



**SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL – SENAI DR/BA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC**  
**CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS**

**FABIO GONÇALVES DE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS**  
**BLENDAS PET/PC PROVENIENTE DE MATERIAL**  
**RECICLADO**

Salvador  
2011

**FABIO GONÇALVES DE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS  
BLENDAS PET/PC PROVENIENTE DE MATERIAL  
RECICLADO**

Monografia apresentada ao Curso Superior de Tecnologia em Polímeros da Faculdade de Tecnologia SENAI Cimatec como requisito parcial para a obtenção do título de Tecnólogo em Polímeros.

Orientador: MSc. Rômulo de Freitas Farias  
Co-Orientador: MSc. Zora Ionara Gama dos Santos.

Salvador  
2011

## AGRADECIMENTOS

Venho através deste trabalho, primeiramente, agradecer a Deus por tudo, me encorajando e me dando força para seguir em frente apesar das dificuldades.

Agradecer ao mestre Rômulo Farias, pela amizade, pela orientação, pela companhia de trabalho, me ensinando, desenvolvendo e se preocupando com o trabalho. A coordenadora e mestra Zora Ionara, também pela amizade, pela orientação, pelo material de referencia e grande ajuda nos trabalhos. Foram muito importantes para a realização do mesmo.

Ao SENAI Cimatec, pelo uso do laboratório de plástico e de ensaios mecânicos usados para o processamento e realização do trabalho, e a todos que fazem parte do Núcleo de Polímeros: Josiane, Joyce, Alpire, Pisanu, Wagner, Humberto, Carla, Marcela, Givanildo, Everton, Jonatas, Marilusia, Paula e, especialmente a grande amiga Pollyana Melo, por me ajudar muito nos ensaios e sempre incentivadora. E agradeço a FAPESB.

Ao amigo Leopoldo Benício da HIGHPLASTIC Ind. de Plásticos, pela parceria e doação do Policarbonato, e dos aditivos usados neste trabalho. Agradeço também ao Sr. Carlos Lessa, da BAHIPET, pela doação do PET.

Aos novos amigos do Instituto de Química da UFBA, a Dra. Nadia Mamed, Cleidiane, Raigenes e Danilo, pela realização dos ensaios de MEV e DSC. Também aos novos amigos e parceiros de trabalho e da faculdade, a Fábio Imbirussú e Mateus, Marcos e a Ricardo Cruz.

Aos amigos da faculdade, a turma de Polímeros (Gisele, Luana, Davi, Antonio Marcos, Marcos Alexandre, Rafael, Vander, Robson, Jean e Jean Jacinto, sentirei saudades).

Agradecer ao velho amigo professor e irmão Ivando, ensinando matemática, a Amauri e família, também a Marcilio, Idália, Cesar, a minha cidade Wagner na chapada e ao pessoal da casa de estudante de Wagner (meninos e meninas, que são muitos), a Climério sempre prestativo, pelos conselhos e amizade, e também a Edmilson.

A minha namorada, Frenzinar (Fran), que está comigo desde o início desta jornada, e continua firme e forte me apoiando sempre nas minhas decisões, e a sogra Nalva.

E finalmente, a razão da minha inspiração, minha família, meu Pai Agenor, minha mãe, sei que está vendo tudo, aos meus irmãos (Wilson, Celene, Arli, Cesar, Márcia, Rita, Amaral e Jean). Mesmo alguns de longe, mas sempre presentes nos meus pensamentos e me ajudando cada um do seu jeito, nunca irei esquecer. Aos meus cunhados Oscar e Isaias, meus sobrinhos e sobrinhas e, ao primo e padrinho Valtenir. E para terminar, me desculpe os que não foram citados, são muitos, e aos quais tenham ofendido de alguma forma. Muito obrigado a todos e que Deus os proteja.

## RESUMO

Este trabalho consistiu no desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas, utilizando poli (tereftalato de etileno) PET e policarbonato (PC), ambos reciclados, proveniente de reciclagem secundária e primária, respectivamente. A formulação PET puro, PC puro e suas blendas PET/PC, foram extrudadas e posteriormente injetadas, em seguida foram realizados ensaios mecânicos (tração, flexão e impacto), termomecânicos (HDT e VICAT), térmico (DSC) e morfológico (MEV). Após as análises, foram constatados um pequeno aumento no módulo elástico sob tração e no módulo elástico sob flexão, mas houve um decréscimo na tensão na força máxima e na resistência ao impacto. Os ensaios de HDT não sofreram alterações significativas, ao contrario do VICAT, que houve um aumento considerável nas propriedades térmicas em relação ao PET puro e ao PC puro. Foi realizado também ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) sendo observada uma parcial miscibilidade das blendas e um aumento na cristalinidade da fração do PET.

## ABSTRACT

This work was the development and characterization of polymer blends using poly (ethylene terephthalate) PET and polycarbonate (PC), both recycled, recycling from primary and secondary, respectively. The formulation of pure PET, pure PC and its blends PET / PC, were extruded and subsequently injected, then were carried out mechanical tests (tensile, flexural and impact), thermo mechanical (HDT and VICAT), thermal (DSC) and morphological (SEM). After analysis, we found a small increase inelastic modulus in tension and elastic modulus in flexure, but there was a decrease in tension at maximum strength and impact resistance. HDT tests did not change significantly, unlike the VICAT; there was a considerable increase in thermal properties compared to pure PET and pure PC. Test was also carried out differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) and observed a partial miscibility of the blends and an increase in the fraction of crystallinity of PET.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Influência da massa molar média sobre as propriedades dos Polímeros.....	17
Tabela 2: Propriedades óticas do policarbonato.....	23
Tabela 3: Formulações preparadas. ....	30
Tabela 4: Condições de processamento da extrusora dupla rosca. ....	30
Tabela 5: Condições de processamento da Injetora.....	31
Tabela 6: Grau de cristalinidade do PET puro e das suas blendas. ....	37

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Percentual dos principais termoplásticos mais encontrados em resíduos sólidos brasileiros.....	13
Figura 2 – Fontes de obtenção do PET reciclado.....	14
Figura 3 – Taxa de reciclagem do PET em alguns países.....	15
Figura 4 – Molécula do ATP e EG .....	18
Figura 5- Unidade repetitiva do PET .....	19
Figura 6 – Método para produção do PC através da fosgenação direta.....	22
Figura 7 – Unidade repetitiva do PC.....	22
Figura 8 – Mecanismo de atuação do modificador de impacto.....	27
Figura 9 – Espaguete dos materiais processados. ....	31
Figura 10 – Curva de DSC dos componentes individuais (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).....	36
Figura 11 – Módulo elástico sob tração dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC, PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).....	38
Figura 12 - Tensão da Força Máxima dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC, PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).....	39
Figura 13 – Módulo elástico sob Flexão dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC, PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).....	40
Figura 14 – Impacto Izod dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC). ....	41
Figura 15 – HDT dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).....	42
Figura 16 – VICAT dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).....	43
Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV), da superfície de fratura criogênica dos componentes puros (a) PET-p, (b) PC-p, e das suas blendas (c) PET/PC/MI/EC, (d) PET/PC/MI, sendo ampliado 500 vezes.....	44



## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- PET – Poli (tereftalato de etileno).  
PC – Policarbonato.  
PE – Polietileno.  
PP – Polipropileno.  
PVC – Poli (cloreto de vinila).  
EVA – Etileno (acetato de vinila).  
NaOH – Hidróxido de sódio.  
DSC – Calorimetria Exploratoria Diferencial.  
RSU – Resíduos Sólidos Urbanos.  
T<sub>g</sub> – Temperatura de Transição Vítreas.  
T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão  
T<sub>c</sub> – Temperatura de Cristalização.  
X<sub>c</sub> – Grau de Cristalinidade.  
VI – Viscosidade Intrínseca.  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura.  
CDs – Compact disk.  
ATP – Ácido tereftalático.  
EG – Etileno glicol.  
DMT – Demiti tereftalático.  
MM – Massa molar média.  
HDT – Temperatura de deflexão térmica.  
VICAT – Temperatura de amolecimento.  
IRM – Índice de reciclagem mecânica.  
EPDM – Elastômero de dieno-propileno-etieno.  
PA – Poliamida.  
PPO – Poli (óxido de propileno).  
PBT – Poli (tereftalato de butileno).  
PS – Poliestireno.  
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Definições do problema .....	13
1.2 Objetivos gerais.....	14
1.3 Objetivos específicos.....	14
1.4 Justificativa .....	15
1.5 Importância da pesquisa.....	15
1.6 Motivação .....	16
1.7 Limites e limitações .....	16
2 ESTADO-DA-ARTE .....	16
2.1 Materiais Poliméricos.....	16
2.1.1 Poli (tereftalato de etileno) PET.....	18
2.1.2 Policarbonatos (PC) .....	21
2.2 Blendas poliméricas.....	24
2.3 Aditivos .....	25
2.4 Reciclagem.....	27
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1 Materiais .....	29
3.2 Metodologia .....	29
3.2.1 Extrusão dos materiais.....	30
3.2.2 Injeção dos Corpos de Prova .....	31
3.2.4 Ensaio de Flexão.....	32
3.2.5 Ensaio de Impacto IZOD .....	32
3.2.6 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) .....	33
3.2.7 Ensaio de Temperatura de Amolecimento VICAT .....	33
3.2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	33
3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
4.1 Caracterização Térmica.....	35
4.1.1 Calorimetria Exploratoria Diferencial (DSC) .....	35
4.2 Caracterização Mecânica .....	37
4.2.1 Resistência a Tração.....	37

4.2.2 Resistência a Flexão .....	39
4.2.3 Resistência ao Impacto .....	40
4.3 Caracterização Termomecânica.....	41
4.3.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) .....	41
4.3.2 Temperatura de Amolecimento VICAT.....	42
4.4 Caracterização Morfológica .....	43
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	43
4.5 Conclusões.....	45
5 TRABALHOS FUTUROS.....	46
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

## 1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento do uso de plásticos no país, a quantidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) das cidades vem aumentando significante, em decorrência ao grande volume gerado e ao rápido descarte. Dentre os plásticos descartados, o que apresenta destaque mais significante é o poli (tereftalato de etileno) PET (PLASTIVIDA, 2011). O Brasil ocupa uma posição relevante com relação à reciclagem de PET para bebidas carbonatadas, sendo o terceiro maior consumidor e, possui um dos maiores índices de reciclagem mecânica deste polímero crescendo em média 4% no ano de 2009 em relação ao ano anterior (ABIPET, 2011). Tal crescimento é devido a sua ampla diversidade de aplicações na indústria de uma forma geral (SPINACÉ E DE PAOLI, 2005).

No país, a principal aplicação do PET virgem é na indústria de embalagens para alimentos, principalmente carbonatadas, seguidas da indústria têxtil (ROMÃO et al. 2009). O PET reciclado tem seu uso limitado em produtos alimentícios e por isso, o mesmo é direcionado para outras aplicações, minimizando o uso indiscriminado e diminuindo a poluição com: reciclagem de diferentes formas. Essas iniciativas, além de contribuir para não aumentar os RSU, contribuem também para o não esgotamento da capacidade dos aterros sanitários, e por conseqüência preservando os recursos naturais (energia elétrica e insumos primários) (SANTOS et al. 2004).

