

---

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**UNICAMP**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
Departamento de Físico-Química



**Cristina Moniz Araujo Lopes**

**Blendas de Poli (Tereftalato De Etileno) e Polietileno de  
Baixa Densidade Contendo Alumínio:  
Um Material Proveniente da Reciclagem de Embalagens**

**Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de  
Campinas para a obtenção do título de Doutor em Ciências.**

**Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti**

**Campinas**  
**Julho de 2003**

20.11.03-151

UNIDADE EL  
Nº CHAMADA 12.000 n.p  
18816  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 57786  
PROC 16.117-04  
C \_\_\_\_\_ D x  
PREÇO 11,00  
DATA 16/04/2004  
Nº CPD \_\_\_\_\_

CM00196699-3

Bibid: 314783

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

L881b

Lopes, Cristina Moniz Araújo.

Blendas de poli(tereftalato de etileno) e polietileno de baixa densidade contendo alumínio: um material proveniente da reciclagem de embalagens / Cristina Moniz Araújo Lopes. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Blendas poliméricas. 2. Compatibilização.  
3. Compósitos. 4. Reciclagem de embalagens.  
I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

**Às pessoas que, consciente ou inconscientemente, incentivaram a realização desse trabalho.**

---

## AGRADECIMENTOS

- À Bel pela orientação, ensinamentos, amizade e confiança.
- À Fapesp pelo apoio financeiro.
- À Prof. Dra. Maria do Carmo Gonçalves pelas análises microscópicas.
- Aos professores e funcionários do Instituto de Química que forneceram suporte para a realização do trabalho.
- A todo o pessoal do laboratório, aos que já saíram e aos que ainda estão, pela ótima convivência e pelo apoio; e em especial à Lilian, Adair, Renato, Antônio, Vanessa e Silvana que prestaram ajuda valiosa na realização de algumas etapas do trabalho.
- Às estagiárias do laboratório I-102 e laboratório de polímeros: Valquíria, Andréa, Katlen, Aline e Simone pela ajuda com o processamento.
- À Diva pelas análises de DMA.
- Às empresas Tetra Pak, Mercoplás, Braskem e Recipet pelo fornecimento dos polímeros.
- À Dra. Mirabel Cerqueira Rezende e à chefia da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial pelo apoio imprescindível para a finalização desse trabalho.

---

## CURRICULUM VITAE

### Formação

**Doutorado:** Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Título: "Blendas de poli (tereftalato de etileno) e polietileno de baixa densidade contendo alumínio: um material proveniente da reciclagem de embalagens"

Orientadora: Prof. Dra. Maria Isabel Felisberti. Conclusão: 2003.

**Mestrado:** Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Título: "Hidrogéis de IPNs baseadas em gelatina e poli(vinilpirrolidona). Estudo da miscibilidade e avaliação da potencialidade como biomaterial"

Orientadora: Prof. Dra. Maria Isabel Felisberti. Conclusão: 1997.

**Graduação:** Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Bacharelado em Química Tecnológica. Conclusão: 1994.

### Atuação profissional

Centro Técnico Aeroespacial. S. J. dos Campos – SP. Cargo: Pesquisadora.

### Publicações

Lopes CMA and Felisberti MI. Thermal conductivity of PET/(LDPE/Al) composites measured by MDSC. Polymer Testing. Submetido.

Lopes CMA and Felisberti MI. Mechanical behaviour and biocompatibility of poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone) - Gelatin IPN Hydrogels. Biomaterials **24**:1279-1284, 2003.

Marcucci MC, deCamargo FA, Lopes CMA. Identification of amino acids in Brazilian propolis. Z. Naturforsch C. **51**: (1-2) 11-14 JAN-FEB, 1996.

---

## **Principais trabalhos apresentados em congressos**

LOPES CMA, FELISBERTI MI. O compósito polietileno/alumínio obtido da reciclagem de embalagens assépticas: caracterização mecânica e estudo das blendas com pet reciclado. VII CBPOL, 2003, Belo Horizonte-MG.

LOPES CMA, REZENDE MC. Não tecido de poliacrilonitrila impregnado com polipirrol: efeito do tempo de dopagem na eficiência de absorção de microondas. VII CBPOL, 2003, Belo Horizonte-MG.

LOPES CMA, REZENDE MC. Microwave absorption effectiveness of nonwoven fabric impregnated with carbon black. IMOC 2003, Foz do Iguaçu-PR.

LOPES CMA, FELISBERTI MI. Influência da morfologia nas propriedades mecânicas de blendas de poli(tereftalato de etileno) e polietileno de baixa densidade. CBECIMAT, 2002, Natal- RN.

