
3 REVISÃO DA LITERATURA-----	17
3.1 Indústria gráfica-----	17
3.1.1 Etapas do Processo Produtivo-----	18
3.1.2 Principais Insumos do Processo Gráfico-----	18
3.1.3 Flexografia-----	19
3.2. Polímeros-----	21
3.2.1 Classificação dos polímeros-----	23
3.2.1.1 Classificação quanto ao Comportamento Mecânico-----	24
3.2.1.2 Classificação Quanto às Características de Fusibilidade-----	24
3.2.1.3 Classificação Quanto ao tipo de estrutura química-----	26
3.2.1.4 Classificação Quanto à Escala de Fabricação-----	27
3.2.1.5 Classificação Quanto ao Tipo de Aplicação-----	28
3.2.2 Processamento Tecnológico de Polímeros-----	28
3.2.2.1 Criomoagem-----	28
3.2.2.2 Extrusão-----	30
3.2.3 Técnicas de Caracterização de Polímeros-----	31
3.2.3.1 Absorção de água -----	31
3.2.3.2 Compatibilidade Química -----	32
3.2.3.3 Análise espectroscópica-----	32
3.2.3.4 Análise térmica -----	33
3.2.3.5 Determinação do comportamento mecânico-----	34
3.2.3.6 Análise microestrutural-----	37
3.3 Degradação ambiental -----	37
3.4 Reciclagem-----	38
3.4.1 Fontes recicláveis de materiais poliméricos-----	39
3.4.2 Metodologias de reciclagem-----	40
3.4.2.1 Transformação mecânica em novos materiais ou produtos-----	41
3.4.2.2 Reciclagem Química-----	41
3.4.2.3 Recuperação Térmica-----	41
3.4.3 Benefícios da reciclagem-----	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS-----	44

4.1 Seleção e caracterização do fotopolímero-----	44
4.1.1 Absorção de água -----	44
4.1.2 Compatibilidade Química -----	44
4.1.3 Determinação do comportamento mecânico -----	45
4.1.4 Análise espectroscópica-----	45
4.1.5 Análise térmica -----	45
4.1.6 Análise microestrutural-----	46
4.2 Separação dos clichês-----	46
4.2.1 Determinação do parâmetro de solubilidade (δ)-----	46
4.2.2 Desenvolvimento do processo-----	47
4.3 Caracterização do material separado (recuperado)-----	48
4.4 Preparação das blendas-----	48
4.4.1 Moagem-----	48
4.4.2 Extrusão-----	49
4.4.3 Injeção-----	50
4.5 Caracterização das blendas-----	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	51
5.1 Otimização do processo de separação dos clichês-----	51
5.2 Caracterização dos clichês-----	53
5.2.1 Absorção de água -----	54
5.2.2 Compatibilidade Química -----	54
5.2.3 Comportamento mecânico -----	56
5.2.4 Análise espectroscópica-----	56
5.2.5 Análise Térmica -----	59
5.2.6 Análise microestrutural-----	62
5.3 Caracterização das blendas-----	62
5.3.1 Absorção de água -----	63
5.3.2 Compatibilidade Química -----	64
5.3.3 Comportamento mecânico -----	65
5.3.4 Análise espectroscópica-----	69
5.3.5 Análise Térmica-----	71
5.3.6 Análise microestrutural-----	74
6 CONCLUSÕES-----	77
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	78
8 APÊNDICES-----	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Clichê de fotopolímero utilizado na impressão por flexografia -----	20
Figura 2	Reação de polimerização do monômero etileno no polímero polietileno-----	22
Figura 3	Representação da estrutura molecular do elastômero SBR-----	22
Figura 4	Reação de formação do polipropileno-----	25
Figura 5	Esquema de uma extrusora mostrando as diversas zonas funcionais-----	30
Figura 6	Mecanismos de deformação de materiais poliméricos-----	36
Figura 7	Extrator do tipo Soxhlet-----	47
Figura 8	Fluxograma do processo de micronização-----	49
Figura 9	Traçado gráfico da curva de inchamento dos clichês em vários solventes-----	52
Figura 10	Espectro de FT-IR para o poliéster-----	57
Figura 11	Espectro de FT-IR para o fotopolímero-----	58
Figura 12	(A) Curva de TGA para o fotopolímero antes e após o processo de separação. (B) Curva de TGA para o poliéster antes e após o processo de separação-----	60
Figura 13	Curva de DSC para o fotopolímero após o processo de separação-----	60
Figura 14	Curvas de DSC para o poliéster antes e após o processo de separação-----	61
Figura 15	Curva de DSC para o poliéster polietileno tereftalato (PET)-----	61
Figura 16	(a) MEV do fotopolímero antes do processo de separação e (b) MEV do fotopolímero após o processo de separação. Aumento de 600x.-----	62
Figura 17	Traçado gráfico da deformação plástica em função do percentual de clichê (A) adicionado para a blenda AB -----	65
Figura 18	Traçado gráfico do módulo em função do percentual de clichê (A) adicionado para a blenda AB-----	66
Figura 19	Traçado gráfico da tensão máxima em função do percentual de clichê (A) adicionado para a blenda AB -----	67
Figura 20	Traçado gráfico da deformação plástica em função do percentual de clichê (A) adicionado para a blenda AC -----	67
Figura 21	Traçado gráfico do módulo em função do percentual clichê (A) adicionado	

	para a blenda AC-----	68
Figura 22	Traçado gráfico da tensão máxima em função do percentual de clichê (A) adicionado para a blenda AC -----	69
Figura 23	Espectro de FT-IR para o PP e a Blenda AB-----	70
Figura 24	Espectro de FT-IR para o EVA e a Blenda AC-----	71
Figura 25	Curvas de TGA: (A) polímero PP e a blenda AB e (B) polímero EVA e a blenda AC-----	72
Figura 26	Curvas de DSC para o polímero PP e a blenda AB (PP/15% de clichê)-----	73
Figura 27	Curvas de DSC para o polímero EVA e a blenda AC (EVA/15% de clichê)--	74
Figura 28	Micrografia da blenda AB 15%: (a) Aumento de 60x e (b) Aumento de 600x-----	75
Figura 29	MEV da blenda AC 15%. (a) e (b) Aumento de 250x; (c) e (d) Aumento de 600x-----	76

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento proporcionado pela tecnologia sempre trouxe grandes benefícios à sociedade. Porém, os efeitos negativos que ela também proporcionou não podem ser ignorados, como o esgotamento de recursos naturais e a redução da capacidade de recuperação dos ecossistemas. Destaca-se ainda a geração de resíduos e disposição final dos mesmos. A destinação desses materiais indesejados vem tornando-se cada vez mais problemática, devido às conseqüências do descarte destes no meio ambiente.

A reciclagem é uma das três principais alternativas que estão começando a ser adotadas como meio de reduzir a quantidade de resíduo a ser enviada para a disposição em aterros. As três iniciativas, segundo Ghassemi (1997 *apud* MACLAREN; YU, 1977), são a redução na origem, a reutilização e a reciclagem. A redução tem como objetivo diminuir o volume do resíduo gerado. A reutilização é o reaproveitamento direto dos resíduos sem a necessidade da sua transformação, como por exemplo, as garrafas retornáveis. E a reciclagem é o reaproveitamento do resíduo como matéria-prima dentro de um processo produtivo, mediante algum tipo de modificação física, química ou biológica.

Em uma economia globalizada, caracterizada por um mercado altamente competitivo, é imperativo que o sistema produtivo passe a operar com redução de custos de fabricação e aumento na qualidade final dos produtos. Os atuais sistemas são lineares, ou melhor, *cradle-to-grave* (literalmente, do “berço ao túmulo”) e utilizam recursos materiais e energéticos em excesso. O primeiro serve de base para a fabricação de produtos e o segundo é usado no transporte e processamento dos materiais. Uma estratégia bastante interessante é empregar os resíduos industriais como fonte de matéria-prima. Os produtos reciclados consomem menor quantidade de energia e causam um impacto ambiental menor que os produtos semelhantes fabricados com matéria-prima virgem. Além disso, como a disposição dos resíduos se tornou cada vez mais cara, a reciclagem é uma alternativa econômica e em muitas vezes um negócio lucrativo (NORTH, 1997). A reciclagem pode se tornar uma vantagem competitiva para uma empresa.

Desta forma, a reciclagem é uma oportunidade de transformar uma fonte importante de despesas em fonte de receita ou, pelo menos, redução de despesas com deposição. A incorporação de resíduos nos processos produtivos reduz custos e abre novas oportunidades

de negócios, além de reduzir o volume de extração de matérias-primas, preservando os recursos naturais limitados (JOHN, 2006). Resíduos industriais de baixo valor, quando tratados adequadamente, podem se tornar importantes fontes de matérias-primas de maior valor agregado. Como consequência direta, tem-se a redução do impacto ambiental e dos custos de produção. Aliado a isso se tem ainda a redução de insumos energéticos (RODRIGUES, 2004).

Neste contexto, encontra-se o Sul Catarinense, que conta com um parque industrial bastante diversificado, destacando-se a indústria cerâmica de revestimento (pisos e azulejos), estrutural (telhas, tijolos e similares), plásticos (com ênfase em filmes, sacolas, embalagens e outros artefatos descartáveis), metal-mecânica, agroindústria, mineração de carvão e indústria gráfica. Isto tem colocado a região numa posição de destaque nacional, não somente pelo volume de produção, mas principalmente, pela qualidade de seus produtos. Somos responsáveis por mais de 70% da produção de embalagens plásticas descartáveis e os maiores exportadores de revestimentos cerâmicos do país, apesar de não sermos os maiores produtores (DIAGNÓSTICO, 1997). O setor metalúrgico também merece destaque, produzindo peças e componentes metálicos para os demais setores.

Entretanto, o impacto ambiental decorrente da carga poluidora gerada ao longo dos anos pelas atividades industriais, e principalmente pela mineração, fez com que a região sul catarinense fosse enquadrada como 14ª Área Crítica Nacional, conforme Decreto Federal nº 85.206 de 25/09/1980.

Dentre as atividades industriais citadas anteriormente destacamos a de embalagens e a gráfica, que são muito diversificadas, pois atendem a todos os setores da economia, incluindo serviços públicos, financeiros, publicitários, editoriais, prestadores de serviços entre outros. Para atender a demandas tão diferenciadas possui diferentes processos de produção e presta serviços para campos específicos (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003), tais como a indústria de embalagens.

A indústria de embalagens emprega exaustivamente o processo de impressão por flexografia, à qual evoluiu muito nos últimos anos utilizando máquinas mais sofisticadas, tintas mais pigmentadas, clichês com maior estabilidade e uniformidade de espessura (CARVALHO, 2004).

A flexografia é um sistema de impressão direta que utiliza formas flexíveis, de borracha ou polímero, com as áreas de grafismo em alto-relevo. A impressão é realizada

diretamente sobre o suporte utilizando tintas fluidas, voláteis e de secagem rápida, ou tinta ultravioleta - UV. Seus principais usos são para a impressão de embalagens, etiquetas, rótulos, produtos de sacarias, listas telefônicas, jornais, sacolas, embalagens corrugadas, entre outros (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

Os principais insumos utilizados pela flexografia são a energia, água, matérias-primas, tintas, suporte e porta-imagem, solventes de limpeza dos equipamentos. Além de materiais para preparo dos porta-imagem, como filmes, reveladores, fixadores, soluções específicas para revelador, goma, adesivos e solventes de tintas (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

Os clichês (porta-imagem) são fotopolímeros, constituídos por monômeros compostos de metacrilatos, fotoiniciadores e outras substâncias químicas que estão depositadas sobre uma base de poliéster (CARVALHO, 2004). O clichê é fixado na impressora e é responsável pela transferência da imagem (tinta) para o substrato (embalagem plástica). Após um determinado número de impressões, o clichê é descartado.

Somente na Região Sul, consome-se anualmente, diversas toneladas destes fotopolímeros. As empresas vêm armazenando estes materiais em galpões, pois o descarte em aterros industriais torna-se oneroso.

Desde que os polímeros conquistaram o mercado, sua fração nos resíduos sólidos tornou-se significativa. Preocupados com o incremento exponencial deste resíduo ao longo do tempo, visto sua baixa biodegradabilidade, iniciaram-se vários estudos visando seu reaproveitamento. A reciclagem surgiu como uma das frentes de estudo mais promissoras para este fim (SANTOS; AGNELLI; MANRICH, 1999), objetivando reduzir a geração de resíduos nos processos industriais, bem como encontrar a melhor forma de reaproveitá-los, seja no próprio processo produtivo ou como matéria-prima na elaboração de outros artefatos.

Atualmente, duas possibilidades de reciclagem de resíduos estão sendo exploradas: a reciclagem primária, pela qual o resíduo é incorporado dentro do mesmo processo que o originou; e a reciclagem secundária, definida como a reciclagem de um resíduo em outro processo produtivo que não aquele que o originou. Dentre eles a mais comumente empregada é a reciclagem secundária (JOHN, 2006).

Entretanto, até o presente momento, não se conhece nenhum processo viável e eficaz para reaproveitamento destes clichês pós-consumo. Um dos problemas encontrados deve-se a dificuldade de separação do material base (filme de poliéster) do fotopolímero propriamente dito, permitindo o posterior reuso dos mesmos. Neste sentido, propõe-se o desenvolvimento

de uma técnica que permita separar estes materiais, possibilitando seu emprego na fabricação de outros artefatos.

2 OBJETIVOS

Diante da importância da reciclagem como alternativa tecnológica para redução do impacto ambiental e melhoria na qualidade de vida, este trabalho é centrado em um objetivo geral, o qual é permeado por diversos objetivos específicos, a saber:

2.1 Objetivo Geral:

Desenvolver um processo para o reaproveitamento (reciclagem) de fotopolímeros provenientes da indústria gráfica, utilizados no sistema de impressão por flexografia.

2.2 Objetivos Específicos:

- Caracterizar fisicamente o fotopolímero antes e após processo de separação através do estudo de suas propriedades térmicas e mecânicas;
- Avaliar a resistência do fotopolímero ao ataque químico em vários solventes;
- Avaliar a eficiência de separação da camada de poliéster do fotopolímero empregando diferentes solventes;
- Preparar por extrusão, blendas poliméricas ¹ empregando-se combinações dos seguintes materiais: polímero PP/clichê e copolímero EVA/clichê;
- Avaliar a resistência das blendas ao ataque químico em vários solventes;
- Avaliar as propriedades térmicas e mecânicas finais das blendas em função dos parâmetros de processamento;
- Avaliar as características morfológicas das blendas.

¹ Blenda polimérica é a mistura de dois ou mais polímeros para a formação de um “novo” polímero.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Indústria gráfica

A indústria gráfica é muito diversificada, pois atende a todos os setores da economia. Para atender a demandas tão diferenciadas possui diferentes processos de produção e presta serviços para campos específicos.

Os principais produtos da indústria gráfica incluem jornais, periódicos/revistas, livros, mapas, cartões postais, calendários, impressos de segurança, materiais publicitários, rótulas/etiquetas, formulários, envelopes, embalagens de papel cartão, embalagens flexíveis, materiais de sinalização, entre outros (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

A atividade industrial gráfica pode ser desempenhada de modo seguro e saudável, tanto do ponto de vista de saúde humana quanto da proteção ambiental, desde que sejam conhecidas e corretamente controladas as emissões de efluentes líquidos industriais, emissões atmosféricas, ruídos, vibração, radiação e resíduos sólidos (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

Para que seja possível propor melhorias ambientais ao processo produtivo da indústria gráfica é necessário que, preliminarmente, se conheçam as operações realizadas usualmente pelo setor. A seguir são apresentadas, de forma sucinta, as principais etapas dos diferentes sistemas de impressão e seus principais insumos.

Basicamente, o processo gráfico de impressão pode ser dividido em três etapas: pré-impressão, impressão e pós-impressão. A pré-impressão é a etapa onde se prepara o processo de impressão, e a pós-impressão é a etapa de acabamento dos produtos impressos. A impressão, por sua vez, é a principal parte do processo, onde a imagem é transferida para o meio escolhido. Quanto à pós-impressão, esta depende do produto a ser fabricado - livro, jornal, embalagem, entre outros determinando operações a serem utilizadas: costura, colagem ou dobra (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

A seguir, cada uma dessas etapas será brevemente descrita, apresentando-se as alternativas tecnológicas mais utilizadas em cada caso.

3.1.1 Etapas do processo produtivo

São três as etapas que compreendem o processo produtivo: a pré-impressão, impressão e pós-impressão. A pré-impressão representa o início do processo gráfico e inclui uma seqüência de operações que realiza a passagem da imagem, do original para o portador de imagem, também conhecido como forma. A segunda etapa, a impressão, é a principal etapa da indústria gráfica e consiste na transferência da imagem, contida no portador de imagem, para um suporte. E a terceira e última etapa do processo gráfico, a pós-impressão, consiste no acabamento dos produtos impressos, de acordo com requisitos definidos pelo cliente e sua logística. A operação de acabamento tem como finalidade criar, realçar e preservar as qualidades táteis e visuais do produto, bem como determinar seu formato, dimensões e viabilizar sua finalidade (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

3.1.2 Principais Insumos do Processo Gráfico

Os principais insumos utilizados no processo gráfico estão descritos a seguir:

- a) Energia: a maioria das máquinas utilizadas no processo gráfico é elétrica. A origem desta energia é o sistema interligado nacional, salvo raras exceções de grandes gráficas, onde podem ser encontrados sistemas próprios de co-geração de eletricidade (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).
- b) Água: a indústria gráfica não se apresenta, de modo geral, como grande consumidora de água. Mesmo assim, algumas operações do processo gráfico podem gerar consumos representativos como, por exemplo, o preparo dos banhos na pré-impressão e operações de limpeza (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).
- c) Matérias-primas: são consideradas matérias-primas os materiais que entram no processo e que, direta ou indiretamente, levam ao produto final. Na indústria gráfica as principais matérias primas são as tintas, o suporte (ou substrato) e a forma (porta-imagem). As tintas usadas no processo gráfico são basicamente constituídas de resinas, pigmentos (corantes), veículo (verniz), solventes e produtos auxiliares tais como ceras e secantes. Para cada sistema de impressão emprega-se um tipo de tinta,

com características específicas. O suporte é o material onde será impressa a imagem. O mais comum é o papel, podendo ser também utilizado tecido, vidro, plástico, madeira, entre outros. A escolha do sistema de impressão a ser utilizado deve considerar o tipo de substrato definido pelo produto final. Por exemplo, a impressão de embalagens plásticas é, em geral, realizada por flexografia, pois esta imprime sobre qualquer tipo de suporte flexível. Já a forma (porta-imagem) variam os tipos para cada processo, e muitas vezes para cada modelo de equipamento. Em geral, as formas mais comuns são: chapas metálicas para *offset*, tipos e porta-tipos de tipografia, malhas e telas de serigrafia, cilindros de rotogravura e fotopolímeros para flexografia (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

Além das matérias-primas anteriormente citadas, o processo gráfico utiliza outros materiais, como por exemplo: solventes de limpeza dos equipamentos, material de preparo dos porta-imagem, como filmes, reveladores, fixadores, soluções específicas para revelador, goma e adesivos, solventes de tintas e outros materiais diversos (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

Os seis sistemas mais comuns de impressão são: *offset*, rotogravura, tipografia, serigrafia, impressão digital e flexografia. A seguir será descrito o sistema de impressão de interesse.

3.1.3 Flexografia

O processo de impressão por flexografia, conhecido antigamente como “Anilina”, foi introduzido nos Estados Unidos em grande escala aproximadamente em 1920. As primeiras impressoras foram quase que totalmente importadas da Alemanha, onde este processo de impressão foi denominado “Gummi Druck”, ou seja, impressão com clichês de borracha (ABFLEXO-FTA, 2005).