Outro termoplástico de engenharia muito utilizado na indústria é o policarbonato (PC), principalmente na indústria automobilística, eletroeletrônica, embalagens em geral e médicas. Ele apresenta excelentes propriedades mecânicas, óticas e possui grande resistência ao calor, sendo mantidas por longo tempo de utilização sob uma ampla faixa de temperatura, freqüência e umidade (ROMÃO et al. 2009). Devido suas propriedades óticas, o PC é usado na fabricação de compact disk (CD). Mas, nesse processo de fabricação de CDs, também há perdas no processo de produção (scraps), material que ainda apresenta boas propriedades, podendo ser reciclado. O PC não possui boas propriedades químicas, onde os grupos carbonatos são

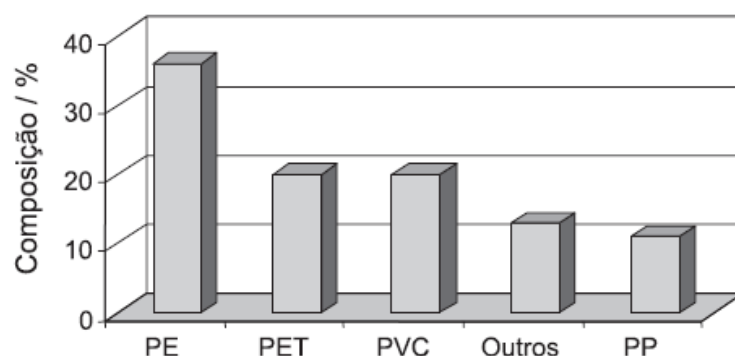
extremamente sensíveis à hidrólise, podendo provocar a degradação e diminuindo a resistência ao impacto.

A reciclagem ou a reutilização do PC, não teria problemas, porque o material é proveniente da produção (scraps), portanto de procedência conhecida e por consequência contribuindo para redução dos custos e aumento da eficiência de reciclagem (SPINACÉ, 2005). Já no PET, o processo de reciclagem é muito mais complexo, devido à contaminação do material no descarte (SANTOS et al. 2004).

Diante do exposto, fez-se necessário reciclar e recuperar algumas propriedades desses polímeros, realizando uma mistura física, ou seja, uma blenda polimérica, desenvolvendo e caracterizando a mesma, aliando as melhores propriedades de cada polímero, com a adição de aditivos como o extensor de cadeia e modificador de impacto, visando diminuir o processo de degradação do reprocessamento e melhorar as propriedades dos polímeros reciclados. Pois existe no mercado blendas PET/PC sendo comercialmente exploradas por suas excelentes propriedades térmicas, resistência química e excelente resistência ao Impacto (UTRACKI 2002).

### 1.1 Definições do problema

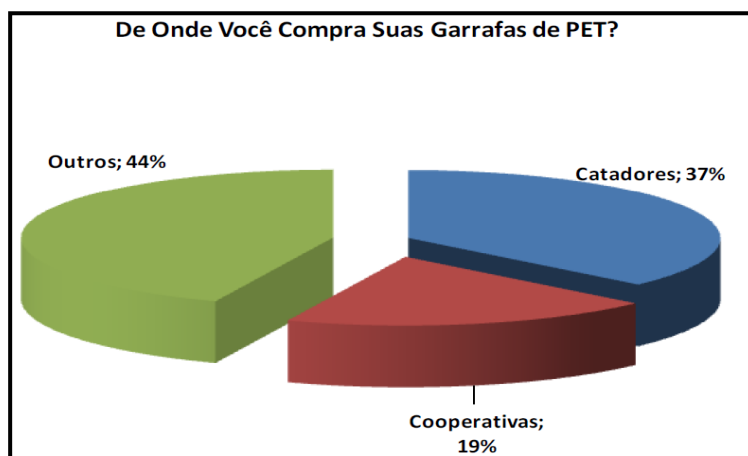
Segundo a ABIPET (2004), em pesquisas elaboradas nas principais cidades brasileiras, os plásticos que mais aparecem nos RSUs são o Polietileno de alta e baixa densidade (PEAD, PEBD), e o PET, seguidos de outros plásticos, conforme apresentado na Figura 1 (SPINACÉ, 2005).



**Figura 1 – Percentual dos principais termoplásticos mais encontrados em resíduos sólidos brasileiros. Fonte: ABIPET, 2004.**

Apesar do alto percentual de reciclagem mecânica do PET, ele é caracterizado como de baixo valor agregado, devido à presença de contaminantes e degradação do polímero durante seu processamento, dificultando seu uso em aplicações mais nobres (MANCINI, 2002).

Segundo a PLASTIVIDA (2011), a falta de coleta seletiva acaba dificultando muito a reciclagem fazendo com que os custos aumentem, pois a coleta é realizada por cooperativas, catadores e outros, conforme Figura 2.



**Figura 2 – Fontes de obtenção do PET reciclado.**

**Fonte: ABIPET 2009/2010.**

## 1.2 Objetivos gerais

Desenvolvimento e caracterização da blenda PET/PC, proveniente de material reciclado e estudo da influencia de aditivos nas propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas e morfológicas.

## 1.3 Objetivos específicos

- Produzir blendas PET/PC ambos os polímeros provenientes de material reciclado;
- Analisar a influência dos aditivos nas propriedades finais das blendas.
- Caracterizar e avaliar as propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas e morfológicas das blendas preparadas e dos componentes puros;

## 1.4 Justificativa

Este trabalho além de ter um apelo ecológico, preocupa-se com o desenvolvimento sustentável, contribuindo e agregando valor nos custos de produção de novos materiais por meio da reciclagem mecânica do PET e do PC, visando obter sinergismo das propriedades dos dois elementos individuais.

## 1.5 Importância da pesquisa

Segundo a ABIPET (2009), o volume de PET reciclado no Brasil segue crescendo, apresentando um crescimento considerável. A Figura 3 apresenta a taxa de reciclagem do PET para alguns países específicos, ficando atrás somente do Japão. Em termos de reciclagem mecânica, a indústria brasileira de reciclagem do PET apresenta um dos maiores índices de crescimento em consumo no País, acima de 2.200% na última década e a tendência é de continuar crescendo (ABIPET, 2011).

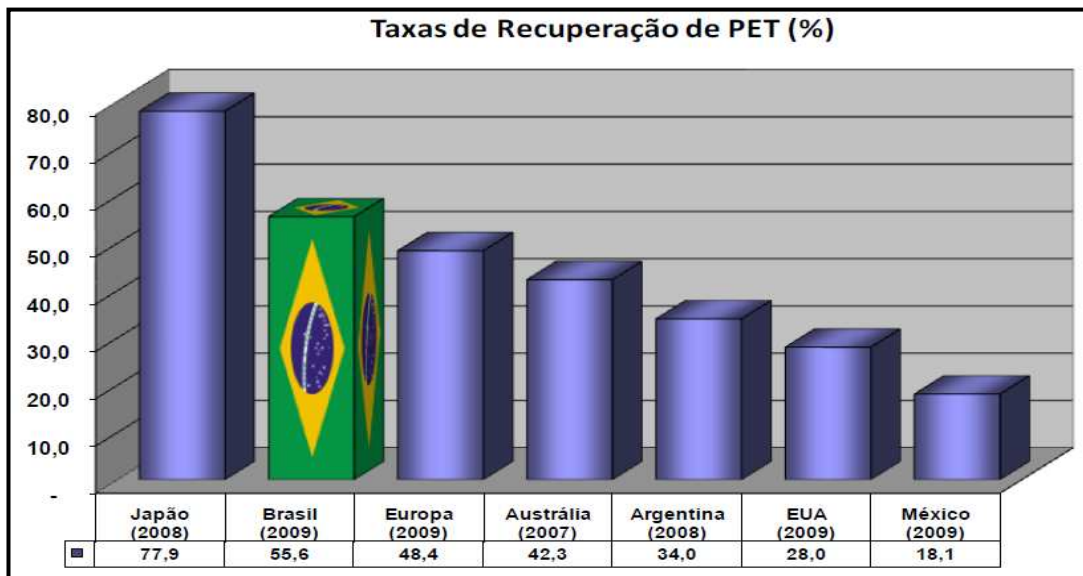


Figura 3 – Taxa de reciclagem do PET em alguns países.

Fonte: ABIPET, 2009/2010.

Já os “scraps” de PC, oriundos da produção de CDs, não são reutilizados no processo devido à perda de propriedades óticas, por isso faz-se necessária a utilização deste para outros fins. O ideal é que estes sejam

utilizados em aplicações de longa vida útil, como construção civil, eletroeletrônica e na indústria automobilística.

## **1.6 Motivação**

Este trabalho pretende substituir matérias-primas virgens por material reciclado em diversas aplicações, adicionando aditivos para a recuperação das propriedades para obtenção de bons resultados. Além de apresentarem excelente relação custo/benefício.

## **1.7 Limites e limitações**

Devido o PET ser proveniente de RSU, o mesmo sofre degradação na presença de impurezas, tais como o poli (cloreto de vinila) (PVC), hidróxido de sódio (NaOH), detergentes alcalinos, adesivos de etileno (acetato de vinila) (EVA), há uma grande dificuldade na coleta e separação do PET pós-consumo, fenômeno este, que não ocorre com o PC proveniente da reciclagem primária (SPINACÉ e DE PAOLI, 2004).

# **2 ESTADO-DA-ARTE**

## **2.1 Materiais Poliméricos**

Segundo GODOY (2003), polímeros são moléculas longas, onde a estrutura é formada pela repetição de pequenas unidades, denominadas de mero ou unidades monoméricas. Essas macromoléculas são formadas pela repetição de várias unidades (mero), dando origem a uma cadeia, ligadas covalentemente, onde seu tamanho depende do grau de polimerização, ou a massa molar (MM). Nos polímeros comerciais, essas repetições variam de 75 a 1000 vezes.

Segundo GODOY (2003), morfologicamente existe dois tipos de polímeros, os amorfos e os cristalinos. Os amorfos possuem cadeias desestruturadas, com distância e cadeia irregulares. Já os polímeros



cristalinos possuem uma ordenação molecular, permitindo um maior empacotamento entre as moléculas.

Tanto a configuração molecular e a massa molar influenciam nas propriedades dos polímeros, conforme a Tabela 1, como também a distribuição da massa molar. A configuração molecular é responsável em grande parte pela determinação da temperatura de fusão ( $T_m$ ), da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), da cristalinidade e da rigidez dos polímeros (GODOY, 2003).

**Tabela 1: Influência da massa molar média sobre as propriedades dos Polímeros.**

<b>Massa Molar</b>	<b>Propriedades</b>
Maior MM	Maior resistência ao impacto
	Maior resistência à abrasão
	Maior a resistência do fundido
	Maior a viscosidade do fundido
	Maior a resistência à tração

A densidade está em função da composição química da molécula, o empacotamento entre elas e o grau de ramificações, quanto menor o grau de ramificações, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade. (GODOY, 2003).

Segundo CANEVAROLO (2004), os polímeros podem ser classificados quanto à sua estrutura química como homopolímeros ou copolímeros, dependendo de sua formação com um ou mais tipos de unidades monoméricas na sua cadeia principal. Quanto ao comportamento mecânico, dividem-se em: Plástico, elastômeros e fibras.