LOPES CMA, PEIXOTO GG, REZENDE MC. Materiais multicamadas absorvedores de microondas baseados em polímeros e carga condutora. CBECIMAT, 2002, Natal- RN.

LOPES CMA, FELISBERTI MI. Dynamical Mechanical Analysis of PET/LDPE/AL composites obtained from recycled packaging: interfacial adhesion and influence of processing. 13<sup>th</sup> ICIFUAS, 2002, Bilbao-Espanha.

LOPES CMA, FELISBERTI MI. Condutividade térmica de compósitos PET/PEBD/Al determinada por DSC. III CBRATEC, 2002, Poços de Caldas-MG.

LOPES CMA, FELISBERTI MI. Influência do alumínio na morfologia e no comportamento dinâmico mecânico de blendas PET/PEBD. VI CBPOL, 2001, Gramado-RS.

---

## RESUMO

**BLENDAS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE CONTENDO ALUMÍNIO: UM MATERIAL PROVENIENTE DA RECICLAGEM DE EMBALAGENS.**

Compósitos de polietileno e alumínio (PEAL) podem ser obtidos da reciclagem de embalagens assépticas Tetra Pak pós consumo. Esse compósito é constituído por polietileno de baixa densidade (PEBD), alumínio e um copolímero de polietileno e ácido metacrílico (EMAA). A presença da carga metálica e de um copolímero funcionalizado, que pode atuar como compatibilizante, torna atraente a possibilidade de obtenção de blendas compatibilizadas e reforçadas através da mistura do compósito com outros termoplásticos. Neste trabalho foram preparadas blendas de PEAL com poli(tereftalato de etileno) (PET), também reciclado nas proporções de 30 %, 50 % e 70 % em massa de PET em extrusora de rosca simples e de dupla rosca, e caracterizadas. O método de extrusão influencia a morfologia da blenda, porém as diferenças morfológicas tornam-se menos significativas quando as blendas são moldadas por injeção, e conseqüentemente as propriedades mecânicas, avaliadas a partir de corpos de prova injetados, não diferem entre si. A análise dinâmico-mecânica mostrou que o processamento afeta a transição vítrea do PET e o módulo na região elástica, em decorrência de diferenças de cristalinidade, da morfologia e de alterações na estrutura do polímero induzidas por cisalhamento. A comparação da morfologia das blendas PET/PEAL, com as blendas PET/PEBD e PET/EMAA preparadas em extrusora de dupla rosca mostrou a excelente adesão na interface das blendas PET/PEAL, comparável à blenda PET/EMAA. Esse resultado é devido à interação entre os grupos polares do PET e do copolímero. Em relação às propriedades mecânicas, comparativamente às blendas PET/PEBD e PET/EMA, o sistema PET/PEAL apresenta aumento no módulo e redução na elongação e na resistência ao impacto devido à presença do alumínio.

---

## ABSTRACT

**BLENDS OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND LOW DENSITY POLYETHYLENE CONTAINING ALUMINIUM: A MATERIAL OBTAINED FROM PACKAGING RECYCLING.**

Composites of polyethylene and aluminium (PEAL) may be obtained from the recycling of post-consumed Tetra Pak aseptic packaging. The components of the composite are low density polyethylene (PEBD), aluminium and an ethylene-methacrylic acid random copolymer (EMAA). The presence of a metallic filler and a functionalized copolymer, which may act as a compatibilizer, suggests that blending PEAL with other thermoplastic would be a way of obtain reinforced and compatibilized blends from recycled materials. Blends of PEAL and recycled poly(ethylene terephthalate) (PET) were prepared in the compositions of 30, 50 and 70 wt. % of PET in a single screw and a twin-screw extruder. The method of preparation influences the morphology of the blends. However, the differences in morphology become less important when the blends are injection moulded. Therefore, there is not too much difference in the mechanical properties since they are evaluated from injection moulded specimens. Dynamic mechanical analysis has shown that processing affects the glass transition of PET and the modulus in the elastic region. This result is related to crystallinity, morphology and shear induced structural changes. Blends of PET/PEBD and PET/EMAA were also prepared. The morphological analysis showed that the PET/PEAL blends present an excellent interfacial adhesion, comparable with the PET/EMAA blend. The improvement of adhesion in comparison with the PET/PEBD blend is a result of the interaction between the polar groups of PET and EMAA. The PET/PEAL blends presented higher modulus than the others blends. However, due to the presence of filler, the elongation at break and impact strength decreased.