A flexografia é um sistema de impressão rotativo direto, que utiliza clichês à base resinosa com gráficos em alto relevo, ajustáveis sobre os cilindros porta-clichês com longitude de repetição variável e entintados por um cilindro simples ou outro provido de uma *racle (Doctor-blade)*, que transportam tintas líquidas ou pastosas sobre qualquer suporte. Esta definição foi oficialmente adotada em 1980 pelo “Flexographic Printing Comitê do

Packaging Institute” (ABFLEXO-FTA, 2005). Ou seja, a flexografia é um sistema de impressão direta que utiliza formas flexíveis, de borracha ou polímero (clichê), com as áreas de grafismo em alto-relevo. A impressão é realizada diretamente sobre o suporte utilizando tintas fluidas, voláteis e de secagem rápida, ou tinta ultravioleta. Seus principais usos são para a impressão de embalagens, etiquetas, rótulos, produtos de sacarias, listas telefônicas, jornais, sacolas, embalagens corrugadas, entre outros (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003). Os clichês possuem as áreas de impressão em alto relevo, que quer dizer, a imagem destaca-se acima das áreas de não impressão. Podem ser de borracha entalhada manualmente, borracha vulcanizada ou fotopolímero. A Figura 1 representa um clichê de fotopolímero.

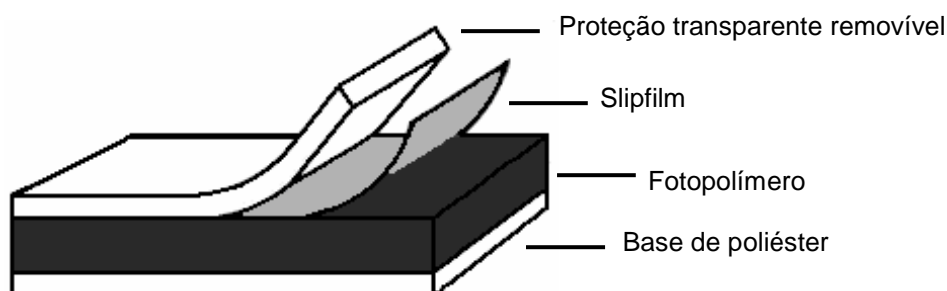


Figura 1: Clichê de fotopolímero utilizado na impressão por flexografia.

FONTE: Manual de fabricação de clichês para flexografia ABFLEXO-FTA (19??).

O tempo necessário para gravar as áreas de impressão do clichê depende da matriz. A borracha entalhada depende da complexidade e da prática do entalhador. Já a borracha vulcanizada leva aproximadamente duas horas e o fotopolímero quarenta minutos, porém necessita de 24 horas para estabilização antes de ser usado na impressão (ABFLEXO-FTA, 2005). Por estas razões, o tipo de matriz mais utilizada atualmente é o fotopolímero.

Os fotopolímeros são constituídos por derivados de metacrilatos, fotoiniciadores e outras substâncias químicas que estão depositadas sobre uma base de poliéster. Assim ele possui alta estabilidade dimensional e uniformidade de espessura (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003). Para obtenção do clichê de fotopolímero são utilizadas 4 (quatro) unidades de processamento (ABFLEXO-FTA, 2005):

- a) Unidade de exposição: nesta unidade é efetuada a cópia do filme para a chapa de fotopolímero, utilizando um equipamento com lâmpadas fluorescentes ultravioleta, com emissão de raios UV A.
- b) Unidade de revelação: nesta unidade é efetuada a revelação da chapa de

fotopolímero, definindo as áreas de grafismo. É utilizado um tambor com escovas giratórias e uma solução de percloro-etileno e álcool butílico, que tem como função remover as áreas que não receberam luz.

c) Unidade de secagem: a máquina utilizada se assemelha a uma estufa, possuindo lâmpadas que emitem raios infravermelhos. Após a revelação o clichê deve permanecer por um período de repouso.

d) Unidade de acabamento: exposição a raios ultravioleta UV C. Tem como finalidade eliminar os “resíduos pegajosos” dos clichês, em conjunto com raios UV A, para endurecimento final do polímero.

De acordo com o Guia de técnicas ambientais para indústria gráfica (2004), a escolha do fotopolímero levará em conta o tipo de trabalho a ser executado. São três os controles para a escolha do fotopolímero: espessura, dureza e resistência. Existem vários tipos de espessura e o que determinará seu uso será o tipo de impressora, quer dizer, o diâmetro primitivo das engrenagens projetadas na fabricação da máquina. As espessuras mais comuns são: 0,76 mm; 1,14mm; 1,70 mm; 2,84 mm; 3,18 mm. A espessura influi diretamente no ganho de pontos e na deformação da imagem. Em termos de dureza, os clichês podem variar entre 35 e 85 Shore. Geralmente as chapas mais finas possuem durezas mais altas e as mais espessas durezas mais baixas. Em relação a resistência, normalmente a tinta determina o tipo de resistência que o clichê deverá ter. Tintas com cura ultravioleta necessitam de polímeros com resistência a tal luz.

A duração do clichê de fotopolímero é acima de 1.200.000 cópias, dependendo das condições de máquinas impressoras e também de outras variáveis, tais como; aspereza do substrato, agressividade dos solventes, presença de ozônio no ambiente de impressão, entre outros (ABFLEXO-FTA, 2005).

3.2 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. São macromoléculas composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente, repetidas

regularmente ao longo da cadeia de modo a formar um sólido (MANO; MENDES, 1985).

A Figura 2 representa a reação de polimerização do etileno em polietileno.

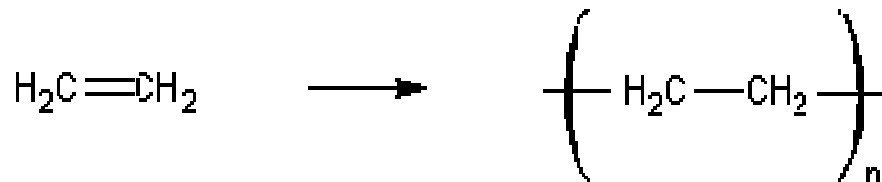


Figura 2: Reação de polimerização do monômero etileno no polímero polietileno.
FONTE: SMITH (1998).

Na Figura 2, o monômero etileno, após reagir com várias outras moléculas iguais a ele, forma o polímero polietileno (PE). A reação química onde as moléculas de monômero são alteradas de forma a permitir seu encadeamento umas nas outras, formando o polímero, cuja molécula consiste na repetição de certo número de moléculas desse monômero é denominada reação de polimerização (HUNT, 1993). Na estrutura da molécula de PE, a unidade $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ se repete indefinidamente e depende do número de moléculas de etileno que reagiram entre si (n) para formar o polímero. O índice n (ou DP) é denominado grau de polimerização do polímero e representa o número de meros presentes na cadeia polimérica. Assim, quanto maior for o grau de polimerização, mais elevado será o peso molecular do polímero (HUNT, 1993).

Quando o polímero tem apenas um tipo de mero, usa-se a expressão homopolímero. Quando há mais de um tipo de mero, é designado copolímero.

Na Figura 3, o elastômero SBR é um copolímero de butadieno e estireno.

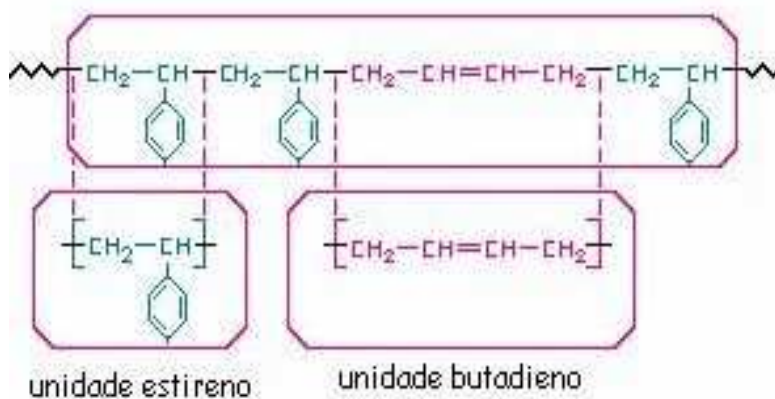


Figura 3: Representação da estrutura molecular do elastômero SBR.
FONTE: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (2006).

De todos os produtos naturais, o petróleo é a fonte mais importante. Através da destilação fracionada do óleo cru várias frações podem ser obtidas, sendo que a fração de interesse para produção de polímeros é o nafta. Este, após um craqueamento térmico apropriado, gera várias frações gasosas contendo moléculas saturadas e insaturadas. As moléculas insaturadas (etileno, propileno, butadieno, buteno, isobutileno, etc.) são separadas e aproveitadas para a síntese de polímeros (CANEVAROLO; SEBASTIÃO, 2002).

Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em plásticos, borrachas, e fibras (CANEVAROLO; SEBASTIÃO, 2002).

A característica de ter uma larga faixa de valores de peso molecular afeta significativamente as propriedades químicas e físicas dessas moléculas. Alterações no tamanho da molécula, quando essa é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades. Isso é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos de polímeros para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento (CANEVAROLO; SEBASTIÃO, 2002).

3.2.1 Classificação dos polímeros

Além dos polímeros clássicos produzidos e comercializados há alguns anos, a cada dia, novos polímeros surgem oriundos das pesquisas científicas e tecnológicas desenvolvidas em todo o mundo. Logo, devido a grande variedade de materiais poliméricos existentes, torna-se necessário selecioná-los em grupos que possuam características comuns, que facilitem a compreensão e estudo das propriedades desses materiais. Portanto, com este objetivo, os polímeros foram classificados de acordo com suas estruturas químicas, características de fusibilidade, comportamentos mecânicos, tipos de aplicações e escala de produção.

A seguir, veremos estas classificações, bem como os conceitos correlacionados a elas.

3.2.1.1 Classificação Quanto ao Comportamento Mecânico

Os polímeros podem ser classificados de acordo com seu comportamento mecânico como (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2005):

- a) Plásticos (do grego: adequado à moldagem) - São materiais poliméricos estáveis nas condições normais de uso, mas que, em algum estágio de sua fabricação, são fluídos, podendo ser moldados por aquecimento, pressão ou ambos. Ex: Polietileno, polipropileno, poliestireno;
- b) Elastômeros (ou borrachas) - São materiais poliméricos de origem natural ou sintética que, após sofrerem deformação sob a ação de uma força, retornam a sua forma original quando esta força é removida. Ex: Polibutadieno, borracha nitrílica, poli(estireno-co-butadieno);
- c) Fibras - São corpos em que a razão entre o comprimento e as dimensões laterais é muito elevada. Geralmente são formadas por macromoléculas lineares orientadas longitudinalmente. Ex: Poliésteres, poliamidas e poliacrilonitrila.

3.2.1.2 Classificação Quanto às Características de Fusibilidade

A escolha do processamento tecnológico adequado depende das características de fusibilidade e/ou solubilidade. Desta forma os polímeros podem ser agrupados em termoplásticos e termofixos (MANO; MENDES, 1999).

Termoplásticos são polímeros fusíveis e solúveis em solventes orgânicos comuns; são macromoléculas lineares, contendo ou não ramificações (MANO; MENDES, 2000). Podem ser reprocessados várias vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação. Quando submetidos ao aquecimento a temperaturas adequadas, esses plásticos amolecem, fundem e podem ser novamente moldados, em um processo reversível. A maioria dos termoplásticos é constituída por cadeias principais muito longas, de átomos de carbono ligados covalentemente. As cadeias moleculares longas dos termoplásticos estão ligadas umas às outras por ligações secundárias. Podem ocorrer na cadeia principal, átomos de azoto,

oxigênio ou enxofre ligados. Esses polímeros também podem ser dissolvidos em solventes adequados (BAUER, 1995).

Como exemplo de termoplástico pode-se citar o polipropileno (PP) que é um dos plásticos mais baratos, uma vez que pode ser sintetizado a partir de matérias-primas petroquímicas baratas. Ao passar do polietileno para o polipropileno, a substituição de cada um de dois átomos de carbono da cadeia polimérica principal por um grupo metilo, restringe a rotação das cadeias, originando um material mais resistente mecanicamente, mas menos flexível. O polipropileno possui um conjunto de propriedades atrativas para a produção de muitos produtos manufaturados. Nestas propriedades, incluem-se boas resistências químicas, à umidade e ao calor, bem como baixa densidade. O polipropileno também tem uma boa resistência à flexão e pode ser utilizado em produtos com rótulos (VANVLACK, 1972).

As resinas de polipropileno são instáveis na presença de agentes oxidantes e na presença de raios ultravioleta. Os polipropilenos resistem a ataques químicos e não são afetados por soluções aquosas de sais inorgânicos ou ácidos e bases minerais, mesmo em altas temperaturas. Também não são atacados pela maioria dos agentes químicos de natureza orgânica (ALBUQUERQUE, 1999).

A Figura 4 representa a reação de formação do polipropileno a partir do propileno.

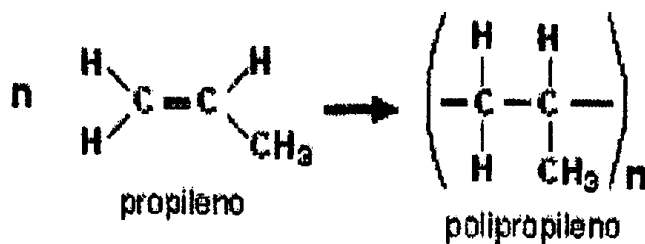


Figura 4: Reação de formação do polipropileno.
 FONTE: SMITH (1998).

Termofixos são polímeros infusíveis e solúveis ou não em solventes; apresentam reticulações de natureza físico-química, envolvendo ligações hidrogênicas, ou química, através de ligações covalentes de modo a formar um sólido rígido (MANO; MENDES, 2000). Por vezes, há átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre ou outros, ligados na estrutura reticular dos termofixos (SMITH, 1998). Distinguem-se dos termoplásticos pela presença de grupos muito polares, que permitem fortes interações intermoleculares, as quais não são desfeitas pelos solventes orgânicos comuns. Quando são solúveis em água ou solventes orgânicos

específicos, como a dimetil-formamida (DMF) e o sulfóxido de dimetila (DMSO), são macromoléculas lineares e classificadas como termorrígidos físicos. Quando, além de infusíveis são também insolúveis em todos os solventes, possuem estrutura molecular reticulada, porque as ligações químicas covalentes não podem ser rompidas por ação de solventes; são denominados termorrígidos químicos (MANO; MENDES, 2000).

3.2.1.3 Classificação quanto ao tipo de estrutura química

Existem três classificações dos polímeros em função de sua estrutura química: em relação ao número de diferentes meros presentes no polímero, à estrutura química dos meros que constituem o polímero e em relação à forma da cadeia polimérica.

Na primeira, a composição de um polímero pode apresentar apenas um único tipo de mero (cadeia homogênea) ou dois ou mais meros (cadeia heterogênea). Quando a cadeia é homogênea, diz-se que o polímero é um homopolímero, ou seja, é constituído por apenas um tipo de unidade estrutural repetida. Ex: Polietileno, poliestireno, poliacrilonitrila, poli(acetato de vinila). Caso a cadeia seja heterogênea, o polímero é designado copolímero, que é o polímero formado por dois ou mais tipos de meros. Ex: SAN, NBR, SBR (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2005).

Na segunda, a reação de formação de um copolímero é conhecida como copolimerização, e os monômeros envolvidos nesta reação são chamados de comonômeros. Ao se variar os comonômeros e suas quantidades relativas em uma copolimerização, os copolímeros obtidos adquirem propriedades químicas e físicas diferentes. A classificação é baseada no grupo funcional a qual pertencem os meros presentes na cadeia do polímero (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2005). Assim, temos como exemplos: poliolefinas (polipropileno, polibutadieno, poliestireno), poliésteres (poli(tereftalato de etileno), policarbonato), poliéteres (poli(óxido de etileno), poli(óxido de fenileno)), poliamidas (nylon, poliimida), polímeros celulósicos (nitrato de celulose, acetato de celulose), polímeros acrílicos (poli(metacrilato de metila), poliacrilonitrila), polímeros vinílicos (poli(acetato de vinila), poli(álcool vinílico)), poliuretano, resinas formaldeídicas (resina fenol-formol, resina uréia-formol).

E por fim, na terceira, a cadeia polimérica pode assumir as formas lineares, onde a cadeia do polímero não possui ramificações; ramificadas, onde o polímero se apresenta ramificado, ou seja, com pequenas cadeias laterais; e reticuladas, onde os polímeros possuem estrutura tridimensional, estando às cadeias unidas por ligações químicas (ligações cruzadas) (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2005).

3.2.1.4 Classificação Quanto à Escala de Fabricação

Os polímeros, quanto à escala de fabricação podem ser classificados como plásticos convencionais (commodities) ou plásticos especiais (specialities). Os plásticos convencionais são de baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção, facilidade de processamento, etc. Constituem a maioria dos plásticos fabricados no Mundo. Ex: Polietileno, polipropileno, poliestireno, etc. Os plásticos especiais, ao contrário dos convencionais, possuem um conjunto incomum de propriedades e são produzidos em menor escala. Ex: Poli(óxido de metileno) e poli(cloreto de vinilideno) (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2005).

3.2.1.5 Classificação Quanto ao Tipo de Aplicação

Um plástico pode ter um uso geral ou ser um plástico de engenharia. Os plásticos de uso geral são polímeros utilizados nas mais variadas aplicações, como o polietileno, o polipropileno, o poliestireno, o poli(metacrilato de metila), o poli(cloreto de vinila), baquelite, etc. Já os plásticos de engenharia são polímeros empregados em substituição de materiais clássicos usados na engenharia, como por exemplo a madeira e os metais. Ex: Poliacetal, policarbonato e poli(tetrafluor-etileno) (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2005).

Além das classificações descritas para os polímeros, o termo resina é muito empregado na indústria de polímeros. As resinas naturais são compostos orgânicos amorfos secretados por certas plantas ou insetos; geralmente insolúveis em água, mas solúveis em vários solventes orgânicos. As resinas sintéticas são originalmente descritas como um grupo

de substâncias sintéticas cujas propriedades se assemelham às das resinas naturais. Geralmente, à temperatura ambiente, as resinas apresentam um aspecto de líquido viscoso, que amolece gradualmente ao ser aquecido (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2005).

3.2.2 Processamento tecnológico de polímeros

3.2.2.1 Criomoagem

A criogenia (*crio gen* – do grego, geração de frio) pode ser entendida, em linhas gerais, como a produção e utilização de frio muito intenso, alcançado por alguns gases no estado líquido.

O desenvolvimento da refrigeração e processos de baixa temperatura pode considerar como marco o ano de 1883, quando foram obtidas temperaturas abaixo de 100 K com a liquefação do ar, N₂ e O₂ (BAILEY, 1971). Posteriormente, em 1898, James Dewar obteve a liquefação do hidrogênio a 20 K. Relata-se também nesta época a identificação do hélio, sendo este (⁴He) finalmente liquefeito em 1908 a 4,2 K (POBELL, 1992).

Desde então, estabeleceu-se grande esforço para a conquista de temperaturas mais baixas, próximas ao zero absoluto. Atribui-se ao cientista H. Kamerlingh-Onnes grande mérito nesta área, o qual, em 1922 obteve 0,83 K, sendo superado por seu sucessor, W. H. Keesom em 1932 ao atingir 0,71 K (BAILEY, 1971).

Várias tecnologias foram propostas na tentativa de obtenção de temperaturas cada vez menores, possibilitando alcançar a ordem de grandeza de milikelvin e, posteriormente, microkelvin.

Justifica-se o empenho das pesquisas na área da criogenia devido à diversidade de utilizações verificadas na atualidade. De acordo com Shreve (1977), as temperaturas “super frias” provocam modificações nas propriedades dos materiais. Desta forma, foi possível a identificação de várias linhas de aplicação, destacando-se a medicina (biocriogenia), com a conservação de material humano (biológico) por longos períodos de tempo a baixas temperaturas (entre -60 °C e -100 °C), sendo aplicável à preservação de células vivas

(indispensável às atividades de engenharia genética), vacinas, derivados do sangue, preservação de órgãos, conservação de sêmen para inseminação artificial, entre muitos outros. Nos processos químicos também foi observada relevante contribuição, notadamente nos procedimentos de cristalização criogênica, capaz de aumentar a pureza dos produtos, bem como o rendimento e a uniformidade no tamanho dos cristais. No ramo da indústria alimentícia, a utilização de líquidos criogênicos traz um aspecto importante com o uso em laticínios, pois, além do rápido resfriamento, o congelamento a temperaturas mais baixas reduz a proliferação de microrganismos garantindo a qualidade dos produtos.