O plástico é um material polimérico de alta massa molar, que podem ser divididos em termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos podem ser reprocessados termicamente. São alguns exemplos: Polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli (tereftalato de etileno) (PET) e policarbonato (PC). Já os termofixos não podem ser reprocessados termicamente, como borrachas e as resinas epóxi (WIEBECK e HARADA, 2005); (CANEVAROLO 2004).

### 2.1.1 Poli (tereftalato de etileno) PET

O PET foi desenvolvido em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson. É um termoplástico, ou seja, pode ser reprocessado. É classificado como um polímero de engenharia obtido pela reação de policondensação no estado fundido em duas etapas, a partir do ácido tereftálico e do etileno glicol, observados na Figura 4 (WELLEN, 2007). São polímeros de cadeia heterogênea aromática e que tem grupo éster constituinte (R- CO - O - R'). A seqüência alifática (aberta, não cíclica) e o oxigênio na cadeia principal são responsáveis pela flexibilidade à temperatura ambiente, porém o grupo benzênico fornece rigidez, além de razoável interação eletrônica entre os anéis benzênicos vizinhos (GODOY, 2003).

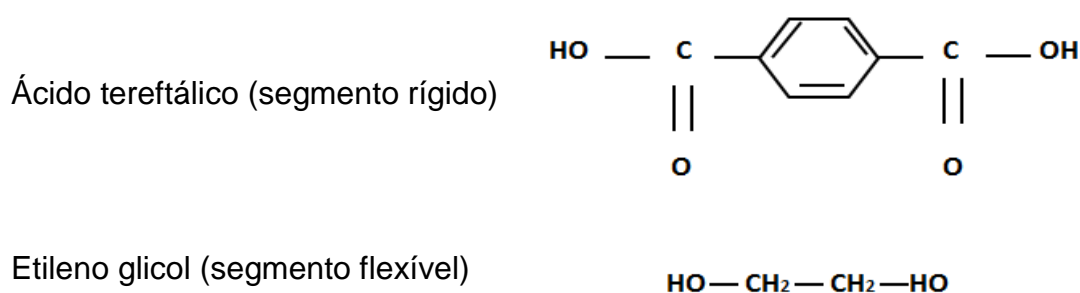
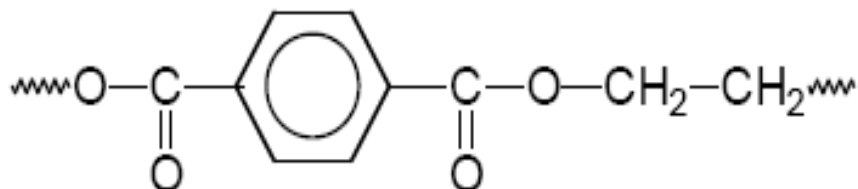


Figura 4 – Molécula do ATP e EG. Fonte: WELLEN, 2007.

O PET apresenta uma unidade química repetitiva composta de grupos aromáticos, que formam o segmento rígido, e grupos alifáticos que é a estrutura flexível, e possui densidade de 1,4 g/cm<sup>3</sup>, conforme apresentado na Figura 5.



**Figura 5- Unidade repetitiva do PET. Fonte: WELLEN, 2007.**

A produção industrial do PET pode ser realizada em duas ou três etapas, dependendo de sua aplicação:

- **Pré-polimerização** – Consiste na fabricação do oligômero tereftalato de bis (2-hidroxietileno), para iniciar a síntese do PET.
- **Policondensação** – O material obtido nesta fase é aquecido gradualmente a 280°C, com pressão controlada. Nesta s duas etapas é produzido o PET grau têxtil, pois não exige elevados esforços mecânicos, com massa molar em torno de 30.000 g.mol<sup>-1</sup>. (custo inferior).
- **Polimerização no estado sólido** - A reação de policondensação ou polimerização no estado sólido (SSP) é feita a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Ela é utilizada para a produção de PET com alta massa molar (>30.000 g.mol<sup>-1</sup>) (ROMÃO et al. 2009).

Segundo WIEBECK e HARADA (2005), o PET apresenta excelente combinação de rigidez e tenacidade, estabilidade química e dimensional, com capacidade de isolamento elétrico. No entanto, a degradação do PET ocorre

tanto na síntese, quanto no processo de transformação, havendo uma diminuição das propriedades mecânicas, (SPINACÉ e DE PAOLI, 2009). E no processo de reciclagem é mais complexo, diminuindo a qualidade do produto, oriundos da contaminação do material (MANCINI e ZANIN, 2002).

Segundo BUXBAUM (2002), estimou que entre 100 e 120°C, a hidrólise de PET ocorre 10.000 vezes mais rapidamente que a degradação térmica e numa velocidade 5.000 vezes superior à oxidação do polímero. Esta vulnerabilidade do polímero em relação ao ataque hidrolítico faz com que a secagem do mesmo seja praticamente obrigatória anteriormente ao processamento, o que se aplica inclusive à reciclagem convencional do plástico.

Do ponto de vista da degradação e estabilização é importante lembrar que, muitos dos homopolímeros disponíveis no mercado contem pequenas concentrações de co-monômeros que lhes conferem propriedades diferenciadas. Este é o caso deste polímero em questão. Cada um destes tipos de PET possui em sua cadeia um co-monômero em pequena concentração que lhe confere as propriedades desejadas. No caso do PET “grau garrafa”, por exemplo, o co-monômero usado é o dietileno glicol, DEG, que contribui para controlar o seu grau de cristalinidade e melhora as propriedades de barreira (MIRAFTAB et al. 2002).

No entanto, a concentração deste co-monômero (da ordem de 1 a 3 wt%) não é suficientemente alta para que o PET grau garrafa seja considerado como um copolímero. As ligações tipo éster (ligações C-O-C) do co-monômero são um sítio potencial para o início da degradação, no entanto isso não é considerado na maioria dos mecanismos propostos para a degradação do PET. A grande preocupação do uso de PET reciclado é reduzir drasticamente a resistência do fundido, o que torna muito difícil o processo de extrusão. [MIRAFTAB et al. 2002].

Segundo WELLEN (2007), embora o PET seja um polímero inerentemente cristalizável, possui baixa velocidade de cristalização, devido ao favorecimento para a estrutura cristalina em função dos grandes volumes dos grupos aromáticos. Assim, de acordo com as condições de resfriamento a partir do estado fundido durante o processamento, o produto pode ser obtido

no estado amorfo (com pouca ou nenhuma cristalinidade) ou no estado semicristalino.

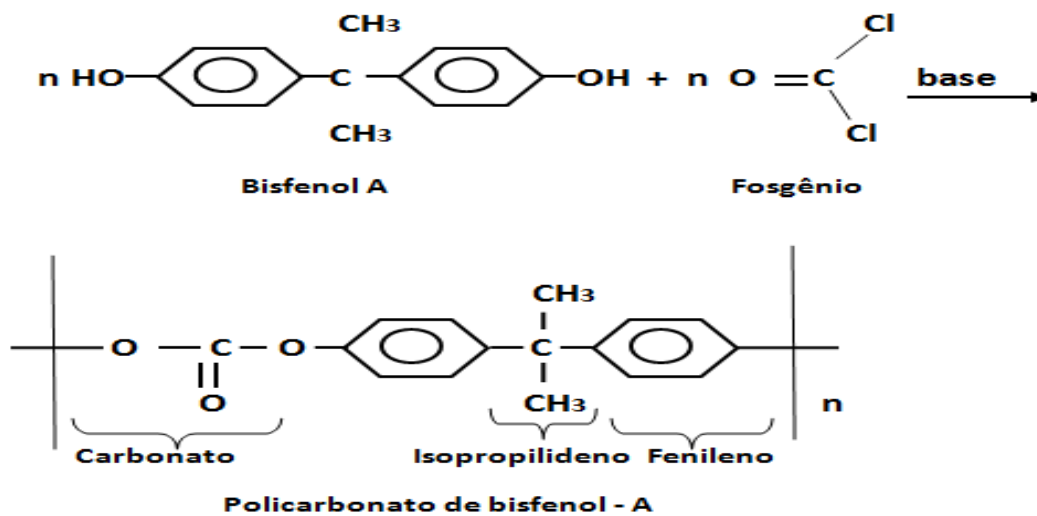
Segundo WIEBECK e HARADA (2005), os poliésteres resultantes da condensação do ácido tereftálico (TPA) e do etileno glicol (EG) ou da transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) e do EG são materiais que se cristalizam quando submetidos a resfriamento lento ou se aquecidos a uma temperatura acima de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), sendo normalmente utilizada uma temperatura entre 130°C e 160°C por um período conveniente, geralmente entre dez minutos e sessenta minutos. Com um resfriamento brusco no processo de fabricação, o material fica amorfo, não tendo tempo de se cristalizar. Condição ideal para peças que não venham sofrer estiramento, Por exemplo: garrafas para bebidas carbonatadas, com estiramento axial e radial no final do processo de conformação.

### 2.1.2 Policarbonatos (PC)

O policarbonato (PC) foi sintetizado pela primeira vez em 1930, por W. H. Carothers e F. J. Natta, não chegando a ser comercialmente importante. Mas em 1958, a equipe da General Eletrics (GE), obteve como subproduto o policarbonato de bisfenol A. Produzidos quase simultaneamente pela Bayer na Alemanha, e pela GE nos EUA, com as marcas Makrolon e Lexan respectivamente (WIEBECK e HARADA, 2005).

Segundo SIMIELLI e SANTOS (2010), a reação de compostos polihidroxilados com ácidos polibásicos, obtem-se polímeros de condensação que contém grupos - **CO. O-**, são os poliésteres. Havendo a reação dos compostos polihidroxilados com derivados de ácido carbônico, se obtém outra série de polímeros com grupos - **O. CO. O-**, são os policarbonatos.

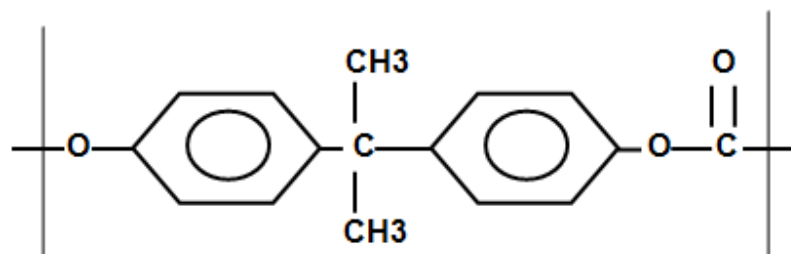
Para a obtenção do PC, tem-se o processo de intercâmbio de ésteres (processo de fusão) e fosgenação direta. O mais conhecido pela indústria é a fosgenação direta, muito usado por ser mais econômico e ter um alto peso molecular, além de recuperar o solvente utilizado, conforme apresentado na Figura 6.



**Figura 6 – Método para produção do PC através da fosgenação direta.**

**Fonte: SIMIELLI e SANTOS, 2010.**

O PC tem uma estrutura rígida, devido aos grupos benzênicos na cadeia principal, deixando com uma estrutura amorfa estando relacionada com a rigidez e tamanho da unidade de repetição da macromolécula, tem uma baixa contração na moldagem. Tendo uma densidade de 1,2 g/cm<sup>3</sup>, um alto valor de temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub> = 145°C), também possui uma temperatura alta de fusão cristalina (T<sub>m</sub> = 225 – 250°C), devido à regularidade e os grupos laterais que são muito polares, conforme apresentados na Figura 7 (WIEBECK e HARADA, 2005); (UTRACKI, 2002).