---

## Índice

<u>LISTA DE TABELAS</u>	<u>xix</u>
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	<u>xxi</u>
<u>CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO</u>	<u>1</u>
<b>I.1 BLENDS POLIMÉRICAS</b>	<b>3</b>
I.1.1 Morfologia	4
I.1.2 Compatibilização	7
I.1.3 Blendas e reciclagem	12
<b>I.2 RECICLAGEM DE POLÍMEROS</b>	<b>13</b>
I.2.1 Embalagens e lixo plástico	16
I.2.2 Reciclagem de garrafas de poli(tereftalato de etileno) ( PET)	16
I.2.3 Reciclagem de embalagens assépticas Tetra Pak	18
<u>CAPÍTULO II: OBJETIVOS</u>	<u>23</u>
<u>CAPÍTULO III: MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u>	<u>25</u>
<b>III.1 MATERIAIS</b>	<b>26</b>
<b>III.2 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE/ALUMÍNIO (PEAL)</b>	<b>27</b>
<b>III.3 PROCESSAMENTO DAS BLENDS</b>	<b>28</b>
III.3.1 Preparação em extrusora de rosca simples	29
III.3.2 Preparação em extrusora de dupla rosca	29

---

III.3.3 Moldagem por injeção	30
<b>III.4 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS E COMPONENTES PUROS</b>	<b>32</b>
III.4.1 Caracterização térmica	34
III.4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	34
III.4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	34
III.4.1.2.1 Fusão e cristalização	34
III.4.1.2.1 Condutividade térmica	35
III.4.2 Caracterização mecânica	35
III.4.2.1 Resistência à tração	35
III.4.2.2 Resistência ao impacto	36
III.4.2.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	36
III.4.3 Caracterização microscópica	37
III.4.3.1 Microscopia óptica - Luz refletida	37
III.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	37
III.4.3.3 Solubilidade seletiva	38
III.4.3.4 Análise de imagens	39
III.4.4 Outras caracterizações	39
III.4.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
III.4.4.2 Índice de fluidez (MFI)	39
<b><u>CAPÍTULO IV : RESULTADOS E DISCUSSÃO</u></b>	<b>41</b>
<b>IV.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PEAL</b>	<b>43</b>
IV.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
IV.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	46

---

IV.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	49
IV.1.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	51
IV.1.5 Propriedades mecânicas	53
IV.1.6 Índice de fluidez (MFI)	56
IV.1.7 Morfologia	57
<b>IV.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENAS PET/PEAL</b>	<b>58</b>
IV.2.1 Influência do processamento na morfologia e nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas	58
IV.2.1.1 Morfologia	58
IV.2.1.2 Propriedades dinâmico-mecânicas	70
IV.2.1.3 Propriedades mecânicas	78
IV.2.2 Propriedades térmicas	82
IV.2.2.1 Condutividade térmica	82
IV.2.2.2 Estabilidade termo-oxidativa	89
<b>IV.3 COMPARAÇÃO DA BLEND A PET/PEAL COM OS SISTEMAS PET/PEBD E PET/EMAA</b>	<b>92</b>
IV.3.1 Morfologia	92
IV.3.2 Propriedades dinâmico-mecânicas	101
IV.3.3 Propriedades mecânicas	106
<b><u>CAPÍTULO V: CONCLUSÕES</u></b>	<b>113</b>
<b><u>CAPÍTULO VI: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>	<b>117</b>

---

**LISTA DE TABELAS**

TABELA III.1: Polímeros utilizados na preparação das blendas	26
TABELA III.2: Propriedades dos polímeros virgens. fonte: folha de dados do fabricante	26
TABELA III.3: Condições de processamento do PEAL em extrusora de rosca simples	28
TABELA III.4: Condições de processamento das blendas PET/PEAL em extrusora de rosca simples	29
TABELA III.5: Condições de processamento das blendas PET/PEAL, PET/EMAA e PET/PEBD em extrusora de dupla rosca	30
TABELA III.6: Condições de injeção das blendas PET/PEAL, PET/EMAA e PET/PEBD	31
TABELA III.7: Condições de injeção dos componentes puros	32
TABELA III.8: Resumo das técnicas utilizadas na caracterização de cada material	33
TABELA IV.1: Dados obtidos das curvas de TGA do PEBD, EMAA e PEAL em atmosfera oxidante	48
TABELA IV.2: Propriedades térmicas do PEAL comparadas com as do PEBD e do EMAA. Dados obtidos das curvas do segundo aquecimento	50
TABELA IV.3: Propriedades mecânicas do PEAL comparadas com as do PEBD e do EMAA	55
TABELA IV.4: Identidade das fases poliméricas das blendas PET/PEAL extrudadas conforme verificado por teste de extração seletiva	61