Outra aplicação de grande interesse é a criomoagem, que consiste na utilização de líquido criogênico para moagem de diversos materiais, onde o calor gerado pelo atrito durante a operação é rapidamente absorvido pelo líquido a baixa temperatura, evitando a decomposição térmica do produto e a emissão de elementos voláteis na atmosfera. O processo criogênico permite reduzir a pequenas partículas, de maneira econômica, os materiais elásticos e termosensíveis, uma vez que controla o acúmulo de calor nos equipamentos de moagem. A importância desta técnica está na sua capacidade de controlar a uniformidade, o tamanho e o formato destas partículas. A moagem criogênica pode ser aplicada, por exemplo, na produção de polímeros, corantes concentrados em pó e na reciclagem de borracha e plástico (JONNA; LYONS, 2005)

3.2.2.2 Extrusão

A extrusão é a fabricação de um semi-manufaturado contínuo de plástico que consiste na passagem do material por um cilindro aquecido até atingir o ponto de plasticidade, sendo posteriormente cortado em grãos (MICHAELI et al, 1995).

A extrusora tem como função produzir um fundido homogêneo do plástico alimentado, normalmente granulado ou em pó, e conduzi-lo com a pressão necessária através da ferramenta (MICHAELI et al, 1995). Ela é o componente padrão em todas as instalações e processos baseados em extrusão.

São bastante variados os tipos de extrusoras disponíveis no mercado. Como exemplo podem ser citados dois tipos: extrusora de corte e extrusora de fio. Nas extrusoras com corte

na cabeça o material é cortado imediatamente após sair da extrusora e os *pellets* são transportados em água que tem a função de resfriá-los e transportá-los até o separador e secador. Na extrusora de fio, o material aquecido, já no estado plástico, é resfriado em uma cuba com água e posteriormente cortado (ZUBEN; NEVES, 1999).

A Figura 5 corresponde aos detalhes de uma linha básica convencional de extrusão.

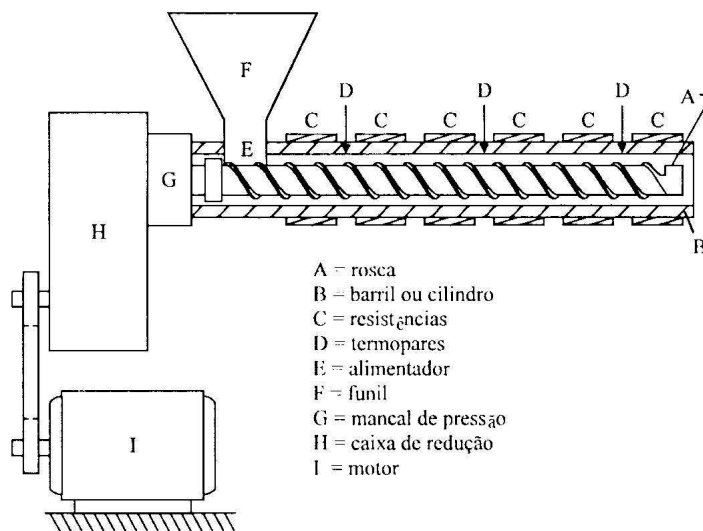


Figura 5: Esquema de uma extrusora, mostrando as diversas zonas funcionais.
 FONTE: ROMAN (1981).

No processo, a resina termoplástica é introduzida em um cilindro aquecido, e o material plástico amolecido é forçado, por um veio roscado ou parafuso rotativo, a entrar através de uma abertura numa matriz cuidadosamente maquinada, obtendo-se formas contínuas. Depois de sair do molde, a peça extrusada deve ser arrefecida abaixo da temperatura de transição vítrea, de modo a assegurar a estabilidade dimensional. O arrefecimento é geralmente feito com jato de ar ou com um sistema de arrefecimento à água (SMITH, 1998).

3.2.3 Técnicas de caracterização de polímeros

Várias técnicas são utilizadas na caracterização de materiais poliméricos. A seguir, serão descritas as principais técnicas tais como análise térmica, análise espectroscópica,

ensaio de absorção de água, ensaio de compatibilidade química, determinação do comportamento mecânico e análise microestrutural.

3.2.3.1 Absorção de água

Uma importante propriedade química dos materiais poliméricos, diretamente relacionada às suas aplicações, é a resistência à água.

Em polímeros, avalia-se a resistência à água pela absorção de umidade, que aumenta as dimensões da peça e prejudica a aplicação em trabalhos que exijam precisão dimensional. Além disso, a variação do teor de água absorvido pode provocar uma rede de micro fraturas na superfície dos artefatos alterando as suas propriedades elétricas e mecânicas (MANO, 1991). A absorção de água é facilitada quando a molécula do polímero apresenta grupamentos capazes de formar pontes de hidrogênio. Os produtos que absorvem água exigem secagem prévia antes da moldagem (MANO, 1991).

3.2.3.2 Compatibilidade Química

A avaliação da resistência do material a diferentes agentes químicos é de suma importância para a determinação das aplicações finais do mesmo.

O fator fundamental do qual a solubilidade depende é a interação das moléculas do soluto com o solvente. Quando as moléculas do solvente são mais afins com o polímero do que com elas próprias, podem penetrar entre as cadeias macromoleculares, gerando interações de caráter físico-químico. Polímeros de mesma natureza química do solvente são sensíveis a estes, que podem penetrar entre as macromoléculas, afastando-as (MANO, 1991).

O contato com ácidos em geral, em meio aquoso, pode causar a parcial destruição das moléculas poliméricas, se houver nelas grupamentos sensíveis à reação com ácidos. Igualmente, polímeros que apresentam em sua estrutura certos grupamentos como carboxila, hidroxila fenólica e éster são bastante agredidos por soluções alcalinas (MANO,1991).

3.2.3.3 Análise espectroscópica

A espectroscopia infravermelha tem encontrado crescente aplicação como meio para identificação de materiais orgânicos e análise de misturas complexas. A vantagem da análise infravermelha está no fato do espectro de uma molécula ser uma propriedade física sem igual, que não é alterada por qualquer mudança na qual a identidade molecular é mantida. As características individuais do espectro relacionam de uma maneira definida as ligações químicas que compreendem a molécula e podem assim ser interpretadas. Métodos infravermelhos são significantes na exploração de mecanismos de formação de polímeros, identificações de componentes da cadeia por análise dos grupos funcionais, cristalinidade, estudo de vulcanização e oxidação, entre outros (SIMAL, 2002).

Procedimentos para determinação precisa das identidades e proporções de polímeros presentes em um produto final são necessários em toda a indústria para controle e identificação. Com o sempre crescente número e variedade de substitutos dos polímeros, especialmente sintéticos, incorporadas isoladamente em bens fabricados ou como misturas, os problemas enfrentados no controle e identificação ficaram muito complexos e fora do alcance dos métodos químicos convencionais. Além disso, métodos analíticos que permitem o estudo da estrutura de polímeros são significantes no desenvolvimento de novos polímeros e na avaliação de técnicas de polimerização. Vários pesquisadores reconheceram as vantagens de empregar meios físicos de investigação, pelos quais podem ser estudados os vários tipos de estruturas moleculares quimicamente inertes em polímeros sem mudar suas identidades ou proporções (GUNASEKARAN, 2006).

Quando moléculas sofrem transições entre estados quânticos correspondentes a duas energias internas diferentes, obtém-se um espectro de emissão ou absorção. A diferença de energia entre os estados está relacionada à frequência da radiação emitida ou absorvida pela relação quântica $\Delta E = hv$. As frequências do infravermelho na faixa do comprimento de onda de 1 a 50 μm estão associadas à variação molecular e aos movimentos de vibração-rotação das moléculas. Em polímeros, os espectros vibracionais do infravermelho são surpreendentemente simples, se considerarmos o grande número de átomos envolvidos. Esta simplicidade é resultante, em primeiro lugar, do fato de que muitas das vibrações normais têm quase a mesma frequência, entretanto, aparecem no espectro como uma única banda de

absorção e, em segundo lugar, devido às severas regras de seleção que impedem que muitas das vibrações promovam absorções. Além disso, na região da baixa frequência do espectro, as bandas vibracionais são mais características da molécula como um todo e esta região é normalmente chamada de região da impressão digital, uma vez que uma análise detalhada desta região permite a identificação do material analisado (SIMAL, 2002).

3.2.3.4 Análise Térmica

A maioria dos polímeros sofre tratamento térmico durante seu processamento, que podem alterar as propriedades físico-químicas e funcionais, refletindo na sua qualidade e aceitabilidade desses polímeros. Portanto a análise térmica é uma ferramenta útil pra pesquisa, desenvolvimento e controle de qualidade de polímeros.

A análise térmica é definida pelo ICTA (“International Confederation for Thermal Analysis”) como o grupo de técnicas que medem propriedades físicas de substâncias em função da temperatura através de um programa de controle de temperatura (HARWALKAR; MA, 1990). Há duas temperaturas principais de transição em polímeros: transição vítrea (T_g), que consiste em uma variação na linha-base, e fusão (T_m), consistindo em um pico endotérmico. Em geral, as temperaturas T_g e T_m são características bastante específicas de cada polímero, e sua determinação via DSC pode ser de grande auxílio na identificação destes materiais quando as outras técnicas não são eficientes (MÖELER; KAISERSBERGER, s/d).

A calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica em que a diferença de energia fornecida a uma substância (amostra) e a um material de referência é medida em função da temperatura, estando ambos os materiais sujeitos a um programa controlado de temperatura. Essa diferença de energia por unidade de tempo é registrada em função da temperatura (MANRICH, 1997).

A Análise Termogravimétrica é uma técnica dinâmica na qual a perda de peso de uma amostra é medida continuamente, enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa constante. Alternativamente, a perda de peso pode ser medida como uma função do tempo a uma temperatura constante.

O principal uso da TGA na aplicação para polímeros é no estudo da estabilidade e da

decomposição térmica dos mesmos. Outras aplicações incluem a determinação da estabilidade térmica, a composição de compostos intermediários que possam formar o polímero, a composição de resíduos presentes, a extensão da cura em polímeros de reação em etapas, a composição e alguma informação sobre a distribuição das seqüências de monômeros nos copolímeros, entre outras aplicações (SIMAL, 2002).

3.2.3.5 Determinação do comportamento mecânico

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais a influências mecânicas externas; são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura (MANO, 1991).

Essas características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências tensão-deformação (MANO, 1991).

As propriedades elásticas são características importantes da resistência dos materiais. A resistência à tração, ou resistência à tração na ruptura, ou ainda tenacidade de um material, consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Tal resistência é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura (GARCIA et al, 2000). Quando ocorre a máxima tração no escoamento, denomina-se resistência à tração no escoamento. Quando ocorre ruptura da amostra, deve ser denominada resistência à tração na ruptura (ROMAN, 1995).

A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Materiais com grande teor de ligações cruzadas, como os utilizados nas espumas rígidas, são fortes e duros, porém quebradiços, e os elastômeros e as espumas flexíveis tem alongamento na ruptura muito maior (ROMAN, 1995).

Devido à vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais e ser um tipo de ensaio de realização relativamente simples e rápida, este ensaio é amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos. Além disso, fornece informações importantes e primordiais para o projeto e a fabricação de peças e componentes

(ROMAN, 1995).

A seguir, são descritos alguns conceitos necessários para uma melhor compreensão no que diz respeito ao ensaio mecânico de resistência à tração (SMITH, 1998):

- a) Deformação elástica: quando se aplica uma força em um material este sofre uma deformação. Essa deformação é denominada elástica quando, retirada a força, o material recupera suas dimensões originais.
- b) Módulo de elasticidade: fornece uma indicação da rigidez do material. É medido pela razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, o que explica seu comportamento inversamente proporcional à temperatura.
- c) Módulo de resistência: é a capacidade de um material absorver energia quando deformado elasticamente e liberá-la quando descarregado.
- d) Escoamento: é entendido como um fenômeno localizado, que se caracteriza por um aumento relativamente grande na deformação, acompanhado por uma pequena variação na tensão.
- e) Comportamento plástico: é caracterizado pela presença de deformações permanentes provocadas por tensões que ultrapassam o limite de elasticidade. Essas deformações são não-homogêneas e resultam de um deslocamento permanente dos átomos que constituem o material.
- f) Tenacidade: é a capacidade que o material apresenta de absorver energia até a fratura.

A Figura 6 ilustra os mecanismos de deformação de materiais poliméricos.

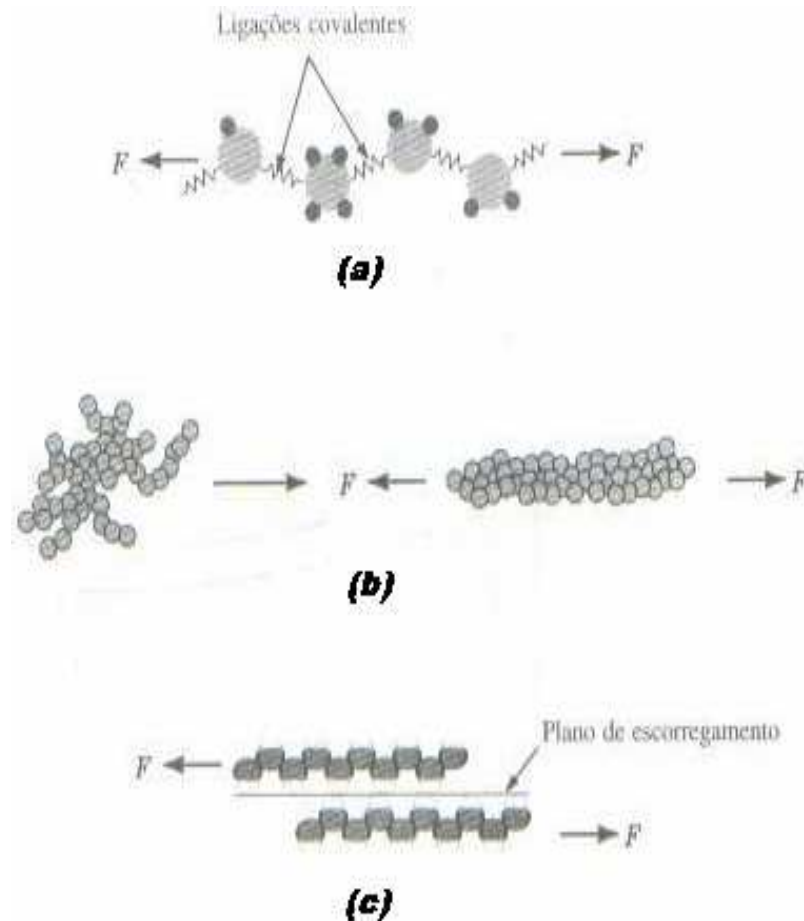


Figura 6: Mecanismos de deformação de materiais poliméricos: **(a)** deformação elástica por extensão das ligações covalentes entre átomos de carbono da cadeia principal, **(b)** deformação elástica ou plástica por endireitamento das cadeias principais e **(c)** deformação plástica por escorregamento entre as cadeias principais.

FONTE: SMITH (1998).

3.2.3.6 Análise microestrutural

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência (REED, 1996). A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – secondary electrons) e retroespalhados (BSE – backscattering electrons) emitidos pelo material analisado. A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do material em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do material orientadas para o detector, bem como defeitos da metalização e bordas do material. A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2007).

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que material está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição do material em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5 μm), permitindo uma análise quase que pontual (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2007)

3.3 Degradação ambiental

Atualmente está sendo dada muita ênfase à preservação e conservação do meio ambiente como forma de garantir um desenvolvimento sustentável. Entre os diversos danos

causados ao meio ambiente, um está relacionado com os resíduos poliméricos. Esses resíduos, em geral, levam muito tempo para sofrerem degradação espontânea e, quando queimados, produzem gases tóxicos (MANO et al,1991). São considerados substratos inertes, com índices de decomposição variáveis (quase desprezíveis) por elementos ambientais, como luz, umidade, calor e microorganismos. Quando degradados podem gerar substâncias não inócuas, de prolongada persistência e de restrito controle ambiental (FORLIN, 2002 *apud* RODRIGUES, 2004).

Portanto, existe uma tendência geral ao aproveitamento desses resíduos considerando-se o imenso valor potencial dos materiais processados e as implicações dos desperdícios e poluição decorrentes da não utilização desses resíduos (MANO; BONELLI, 1994; FORLIN; FARIA, 2002).

Para aumentar os índices de degradação no meio-ambiente, várias propostas têm sido estudadas, com limitada aplicabilidade econômica até o momento, entre as quais a incorporação de elementos na estrutura da embalagem que promovam processos de fotodegradação (fotossensibilizantes, sais metálicos, nitrocompostos, quinonas, poliuretanos, entre outros); o estudo de utilização de estruturas poliméricas (poliamidas, poliésteres, poliuretanos) que contenham estruturas hidrofílicas na sua composição, predispondo-as à degradação pela ação da umidade do ambiente; e o desenvolvimento de materiais mistos de embalagem a base de polímeros sintéticos com amidos modificados, ou outros polímeros que apresentem suscetibilidade natural para o ataque de microorganismos no ambiente (FARIA, 2002 *apud* RODRIGUES, 2004).

3.4 Reciclagem

A reciclagem não é uma idéia nova. Os romanos, por exemplo, reconstruíam as cidades destruídas durante a guerra de conquista utilizando os escombros (HENDRIKS, 2000).

O retorno da matéria-prima ao ciclo de produção é denominado reciclagem, embora o termo já venha sendo utilizado popularmente para designar o conjunto de operações envolvidas. O vocábulo surgiu na década de 1970, quando as preocupações ambientais

passaram a ser tratadas com maior rigor, especialmente após o primeiro choque do petróleo, quando reciclar ganhou importância estratégica (COMPAM, 2005).

Durante a ECO-92 e a definição da Agenda 21, houve destaque a necessidade urgente de se implementar um adequado sistema de gestão ambiental para os resíduos sólidos (GÜNTHER, 2000), que inclui a necessidade de redução da geração dos resíduos, reutilização e reciclagem dos resíduos gerados. O conceito mais de fundo consiste na transformação de cadeias industriais de ciclo linear aberto (matérias primas, produtos de resíduos industriais e pós-uso) em cadeias industriais de ciclo fechado, onde os resíduos são reutilizados ou reciclados e o uso de matérias primas minimizado (JOHN, 2006).

3.4.1 Fontes recicláveis de materiais poliméricos

Qualquer atividade humana é por natureza geradora de resíduos.

As atividades industriais por sua natureza são grandes geradoras de resíduos, sejam sólidos, líquidos ou gasosos. Os polímeros, por exemplo, utilizados em quase todos os setores da economia, estão presentes nos mais diferentes produtos.

Independente da tecnologia utilizada nas transformações de polímeros, sempre há certa quantidade de material residual gerada nas várias operações que compõem o processo, compostos por refugos de processos de produção e transformação, aparas, rebarbas, canais de injeção, borras ou outros.

Os resíduos poliméricos podem gerar impactos, à atmosfera, solo, lençol freático e ecossistema, durante todo seu ciclo de vida, seja nas dependências da empresa e, principalmente, em sua etapa de destinação final, a qual normalmente é externa a empresa.

De acordo com as Leis 6.938/81, que institui a Política Nacional do Meio Ambiente, e a 9.605/98, que trata dos crimes ambientais, a responsabilidade pela reparação de qualquer dano ambiental é objetiva e solidária. Isto significa que, independente do fato gerador, a empresa será chamada para remediar qualquer passivo gerado devida à má gestão de resíduos e que a responsabilidade da empresa não cessa quando os resíduos deixem suas instalações, perdurando durante o período que ele representar risco ambiental, incluindo sua destinação final.