**Figura 7 – Unidade repetitiva do PC. Fonte: WIEBECK e HARADA, 2005.**

Segundo SIMIELLI e SANTOS (2010), com essa estrutura, o PC trabalha com um intervalo amplo de temperatura (-10°C a 130°C). Sua degradação térmica ocorre entre 320 a 340°C. Por ser um plástico de engenharia, o PC possui uma excelente tenacidade (resistência ao impacto). Possui transparência como o vidro e resistência como o aço, alta resistência à temperatura, excelente resistência ao impacto, retardante à chama e bom isolante térmico. Motivo pelo qual é muito utilizado na indústria automotiva, eletroeletrônica, telecomunicação, esportes, construção civil, iluminação e equipamentos de segurança. Porém apresenta elevada sensibilidade ao entalhe durante o ensaio de resistência ao impacto, principalmente quando se tem corpos de prova de elevada espessura.

O policarbonato em geral, não tem boas propriedades químicas. Os grupos carbonatados são bastante sensíveis à hidrólise, podendo diminuir o peso molecular, devido à degradação hidrolítica, afetando seu rendimento quanto à resistência ao impacto. É muito sensível a hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, cetonas e gasolina, mostrando baixa resistência ao stress cracking. Mas apresentam boa resistência a ácidos minerais orgânicos, alcoóis, detergentes e hidrocarbonetos alifáticos. Tem excelente propriedade ótica, conforme Tabela 2, mantendo sua excelente transparência mesmo com espessuras maiores, conforme apresentado. Daí o desenvolvimento de blendas de policarbonato foi principalmente impulsionado pelo mercado, com uma motivação para estender as aplicações de policarbonato em áreas onde melhor resistência química e processabilidade são necessárias, mantendo alta resistência ao impacto deste polímero (UTRACKI, 2002).

**Tabela 2: Propriedades óticas do policarbonato.**

<b>Propriedades óticas</b>	
Transmitância	86 – 90%
Opacidade	1 – 2%
Índice de refração	1,58

## 2.2 Blendas poliméricas

De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), blendas poliméricas são definidas como uma mistura macroscópica homogênea de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros (estruturalmente) diferentes, podendo ou não ter ligações químicas entre eles. Devido ao baixo custo, tem atraído mais atenção do que a síntese de polímeros no desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Isto se deve principalmente à possibilidade de obter materiais com propriedades diferentes. As blendas podem ser miscíveis e imiscíveis:

- **Blenda imiscível:** Não existe interação específica entre os grupos das cadeias dos diferentes polímeros, há formação de mais de uma fase, nenhuma molécula de um componente se encontra intimamente ligada a fase vizinha. O grau de interação química entre os seus componentes, ou seja, a compatibilidade pode ser controlada usando agentes compatibilizantes. São exemplos de imiscíveis: PET/PEAD, PA/EPDM.
- **Blenda miscível:** Existem interações específicas entre grupos das cadeias dos diferentes polímeros, os segmentos moleculares se misturam intimamente sem que haja segregação entre as moléculas. Estas interações são responsáveis por uma entalpia negativa de mistura. Isto compensa a pequena entropia envolvida diminuindo a energia livre de Gibbs e provocando uma estabilização termodinâmica no sistema polimérico. São exemplos: PS/PPO, PET/PBT. PET/PC (SILVESTRE et al. 1996; LIMANOVICH et al. 2002).

A preparação e o estudo das blendas constituem uma parte importante da ciência dos polímeros. Apesar das blendas já serem amplamente usadas e estudadas, ainda não são muito bem compreendidos os efeitos da mistura de polímeros nos processos de degradação e estabilização dos mesmos. (DE PAOLI, 2008).

As propriedades de uma blenda são determinadas pela miscibilidade dos componentes e pelo comportamento das fases (OLABISI et al.1979). Em alguns casos as propriedades de uma blenda são intermediárias às dos seus componentes, entretanto, as blendas mais interessantes são aquelas em que



há um efeito sinérgico, tal que as propriedades da blenda sejam superiores, às dos componentes puros.

Segundo MANO (2010), a miscibilidade de dois polímeros quaisquer é função da sua compatibilidade, a proporção de cada polímero e as condições de processamento em foram submetidos. A compatibilidade ocorre, quando há uma única fase homogênea, não havendo segregação de fases. Quando não são compatíveis, são usados agentes de acoplamento. Os compatibilizantes são moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que auxiliam na formação de uma interfase entre os componentes da blenda.

Em se tratando de blends a partir do PC tem-se buscado combinações para resolver as limitações relacionadas à baixa resistência química e difícil processabilidade deste polímero. Uma das classes mais importante de blends comerciais de policarbonato é aquela resultante de combinações com poliésteres termoplásticos, tais como polibutileno tereftalato (PBT) e polietileno tereftalato (PET). Visto que ambos, PBT e PET, são polímeros cristalizáveis e, portanto, oferece a resistência química esperada para aplicações específicas. Entre as blends de termoplástico poliéster/policarbonato, a blenda PBT/PC tem o maior volume comercial, seguido da blenda PET/PC. Algumas blends PET/PC comerciais existente no mercado são: Makroblend UT®, parcialmente miscível da Mobay, Xenoy 2230® da GE, Petsar PD 8100® da Polysar, Ektar EA-001® da Eastman, Sabre 16471664® da Dow Chemical, Valox 508®, 553® parcialmente miscível da GE (PBT/PC) e Valox 815®, 830® miscível, também da GE (PBT/PET) (UTRACKI, 2002).

### **2.3 Aditivos**

Segundo RABELLO (2000), os aditivos podem ser de origem orgânica e inorgânica, podendo ser líquidos, sólidos ou borrachosos. Geralmente são adicionados ao polímero em pequenas quantidades. São usados nos polímeros desde a própria síntese, como para modificar suas propriedades físico-químicas e posteriores a polimerização.

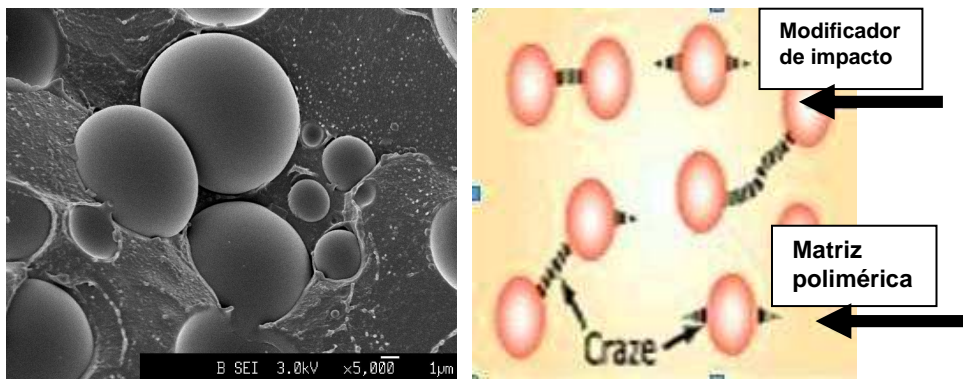
Segundo PEREZ e DE PAOLI (2002), em praticamente todos os tipos de materiais poliméricos empregam-se aditivos para melhorar ou para alterar

as propriedades finais do material. São exemplos de alguns aditivos: Estabilizantes, nucleantes, cargas, pigmentos, antiestáticos, plastificantes. São usados também o extensor de cadeia e modificadores de impacto, modificando e alterando propriedades dos polímeros estudados.

**Extensor de cadeia** - É um agente de acoplamento de polímeros que reage com polímeros degradados para restaurar o original peso molecular, assim como IV (viscosidade intrínseca) e viscosidade. Um exemplo é o metacrilato de glicidila (GMA), um polímero de multi-funcionais reativos projetados para reverter à degradação do PET, náilon, policarbonato e outros polímeros de condensação, pode ser usado durante o processamento para aumentar a resistência do fundido dos poliésteres ou poliamidas (náilon). É termicamente estável até 300 °C. Acima desta temperatura ocorrem a decomposição do aditivo, a temperatura não deve ultrapassar 320°C O aditivo garante: estabilidade hidrolítica ao material reciclado, estabilização aos poliésteres, compatibilização reativa com blendas, aumenta mais ou menos 7000 MW (peso molecular). (BASF, 2011).

**Modificador de impacto** - São de um modo geral, borrachas ou fases borrachosas introduzidas na massa polimérica para servir como absorvedores de impacto, aumentando assim a resistência ao impacto do material como um todo. Uma fase borrachosa dispersa em uma fase termoplástica. A adesão entre as fases pode variar de material para material. Um exemplo deste tipo de aditivo é o modificador de impacto acrílico casca-núcleo, capaz de fornecer um excelente equilíbrio de resistência ao impacto. (ROHM HAAS, 2011).

O princípio é dispersar o modificador de impacto na matriz rígida, uma fase amortecedora capaz de absorver energia e parar a propagação da fratura. Um segundo mecanismo é a formação de uma frente de cisalhamento em torno da partícula elastomérica, absorvendo a energia de deformação, conforme apresentado Figura 8.



**Figura 8 – Mecanismo de atuação do modificador de impacto. Fonte: RABELO, 2000.**

Este mecanismo é sempre acompanhado de cavitação da partícula amortecedora (aparecimento de vazios) que também absorvem a energia. No entanto, a formação de frentes de cisalhamento absorve o máximo de energia.

Para todas as blends comerciais PBT/PC e PET/PC contêm tipicamente de 10 a 20% em peso de um modificador de impacto com o objetivo de manter o valor de propriedade ao impacto em amostras entalhadas (UTRACKI, 2002).

## 2.4 Reciclagem

Diante da política para a preservação do meio ambiente, a redução de RSU, e a não saturação dos aterros sanitários, faz-se necessário à reciclagem e o gerenciamento do resíduo sólido, importantes na economia preocupada com o desenvolvimento sustentável, em decorrência dos problemas ocasionados pelo descarte inadequado dos plásticos. (PLASTIVIDA, 2009).

Segundo DEL PRETTE (2004), a concepção de reduzir, reutilizar e reciclar os resíduos foi enunciada na Conferencia das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (Rio 92), como o principio dos 3Rs, buscando **reduzir** o consumo de bens de maior impacto ambiental e a geração de resíduos, **reutilizando** resíduos inevitavelmente gerados e **reciclando** os resíduos inevitavelmente gerados e não reutilizados.

De acordo com a PLASTIVIDA (2009), no Brasil não existe uma política nacional de reciclagem, mas a desenvolveu um conceito de índice de reciclagem. Onde a relação entre: a razão da quantidade de produto reciclado e a quantidade de resíduos sólidos gerados. No país, a principal reciclagem praticada é a mecânica, com um índice de reciclagem mecânica (IRM) em torno de 20%, inferior a cinco países da Europa: Alemanha (32%), Bélgica (25%), Suíça (23%), Suécia (22%) e Áustria (20%) (ROMÃO et al. 2009). Mas a taxa de reciclagem do PET, com índice de 55%, ficando atrás apenas do Japão (77%) (ABIPET, 2011).