---

TABELA IV.5: Diâmetro médio numérico ( $d_n$ ), diâmetro médio mínimo ( $d_{min}$ ) e diâmetro médio máximo ( $d_{max}$ ) das blendas PET/PEAL extrudadas preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca	61
TABELA IV.6: Diâmetro médio numérico ( $d_n$ ), diâmetro médio mínimo ( $d_{min}$ ) e diâmetro médio máximo ( $d_{max}$ ) das blendas PET/PEAL injetadas preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca	66
TABELA IV.7: Graus de cristalinidade do PET nas blendas PET/PEAL extrudadas e injetadas	75
TABELA IV.8: Dependência da energia de impacto com a composição das blendas PET/PEAL e o tipo de extrusora usada no processamento	81
TABELA IV.9: Temperaturas dos processos de degradação termo-oxidativa das blendas PET/PEAL	90
TABELA IV.10: Resíduo das blendas PET/PEAL analisadas em atmosfera oxidante	91
TABELA IV.11: Diâmetro médio numérico ( $d_n$ ), diâmetro médio mínimo ( $d_{min}$ ) e diâmetro médio máximo ( $d_{max}$ ) das blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA extrudadas e injetadas	97
TABELA IV.12: Propriedades mecânicas das blendas PET/PEBD, PET/PEAL e PET/EMAA	106

---

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA I.1: Representação esquemática dos processos que ocorrem durante a mistura de dois polímeros no estado fundido [4].	5
FIGURA I.2. Distorções sinoidais de Rayleigh.	6
FIGURA I.3: Estrutura do copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico) (A) e de seu ionômero neutralizado por zinco (B).	10
FIGURA I.4: Composição da embalagem asséptica Tetra Brik [69].	19
FIGURA I.5: Esquema da reciclagem de embalagens assépticas.	20
FIGURA III.1: Vista Geral da extrusora de rosca simples Wortex.	27
FIGURA III.2: Perfil da rosca para poliolefinas utilizada no processamento do PEAL [72]. No detalhe o elemento de mistura tipo Maddock [73].	28
FIGURA III.3: Perfil das roscas utilizadas na preparação das blendas em extrusora de dupla rosca.	30
FIGURA III.4: Vista geral da injetora Arburg utilizada para preparação dos corpos de prova para tração e impacto.	31
FIGURA III.5: Posição de corte dos corpos de prova injetados (próximo ao ponto de injeção) e direção de ensaio dinâmico-mecânico para as amostra extrudadas e injetadas.	37
FIGURA III.6: Posição da fratura (em vermelho) para a análise morfológica das blendas nas direções paralela e perpendicular ao fluxo de extrusão e de injeção. As amostras injetadas foram cortadas próximo ao ponto de injeção.	38

- 
- FIGURA IV.1: Espectros de infravermelho de filmes de PEAL (---), PEBD (—) e EMAA (----). 44
- FIGURA IV.2: Espectros de infravermelho dos filmes de PEAL (- -), PEBD (-◇-), e EMAA (-△-). Ampliação da região de 1400 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ . 45
- FIGURA IV.3: Curvas de TGA para o PEAL (- -), o PEBD (-◇-), e o EMAA (-△-) em atmosfera oxidante. Taxa de aquecimento: 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 46
- FIGURA IV.4: Curvas da derivada da massa em função da temperatura para o PEAL (- -), o PEBD (-◇-), e o EMAA (-△-) em atmosfera oxidante. Taxa de aquecimento: 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 47
- FIGURA IV.5: Curvas de DSC para o PEAL (- -), o PEBD (-◇-) e o EMAA (-△-). Primeiro aquecimento (A), resfriamento (B) e segundo aquecimento (C). 49
- FIGURA IV.6: Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para o PEAL (- -), PEBD (-◇-), EMAA (-△-). 51
- FIGURA IV.7: Curva de módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para o PEAL (- -), PEBD (-◇-), EMAA (-△-). 52
- FIGURA IV.8: Curvas do fator de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para o PEAL (- -), PEBD (-◇-), EMAA (-△-). 53
- FIGURA IV.9 : Corpos de prova do PEBD, EMAA e PEAL após ensaio de tração. 54
- FIGURA IV.10: Curvas médias de tensão x deformação do PEAL (- -), do PEBD (-◇-) e do EMAA (-△-). 55
- FIGURA IV.11: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do PEAL injetado. Imagem gerada pelo sinal dos elétrons retroespalhados. 57