Sendo assim, uma empresa, para atender plenamente às diretrizes atuais de proteção ambiental e responsabilidade social, deve ter por objetivo a eliminação, minimização, reuso ou reciclagem dos resíduos. Isto, além de propiciar um tratamento ambiental e socialmente amigável aos resíduos, na maioria das situações, acarreta num retorno competitivo para a organização, inclusive financeiro.

3.4.2 Metodologias de reciclagem

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (SPINACE; DE PAOLI, 2005).

- a) Reciclagem primária: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes às das dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento.
- b) Reciclagem secundária: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.
- c) Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.
- d) Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética (SPINACE; DE PAOLI, 2005).

O reaproveitamento de materiais poliméricos pós-industrial pode ser feito através de três processos distintos: transformação mecânica em novos materiais ou produtos, reciclagem química e recuperação térmica.

3.4.2.1 Transformação mecânica em novos materiais ou produtos

O processo consiste na combinação de um ou mais processos operacionais (moagem, aglomeração, extrusão, granulação) para conversão dos resíduos poliméricos (descartes poliméricos pós-industriais e pós-consumo) em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos. A transformação mecânica converte o resíduo polimérico novamente em grânulos.

Como qualquer outro processo industrial, a reciclagem mecânica deve ser economicamente viável, requerendo entre outros fatores, garantia de fornecimento contínuo de material reciclável, tecnologias apropriadas para os diferentes produtos e valor de comercialização que compense os investimentos aplicados no processo (GRASSI; FORTE, 2003).

3.4.2.2 Reciclagem química

A recuperação química de resinas, também conhecida como reciclagem química, compreende a despolimerização dos materiais poliméricos, a recuperação e purificação dos monômeros originais, podendo, então serem novamente polimerizados para a fabricação de outros materiais (VILHENA, 1999).

O processo de despolimerização pode ocorrer através de solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), ou por métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperatura, gaseificação, hidrogenação) ou ainda métodos térmicos/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos) (SPINACE; DE PAOLI, 2005)

3.4.2.3 Recuperação térmica

Em muitos países, apesar de não ser considerada propriamente um processo de

reciclagem, a incineração é utilizada na conversão de resíduos poliméricos em energia.

A incineração é um processo de oxidação térmica realizado sob alta temperatura, conduzido sob condições controladas, visando a degradação térmica de resíduos. Neste processo, os polímeros são queimados com a finalidade de gerar energia térmica. São necessários sistemas projetados especificamente para os processos, além de controle e monitoramento das emissões gasosas, dos resíduos sólidos e das frações decompostas na degradação térmica, de modo a representar um retorno ou ganho energético positivos e uma redução de impacto ambiental que justifique economicamente os processos utilizados (PACHECO, 2000).

Deve se levar em consideração, que os resíduos poliméricos podem se constituir em valiosa fonte energética, se não houver possibilidade de serem reciclados por uma das alternativas anteriores (D'ALMEIDA, 1999).

3.4.3 Benefícios da reciclagem

Reciclar é economizar energia, poupar recursos naturais e trazer de volta ao ciclo produtivo o que é jogado fora.

A reciclagem é considerada uma das alternativas mais importantes dentro do conceito de desenvolvimento sustentável definido pela Organização das Nações Unidas (ONU) (RODRIGUES, 2004). É a forma de tratamento de resíduos poliméricos que mais tem concentrado esforços no âmbito empresarial e governamental, ou seja, é uma das maneiras de tornar a longa vida dos polímeros uma característica útil para as empresas e saudável para a sociedade e o meio ambiente. Tais esforços estimulam o surgimento de uma variedade de legislações, tecnologias e centros de pesquisa e desenvolvimento voltados para o setor. Portanto, a reciclagem apresenta-se como o método de reaproveitamento dos resíduos poliméricos que contribui para a redução desse resíduo e recuperação do material descartado.

A reciclagem traz os seguintes benefícios:

- Contribui para diminuir a poluição do solo, água e ar.
- Melhora a limpeza da cidade e a qualidade de vida da população.
- Prolonga a vida útil de aterros sanitários.

- Melhora a produção de compostos orgânicos.
- Gera empregos para a população não qualificada.
- Gera receita com a comercialização dos recicláveis.
- Estimula a concorrência, uma vez que produtos gerados a partir dos reciclados são comercializados em paralelo àqueles gerados a partir de matérias-primas virgens.
- Contribui para a valorização da limpeza pública e para formar uma consciência ecológica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos metodológicos empregados na execução deste trabalho, tais como seleção e caracterização dos resíduos poliméricos antes e após o processo de separação, moagem, extrusão, preparação e caracterização dos corpos de prova serão descritos a seguir.

4.1 Seleção e caracterização do fotopolímero

Uma quantidade suficiente (10 Kg) de material (clichês) foi coletada junto a empresas da região. Foram realizados ensaios de comportamento térmico e mecânico, absorção de água e compatibilidade química, além de técnicas espectroscópicas para identificação da composição do fotopolímero.

4.1.1 Absorção de água

O método utilizado para o ensaio de absorção de água foi baseado na norma ASTM D570, com três repetições para cada amostra e tempo de imersão de 7 dias. A temperatura foi mantida constante entre $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$, no qual foram medidos os percentuais de aumento de peso da amostra. A umidade do material analisado foi retirada através de secagem prévia em estufa com tempo de permanência de 24 horas e temperatura de 85°C , antes de iniciar o teste.

4.1.2 Compatibilidade Química

Este ensaio permite prever a resistência dos materiais poliméricos diante de agentes químicos. A norma utilizada foi a ASTM D543, sendo realizadas três replicatas com tempo de

imersão de 7 dias e agitação a cada 24 horas à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

4.1.3 Determinação do comportamento mecânico

O fotopolímero foi caracterizado com relação às propriedades mecânicas. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 10000, com célula de carga de 250 KGF e velocidade de carregamento de 3 mm/min. Para cada mudança no valor da carga um deslocamento é registrado pelo computador. Na máquina de ensaios de ruptura por tração, a tensão é aumentada lentamente e o alongamento que a amostra sofre a cada nível de tensão é medido, até que ocorra a fratura na amostra. A norma adotada foi a ASTM D638, que é a principal norma ASTM para procedimento de Ensaio Mecânico de Resistência a Tração de Polímeros.

4.1.4 Análise espectroscópica

A espectroscopia FTIR é uma ferramenta poderosa para monitorar os níveis da energia vibracional em determinada região de diferentes moléculas. As mudanças nas propriedades químicas normalmente são identificadas pela espectroscopia FTIR, por ser uma técnica muito sensível e não destrutiva. A análise espectroscópica infravermelha por transformada de Fourier do fotopolímero e do poliéster foi realizada em um FT-IR Varian 3100 Escalibur series, e os espectros foram registrados na faixa de $450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

4.1.5 Análise Térmica

O comportamento térmico do fotopolímero foi avaliado empregando-se as técnicas de termogravimetria (TGA) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os ensaios de

TGA e DSC foram realizados, respectivamente, em um TGA-50 com célula de platina e um DSC-50 com célula de alumínio, ambos da marca Shimadzu e com atmosfera de nitrogênio. As condições experimentais empregadas, tais como programa de temperatura e taxa de aquecimento, foram ajustadas de acordo com as amostras do material em teste.

4.1.6 Análise microestrutural

As análises microestruturais foram realizadas por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) em um equipamento JEOL JSM 6390. A análise microestrutural é um fator importante, uma vez que contribuiu para uma melhor visualização das frações de clichê dispersas e a compatibilidade das blendas.

4.2 Separação dos clichês

4.2.1 Determinação do parâmetro de solubilidade (δ)

O parâmetro de solubilidade do material polimérico (δ_2) foi determinado experimentalmente através das curvas de inchamento do fotopolímero em vários solventes. Os solventes foram selecionados de forma a cobrir uma ampla faixa de valores de parâmetro de solubilidade (δ_1)

A partir de uma amostra de clichê foram cortados três corpos de prova com dimensões de 4,0 x 2,0 cm. Os materiais foram pesados e imersos em vários solventes com parâmetros de solubilidade (δ_1) conhecidos: n-hexano, ciclohexano, percloro-etileno, tetracloreto de carbono, tolueno, clorofórmio, ácido acético, acetona e acetonitrila. Após o equilíbrio ser atingido, a amostra foi retirada e por pesagem determinou-se o inchamento. Este procedimento foi repetido para cada solvente, até peso constante. O inchamento foi feito à temperatura ambiente e conforme descrito nas normas ASTM 471 e ASTM 1239-55.

4.2.2 Desenvolvimento do processo

Com base nos resultados do experimento anterior, verificou-se os solventes mais indicados para separação do clichê: percloroetileno, tetracloreto de carbono, tolueno e clorofórmio. Novos corpos de prova foram confeccionados de uma amostra de clichê, pesados e imersos a quente nos solventes. Dentre os quatro solventes pré-selecionados, o percloroetileno e o tolueno mostraram-se mais eficazes.

Após a escolha dos solventes iniciou-se a separação da camada de poliéster do fotopolímero por extração com solvente. Os clichês foram submetidos à extração contínua com solvente em sistema de extração do tipo Soxhlet.

A Figura 7 ilustra o extrator do tipo Soxhlet: o solvente evapora e condensa sobre o material sólido. Quando o solvente condensado ultrapassa certo volume, é sifonado e volta para o balão, onde é aquecido, e novamente evaporado. Os solutos são concentrados no balão. O solvente, quando entra em contato com a fase sólida, está sempre puro, pois vem de uma destilação.

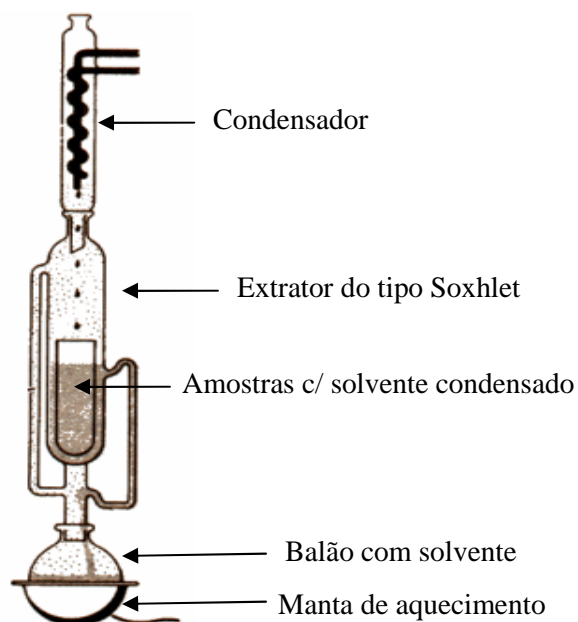


Figura 7: Extrator do tipo Soxhlet.

FONTE: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (2006)

Depois de realizada a separação da camada de poliéster do fotopolímero, utilizando-se os dois solventes selecionados anteriormente, otimizou-se o processo através da escolha do solvente a ser utilizado e definição de alguns parâmetros tais como: tempo de imersão da amostra no solvente e número de ciclos de extrações.

4.3 Caracterização do material separado (recuperado).

A metodologia de caracterização empregada foi a mesma descrita no item 4.1. Os resultados foram comparados aos do fotopolímero antes do processo de separação. Este procedimento teve por objetivo avaliar a ocorrência de algum tipo de deterioração de suas propriedades físicas e químicas após o processo.

Reações de degradação normalmente podem ocorrer na etapa de processamento, uso e descarte do polímero. Para a maioria dos materiais poliméricos, a principal causa de perda de propriedades é o ataque fotooxidativo, que é uma ação combinada de oxigênio e luz solar na sua estrutura química (DAVIS; SIMS, 1983).

4.4 Preparação das blendas

No presente trabalho, blendas de clichê com polipropileno (PP) e fotopolímero com (EVA) foram preparadas por técnicas de moagem, extrusão e injeção. PP e EVA foram escolhidos por fazerem parte de um grupo de termoplásticos produzidos em grandes quantidades e por serem freqüentemente usados reforçados com outros materiais.

4.4.1 Moagem

O resíduo de fotolito (clichê) foi enviado por uma empresa da região, livre de

contaminação, para ser micronizado através da moagem criogênica, que consiste no congelamento do clichê, em temperatura abaixo de -60°C , através do nitrogênio líquido.

A micronização passa pelo seguinte processo (Fig. 8): trituração inicial do clichê, efetuado por um moinho de facas; micronização do clichê, efetuado em moinho criogênico em temperatura de -60°C , congelando o clichê e, com o atrito de martelos especiais que fazem parte do moinho, se quebram passando por uma peneira; saída do clichê em forma de pó e separação por peneiras.

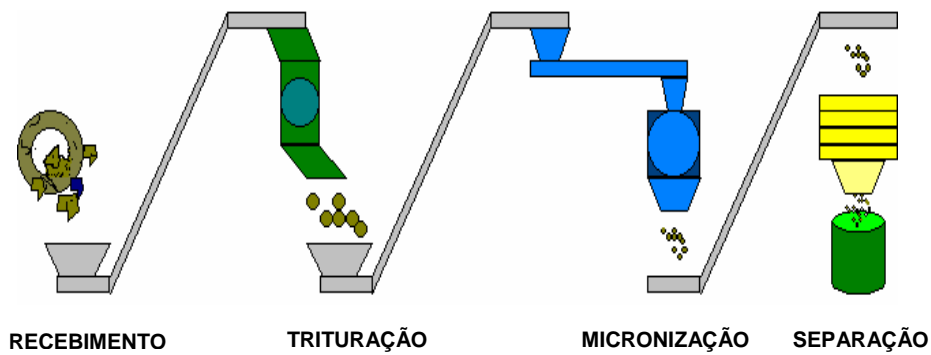


Figura 8: Fluxograma do processo de micronização.
 FONTE: MICROSUL (2007)

Após micronização obteve-se um produto com granulometria de 24 mesh ($>0,5\text{mm}$). A produção por hora de clichê micronizado foi de 170Kg, com um consumo de $2,7\text{ m}^3$ de N_2 /kg de clichê micronizado produzido. O custo na produção para até 1000Kg de clichê foi de R\$1,97/kg de clichê micronizado.

4.4.2 Extrusão

Para a preparação dos corpos de prova fez-se a secagem prévia dos clichês moídos em estufa à vácuo a 90°C , até peso constante por aproximadamente uma hora. Este procedimento foi adotado para garantir que o mesmo não apresentasse umidade, dificultando a extrusão. Espaguete foram produzidos em extrusora de fio modelo OZ-E-EX-L-22, Orizon, empregando-se diferentes materiais poliméricos em diferentes percentuais de cada fração polimérica, a saber:

- a) Clichê;
- b) PP;
- c) EVA.

As proporções preparadas estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição das diferentes blendas estudadas

BLENDA	%A		
AB	15	10	5
AC	15	10	5

AB- blenda clichê/ PP;

AC- blenda clichê/ EVA

As condições de processamento empregadas, como temperatura e velocidade de rosca, foram ajustadas de acordo com as formulações e composições.

Os espaguetes preparados por extrusão foram picotados em um picotador acoplado à unidade extrusora. A partir dos *pellets* obtidos foram confeccionados, por injeção, os corpos de prova.

4.4.3 Injeção

Os corpos de prova foram preparados por injeção dos *pellets* à quente, a uma pressão de injeção de 61 mm³ durante 2,5 segundos em uma injetora HIMACO. A dimensão dos corpos de prova seguiu a norma ASTM D638.

4.5 Caracterização das blendas

Empregou-se na caracterização das blendas a mesma metodologia descrita no item 4.1, ou seja, ensaios de comportamento térmico e mecânico, absorção de água e compatibilidade química, além de espectroscopia e análise micro estrutural.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à separação dos componentes poliméricos do clichê, isto é, fotopolímero e poliéster, bem como a caracterização destes, antes e após o processo de separação. Ainda, serão relatados os resultados referentes à preparação e caracterização de blendas poliméricas obtidas pela mistura física entre clichê e polipropileno (PP) ou clichê e etileno-acetato de vinila (EVA).

Inicialmente serão apresentados os resultados referentes ao processo de separação dos clichês.

5.1 Otimização do processo de separação dos clichês

A otimização do processo de separação dos clichês foi iniciada pela seleção do solvente a ser utilizado no processo, através do método do inchamento no equilíbrio. Amostras de clichês foram submetidas ao inchamento em vários solventes, escolhidos de forma a cobrir uma ampla faixa de valores de parâmetro de solubilidade (δ_1). O grau de inchamento no equilíbrio, expresso pelo parâmetro S, é também chamado de coeficiente de inchamento no equilíbrio e foi determinado experimentalmente pela relação:

$$S\% = [(W - W_0) / W_0] * 100$$

sendo S% o inchamento no equilíbrio, W o peso final do corpo de prova e W_0 o peso inicial (PANAYIOTOU, 1997 *apud* SANTOS et al, 2000).

A partir do traçado do gráfico de Inchamento dos clichês vs. Parâmetro de Solubilidade dos solventes (δ_1), como mostrado na Figura 9, pôde-se determinar o parâmetro de solubilidade dos clichês (δ_2), que é considerado como sendo o valor do parâmetro de solubilidade correspondente ao máximo inchamento, ou seja, o ponto máximo da curva contínua, ajustada aos pontos experimentais. Este procedimento foi determinante na seleção do solvente para otimização do processo de separação do fotopolímero/poliéster.

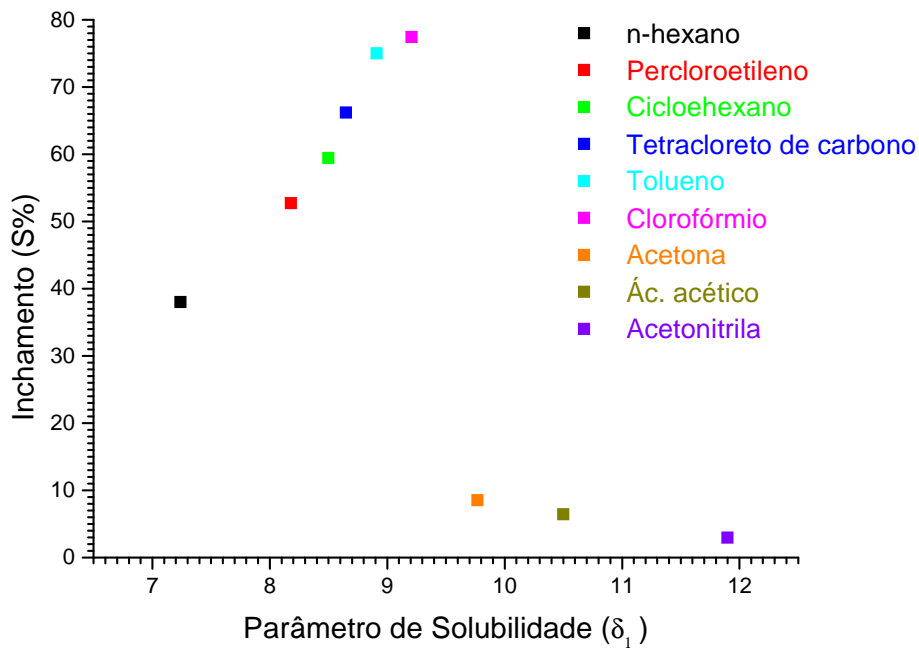


Figura 9: Traçado gráfico da curva de inchaço dos clichês em vários solventes

Os ensaios de inchaço foram realizados em n-hexano [$\delta_1 = 7,24(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], percloroetileno [$\delta_1 = 7,60(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], ciclohexano [$\delta_1 = 8,18(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], tetracloroeto de carbono [$\delta_1 = 8,65(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], tolueno [$\delta_1 = 8,91(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], clorofórmio [$\delta_1 = 9,21(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], acetona [$\delta_1 = 9,77(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], ácido acético [$\delta_1 = 10,50(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$] e acetonitrila [$\delta_1 = 11,90(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$] (BRANDRUP, 1975). A Figura 9 mostra o comportamento dos clichês e representa o coeficiente de inchaço máximo S versus parâmetro de solubilidade dos solventes δ_1 . O inchaço máximo foi verificado em clorofórmio [$\delta_1 = 9,21(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], o que indica ser este, um bom solvente para emprego na extração/ separação.