A reciclagem de um material polimérico pode ocorrer de três maneiras distintas:

- **Reciclagem Mecânica** – Consiste na transformação do plástico pós-industrial ou pós-consumo em grânulos, para serem reutilizados na produção de outros produtos. Possibilita a obtenção de produtos compostos por um único plástico e com plásticos diferentes (PLASTIVIDA, 2009).
- **Reciclagem Química** – Consiste na produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.
- **Reciclagem Energética** – Consiste num processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos através da queima desses materiais, ou seja, uma incineração controlada. (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

A reciclagem mecânica pode ser dividida em reciclagem primária e a secundária. Onde a primária há um reprocessamento do polímero, oriundo dos restos (scraps ou aparas), praticamente sem sujeiras inseridas novamente no processo, onde utiliza polímeros pré-consumo que é o caso do PC (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Enquanto que na secundária utiliza polímeros pós-consumo (ROMÃO et al. 2009). Com o plástico reciclado, fabrica-se uma gama de produtos como: vestuário, componentes automotivos, conduítes, carpetes, bolsas, artigos de comunicação visual, solados, páletes e móveis, entre vários outros (PLASTIVIDA, 2009).

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Materiais**

O seguinte trabalho foi realizado nos Laboratórios de Transformação de Plásticos e de Ensaio Mecânicos do SENAI-Cimatec, exceto os ensaios de DSC e MEV, que foram realizados no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Para o desenvolvimento desta pesquisa foi utilizado o material descrito a seguir.

- PET reciclado grau garrafa em forma de flakes, com geometria irregular, de cor verde, com tamanho médio de 10 mm, provenientes de RSU, lavados, seco e doados pela BAHIA PET.
- Policarbonato grau CD reciclado moído, com geometria irregular, transparente, com tamanho médio de 7 mm, provenientes de “scraps” de produção doado pela HIGHPLASTIC IND. DE PLÁSTICOS.
- Extensor de cadeia, na forma de grânulos, fabricado pela Basf, doados pela HIGHPLASTIC IND. DE PLÁSTICOS.
- Modificador de impacto, em pó, de cor branca, fabricado pela Rohm Hass, doados pela HIGHPLASTIC IND. DE PLÁSTICOS.

#### **3.2 Metodologia**

Inicialmente, o PET puro (flake) e o PC puro (moído), foram desumidificados, em um desumidificador PIOVAN, do modelo DS 507 com as seguintes condições: o PET puro foi desumidificado a 120°C por 6 horas para evitar a hidrólise durante o processamento (RAMOS, 2007) e o PC puro foi desumidificado a 120°C por 4 horas. Logo após foram realizadas as formulações, misturadas por tamboreamento para posterior processamento [MORA, 2003], conforme Tabela 3.

**Tabela 3: Formulações preparadas.**

Formulações	
Sigla	Composição
PET-p	PET puro
PC-p	PC puro
PET/PC	PET60%+PC40%*
PET/PC/MI/EC	PET60% / PC40% + 1% extensor de cadeia + 3% modificador de impacto
PET/PC/MI	PET60% / PC40% + 3% modificador de impacto

\*Só utilizada nos testes de tração e flexão.

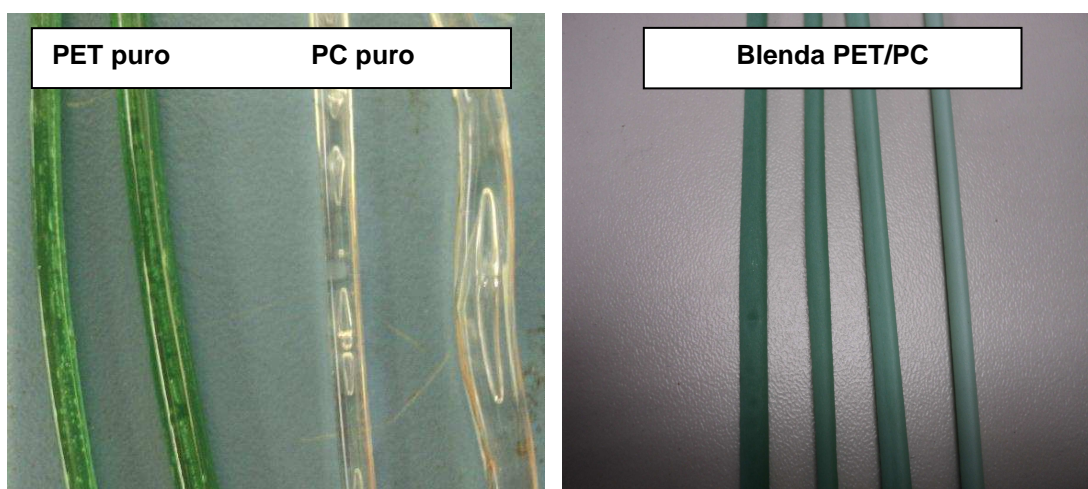
### 3.2.1 Extrusão dos materiais

Após desumidificação, as amostras foram processadas e peletizadas numa extrusora dupla rosca co-rotante da IMACON, com L/D 40, refrigeração a água e com bomba de vácuo. Na Tabela 4 são apresentadas as condições de processamento do material na extrusora, tanto dos componentes puros, quanto das blendas.

**Tabela 4: Condições de processamento da extrusora dupla rosca.**

Parâmetros										
Zonas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatura °C	200	220	230	240	250	250	260	260	270	270
	RPM Rosca					RPM Dosador				
	280					35				

A Figura 9 apresenta os materiais (espaguete) processados na extrusora, os componentes individuais e suas blendas.



**Figura 9 – Espaguetes dos materiais processados.**

### 3.2.2 Injeção dos Corpos de Prova

As blendas extrudadas foram desumidificadas a uma temperatura de 120°C durante 4 horas em um desumidificador de marca PIOVAN, modelo DS 507. Após desumidificação, foram injetados corpos de prova segundo as normas ASTM D 638, D 256, D 790 e D 648, em uma injetora ROMI modelo PRIMAX com capacidade de 100 ton de força de fechamento, sem controle da temperatura do molde, podendo afetar a cristalização do material.

Durante a injeção dos corpos de prova procurou-se manter as mesmas condições de injeção para as blendas e os componentes individuais. A Tabela 5 apresenta as condições de injeção utilizadas na moldagem dos corpos de prova.

**Tabela 5: Condições de processamento da Injetora.**

Pressão Injeção (bar)	Velocidade Injeção (cm <sup>3</sup> /s)	Pressão Recalque (bar)	Perfil de Temperatura do Canhão				Tempo de Resfriamento (s)
			T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	T4(°C)	
600	80	200	240	250	260	270	20

### 3.2.3 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados conforme a norma ASTM D 638, em uma máquina universal de ensaios, EMIC modelo DL 2000, utilizando célula de carga de 10 kN, na temperatura ambiente de 23°C a uma velocidade de 5 mm/min. Todas as amostras foram acondicionadas em ambiente climatizado a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5$  % por no mínimo 24h.

### 3.2.4 Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados conforme a norma ASTM D 790, em uma máquina universal de ensaios, EMIC modelo DL 2000, utilizando célula de carga de 10 kN, na temperatura ambiente de 23°C a uma velocidade de 2 mm/min e distância entre os apoios de 64 mm. Todas as amostras foram acondicionadas em ambiente climatizado a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5$  % por no mínimo 24h

### 3.2.5 Ensaio de Impacto IZOD

Os testes de impacto foram realizados nos corpos de prova com entalhe de 2 mm, segundo a norma ASTM D 256 em uma máquina tipo pêndulo, EMIC modelo AIC, com auxílio do martelo de 2,7 J na temperatura de 23 °C. Todas as amostras foram acondicionadas em ambiente climatizado a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5$  % por no mínimo 24h. Como resultado obteve-se informações referentes à energia em joule necessária para romper os corpos de prova ensaiados. Após realização dos ensaios de impacto foram calculados os valores de resistência ao impacto a partir da equação 1.

$$RI = \frac{E(j)}{L(m)} \quad (1)$$

RI = Resistência a impacto; E = Energia; L = Comprimento de ligamento.



### **3.2.6 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)**

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT300VICAT. Os corpos de prova foram imersos sob o efeito de uma carga (1820 KPa) num meio de transferência de calor, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min. A temperatura do meio é medida quando a amostra sofre uma deflexão de 0,25 mm, sendo a mesma registrada como a temperatura de deflexão térmica. Uma série de 3 amostras foram ensaiadas e a temperatura de deflexão térmica, com os seus desvios-padrão, reportados.

### **3.2.7 Ensaio de Temperatura de Amolecimento VICAT**

Para determinação da temperatura de amolecimento (VICAT), foram seguidos os procedimentos conforme norma ASTM D 1525 onde os corpos de prova foram imersos sob o efeito de uma carga (10 N) num meio de transferência de calor, há uma taxa de aquecimento de 2°C/min. A temperatura do meio é medida quando ocorre penetração de 1 milímetro da agulha na amostra, sendo a mesma registrada como a temperatura de amolecimento Vicat.

### **3.2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

No ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a amostra e uma referência inerte são aquecidas, dentro de uma câmara com temperatura controlada, sendo medida a diferença de energia fornecida ou retirada da amostra em relação à referência. Por meio desta técnica, é possível obter as temperaturas de transição dos polímeros  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$ ; além do  $\Delta H$  de cristalização e de fusão, que pode ser utilizado para o cálculo da porcentagem de cristalinidade. O equipamento utilizado foi um DSC, marca Shimadzu, modelo DSC-60, todas as amostras foram analisadas entre 25°C e 600°C, com taxa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>, realizados no Instituto de química (UFBA).

Através da área dos picos de fusão cristalina das curvas de DSC, do PET puro e de suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/EC/MI), Figura 10, foi

calculado o grau de cristalinidade, utilizando a equação 2. Levando em consideração a percentagem do PET (60%), sendo que a  $\Delta H_{\mu}$  = entalpia de fusão do PET. Os resultados do grau de cristalinidade podem ser observados na Tabela 6.

$$X_c(\%) = \left( \frac{\Delta H}{\Delta H_{\mu}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$X_c$  = Grau de cristalinidade;  $\Delta H$  = Entalpia de fusão da amostra e,  $\Delta H_{\mu}$  = Entalpia de fusão para polímeros 100% cristalino.