- 
- FIGURA IV.12:** Morfologia das blendas PET/PEAL processadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca. Superfície de fratura paralela ao fluxo de extrusão. 59
- FIGURA IV.13:** Morfologia após extração do PET da blenda PET/PEAL na proporção de 30 % de PET preparada em extrusora de rosca simples. Fratura perpendicular ao fluxo de extrusão. 60
- FIGURA IV.14:** Distribuição de tamanho da fase dispersa das blendas PET/PEAL contendo 30 % de PET preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca. 62
- FIGURA IV.15:** Morfologia das blendas PET/PEAL injetadas. Superfície de fratura paralela ao fluxo de injeção. 65
- FIGURA IV.16:** Morfologia após extração com ácido clorosulfônico das blendas PET/PEAL com 50 % de PET preparadas em extrusora de rosca simples (A) e injetadas (B); e preparadas em extrusora de dupla rosca (C) e injetadas (D). Fratura perpendicular ao fluxo de extrusão. 68
- FIGURA IV.17:** Partículas de alumínio nas superfícies de corte de blendas PET/PEAL extrudadas em extrusora de dupla rosca (corte transversal ao fluxo de extrusão) e injetadas (corte paralelo ao fluxo de injeção). 69
- FIGURA IV.18 :** Influência da composição no perfil das curvas de DMA das blendas PET/PEAL contendo 0 % (-▼-), 30 % (-◆-), 50 % (-●-), 70 % (-▲-) e 100 % (-■-) de PET. Amostras preparadas em extrusora de rosca simples e injetadas. 71
- FIGURA IV.19 :** Efeito do processamento no comportamento dinâmico-mecânico de blendas de PET/PEAL contendo 30 %, 50 % e 70 % de PET. Blendas extrudadas preparadas em extrusora de rosca simples (-●-) e injetadas (-■-), e blendas extrudadas preparadas em extrusora de dupla rosca (-▼-) e injetadas (-◆-). 73

---

**FIGURA IV.20:** Efeito do processamento na temperatura de transição vítrea do PET nas blendas PET/PEAL de diferentes composições. Blendas extrudadas preparadas em extrusora de rosca simples (RS) e injetadas (RSinj), e blendas extrudadas preparadas em extrusora de dupla rosca (DR) e injetadas (DRinj).

74

**FIGURA IV.21:** Efeito do processamento no módulo de armazenamento das blendas PET/PEAL a 200 °C. Blendas preparadas em extrusora de rosca simples (RS) seguido de moldagem por injeção (RSinj), e blendas preparadas em extrusora de dupla rosca (DR) seguido de moldagem por injeção (DRinj).

78

**FIGURA IV.22:** Curvas médias de tensão x deformação das blendas PET/PEAL em função da composição e do tipo de extrusora. RS: Rosca simples, DR: Dupla rosca.

79

**FIGURA IV.23:** Módulo de Young e alongação na ruptura das blendas PET/PEAL em função da composição e do processamento: extrusora de rosca simples (-■-) e extrusora de dupla rosca (-▲-). A linha pontilhada equivale aos valores previstos por aditividade.