De acordo com o traçado gráfico acima (Fig. 9), os melhores solventes para a separação dos clichês seriam os solventes com valores próximos ou iguais ao percentual máximo de inchaço ($S = 77,38\%$). No entanto, após o processo de separação da amostra, observou-se uma maior rapidez e menor perda de solvente na separação do fopolímero da camada de poliéster empregando-se o tolueno ($S = 75\%$) ou o percloroetileno ($S = 52,71\%$). Comparando-se a eficiência destes dois solventes no processo de extração, observou-se que com o solvente tolueno a separação foi mais eficiente, porém esta diferença na eficiência não foi significativa o bastante para que se optasse por utilizar um solvente extremamente tóxico e

de valor relativamente alto como o tolueno. Desta forma, optou-se por utilizar como solvente extrator o percloroetileno. Este solvente é menos tóxico e mais barato em relação ao tolueno, além de ser reciclado por uma empresa da região. O solvente reciclado é proveniente da indústria flexográfica, a qual utiliza-o na obtenção do clichê de fotopolímero na unidade de revelação do processo. Nesta unidade é efetuada a revelação da chapa de fotopolímero, definindo as áreas de grafismo. É utilizado um tambor com escovas giratórias e uma solução de percloroetileno e álcool butílico, que tem como função remover as áreas que não receberam luz (ABFLEXO-FTA, 2005).

Após a escolha do melhor solvente para a separação dos clichês, determinou-se o número de ciclos de extração necessários para máxima eficiência de separação. A eficiência máxima foi arbitrada como sendo o número de extrações sucessivas necessárias para separar 100 % das amostras. Foram empregados oito corpos de prova por lote, e os experimentos realizados em triplicata. Verificou-se que com apenas um ciclo, parte dos corpos de prova (37%) não sofreram separação total entre fotopolímero e poliéster. Entretanto, para dois ciclos, verificou-se a separação da quase totalidade dos corpos de prova (93%). Em três ciclos, a separação é total. Um fator que chama a atenção e não deve ser desprezado é a relação entre número de corpos de prova e as dimensões do extrator Soxhlet usado. Para fins de transposição deste processo para escala industrial, o dimensionamento adequado do reator deve ser levado em consideração. Reactores menores podem implicar em maior número de ciclos de extração, acarretando em menor produtividade.

5.2 Caracterização dos clichês

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados relativos aos ensaios de caracterização térmica, espectroscópica, absorção de água, compatibilidade química e comportamento mecânico para os constituintes do clichê: fotopolímero e poliéster antes e após o processo de separação. Os resultados serão comparados e avaliados com o objetivo de detectar algum tipo de deterioração das propriedades físicas e químicas do material após o processo.

5.2.1 Absorção de água

O percentual de umidade absorvida pelo fotopolímero foi medido por meio da norma ASTM D570, como descrito na parte experimental. Os valores obtidos para o fotopolímero antes do processo de separação e após foram de 0,38% e 0,30%, respectivamente.

Os resultados deste ensaio revelam que a absorção de água é insignificante, tanto antes do processo de separação quanto após. Uma baixa absorção de água é característica de polímeros de natureza poliolefínica, caracterizando o material como apolar. Polímeros contendo grupos funcionais polares em suas estruturas apresentam taxas de absorção de água mais elevadas (SIMAL, 2002). Esta baixa absorção é interessante do ponto de vista de processamento, tornando desnecessária a secagem prévia do material. Finalmente, a baixa absorção de água torna-o interessante para aplicações onde precisão dimensional é desejada.

5.2.2 Compatibilidade Química

A resistência do fotopolímero ao ataque químico foi efetuada conforme procedimento preconizado na norma ASTM D543. Embora a norma recomende um elevado número de reagentes químicos, neste estudo optou-se por avaliar a resistência frente aos seguintes agentes: hidróxido de sódio 10%, ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrados, ácido acético glacial, acetona, álcool etílico e álcool metílico, dimetil formamida e finalmente, tolueno. Neste ensaio, avaliam-se alterações na massa (ganho ou perda) e no aspecto visual da amostra.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos por meio do ataque químico do fotopolímero após o processo de separação para os diversos agentes acima citados.

Tabela 2: Ensaio de compatibilidade química em diversos meios

REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
NaOH 10%	-2,5	Normal
HCl	-2,0	Mudança de cor
HNO ₃	Não foi possível pesar	Decomposição
H ₂ SO ₄	Não foi possível pesar	Decomposição
Acetona	-5,21 %	Normal
Ac. acético	4,71%	Normal
Alc. metílico	-0,66 %	Normal
Alc. etílico	-0,67 %	Normal
Dimetil formamida	-5,66 %	Normal
Tolueno	-12,05 %	Normal

Pode-se observar a partir dos resultados da Tabela 2 que na presença dos reagentes NaOH 10% e ácido clorídrico concentrado houve uma redução na massa do fotopolímero. A redução foi ligeiramente maior em HCl. O fotopolímero não apresentou mudanças no aspecto visual em NaOH 10%. Ao contrário, em HCl a amostra, inicialmente azul, tornou-se perceptivelmente escura. Isto sugere algum tipo de degradação do material. Para amostras submetidas ao ácido nítrico e sulfúrico concentrados não foi possível a determinação de variação de massa, uma vez que as amostras sofreram severa decomposição. Isto se deve, provavelmente, a oxidação do esqueleto polimérico pelos ácidos nítrico e sulfúrico concentrados, conhecidamente bom agentes oxidantes.

Para os agentes orgânicos, pode-se observar que com exceção do ácido acético glacial, em todos os demais, há redução de massa. O percentual de perda de massa é mais acentuado em acetona e dimetilformamida, correspondendo a 5,2% e 5,6%, respectivamente. Para os agentes álcool metílico e etílico, não se verifica variação de massa significativa. No entanto, a maior perda de massa foi verificada em tolueno, cujo valor obtido foi da ordem de 12%. Analisando-se o gráfico da Figura 8, observa-se que para este solvente o percentual de inchamento (S%) é próximo ao valor máximo de inchamento. Sabe-se que o processo de solubilização de polímeros geralmente se dá em dois estágios. No primeiro, ocorre o

inchamento do polímero e no segundo, a solubilização propriamente dita. Desta forma, é provável que durante o teste de compatibilidade química, devido ao longo tempo de exposição das amostras frente aos agentes, cadeias de menor peso molecular contidas no seio da massa polimérica e que não tenham sido efetivamente fotopolimerizadas, sofram solubilização. Isto explicaria a elevada perda de massa.

5.2.3 Comportamento mecânico

O comportamento mecânico do fotopolímero, tal como módulo e tensão máxima, foi estudado conforme procedimento descrito na norma ASTM D638. Foram ensaiados 10 corpos-de-prova, conforme norma técnica. A Tabela 3 demonstra os resultados correspondentes ao módulo e a tensão máxima para o fotopolímero antes do processo de separação. O valor para o módulo é de 0,0203 Kgf/mm², indicando uma baixa rigidez do material, enquanto que para a tensão máxima o valor é de 0,4345 Kgf/mm².

Tabela 3: Comportamento mecânico para o fotopolímero

PARÂMETRO	VALOR MÉDIO (Kgf/mm²)	DESVIO PADRÃO
Módulo	0,0203	0,00234
Tensão máxima	0,4345	0,04646

5.2.4 Análise espectroscópica

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica usada por vários autores para o estudo, análise, e identificação de polímeros. De forma a identificar a natureza dos constituintes do clichê, isto é, fotopolímero e poliéster, esta técnica foi empregada.

A espectroscopia é uma técnica analítica extremamente poderosa para análise qualitativa e quantitativa. O espectro vibracional permite a identificação de grupos funcionais presentes na cadeia polimérica, o que possibilita inferir a classe que este pertence. Até mesmo uma simples modificação química pode ser identificada através desta técnica, como por exemplo, processos de degradação. O espectro de infravermelho é conhecido por conter informações a nível molecular do material. A microestrutura é uma representação das características do material, química ou físico-mecânica. Pode-se notar que a largura e a forma das bandas infravermelhas são representações da maneira nas quais as moléculas relaxam do estado vibracional excitado, obtido na absorção de um fóton (GUNASEKARAN et al, 2006).

Os espectros vibracionais para o poliéster foram registrados antes e após processo de separação. A sobreposição dos espectros de FT-IR (Fig. 9), revelam nitidamente que os principais modos são preservados após a separação por extração a quente em solvente, neste caso, percloroetileno. Isto é uma prova que o processo proposto pode ser empregado sem causar degradação no material.

Os principais modos vibracionais e suas atribuições para o poliéster são descritos a seguir na Fig. 10.

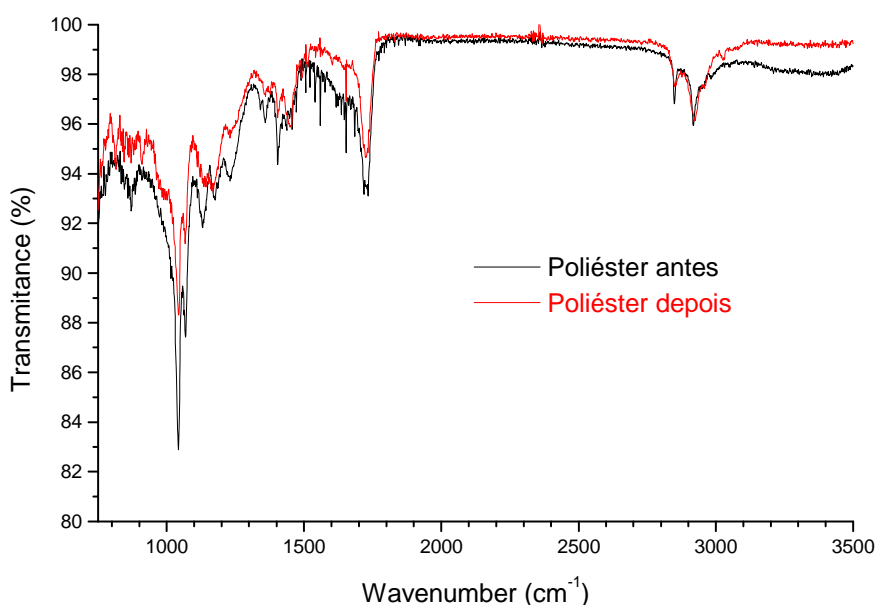


Figura 10: Espectro de FT-IR para o poliéster

As bandas em 2926 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} correspondem aos estiramentos $-\text{CH}_2$. A banda em 1723 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, típica de ésteres conjugados. Normalmente,

esta banda situa-se em 1742 cm^{-1} . Observa-se também uma banda intensa em 1044 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C–O, acoplado a C–C adjacentes. Estes resultados, em adição aos termogramas que serão apresentados adiante permitem estabelecer que o polímero de base trata-se do poliéster PET (polietileno tereftalato).

De maneira análoga ao poliéster, espectros de FT-IR para o fotopolímero foram registrados e estudados. Analisando-se a Figura 11, algumas das frequências podem ser identificadas imediatamente como o estiramento das duplas ligações e das vibrações C–H. Observa-se também estiramento forte do modo vibracional assimétrico ($\nu_{as}\text{CH}_2$) e simétrico ($\nu_s\text{CH}_2$) do grupo metileno em 2950 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , respectivamente. Isto é apoiado por Arroyo et al, (2003) que reporta o estiramento C–H simétrico e assimétrico durante um estudo comparativo de argila organicamente modificada como substituta do negro de fumo em borracha natural. Todos os espectros de materiais de borracha que contêm grupos CH_3 apresentam duas faixas distintas que acontecem próximo a 2964 cm^{-1} . A primeira faixa é o resultado do estiramento assimétrico entre dois modos vibracionais C–H do grupo metil que estão se alongando, enquanto o terceiro está contraindo. A segunda banda surge do estiramento simétrico, no qual todos os três modos vibracionais C–H se estiram e contraem em fase. Isto é comprovado por Chaudhry e Billingham, (2001). Da análise espectral de todos os materiais de borracha, é observado que todos os elastômeros mostram vibrações dos grupos CH_3 e CH_2 , conforme esperado.

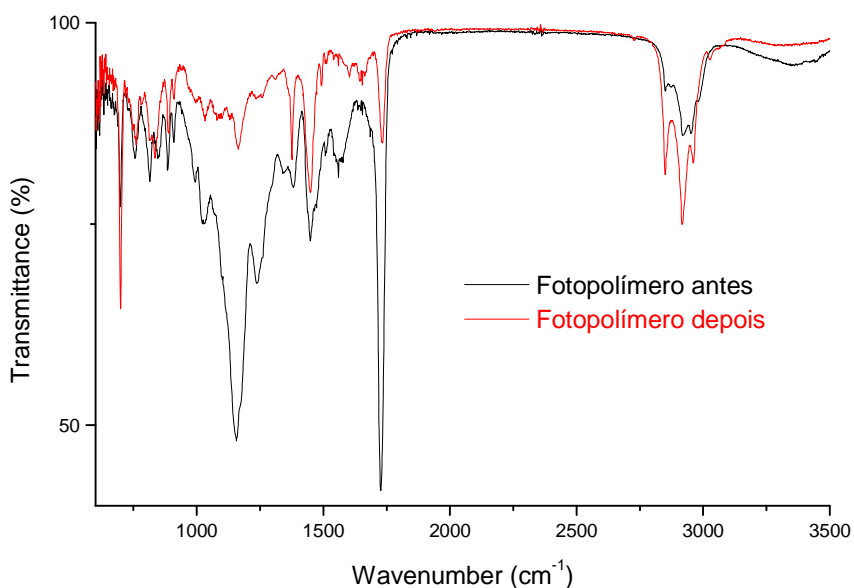


Figura 11: Espectro de FT-IR para o fotopolímero

As bandas em 755 e 700 cm^{-1} correspondem as deformações angulares fora do plano dos grupos =C–H aromático e C=C do poliestireno no SBR. Gunasekaran, (2006) e colaboradores reportam bandas análogas, situadas em 756 e 704 cm^{-1} para o SBR. As bandas em 990 e 907 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular fora do plano do C–H de grupos vinil. A ausência da banda em 960 cm^{-1} atribuída ao grupo vibracional *trans* –CH=CH–, presente no butadieno, pode ser atribuída ao processo de fotopolimerização, que leva a supressão deste modo vibracional. As bandas em 1445 e 1376 cm^{-1} são atribuídas para as vibrações C–H do tipo tesoura para o grupo CH_2 , e do tipo guarda-chuva para o grupo CH_3 , respectivamente. A banda em 1727 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O é típica de compostos carbonilados, e pode ser explicada pela presença de metacrilatos que compõem o fotopolímero. Uma banda intensa em 1157 cm^{-1} é observada e embora também não tenha sido identificada, pode ser atribuída ao estiramento C-O. Este modo vibracional concorda com a banda em 1727 cm^{-1} , a qual foi atribuída ao estiramento C=O.

5.2.5 Análise Térmica

A fim de avaliar as propriedades térmicas dos materiais estudados, foram efetuadas Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), cujos resultados são apresentados a seguir:

Os traçados gráficos para o poliéster e o fotopolímero foram registrados antes e após processo de separação. As sobreposições das curvas de TGA, mostradas na Figura 12, revelam nitidamente que não ocorre nenhum tipo de mudança significativa no fotopolímero e no poliéster após a separação, semelhantemente aos espectros de FT-IR, evidenciando que não ocorre degradação do material.

Nos termogramas para o fotopolímero (Fig. 12A) é possível observar a decomposição das amostras iniciando por volta de 280 °C e terminando em 510 °C tanto para o fotopolímero antes do processo de separação quanto para o fotopolímero depois. Para o poliéster antes e após o processo de separação (Fig. 12B), a decomposição das amostras inicia-se aproximadamente em 400 °C e termina por volta de 550 °C.

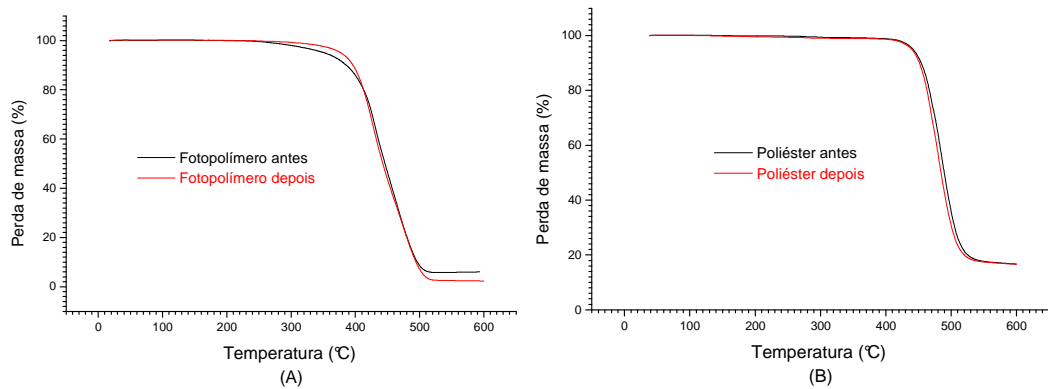


Figura 12: (A) Curva de TGA para o fotopolímero antes e após o processo de separação. (B) Curva de TGA para o poliéster antes e após o processo de separação. Taxa de aquecimento: $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera inerte de N_2 .

Um produto comum da degradação térmica do PET é o acetaldeído. A presença de oxigênio induz a um processo de degradação oxidativa e a degradação térmica com umidade provoca a quebra das cadeias, reduzindo o peso molecular do polímero (MANO, 2000).

A Figura 13 corresponde à curva de DSC para o fotopolímero após o processo de separação fotopolímero/poliéster.

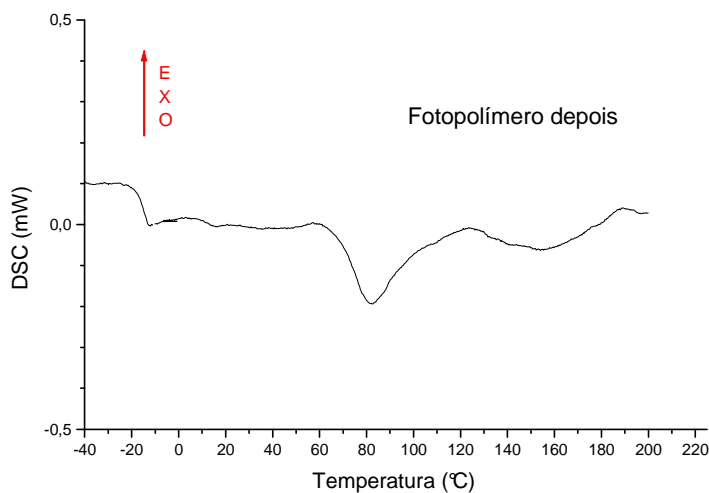


Figura 13: Curva de DSC para o fotopolímero após o processo de separação. Taxa de aquecimento: $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera inerte de N_2 .

O termograma revela uma mudança na linha de base em $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondendo a temperatura de transição vítrea (T_g). Outro evento endotérmico é observado em $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ o qual não foi possível atribuir.

A Figura 14 representa as curvas de DSC para o poliéster antes e depois do processo de separação. Observa-se nitidamente no traçado gráfico um pico caracteristicamente exotérmico em 125 °C atribuído a T_c (Temperatura de cristalização). Além deste, é possível observar outro pico, agora endotérmico em 250 °C, que atribuído a T_m (temperatura de amolecimento) coincide com o valor reportado na literatura (Fig. 15) para o PET, ou seja, 250 °C (LUCAS, 2001). Em 68°C verifica-se uma mudança na linha de base que corresponde a T_g (temperatura de transição vítrea) que aqui aparece um pouco deslocada.