### 3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um importante método de caracterização que visa avaliar a morfologia dos materiais capturando imagens por meio de fotomicrografias da superfície fraturada. Para análise no microscópio eletrônico, as amostras passaram por uma preparação prévia, que envolve criofratura (amostras foram imersas em nitrogênio líquido por 24 horas e depois fraturadas com auxílio de um estilete, onde a superfície de fratura é o objeto da análise). Todas as amostras foram recobertas com ouro, com auxílio de injeção de argônio (gás inerte), para garantir que não haverá nenhuma reação entre a amostra polimérica e o meio. Para realização do ensaio foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura, de marca Shimadzu, Modelo SS-550, no Instituto de química (UFBA), com temperatura da sala controlada em 23°C.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

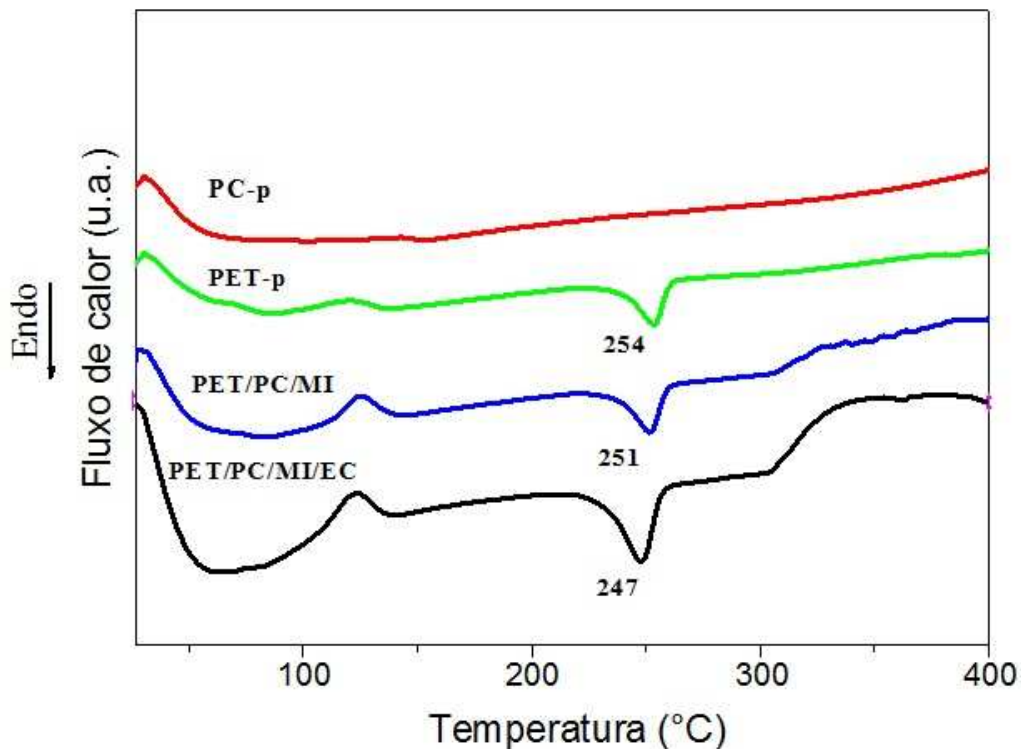
Este capítulo apresenta e analisa os resultados obtidos neste trabalho. Inicialmente foram apresentados os resultados das propriedades térmicas e mecânicas dos componentes individuais PET-p e PC-p, e das blendas PET/PC/MI/EC e PET/PC/MI. Em seguida, foram apresentadas as propriedades termomecânicas e morfológicas das mesmas. Também foram apresentadas as propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração e flexão da blenda PET/PC.

### **4.1 Caracterização Térmica**

#### **4.1.1 Calorimetria Exploratoria Diferencial (DSC)**

A Figura 10 – Curva de DSC dos componentes individuais (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC) mostram os termogramas referentes aos componentes individuais (PET-p e PC-p) e das blendas PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC. A caracterização das amostras foram feitas com material peletizado. Na curva correspondente ao PC puro (PC-p) não foi identificado o pico característico da temperatura de fusão cristalina pelo fato deste ser um polímero amorfo. Enquanto que a curva correspondente ao PET puro (PET-p) observa-se um pico característico de fusão cristalina ( $T_m$ ) em torno de 254°C e ainda pode-se observar um pico característico de cristalização a frio ( $T_c$ ) em torno de 117°C. A blenda contendo modificador de impacto (PET/PC/MI) mostrou dois picos, sendo um endotérmico correspondente à temperatura de fusão cristalina, em torno de 251°C, e outro exotérmico referente à temperatura de cristalização à frio em torno de 120°C, o que mostra que a presença e teor de 3% desse aditivo não promoveram variação significativa nas temperaturas de transição ( $T_m$  e  $T_c$ ), em relação ao PET-p, estando de acordo com estudos apresentados por UTRACKI (2002), o qual diz que se faz necessário o uso de 10 a 20% desse aditivo, para que se tenham variações significativas. Enquanto que para a blenda (PET/PC/MI/EC) contendo extensor de cadeia e modificador de impacto tem-se um

deslocamento do pico de fusão cristalina, em relação ao PET-p, para um valor em torno de 247°C. Esse comportamento pode ser atribuído à miscibilidade parcial da blenda, o que está de acordo com o estudo de WELLEN (2007), a qual mostra que em sistemas considerados miscíveis/parcialmente miscíveis, a temperatura de fusão cristalina da blenda será mais baixa do que o componente cristalizável puro.



**Figura 10 – Curva de DSC dos componentes individuais (PET-p e PC-p) e suas blends (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).**

Segundo estudos de WELLEN (2007) e DEL PRETTE (2004), a equação 2 é usada para cálculo da cristalinidade. A Tabela 6 apresenta os valores do grau de cristalinidade do PET-p e das blends PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC, calculado em relação a percentagem do PET (60%). Sendo que a  $\Delta H_{\mu}$  = entalpia de fusão do PET 100% cristalino é de 135 J/g.

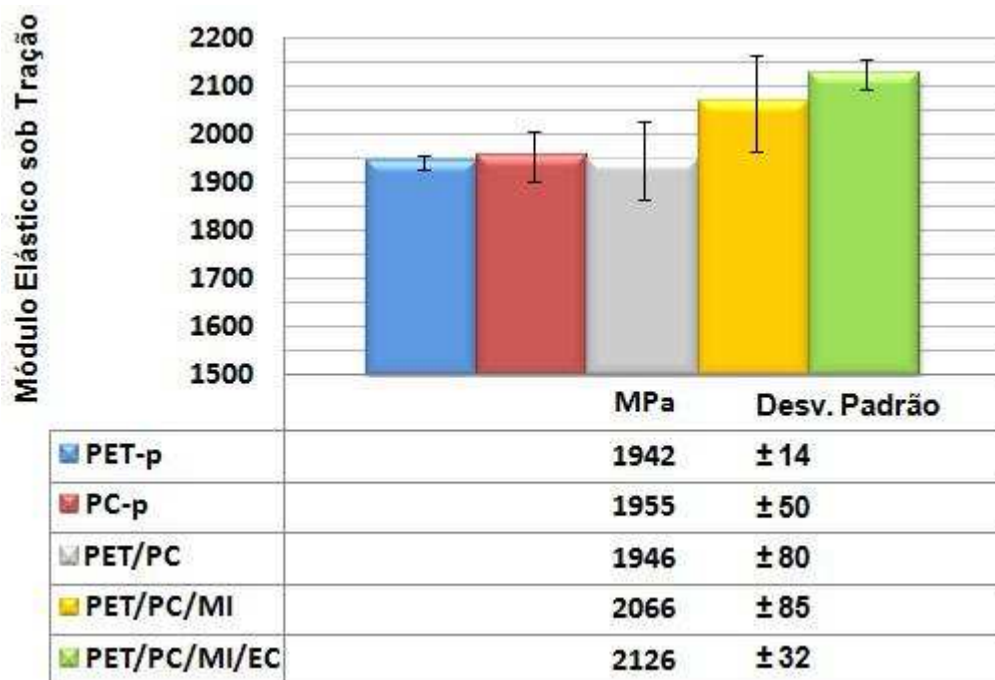
**Tabela 6: Grau de cristalinidade do PET puro e das suas blendas.**

<b>Polímero</b>	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>
PET-p	18
PET/PC/MI	24
PET/PC/MI/EC	44

## **4.2 Caracterização Mecânica**

### **4.2.1 Resistência a Tração**

A Figura 11 apresenta os resultados do módulo de elasticidade sob tração dos componentes individuais (PET-p e PC-p), bem como, de suas blendas (PET/PC, PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC). De acordo com estes resultados fica evidenciado que os componentes individuais e a blenda sem aditivo, apresentaram valores próximos para essa propriedade, sendo 1942 MPa para o PET, 1955 MPa para o PC e 1946 MPa para PET/PC. Pode-se observar ainda, que a blenda (PET/PC/MI) mesmo contendo modificador de impacto, não apresenta resultado satisfatório, possivelmente pelo fato de um maior grau de cristalinidade do PET. Ainda nessa figura pode-se observar que a blenda (PET/PC/MI/EC), contendo extensor de cadeia e modificador de impacto obteve-se um aumento em torno de 10% no valor dessa propriedade, em relação ao PET-p, podendo isso ser atribuído a presença do extensor de cadeia. Este resultado está de acordo com o reportado pelo fabricante (BASF, 2011), agindo como agente de acoplamento e promovendo um aumento no peso molecular dos poliésteres (PET e PC), o que pôde ter ocorrido nessa blenda.



**Figura 11 – Módulo elástico sob tração dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC, PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).**

A Figura 12 apresenta os resultados da tensão na força máxima dos componentes individuais (PET-p e PC-p) e de suas blendas (PET/PC, PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC). Diante do observado, pode-se notar que não houve variação significativa nos resultados, de tensão na força máxima, já que os mesmos se mantiveram praticamente constante, com exceção da blenda PET/PC, na qual observa-se um decréscimo em torno de 11% em relação ao PC-p. Este decréscimo, provavelmente por ter maior concentração de PET, pela ausência dos aditivos utilizados nas demais blendas, e a falta de controle da temperatura do molde, pois segundo UTRACKI (2002) a presença do PC acelera a cristalização do PET, agindo como agente nucleante, deixando o PET mais rígido.