80

**FIGURA IV.24:** Dependência da amplitude do fluxo de calor modulado com a espessura da amostra.

83

**FIGURA IV.25:** Gradiente de temperatura estabelecido entre as duas faces do corpo de prova.

84

**FIGURA IV.26:** Influência da temperatura e da composição na capacidade calorífica das blendas PET/PEAL.

85

**FIGURA IV.27:** Influência da temperatura na condutividade térmica das blendas PET/PEAL.

86

**FIGURA IV.28:** Influência da composição na condutividade térmica das blendas PET/PEAL.

87

- 
- FIGURA IV.29:** Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante das blendas PET/PEAL. Teor de PET nas blendas: 0 % (-■-), 30 % (-●-), 50 % (-▲-), 70 % (-▼-) e 100 % (-◆-). 89
- FIGURA IV.30:** Derivadas das curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante das blendas PET/PEAL. Teor de PET nas blendas: 0 % (-■-), 30 % (-●-), 50 % (-▲-), 70 % (-▼-) e 100 % (-◆-). 90
- FIGURA IV.31:** Morfologia das blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA processadas em extrusora de dupla rosca. Superfície de fratura paralela ao fluxo de extrusão. 93
- FIGURA IV.32:** Morfologia das blendas injetadas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA contendo 30 e 70 % de PET. Fratura paralela ao fluxo de injeção. 94
- FIGURA IV.33:** Morfologia das blendas injetadas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA contendo 50 % de PET. Fratura perpendicular ( $\perp$ ) e paralela ( $\parallel$ ) ao fluxo de injeção. 95
- FIGURA IV.34:** Morfologia após extração do PET das blendas PET/PEAL, PET/EMAA e PET/PEBD na proporção de 50 % de PET. Fratura perpendicular ao fluxo de extrusão e injeção. 96
- FIGURA IV.35:** Coalescência da fase dispersa na blenda PET/PEBD extrudada contendo 50% de PET. 98
- FIGURA IV.36:** Detalhes da interface matriz/fase dispersa das blendas PET/PEBD (a), PET/EMAA (b) e PET/PEAL (c) injetadas contendo 70 % de PET. Em todos os casos a matriz é constituída por PET. 99
- FIGURA IV.37:** Esquema das interações de hidrogênio entre o PET e o copolímero EMAA. 100

- 
- FIGURA IV.38: Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) do PET (-▲-) e de suas blendas com PEBD (-◆-), EMAA (-■-) e PEAL (-▼-) injetadas. 102
- FIGURA IV.39: Curvas de módulo de perda ( $E''$ ) do PET (-▲-) e de suas blendas com PEBD (-◆-), EMAA (-■-) e PEAL (-▼-). 103
- FIGURA IV.40: Curvas de fator de perda ( $\tan \delta$ ) do PET (-▲-) e de suas blendas com PEBD (-◆-), EMAA (-■-) e PEAL (-▼-) injetadas. 104
- FIGURA IV.41: Curvas de tensão x deformação das blendas PET/PEAL (-▲-), PET/PEBD (-■-) e PET/EMAA (-●-) contendo 30 % (a), 50 % (b) e 70 % de PET (c). A linha pontilhada equivale aos valores previstos por aditividade. 107
- FIGURA IV.42: Variação no módulo de Young e na elongação na ruptura em função da composição para as blendas PET/PEAL (-▲-), PET/PEBD (-■-) e PET/EMAA (-●-). 108
- FIGURA IV.43: Resistência ao impacto das blendas PET/PEAL (-■-), PET/PEBD (-◆-) e PET/EMAA (-▲-) contendo 30 %, 50 % e 70 % de PET. 109
- FIGURA IV.44: Topografia da fratura sob impacto do PET. Lado esquerdo corresponde à posição do entalhe, ponto inicial da fratura dos corpos de prova. 110
- FIGURA IV.45: Topografia de fratura sob impacto das blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA contendo 50 e 70 % de PET. Lado esquerdo corresponde à posição do entalhe, ponto inicial da fratura dos corpos de prova. 110

---

## **CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO**

<b>I.1 BLENDS POLIMÉRICAS</b>	<b>2</b>
I.1.1 Morfologia	3
I.1.2 Compatibilização	6
I.1.3 Blendas e reciclagem	11
<b>I.2 RECICLAGEM DE POLÍMEROS</b>	<b>12</b>
I.2.1 Embalagens e lixo plástico	15
I.2.2 Reciclagem de garrafas de poli(tereftalato de etileno) ( PET)	16
I.2.3 Reciclagem de embalagens assépticas Tetra Pak	17

## I.1 BLENDA POLIMÉRICAS

Blenda polimérica é definida como a mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja reações químicas entre eles. Porém, considerando a evolução de tais materiais uma definição mais atualizada seria: a mistura física de dois ou mais polímeros sem a presença de reações químicas, a menos que sejam limitadas à interface dos dois sistemas. Essa definição inclui as blendas com modificação de interface, ao mesmo tempo em que distingue esses materiais de outros tipos de associações de polímeros como os copolímeros e as IPNs (redes poliméricas interpenetrantes) [1].

A mistura de polímeros na forma de blendas é um método simples, rápido e econômico para a obtenção de novos materiais poliméricos. Além dessas vantagens em relação à síntese de novos polímeros, esse método possibilita a adequação das propriedades para uma determinada aplicação apenas com a mudança da composição da mistura [2]. As blendas poliméricas são utilizadas principalmente na indústria automotiva, em materiais eletro-eletrônicos, em embalagens e na construção civil [1].

As blendas são divididas em duas principais classes em relação ao estado de mistura: blendas miscíveis, quando apresentam homogeneidade em escala molecular, e blendas imiscíveis, quando o material apresenta duas ou mais fases [2].