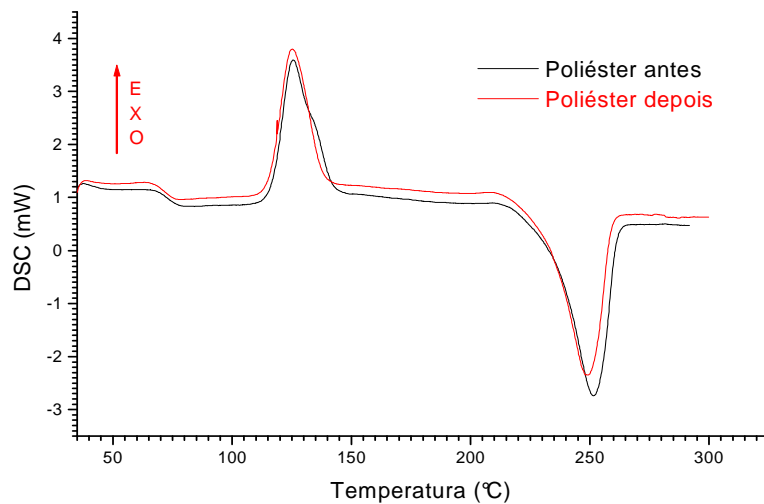


Figura 14: Curvas de DSC para o poliéster antes e após o processo de separação. Taxa de aquecimento: $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera inerte de N_2 .

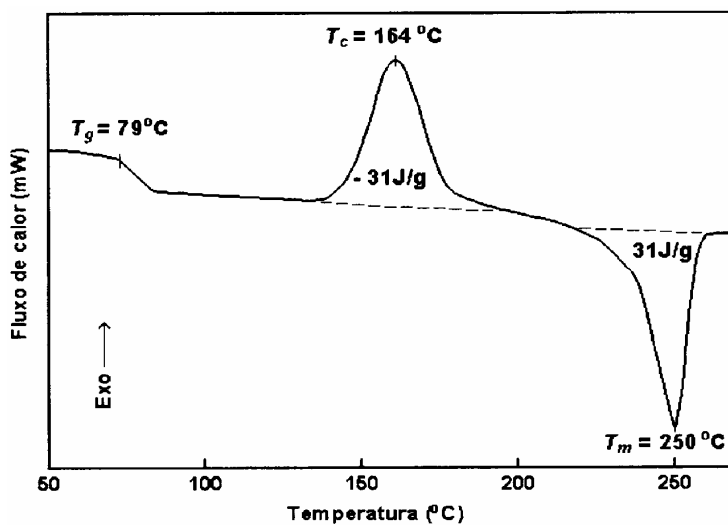


Figura 15: Curva de DSC para o poliéster polietileno tereftalato (PET)
 FONTE: LUCAS; SOARES; MONTEIRO (2001).

5.2.6 Análise microestrutural

O fotopolímero foi analisado microscopicamente em um MEV JEOL JSM 6390 antes e após o processo de separação.

A Figura 16 corresponde as micrografias do fotopolímero antes e após o processo de separação. Observam-se algumas irruções no fotopolímero após o processo de separação devido ao tratamento com solvente.

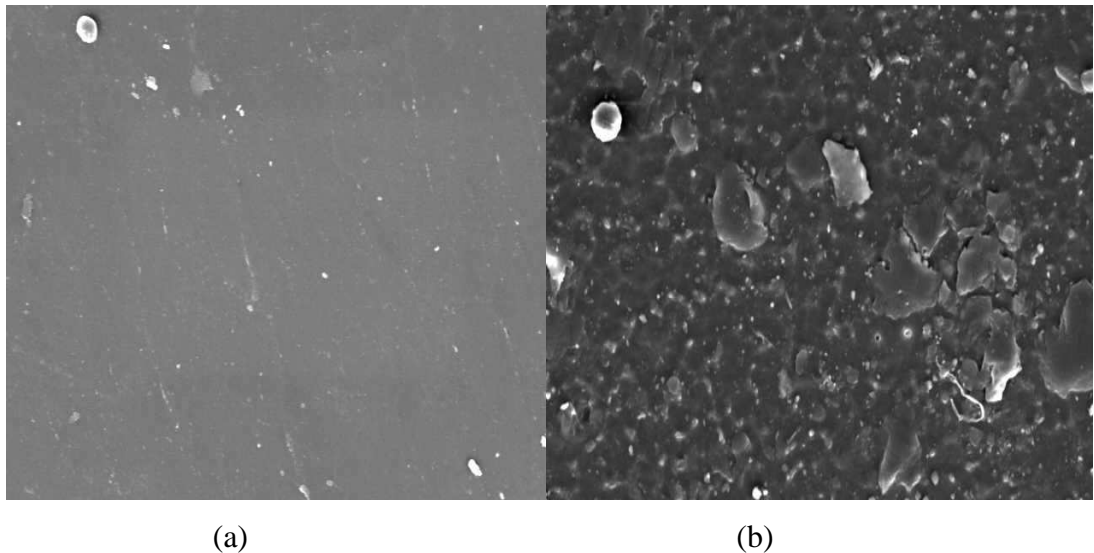


Figura 16: (a) MEV do fotopolímero antes do processo de separação e (b) MEV do fotopolímero após o processo de separação. Aumento de 600x.

5.3 Caracterização das blendas

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados relativos aos ensaios de absorção de água, compatibilidade química, comportamento mecânico e análise microestrutural para as blendas obtidas a partir dos diferentes materiais poliméricos em diferentes percentuais de cada fração polimérica.

5.3.1 Absorção de água

O percentual de umidade absorvida pelas blendas foi medido por meio da norma ASTM D570, como descrito na parte experimental. Os resultados correspondentes estão na Tabela 4.

Tabela 4: Ensaio de absorção de água para as diferentes blendas

COMPOSIÇÕES	% DE ÁGUA ABSORVIDO
100%B	0,03%
5% A + 95%B	0,20%
10% A + 90%B	0,16%
15% A +85% B	0,15%
100%C	0,40%
5% A + 95%C	0,46%
10% A + 90%C	0,46%
15% A + 85% C	0,47%

Sem exceção todas as blendas absorveram água em maior ou menor grau. Destes, a que apresentou maior absorção foi a blenda AC para a composição 15% A + 85% C com um percentual de água absorvido de 0,47%. Já para as blendas AB o percentual de água absorvido ficou entre 0,15 e 0,20%. Além disso, o percentual de água absorvido, tanto para as blendas AB quanto para as blendas AC, tem dependência com o percentual de A adicionado. É desnecessário ressaltar que o teor de água absorvido está intimamente relacionado à precisão dimensional dos componentes plásticos. Assim, isto se torna em algumas situações, fator limitante para a aplicação tecnológica.

5.3.2 Compatibilidade Química

A resistência das blendas AB e AC ao ataque químico foram determinadas de maneira análoga ao realizado para o fotopolímero, conforme procedimento descrito na norma ASTM D543. Os resultados obtidos por meio do ataque químico às blendas para os reagentes orgânicos (acetona, ácido acético glacial, álcool metílico e etílico, dimetil formamida e tolueno) e inorgânicos (hidróxido de sódio 10% (NaOH), ácidos clorídrico (HCl), nítrico (HNO₃) e sulfúrico (H₂SO₄) concentrados) estão descritos nos APÊNDICES A e B, respectivamente.

Pode-se observar a partir dos resultados que em todos os casos as blendas apresentaram um aumento de massa, sendo que para os reagentes HNO₃ e H₂SO₄ concentrados este aumento foi muito maior do que com os reagentes NaOH 10% e HCl concentrado. Observa-se também, que para os reagentes HNO₃ e H₂SO₄ concentrados a composição que mais aumentou a massa foi a blenda AC. Ainda para estes reagentes pode-se afirmar que a maior variação de massa (30,6%) foi para a blenda AC (15%A + 85%C) no reagente H₂SO₄ concentrado.

Para os reagentes NaOH 10% e HCl concentrado o ganho de massa foi menor, sendo que quando comparados os dois reagentes, o ganho de massa foi maior para as combinações em HCl concentrado. As diferentes composições em HCl concentrado não sofreram mudanças no aspecto visual. Para o reagente H₂SO₄ concentrado as composições apresentaram um escurecimento na presença deste reagente.

Para os reagentes acetona, ácido acético glacial, álcool metílico e etílico, dimetil formamida e tolueno, observa-se que o comportamento foi análogo ao comportamento dos reagentes inorgânicos, isto é, também houve um ganho de massa. Este ganho de massa foi mais significativo para as composições da blenda AC do que para a blenda AB. Observa-se também que este ganho de massa foi maior para os reagentes tolueno com um aumento de massa de 66,3%, acetona com 30,3% e ácido acético com 7,1%, todos para a blenda AC com 15% de A (clichê). No que diz respeito ao aspecto visual, nenhuma composição sofreu alterações.

5.3.3 Comportamento mecânico

Blendas poliméricas são muito atraentes devido a facilidade de fabricação, economia, e superioridade nas propriedades mecânicas (FU, 2006). O efeito da mistura de polímeros nas propriedades mecânicas é de interesse particular e significativo. É frequentemente observado que com a adição de um polímero em outra matriz polimérica há uma variação na força, no módulo e também na dureza (BIJSTERBOSCH; GAYMANS, 1995; DOSHI; CHARRIER, 1989; FRIEDRICH, 1985)

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos, tal como dureza, força de impacto e fratura no alongamento, determinam o potencial de aplicação do material através do comportamento deste à tensão-deformação (GUNASEKARAN et al, 2006).

As diferentes blendas preparadas foram caracterizadas mecanicamente. Para a blenda AB (Fig. 17), isto é, preparada a partir do clichê e polipropileno (PP), foram ensaiados 10 corpos-de-prova, conforme estabelecido na norma técnica.

O traçado gráfico representado na Figura 17 corresponde a uma curva da deformação plástica (%) em função do percentual de clichê (A) adicionado para a blenda AB.

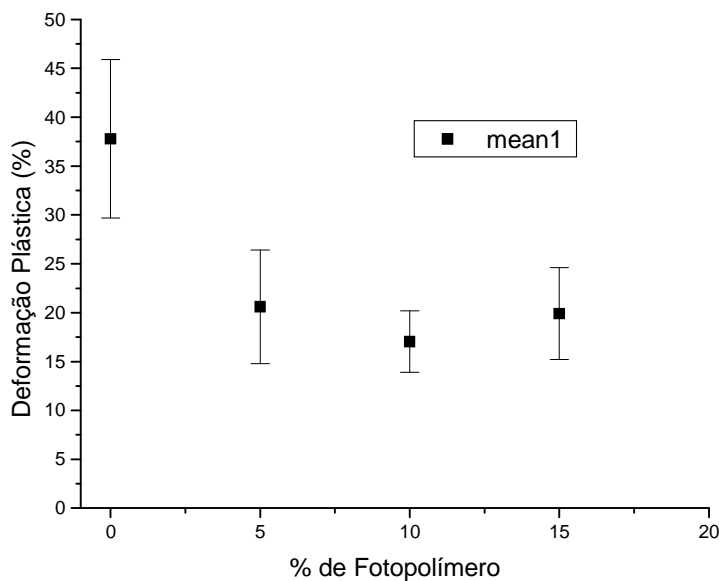


Figura 17: Traçado gráfico da deformação plástica em função do percentual de clichê (A) para a blenda AB.

Observa-se nitidamente que os percentuais de deformação plástica das blendas, que têm como valor médio 18%, não variam substancialmente a medida que aumenta o teor de clichê. Para o PP virgem o valor da deformação plástica foi de 37,79%. Isto demonstra que há perda de tenacidade na blenda quando comparado com o material virgem.

A Figura 18 corresponde ao traçado gráfico referente ao módulo (Kgf/mm^2) em função do percentual de clichê (A) para a blenda AB.

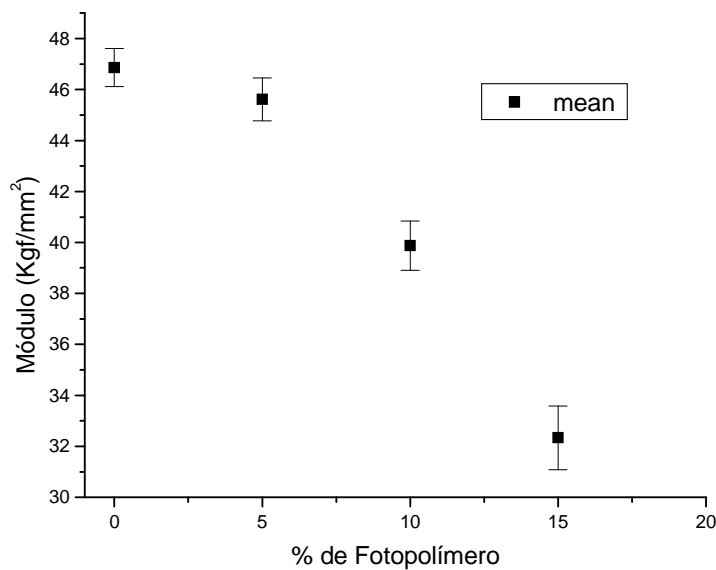


Figura 18: Traçado gráfico do módulo em função do percentual de clichê (A) para a blenda AB.

É notável que com a incorporação de maior quantidade em massa de clichê, o módulo diminui gradativamente de 47 kgf/mm^2 para o PP virgem a 32 kgf/mm^2 para teores de 15% em massa de clichê. Esta diminuição no módulo demonstra que a adição de A diminui a rigidez da blenda, isto é, o material torna-se menos resistente à tração. Estes valores demonstram que a blenda é menos rígida que o material puro (PP virgem).

A Figura 19 corresponde aos valores da tensão máxima (kgf/mm^2) em função do percentual de clichê (A) para a blenda AB. Observa-se que a tensão máxima varia de 3,34 a 2,33 (kgf mm^{-2}) para valores de 0 a 15% de clichê, respectivamente. Houve uma diminuição significativa no valor da tensão se comparado com o material virgem (PP), uma vez que a tensão máxima para este material foi de 3,34 (kgf mm^{-2}). A medida que A é adicionado, a resistência da blenda diminui. Porém, se compararmos o desvio padrão do material virgem (PP) com as blendas AB (PP/clichê), é notável que ao aumentarmos o percentual de clichê na

blenda o desvio padrão diminui, havendo uma maior reprodutibilidade para as blendas que para o PP puro.

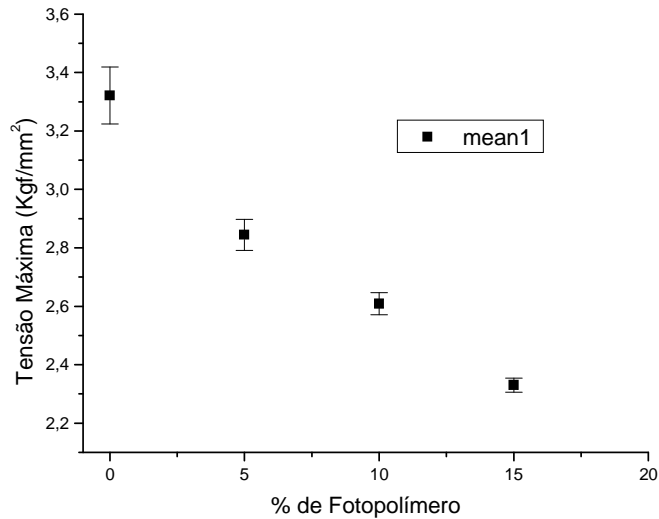


Figura 19: Traçado gráfico da tensão máxima em função do percentual de clichê (A) para a blenda AB.

As blendas AC foram caracterizadas mecanicamente de maneira análoga às blendas AB descritas anteriormente. A Figura 20 representa a variação na deformação plástica para a blenda AC, isto é, composto por clichê (A) e copolímero etileno-acetato de vinila (EVA).

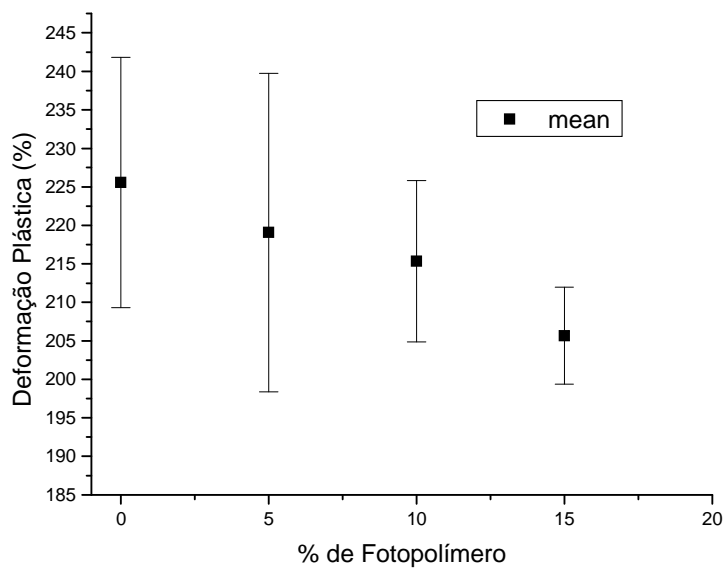


Figura 20: Traçado gráfico da deformação plástica em função do percentual de clichê (A) para a blenda AC

A deformação plástica da blenda AC contendo 15% de clichê (Fig. 19) é de aproximadamente 206%. Exceto para a formulação contendo 15% de clichê, as demais obtiveram os resultados médios de aproximadamente 216%. Este valor está abaixo do valor da deformação plástica do EVA virgem que é de 225%. Observa-se que há um decréscimo gradual na deformação plástica com o aumento de clichê adicionado.

As Figuras 21 e 22 representam, respectivamente, a variação dos valores do módulo e tensão máxima para as blends AC.

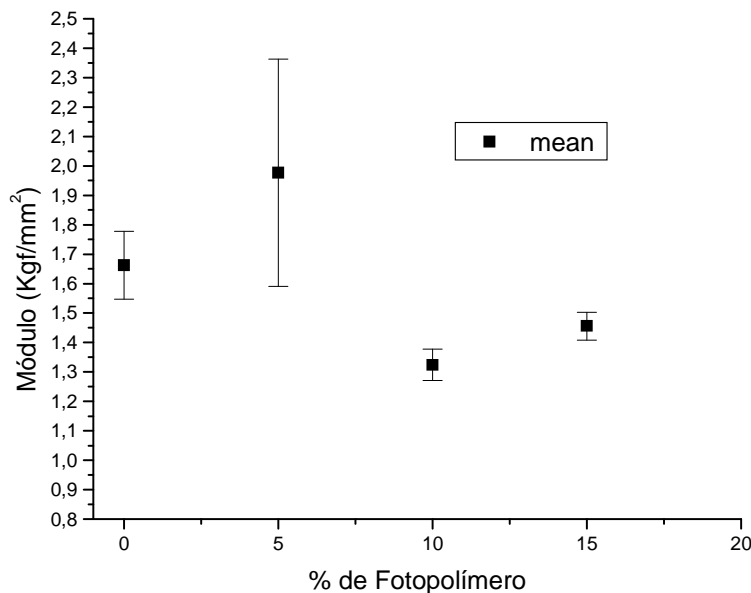


Figura 21: Traçado gráfico do módulo em função do percentual de clichê (A) para a blenda AC.

Para o material virgem e a blenda com 5% de clichê em massa, o módulo (Fig. 21) aumentou de 1,66 kgf/mm² para 1,97 kgf/mm² respectivamente, aumentando a rigidez do material virgem e tornando-o mais resistente à tração. Para as demais composições das blends, tanto o módulo (Fig. 21) quanto a tensão máxima (Fig. 22) apresentam comportamento análogo, isto é, diminuem consideravelmente para o percentual de 10% de clichê e a partir daí ocorre um pequeno aumento nestas propriedades.