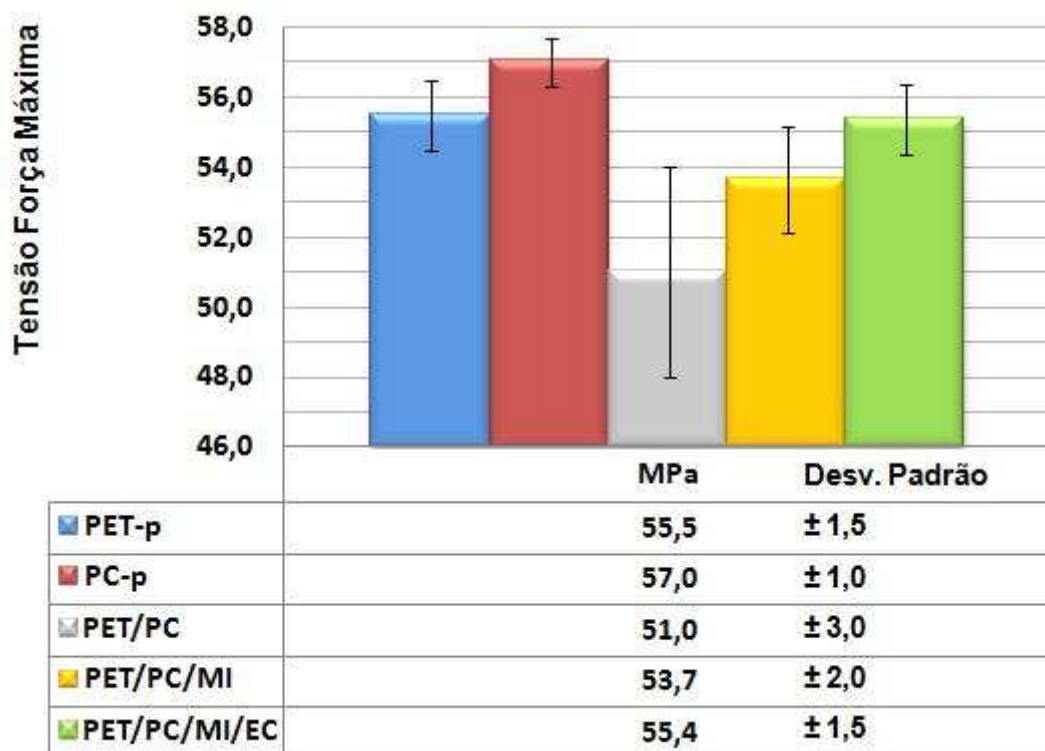
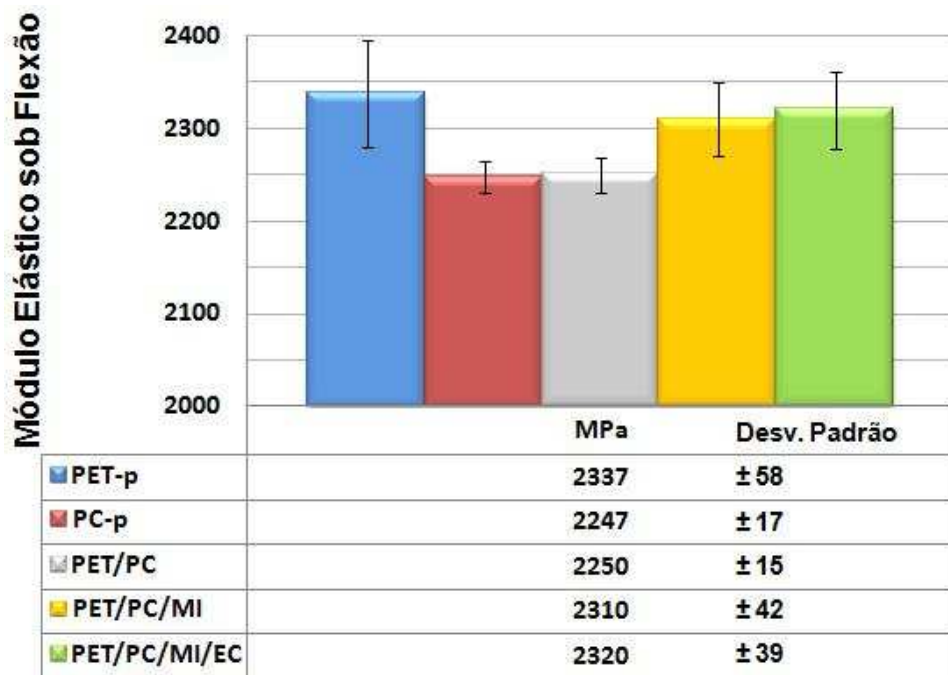


Figura 12 - Tensão da Força Máxima dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC, PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).

#### 4.2.2 Resistência a Flexão

A Figura 13 mostra os resultados do módulo elástico sob flexão dos componentes individuais (PET-p e PC-p) e, das blendas PET/PC, PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC. Observa-se um leve aumento das blendas contendo aditivos em relação ao PC-p, porém não ocorrendo em relação ao PET-p. No geral, as blendas permaneceram com a mesma capacidade de resistência a flexão provavelmente pela maior cristalização PET-p.



**Figura 13 – Módulo elástico sob Flexão dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC, PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).**

#### 4.2.3 Resistência ao Impacto

Na Figura 14 pode-se observar os resultados do ensaio de impacto dos componentes individuais (PET-p e PC-p) e das suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC). O PC-p mantém boa propriedade, sendo que o PET-p, provavelmente pelo fato de ter cristalizado, obtém um baixo valor de impacto. Visto que as blendas, contendo aditivos, com maior percentagem de PET do que o PC segue na mesma linha do PET-p, com baixo valor de impacto, possivelmente pelo aumento do grau de cristalinidade. Espera-se com a adição extensor de cadeia e do modificador de impacto melhorasse a resistência ao impacto, proporcionando maior tenacidade nas blendas.



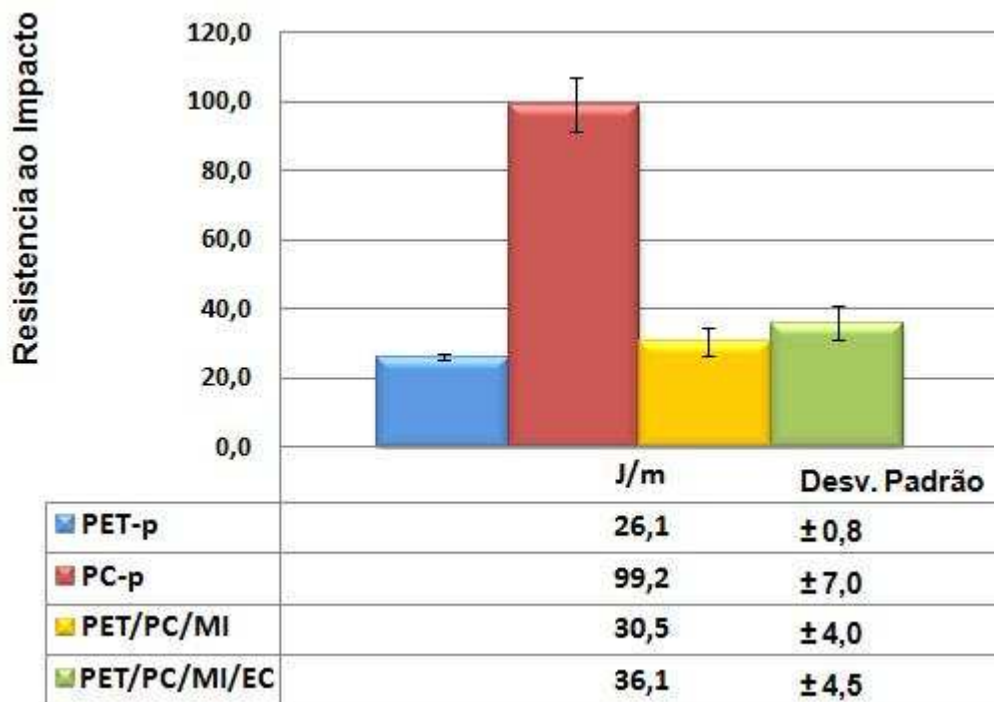
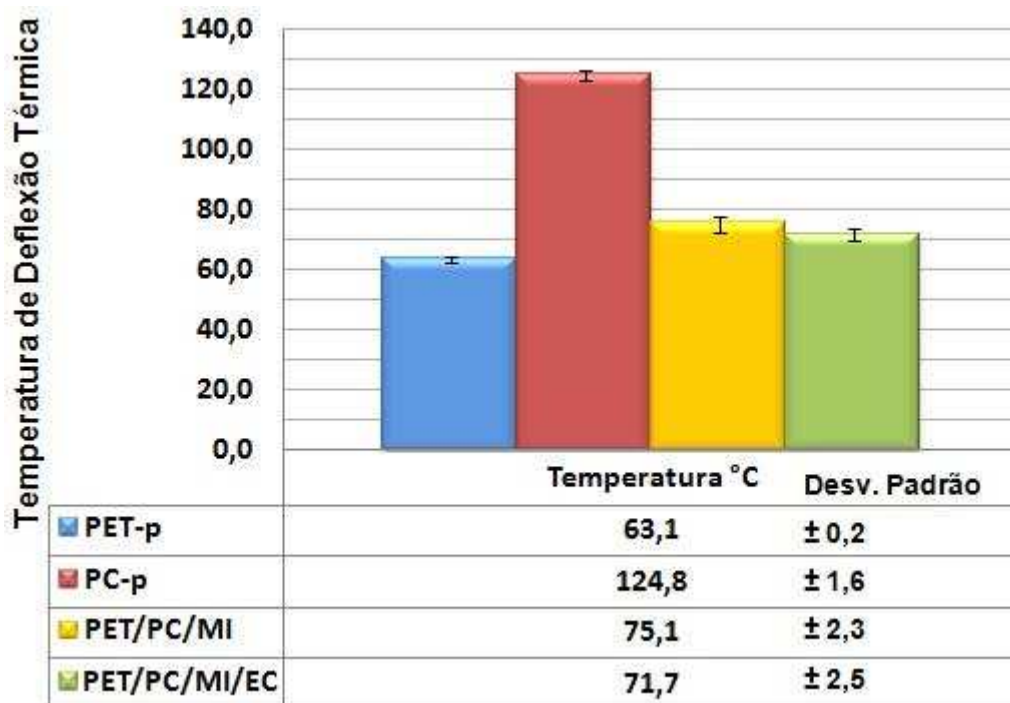


Figura 14 – Impacto Izod dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).

### 4.3 Caracterização Termomecânica

#### 4.3.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Figura 15 mostra o valor da temperatura de deflexão térmica (HDT), para os componentes individuais (PET-p e PC-p) e, de suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC). Fica evidenciado que o PET-p e o PC-p, por serem reciclados, ainda mantêm boa propriedade em relação às resinas virgens. Entretanto, as blendas não obtiveram resultados satisfatórios, tendo um pequeno aumento em torno de 12% em relação ao PET-p, mesmo contendo extensor de cadeia e modificador de impacto.



**Figura 15 – HDT dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blendas (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).**

#### 4.3.2 Temperatura de Amolecimento VICAT

A Figura 16 apresenta a temperatura de amolecimento dos componentes puros (PET-p e PC-p), preserva as propriedades das resinas virgens. No entanto, a blenda PET/PC/MI/EC teve um leve aumento de quase 11% em relação ao PC puro, e 21% em relação ao PET-p, Entretanto, a blenda PET/PC/MI obteve um aumento considerável em mais de 135%, em relação ao PET-p, aumentando ainda mais a faixa de temperatura para uso do material.