Do ponto de vista termodinâmico, para uma mistura de dois polímeros ser miscível, a energia livre de Gibbs de mistura,  $\Delta G_m$ , que está relacionada com a entropia de mistura,  $\Delta S_m$ , e com a entalpia de mistura  $\Delta H_m$ , através da equação 1.1, deve ser negativa.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

Além disso outra condição para a estabilidade de fases de uma mistura binária de composição  $\Phi$  (fração volumétrica), é dada pela equação 1.2 [3]:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (1.2)$$

Por se tratar de macromoléculas, a mistura de polímeros resulta em baixa variação de entropia, e assim a condição de miscibilidade será atingida se houver a diminuição da componente entálpica, que, nesse caso, implica na existência de interações específicas entre os polímeros.

As interações polímero-polímero mais comuns são as ligações de hidrogênio, as iônicas, as dipolares, as envolvendo elétrons  $\pi$  e as que resultam em complexos de transferência de cargas. Entretanto, poucos são os pares poliméricos para os quais tais interações podem ocorrer, de maneira que a maior parte das blendas é imiscível [1-3].

Quando dois polímeros imiscíveis são misturados, o resultado mais comum é a obtenção de um sistema de duas fases, caracterizado por uma morfologia típica. O tipo de morfologia e a dimensão das fases determinam as propriedades da blenda e, portanto, seu entendimento e controle são de extrema importância no estudo de blendas poliméricas.

### **I.1.1 Morfologia**

As blendas imiscíveis podem apresentar vários tipos de morfologia. As mais frequentes são a morfologia de uma fase dispersa em uma matriz e a morfologia de duas fases co-contínuas.

No primeiro caso, a fase dispersa pode assumir diferentes formas, sendo a esférica e a fibrilar as mais comuns. Outros aspectos importantes relacionados com esta morfologia são a dimensão e a estabilidade dimensional da fase dispersa. A morfologia co-contínua ocorre em uma determinada faixa de composição e caracteriza a proximidade de inversão de fases, ou seja, a situação na qual o polímero da matriz passa a ser a fase dispersa.

A morfologia que será estabelecida em uma determinada blenda imiscível depende das propriedades reológicas dos componentes, da composição da blenda e das condições de obtenção da mistura.

No caso de mistura mecânica, na qual os polímeros se encontram no estado fundido, dois processos opostos comandam a formação da morfologia, o

de dispersão e o de coalescência. A figura I.1 resume as etapas desses dois processos.

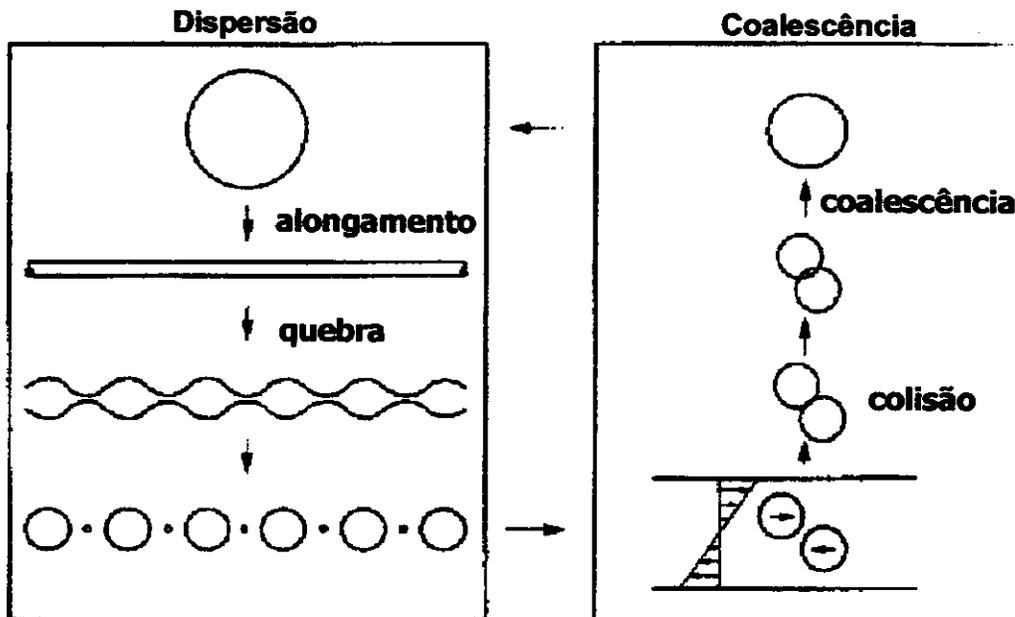


Figura I.1: Representação esquemática dos processos que ocorrem durante a mistura de dois polímeros no estado fundido [4].