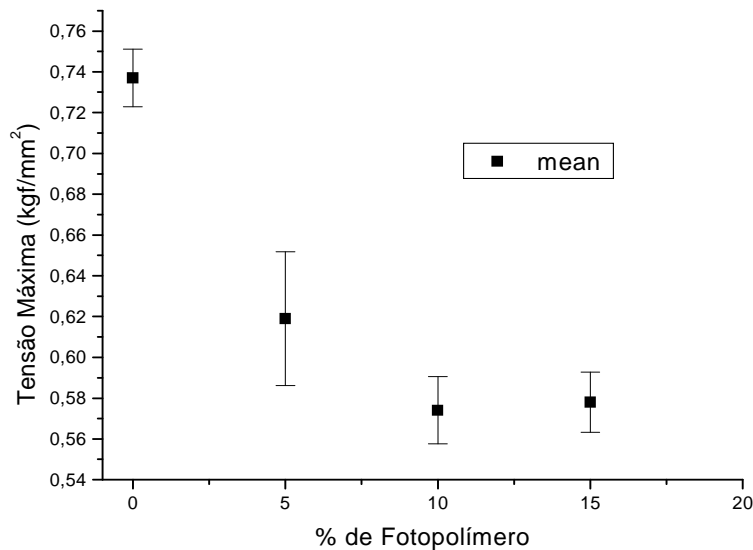


Figura 22: Traçado gráfico da tensão máxima em função do percentual de clichê (A) adicionado para a blenda AC.

Dureza não é uma medida fidedigna de rigidez. Medidas de dureza derivam de deformações pequenas na superfície, considerando que medidas de rigidez como medida de módulo de tração derivam de deformações grandes da massa total. Ao contrário dos metais, não há nenhuma correlação entre dureza e resistência à tração de elastômeros. Com o aumento da dureza, a resistência à tração de um elastômero pode aumentar a um máximo e então diminuir, ou pode diminuir desde o princípio e isto pode depender da combinação na formulação (GUNASEKARAN et al, 2006).

5.3.4 Análise Espectroscópica

Os espectros vibracionais para o PP, o EVA e as blendas AB (PP/ 15% de clichê) e AC (EVA/ 15% de clichê) foram registrados e estão representados nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

Os principais modos vibracionais e suas atribuições para o PP (Fig. 23) são descritos a seguir: as bandas intensas em 2939 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional do estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) e simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) do grupo metileno, respectivamente. A

banda em 1456 cm^{-1} é atribuída para as vibrações C–H do tipo tesoura para o grupo CH_2 . Observa-se também uma banda intensa em 1375 cm^{-1} atribuída as vibrações C–H do tipo guarda-chuva para o grupo CH_3 . No intervalo de 800 e 1300 cm^{-1} , verificam-se absorções características da região de impressão digital. O espectro vibracional da blenda AB, quando sobreposto ao espectro do PP puro não apresenta variações significativas. Os principais modos vibracionais são preservados, conforme pode ser visto na Figura 23.

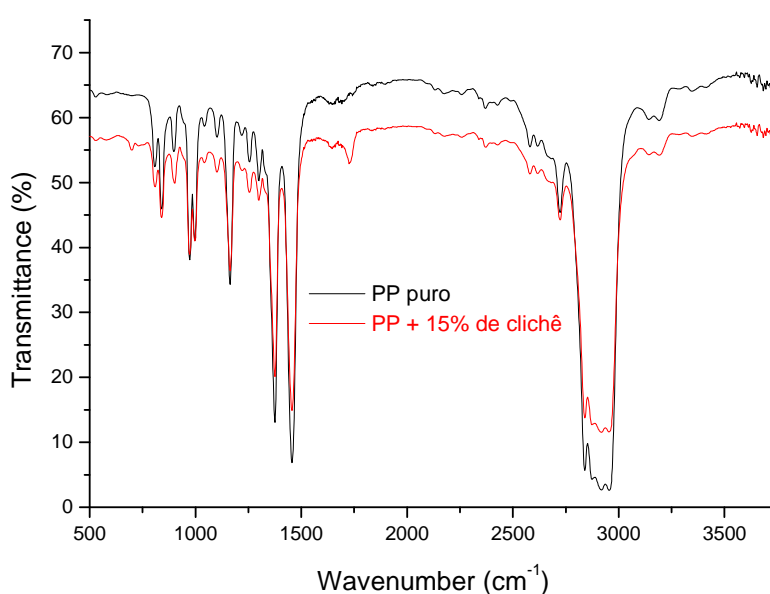


Figura 23: Espectro de FT-IR para o PP e a Blenda AB

Os espectros vibracionais para o EVA puro e a blenda AC (EVA/15% de clichê) são apresentados na Figura 24. De forma análoga aos espectros vibracionais do PP puro e da blenda AB, a blenda AC também não apresenta diferenças substanciais em relação ao EVA puro, cujos modos vibracionais estão descritos a seguir: as bandas intensas em 2919 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , correspondem ao estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) e simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) do grupo metileno, respectivamente. A banda em 1737 cm^{-1} , característica de estiramento $\text{C}=\text{O}$, acoplado a $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{C}$ adjacentes, é típica de compostos carbonilados e neste caso, corrobora a presença do grupo éster. A banda em 1370 cm^{-1} corresponde a vibração tipo guarda-chuva do CH_3 . Em 1465 cm^{-1} verifica-se uma banda, atribuída a deformações fora do plano para C–H de grupos CH_2 e CH_3 . Finalmente, a banda em 3454 cm^{-1} corresponde ao sobre-tom $\text{C}=\text{O}$.

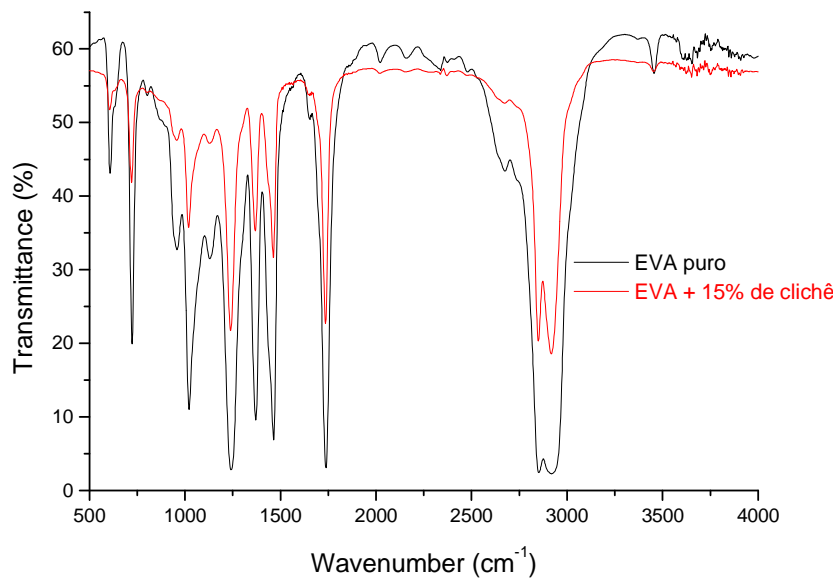


Figura 24: Espectro de FT-IR para o EVA e a Blenda AC

5.3.5 Análise Térmica

O comportamento térmico das blendas AB e AC também foram avaliados através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A Figura 25 representa as curvas referentes a análise termogravimétrica para o polímero PP e a blenda AB (PP/15% de clichê) e o polímero EVA e a Blenda AC (EVA/15% de clichê).

Os termogramas para o PP puro e a blenda AB (Fig. 25A) e para o EVA puro e a blenda AC (Fig. 25B) são bastante semelhantes. Observa-se que os perfis de decomposição térmica do polímero PP e do copolímero EVA não foram afetados pela incorporação do clichê. Tanto o PP quanto a blenda AB apresentam boa estabilidade térmica até cerca de 330° C e a partir desta temperatura a perda de massa vai se acentuando e começa a ocorrer sua degradação estrutural, com perda total da massa em 590 °C. Para o EVA e a blenda AC, a decomposição tem início em 320° C e em 340 °C e a perda total da massa ocorre próximo a 575 °C e 597 °C, respectivamente.

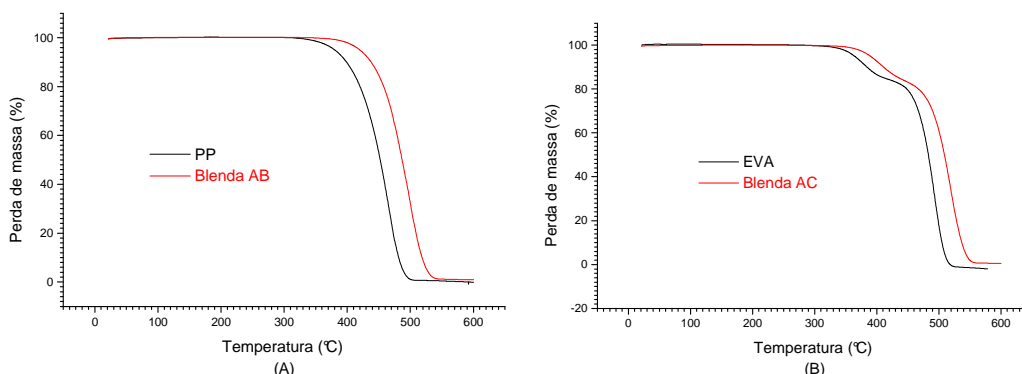


Figura 25: Curvas de TGA: (A) polímero PP e a blenda AB e (B) polímero EVA e a blenda AC. Taxa de aquecimento: $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera inerte de N_2 .

De acordo com McGrattan (1994) e Sultan e Sörvik (1991 *apud* ÇOPUROGLO, M.; SEM, M., 2004), o copolímero EVA sofre uma decomposição de dois estágios: no primeiro ocorre a pirólise do acetato a partir do hidrocarboneto poliinsaturado linear e principalmente do ácido acético, em seguida pela quebra da cadeia de hidrocarbonetos. É interessante ressaltar que o trabalho de McGrattan acima mencionado, utilizou uma combinação da análise termogravimétrica (TGA) com a espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR).

Como pode ser visto, o gráfico mostra dois eventos, correspondendo aos dois estágios da decomposição do EVA, informado na bibliografia (MCGRATTAN, 1994; SULTAN; SÖRVIK, 1991 *apud* ÇOPUROGLO, M.; SEM, M., 2004). O primeiro correspondente a perda do grupo acetoxi substituinte da cadeia principal, que vêm das unidades do comonômero acetato de vinil. Este primeiro estágio gera uma cadeia poliinsaturada. O segundo estágio da decomposição consiste na quebra da cadeia poliinsaturada obtida no primeiro estágio. Neste segundo estágio, Marcilla et al, (2001) sugeriu a existência de dois eventos separados, onde considera que depois da primeira fase da decomposição a cadeia poliinsaturada formada é composta de polieno, de onde vêm as unidades de VA iniciais, e polietileno correspondendo às unidades de etileno iniciais. Estes dois domínios podem se decompor de um modo ligeiramente diferente, e estas diferenças são aumentadas na presença de catalisadores (MARCILLA et al, 2003).

O copolímero etileno-acetato de vinil (EVA) representa um segmento de grande volume no mercado de copolímeros de etileno (FU, 2006), e vários autores estudaram seu comportamento térmico com propósitos diferentes.

O efeito da compatibilização nas propriedades térmicas foi analisado por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A Figura 26 ilustra as curvas de DSC para o polímero PP e a blenda AB (PP/15% de clichê).

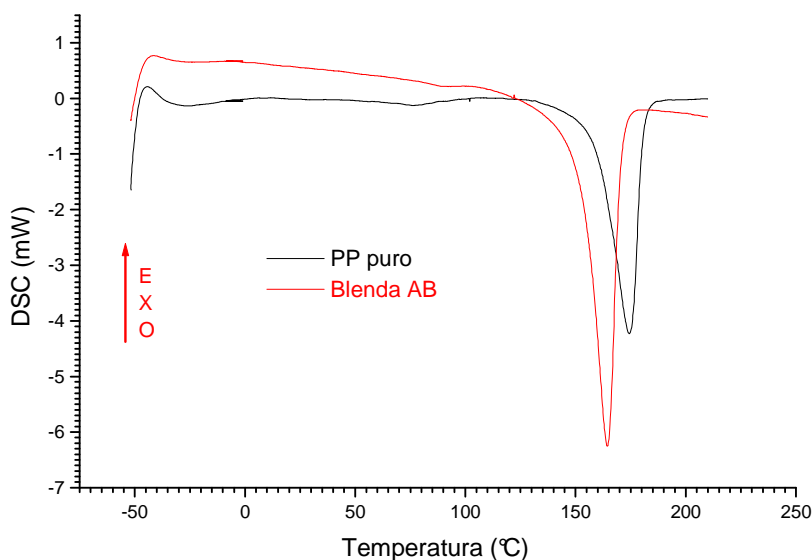


Figura 26: Curvas de DSC para o polímero PP e a blenda AB (PP/15% de clichê). Taxa de aquecimento 10,0 e 30 °C.min⁻¹ respectivamente e atmosfera inerte de N₂.

Pode-se observar para o PP e para a blenda AB (Fig. 26) um pico caracteristicamente exotérmico em -45 °C aproximadamente, atribuído a T_g (Transição vítrea). Além deste, é possível observar outro pico, agora endotérmico em 165 °C para a blenda AB e em 175 °C para o PP, que é atribuído a T_m (temperatura de amolecimento). Este valor está de acordo com o verificado na literatura (RJEB, 2005).

De acordo com os termogramas para o EVA e a Blenda AC (Fig. 27), a temperatura de transição vítrea (T_g) para o EVA é aproximadamente -60 °C. A transição vítrea da blenda AC acontece por volta de -57 °C com um valor significativamente semelhante ao que se observou para o EVA. As temperaturas de amolecimento (T_m) para o EVA e a blenda AC são, respectivamente, 75 °C e 86 °C. Estes resultados estão de acordo com a literatura (BLUMA, 2001).

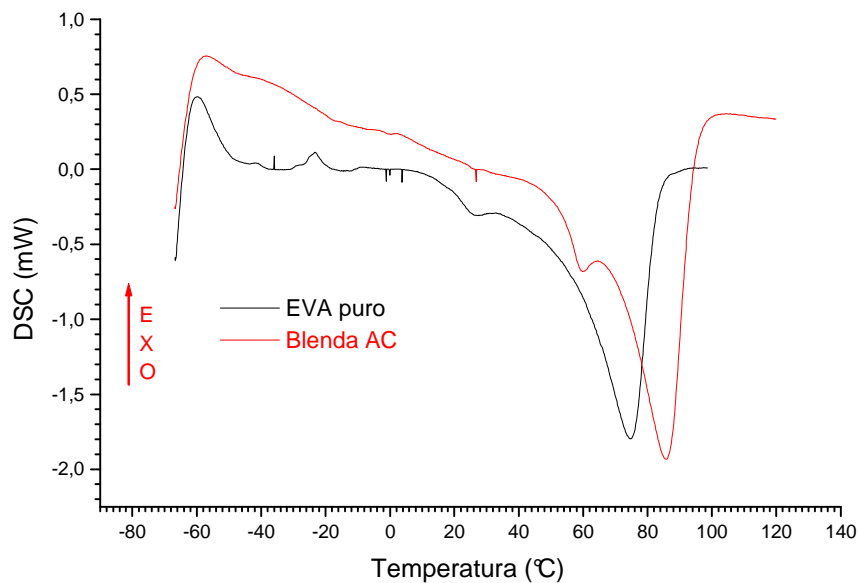


Figura 27: Curvas de DSC para o polímero EVA e a blenda AC (EVA/15% de clichê. Taxa de aquecimento $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera inerte de N_2 .

5.3.6 Análise microestrutural

A dispersão e orientação das blendas foram examinadas por microscopia de varredura eletrônica (MEV) usando um equipamento de marca JEOL JSM 6390. As Figuras 28 e 29 correspondem, respectivamente, as micrografias da blenda AB 15% (PP/15% de clichê) e AC (EVA/15% de clichê) com aumento de 600x. Observa-se para a blenda AB (Fig. 28) que a superfície não apresenta trincas ou indícios de heterogeneidades relevantes. Assim, verifica-se que ocorre uma boa interação entre o clichê micronizado e a matriz de PP, confirmada pela dispersão uniforme na matriz. A dispersão uniforme entre os componentes da blenda AB corrobora com os resultados dos ensaios mecânicos realizados (Fig. 16, 17 e 18). Pode-se observar que há uma alta reprodutibilidade dos resultados, que está relacionado com a boa dispersão do clichê na matriz polimérica do PP.

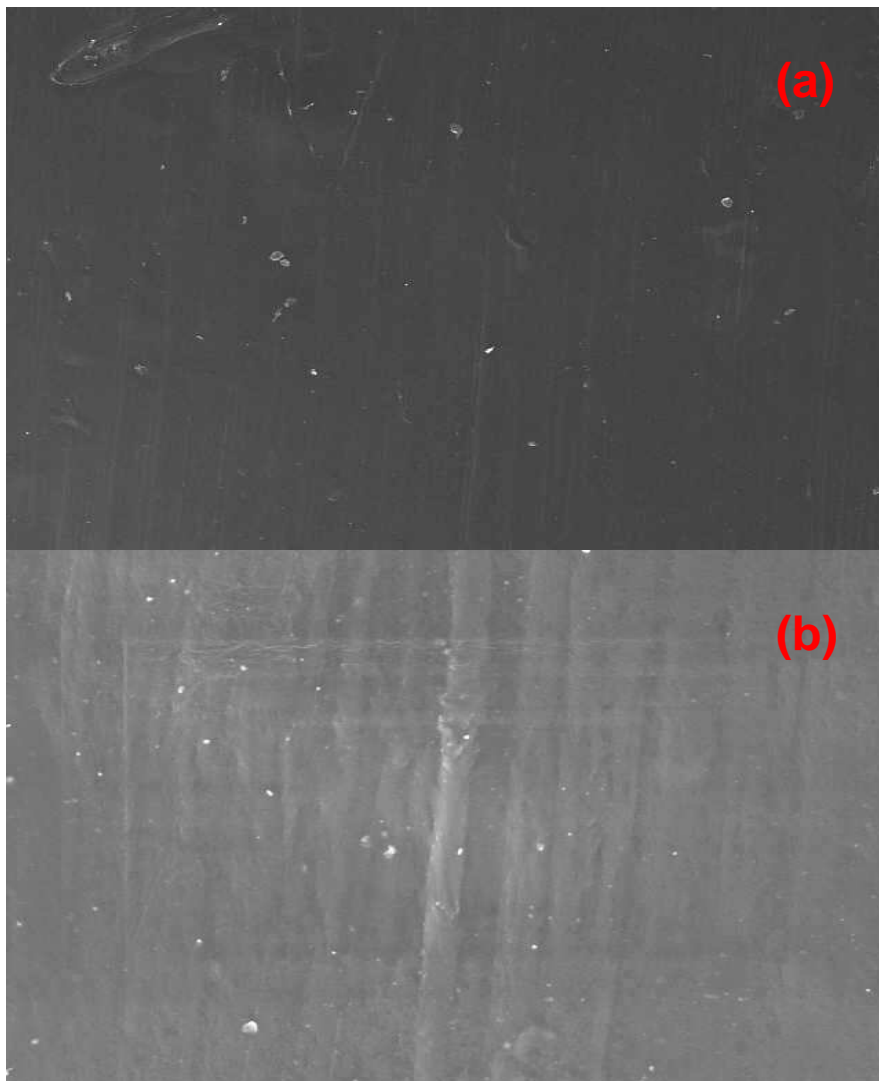


Figura 28: Micrografia da blenda AB 15%: (a) Aumento de 60x e (b) Aumento de 600x

Para as micrografias da blenda AC (Fig. 29) a superfície apresenta trincas indicando heterogeneidades. Assim, verifica-se que não ocorre uma boa interação entre o clichê micronizado e a matriz de EVA, confirmada pela dispersão disforme na matriz. Estas heterogeneidades entre os componentes da blenda AC corroboram com os resultados dos ensaios mecânicos realizados (Fig. 20, 21 e 22) onde observa-se um alto desvio padrão, que está relacionado com a dispersão disforme do clichê na matriz polimérica do EVA.