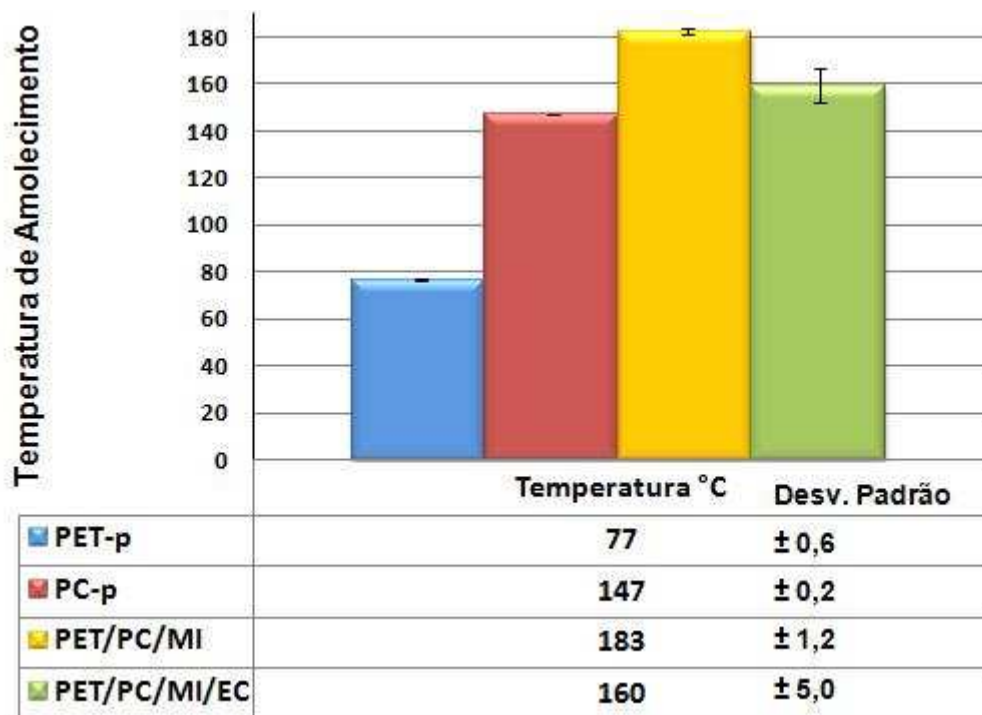
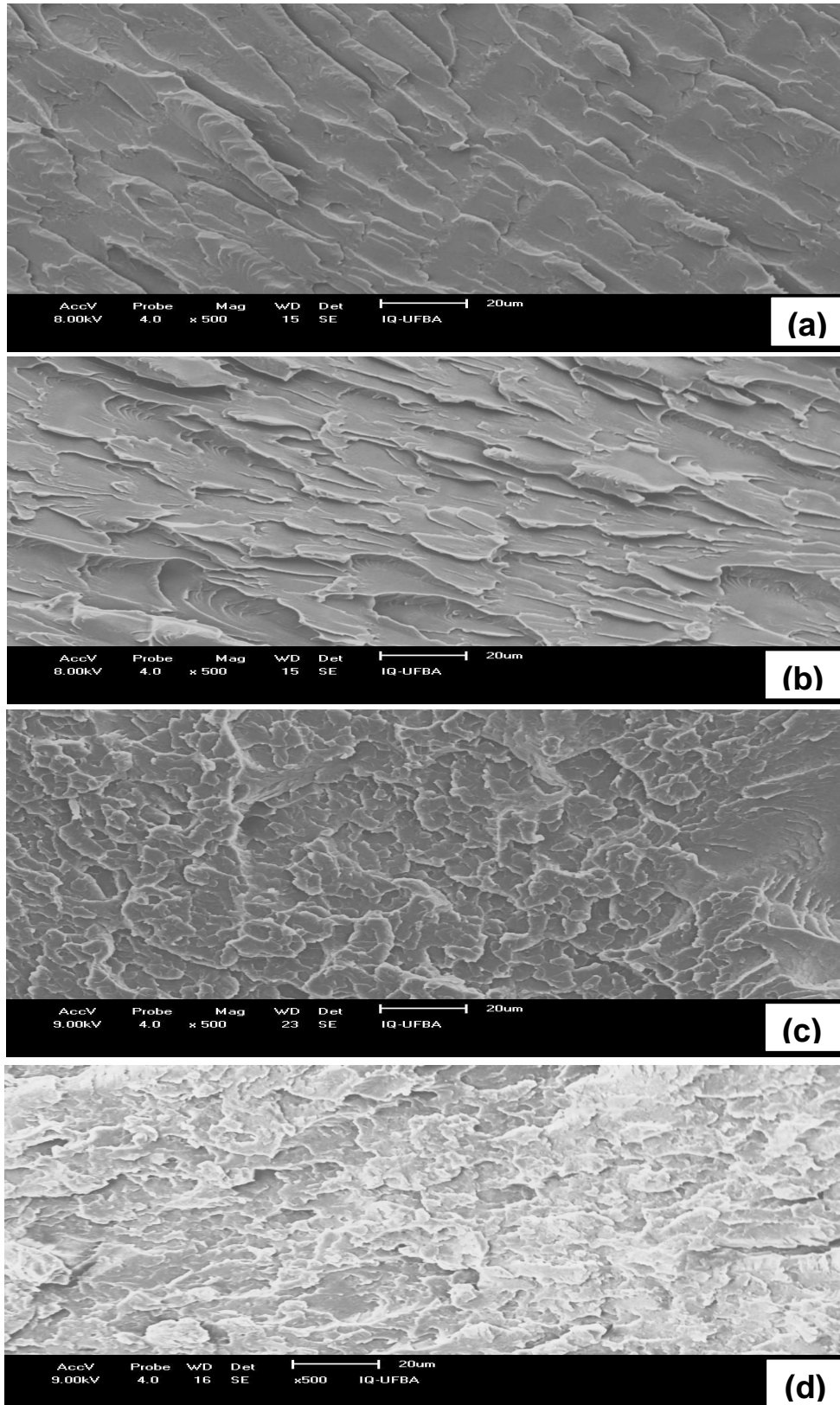


Figura 16 – VICAT dos componentes puros (PET-p e PC-p) e suas blends (PET/PC/MI e PET/PC/MI/EC).

#### 4.4 Caracterização Morfológica

##### 4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 17 exibe a microscopia eletrônica de varredura dos componentes puros e das suas blends, sendo (a) PET-p, (b) PC-p, (c) blenda PET/PC/MI/EC e (d) a blenda PET/PC/MI. Mesmo com a percentagem 60/40 (PET/PC) respectivamente, não apresentam segregação de fases. Segundo UTRACKI (2002), a blenda PET/PC é parcialmente miscível com mais de 70% de PET, logo fica evidenciado parcial miscibilidade dos polímeros estudados. Nas microscopias das blends não apresenta retículos do modificador de impacto, provavelmente, pela pequena quantidade do aditivo, não apresentando segregação de fases.



**Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV), da superfície de fratura criogênica dos componentes puros (a) PET-p, (b) PC-p, e da suas blendas (c) PET/PC/MI/EC, (d) PET/PC/MI, sendo ampliado 500 vezes.**

## 4.5 Conclusões

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e caracterização das blendas PET/PC, provenientes de material reciclado e análise da influência dos aditivos nas suas propriedades finais.

Os resultados obtidos no ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das blendas PET/PC contendo extensor de cadeia e modificador de impacto apresentaram uma parcial miscibilidade dos polímeros e mostraram um aumento no grau de cristalinidade da fração do PET.

Os ensaios mecânicos de tração não apresentaram variações significativas nas propriedades, exceto na tensão força máxima da blenda PET/PC. No ensaio de resistência ao impacto do PET-p e de suas blendas teve uma queda nas propriedades, abaixo do esperado, o que foi atribuído ao aumento do grau de cristalinidade do PET.

Nos ensaios termomecânicos, foi observado que não houve mudança considerável das blendas PET/PC na temperatura de deflexão térmica (HDT), enquanto que na temperatura de amolecimento (VICAT), foram atingidos valores mais elevados para as blendas quando comparados com os componentes puros.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) não foi observado segregação de fases, apresentando uma parcial miscibilidade dos polímeros estudados.

## 5 TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a viscosidade intrínseca do PET e das blendas;
- Analisar o stress cracking do PET, do PC e das blendas, em fluidos agressivos;
- Analisar novas proporções PET/PC nas blendas;
- Analisar novos percentuais dos aditivos nas blendas;
- Analisar a temperatura de transição vítrea do PET, do PC e das blendas;
- Analisar aplicações para a blenda PET/PC, provenientes de materiais reciclados.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIPET – 6º Censo da reciclagem de PET no Brasil 2009/2010.
2. BRUGGERMAN, A.; TINNEMANS, A. H. – Reactive blends of PET with a liquid crystalline copolyester and polyhydroxyeter. J. Appl. Polym. Sci. 71, 1107-1123, 1999.
3. BUXBAUM, L. H. - ANGEW. Chem. Int. Ed., v. 7, n.3, p. 182, 1968.
4. CANEVAROLO, Jr. S. Vicente – Ciências dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: artiliber, 2002
5. DE PAOLI, M. A – Degradação e estabilização de polímeros, 2ª edição, 2008.
6. DEL PRETTE, Lucas – Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em ciências e engenharia de materiais, 2004.
7. FOLKES, M. J.; HOPE, P. S. – Polymer blends and alloys. Chapman and Hall, New York, 1995.
8. GODOY I, A. B. – Estudo do efeito da dose de radioesterilização sobre as propriedades do PET – PET reciclado, 2003.
9. LIMANOVICH, A. D.; PLATÉ, N. A.; KUDRRYAVTSEV, Y. U. – Reactions in polymer blends: interchain effects and theoretical problems. Prog. Polym. Sci. 27, 915-970, 2002.
10. LIU, R. Y. F.; HU, Y. S.; HIBBS, M. R.; COLLARD, D. M.; SCHIRALI, D. A.; HILTNER, A.; BAER, E. – Improving oxygen barrier properties of PET by incorporating isophthalate. I. Effect of orientacion. J. Appl. Polym. Sci. 98, 1615-1628, 2005
11. MAIA D. R. J.; PEREZ;C. A. DE PAOLI M. A.; J. Polym. Sci., Part B: polym. Phys. 40 657. 2002.
12. MANCINI S. D. I; ZANIN Maria – Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. Polímeros: Ciências e tecnologia, Vol. 12, N°1, p. 34-40, 2002.
13. MANO, E. B. – Polímeros como materiais de engenharia – são Paulo: Blucher, 2010.
14. MIRAFTAB M.; HORROCKS A. R.; MWILA J. – Polym. degrad. Stab. 78 225. 2002.

15. MORA, J. J. S – Comportamiento térmico y mecânico del poli (etilén tereftalato) (PET) modificado com resinas poliéricas basadas em bisfenol-A, 2003.
16. OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T. – Polymer-polymer miscibility, academic press, New York, 1979.
17. RABELLO, M. S. – Aditivação de polímeros – São Paulo: Artiber, 2000.
18. RAMOS. W. R. M. – Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN, 2007.
19. ROMÃO, W; SPINACÉ M. A. S.; DE PAOLI Marco A.; Polímeros: Ciência e Tecnologia. 121, 132. 2009.
20. SANTOS A. S. F., AGNELLI J. A. M., SATI MANRICH 3R-Nrr, DEMa, UFSCar - Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas, 2004.
21. SILVESTRE, C.; CIMMINO, S.; DI PRACE, E. – Crystalizable polymer blends. 1595-1690, 1996.
22. SIMIELLI, E. R; SANTOS, P. A – Plástico de engenharia – São Paulo: Artiber, 2010.
23. SPINACÉ M. A. S. e DE PAOLI M. A.; Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.
24. UTRACKI, L. A. Polymer Blends Handbook. Vol. 1. Cap. 15. Kluwer Academic Publishers Dordrecht / Boston / London, 2002.
25. WIEBECK H; HARADA J; Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações, Ed.; Artiber, São Paulo 2005.
26. [www.abipet.com.br](http://www.abipet.com.br); acessado em Abril de 2011.
27. [www.basf.com](http://www.basf.com); acessado em Março de 2011.
28. [www.iupac.org](http://www.iupac.org); acessado em março de 2011.
29. [www.plastivida.com.br](http://www.plastivida.com.br); acessado em Abril de 2011.
30. [www.rohmhaas.com](http://www.rohmhaas.com); acessado em março de 2011.