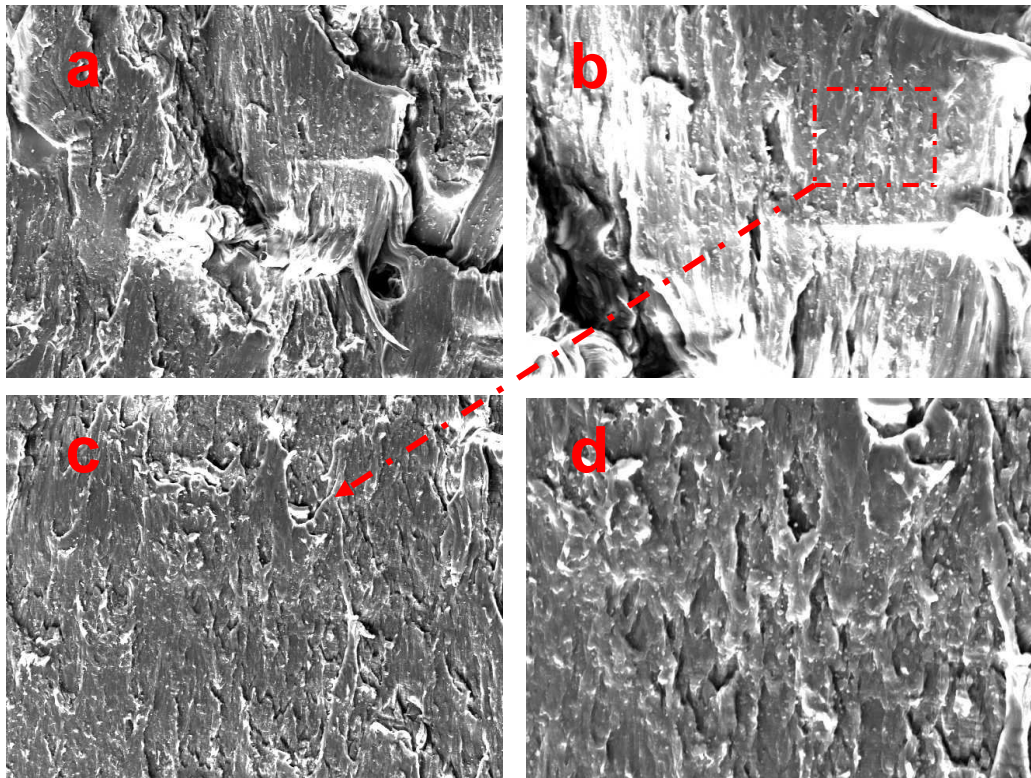


Figura 29: MEV da blenda AC 15%. (a) e (b) Aumento de 250x; (c) e (d) Aumento de 600x.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões decorrentes deste estudo são:

- Clichês para impressão flexográfica podem ser recuperados empregando extração por solvente, permitindo a separação do fotopolímero e do filme de poliéster (PET) sem degradação química dos constituintes.
- É possível preparar as blendas: AB (PP/clichê) e AC (EVA/clichê) por extrusão e desta forma transformar rejeitos industriais em novos materiais, contribuindo para a diminuição dos resíduos sólidos;
- As propriedades mecânicas das blendas são dependentes das composições.
- A mesma observação tem-se no ensaio de compatibilidade química, no qual as blendas apresentaram resistência química semelhante, tanto nos agentes orgânicos quanto nos agentes inorgânicos, porém diferem em relação as suas composições e proporções, onde a Blenda AC apresentou uma menor resistência aos agentes;
- Em relação ao comportamento térmico, observa-se que os perfis de decomposição térmica do polímero PP e do copolímero EVA não foram significativamente afetados pela incorporação do clichê;
- A análise espectroscópica demonstrou não haver diferenças físico-mecânicas substanciais entre as blendas preparadas e o polímero PP e o copolímero EVA;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABFLEXO-FTA. **Flexografia**. Disponível em: <<http://www.abflexo-fta.com.br/faq.htm>>
Acesso em: 05 junho 2005.

ALBUQUERQUE, J. **O plástico na prática**: manual de aplicações. 2 ed. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 1999. 223p.

ALÉSSIO, R. G.; RIBEIRO, F. M. **Guia técnico ambiental da indústria gráfica**. São Paulo, 2003. 64p. Disponível em: <www.fiesp.com.br>. Acesso em: 22 junho 2004.

ARROYO, M.; LOPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. **Polymer**, Madrid, v. 44, n. 8, p. 2447-2453, apr. 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual Book of Standard**, ASTM 1239-55, 1979. p.175.

BAILEY, C. A. **The International Cryogenics Monograph Series**: Advanced Cryogenics. 1. ed. New York: Plenum Press, 1971.

BAUER, G. **Recycling and recovery of plastics**. 1. ed. München: Hanser, 1995. p 518-537.

BIJSTERBOSCH, H.; GAYMANS, R. J. Polyamide 6: long glass fiber injection moldings. **Polymer Composites**. Nova Jersey. v. 16, p 363, 1995.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. 2. ed. New York: John-Wiley, 1975.

BRASIL, Lei 6.938/81, de 31 de agosto de 1981. Lei da Política Nacional do Meio Ambiente.

BRASIL, Lei 9.605/98, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2002. 183p.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. **Acta Scientiarum**. v. 24, n. 6, p. 1599-1602, set. 2002.

CARVALHO, G. A. Beneficiamento e acabamento de polímeros. **Serigrafia e Flexografia**; UCS/ CCET/ DENQ, 2004.

CHAUDHRY, A. N.; BILLINGHAM, N. C. Characterization and oxidative degradation of a room-temperature vulcanized poly(dimethylsiloxane) rubber. **Polymer Degradation and Stability**. v. 73, Issue 3, p. 505-510, 2001.

COMPAM. **Reciclagem**. Disponível em: <<http://www.compam.com.br/oquereciclagem.htm>> Acesso em: 12 novembro 2005.

ÇOPUROGLO, M. and SEM, M. A comparative study of thermal ageing characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black mixture. **Polymers for Advanced Technologies**. v. 15, p. 393–399, jan. 2004.

D' ALMEIDA et al. **Lixo municipal**: Manual de Gerenciamento Integrado. 2. ed. São Paulo: CEMPRE, 1999. 370p.

DAVIS, A.; SIMS, D. Weathering of Polymers. **Applied Science Publishers**. England: Essex, 1983.

DELLA, V. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz**. 2001. Florianópolis, 2001. 69f. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina.

DIAGNÓSTICO DA COMPETITIVIDADE DAS INDÚSTRIAS DE PRODUTOS DE MATÉRIAS PLÁSTICAS DE SANTA CATARINA. Porto Alegre: América Consultoria e Projetos, 1997, 120p.

DOSHI, S.R.; CHARRIER, J. M. A simple illustration of structure-properties relationships for short fiber-reinforced thermoplastics. **Polymer Composites**. v. 10, p. 28-38, 1989.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.12, n.1, p.1-10, Abr. 2002.

FRIEDRICH, K. Microstructural efficiency and fracture toughness of short fiber/thermoplastic matrix composites. **Composites Science Technology**. v. 22, Issue 1, p. 43-74, 1985.

FU, S.Y.; LAUKE, B.; MÄDER, E.; YUE, C.Y. Effects of PA6,6/PP ratio on the mechanical properties of short glass fiber reinforced and rubber-toughened polyamide 6,6/polypropylene blends. **Composites Part B: Engineering**, v. 37, n 2-3, p. 182-190, apr. 2005/ mar. 2006.

GARCIA, A. et al. **Ensaio dos materiais**. LCT, 2000. 264p.

GEE, G. Kinetics of polymerization reactions. **Trans. Faraday Society.** v. 38, p.269, 1942.

GRASSI, V.; FORTE, M. M. **Aspectos morfológicos e relação estrutura – propriedades de PSAI.** Laboratório de Materiais poliméricos, departamento de materiais. Escola de engenharia UFRGS, 2003.

GUNASEKARAN, S. et al. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. **Spectrochimica Acta Part A**, 8 p, November, 2006.

HARWALKAR, V. R.; MA, C. Y. **Thermal Analysis of Food.** 1. ed. London: Elsevier, 1990. 362p.

HENDRIKS, C.F. **The building cycle.** Holanda: Aeneas, 2000. 231p.

HUNT, B. J; JAMES, M. I. **Polymer Characterisation.** London: Blackie Academic & Professional, 1993.

JOHN, V. M. **Reciclagem e desenvolvimento sustentável.** Disponível em: <http://www.recycle.pcc.br/des_sustentavel.html>. Acesso em: 09 julho 2006.

JONNA S.; LYONS, J. Processing and properties of cryogenically milled post-consumer mixed plastic waste. **Polymer Testing.** V.. 24, p. 428–434. Jan. 2005.

JORNAL DE PLÁSTICOS. **Curso básico intensivo de plásticos.** Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br>>. Acesso em: 13 junho 2005.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica.** 3. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 357p.

MACLAREN, V.W.; YU, C. Solid Waste Recycling Behavior of Industrial-Commercial-Institutional Establishments. **Growth and Change**, v. 28, n. 1, p.93-109, Winter 1997.

MANCINI, S. D. ; ZANIN, M. . Potencial de Reciclagem de Plásticos presentes em resíduos sólidos urbanos. In: IX SILUBESA Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000, Porto Seguro. IX-Silubesa Simpósio Luso brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 2000. v. 1, p. 1274-1281.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros.** 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1985. 191p.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Identificação de plásticos, borrachas e fibras.** 1. ed. São

Paulo: Edgard Blücher, 2000. 224p.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1991. 197p.

MANO, E. B.; BONELLI, C. M. C. A Reciclagem de plásticos pós-consumidos. **Química Industrial**. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 1994. n. 698, p.18-22.

MANRICH, S. **Identificação de plásticos: uma ferramenta para reciclagem**. São Carlos: UFSCAR, 1997. 49p.

MANRICH, S. Estudos da reciclagem de resíduos plásticos urbanos para aplicação substitutiva de papel para escrita e impressão. **Polímeros**. v. 10, n 3, p. 171-178, set. 2000.

MARCILLA, A.; GÓMEZ, A.; MENARGUES, S.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; CAZORLA-AMORÓS, D. Catalytic cracking of ethylene-vinyl acetate copolymers: comparison of different zeolites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 68-69, p 495-526, aug. 2003.

MARCILLA, A.; GOMEZ A.; REYES-LABARTA, J. A. catalytic pyrolysis of ethylene-vinyl acetate copolymers: kinetic model. **Polymer**, v. 42, n.19, p. 8103-8111, 2001.

MATÉRIAS PLÁSTICAS DE SANTA CATARINA. Porto Alegre: América consultoria e projetos, 1997. 120p.

MCGRATTAN, B.J.; Examining the Decomposition of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers Using TG/GC/IR. **Applied Spectroscopy**, v. 48, n. 12, p. 1472-1476, dec. 1994.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F. **Tecnologia dos Plásticos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 163p.

MICROSUL MICRONIZAÇÃO DE POLÍMEROS LTDA. **Processo de micronização**. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <mms@unesc.net> em 7 agosto 2007.

MÖELER, H.; KAISERSBERGER, E. NETZCH. DSC on Polymeric Materials. In: Annual for science and Industry. São Paulo, s/d.

NORTH, K. **Environment Business Management**. 2. ed. Geneva: International Labour Office, 1997.

PACHECO, E. B. A. V. **Panorama sobre a reciclagem de plásticos no Brasil**. In: Seminário Nacional sobre Reciclagem de Resíduos Sólidos Domiciliares, 2000, São Paulo. CETESB, 2000.

POBELL, F.; **Matter and Methods at Low Temperatures**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1992, 392p

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**, New York: Cambridge University Press, 1996. 201p.

RJEB, M. et al. TG and DSC studies of natural and artificial aging of polypropylene. **Physica A**. v. 358, p. 212–217, Jul. 2005.

RODRIGUES, F. B. B. M. **Preparação e caracterização de blendas a partir de resíduos sólidos poliméricos**. Criciúma, 2004. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. **Polímeros**, São Carlos, v.13, n. 4, out./dez. 2003.

ROMAN, A. **Transformação do polietileno de baixa densidade – PEBD**. São Paulo: Érica, 1995. p. 228-241.

SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A.; MANRICH, S. Estudo da influência de resíduos catalíticos na degradação de plásticos reciclados (BLENDA HDPE e PET) provenientes de lixo urbano. **Polímeros**, São Carlos, v. 9, n. 4, out./dez. 1999.

SANTOS, E. M. *et al.* Solubility parameter of HTPB polyurethanes determination. **Polímeros**. v.10, n. 2, p.64-69, apr./jun. 2000.

SHREVE, R. N., BRINK Jr. **Indústrias de Processos Químicos**, 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1977. 212p.

SIMAL, A. L. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EduFSCAR, 2002. 58p

SMITH, W. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. 3. ed. Portugal: McGRAW-HILL, 1998. 892p.

SOARES, B. G. et al. The compatibilization of SBR/EVA by mercapto-modified EVA. **European Polymer Journal**, v. 37, p 1577-158, feb. 2001.

SOUZA, S. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: Fundamentos teóricos e práticos**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blüncher, 1982, 286p.

SPINACÉ, M. A.S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia de reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 65-72, fev. 2005.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. **Qmcweb. Revista eletrônica do Departamento de Química da UFSC.** Desenvolvida por Édson Minatti. Disponível em: <<http://quark.qmc.ufsc.br/organica/exp7/solido.html>> Acesso em: 15 fevereiro 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. **Qmcweb. Revista eletrônica do Departamento de Química da UFSC.** Desenvolvida por Édson Minatti. Disponível em: <<http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html>> Acesso em: 15 fevereiro 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise.** Departamento de Engenharia Mecânica – EMC. Laboratório de Materiais – LABMAT. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI. Disponível em: <www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm> Acesso em: 10 maio 2007.

VANVLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais.** 12. ed. São Paulo: Edgard Blüncher, 1998. 123p.

VILLENA, A. **Guia da coleta seletiva de lixo.** São Paulo: CEMPRE, 1999. 53p.

WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics.** The Chemical Rubber Publishing Co. 48th edition, Cleveland, OH, CRC Press, 1968/1969.

ZUBEN, F. V.; NEVES, F. L.; **Reciclagem do alumínio e do polietileno presentes nas Embalagens Cartonadas Tetra Pak.** In: Seminário Internacional de Reciclagem do Alumínio, São Paulo, 1999. Anais. São Paulo: ABAL, 1999, p. 96 – 109.

8 APÊNDICES

APÊNDICE A – Ensaio de compatibilidade química com reagentes orgânicos para as blendas AB e AC

Tabela 5: Ensaio de compatibilidade química em NaOH 10% para as blendas AB e AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	NaOH 10%	0,07%	Normal
5% A + 95%B	NaOH 10%	0,08%	Normal
10% A + 90% B	NaOH 10%	0,04%	Normal
15% A +85% B	NaOH 10%	0,03%	Normal
100% C	NaOH 10%	0,40%	Normal
5% A + 95% C	NaOH 10%	0,10%	Normal
10% A + 90% C	NaOH 10%	0,20%	Normal
15% A + 85% C	NaOH 10%	0,30%	Normal

Tabela 6: Ensaio de compatibilidade química em HCl conc. para as blendas AB e AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	HCl	0,1%	Normal
5% A + 95%B	HCl	0,4%	Normal
10% A + 90% B	HCl	0,3%	Normal
15% A +85% B	HCl	0,3%	Normal
100% C	HCl	0,1%	Normal
5% A + 95% C	HCl	0,1%	Normal
10% A + 90% C	HCl	0,2%	Normal
15% A + 85% C	HCl	0,2%	Normal

Tabela 7: Ensaio de compatibilidade química em HNO₃ conc. para as blendas AB e AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	HNO ₃	0,2%	Normal
5% A + 95%B	HNO ₃	0,2%	Normal
10% A + 90%B	HNO ₃	0,3%	Normal
15% A +85% B	HNO ₃	1,0%	Normal
100% C	HNO ₃	9,3%	Normal
5% A + 95% C	HNO ₃	13,6%	Normal
10% A + 90% C	HNO ₃	15,4%	Normal
15% A + 85% C	HNO ₃	16,5%	Normal

Tabela 8: Ensaio de compatibilidade química em H₂SO₄ conc. para as Blendas AB e AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	H ₂ SO ₄	0,3%	Escurecido
5% A + 95%B	H ₂ SO ₄	0,3%	Escurecido
10% A + 90%B	H ₂ SO ₄	0,4%	Escurecido
15% A +85% B	H ₂ SO ₄	0,4%	Escurecido
100% C	H ₂ SO ₄	16,4%	Escurecido
5% A + 95% C	H ₂ SO ₄	13,7%	Escurecido
10% A + 90% C	H ₂ SO ₄	14,9%	Escurecido
15% A + 85% C	H ₂ SO ₄	30,6%	Escurecido

APÊNDICE B – Ensaio de compatibilidade química com reagentes inorgânicos para as blendas AB e AC

Tabela 9: Ensaio de compatibilidade química em acetona para as blendas AB e AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	Acetona	0,4%	Normal
5% A + 95%B	Acetona	0,4%	Normal
10% A + 90%B	Acetona	0,06%	Normal
15% A + 85% B	Acetona	0,07%	Normal
100%C	Acetona	7,2%	Normal
5% A + 95%C	Acetona	3,1%	Normal
10% A + 90%C	Acetona	7,2%	Normal
15% A + 85% C	Acetona	30,3%	Normal

Tabela 10: Ensaio de compatibilidade química em ácido acético glacial para as blendas AB e AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	Ác. acético	0,1%	Normal
5% A + 95%B	Ác. acético	0,06%	Normal
10% A + 90%B	Ác. acético	0,1%	Normal
15% A + 85% B	Ác. acético	0,2%	Normal
100%C	Ác. acético	6,2%	Normal
5% A + 95%C	Ác. acético	6,7%	Normal
10% A + 90%C	Ác. acético	6,6%	Normal
15% A + 85% C	Ác. acético	7,1%	Normal

Tabela 11: Ensaio de compatibilidade química em álcool metílico para as blendas AB AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	Alc. metílico	0,2%	Normal
5% A + 95%B	Alc. metílico	0,1%	Normal
10% A + 90%B	Alc. metílico	0,1%	Normal
15% A +85% B	Alc. metílico	0,1%	Normal
100%C	Alc. metílico	1,4%	Normal
5% A + 95%C	Alc. metílico	1,4%	Normal
10% A + 90%C	Alc. metílico	1,5%	Normal
15% A + 85% C	Alc. metílico	1,5%	Normal

Tabela 12: Compatibilidade química em álcool etílico para as blendas AB e AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	Alc. etílico	0,2%	Normal
5% A + 95%B	Alc. etílico	0,04%	Normal
10% A + 90%B	Alc. etílico	0,06%	Normal
15% A +85% B	Alc. etílico	0,2%	Normal
100%C	Alc. etílico	1,8%	Normal
5% A + 95%C	Alc. etílico	1,7%	Normal
10% A + 90%C	Alc. etílico	1,6%	Normal
15% A + 85% C	Alc. etílico	1,5%	Normal

Tabela 13: Compatibilidade química em dimetil formamida para as blendas AB e AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	Dimetil formamida	0,2%	Normal
5% A + 95%B	Dimetil formamida	0,4%	Normal
10% A + 90%B	Dimetil formamida	0,5%	Normal
15% A +85% B	Dimetil formamida	0,6%	Normal
100%C	Dimetil formamida	2,0%	Normal
5% A + 95%C	Dimetil formamida	2,0%	Normal
10% A + 90%C	Dimetil formamida	1,3%	Normal
15% A + 85% C	Dimetil formamida	0,3%	Normal

Tabela 14: Ensaio de compatibilidade química em Tolueno para as blendas AB e AC

COMPOSIÇÕES	REAGENTE	VARIAÇÃO DE MASSA (%)	ASPECTO VISUAL
100%B	Tolueno	5,6%	Normal
5% A + 95%B	Tolueno	14,5%	Normal
10% A + 90%B	Tolueno	15,7%	Normal
15% A +85% B	Tolueno	20,6%	Normal
100%C	Tolueno	66,1%	Normal
5% A + 95%C	Tolueno	70,0%	Normal
10% A + 90%C	Tolueno	78,5%	Normal
15% A + 85% C	Tolueno	66,3%	Normal

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)