O processo de dispersão de *pellets* fundidos de um polímero dispersos na matriz de outro é governado pelo número de capilaridade ( $Ca$ ), ou seja, a razão da tensão de cisalhamento exercida sobre a gota pelo fluxo externo e a tensão interfacial que tende a preservar a forma esférica, como indicado na equação I.3,

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} r}{\sigma} \quad (I.3)$$

onde  $\sigma$  é a tensão interfacial (N/m),  $r$  é o raio da gota (m),  $\eta_m$  representa a viscosidade da matriz (Pa.s) e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

Nos estágios iniciais de mistura quando os domínios dispersos são grandes, a tensão de cisalhamento sobrepõe-se à tensão interfacial e as gotas são deformadas, assumindo a forma de fibrilas longas e finas. A área interfacial aumenta e as dimensões da fase dispersa diminuem drasticamente considerando a área seccional na direção perpendicular ao fluxo de deformação. Quando o raio

da fibrila se torna suficientemente pequeno, e  $Ca$  se aproxima de um valor crítico ( $Ca_{crit}$ ), surgem perturbações senoidais com amplitude  $\alpha$  e comprimento de onda  $\lambda$  (figura 1.2), as chamadas distorções de Rayleigh, que causam flutuações de diâmetro ao longo das fibrilas, resultando na quebra das mesmas em pequenas gotas. Essas pequenas gotas podem também ser deformadas e quebrar novamente, gerando gotas de diâmetro cada vez menor, enquanto  $Ca$  estiver acima do valor crítico [3].

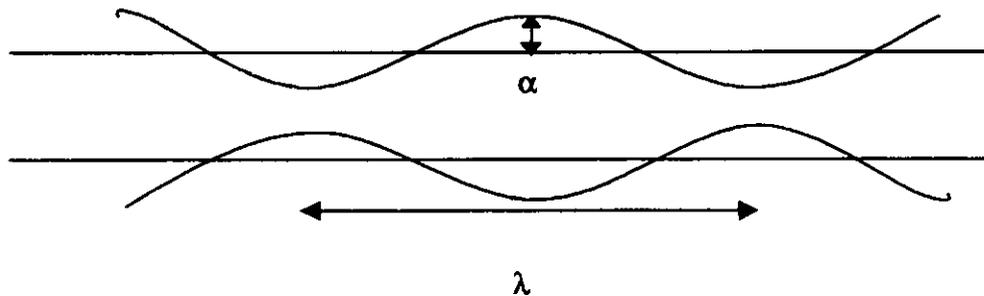


Figura 1.2. Distorções sinoidais de Rayleigh.

A alta mobilidade dos polímeros no estado fundido provoca choques constantes da fase dispersa. Devido à alta tensão interfacial em blendas, a tendência é minimizar o máximo possível a superfície de um polímero em contato com outro, o que implica em aumentar o diâmetro dos domínios, ou seja a fase dispersa coalesce.

O fenômeno da coalescência pode ser dividido em quatro estágios [5]:

1. As partículas se aproximam até que se forme um filme da matriz entre elas;
2. O filme é drenado até atingir uma espessura crítica;
3. O filme é rompido devido à instabilidade interfacial e as partículas se encontram;
4. A forma das partículas em contato evolui até atingir a forma esférica.

A coalescência pode ser estática ou dinâmica. A dinâmica ocorre durante o processamento e é induzida pelo fluxo, enquanto a estática ocorre depois do processamento na ausência de fluxo. A coalescência estática na temperatura ambiente é dificultada pela alta viscosidade dos polímeros, mas ocorre durante o

período de serviço do material e é mais crítica para os polímeros que estão a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea [6].

Tanto a coalescência estática quanto a dinâmica dependem principalmente do número de colisões entre as partículas e facilidade de drenagem do filme entre as partículas. O número de colisões é proporcional à concentração da fase dispersa e inversamente proporcional à viscosidade da matriz e ao tamanho da partícula. A drenagem do filme depende da tensão interfacial e da razão de viscosidade entre matriz e fase dispersa [7].

A razão de viscosidade tem efeito não apenas no tamanho da fase dispersa, mas também na morfologia. Juntamente com a composição, a razão de viscosidade tem um importante papel na determinação da inversão de fases. Entre os modelos empíricos desenvolvidos para descrever a inversão de fases em blendas imiscíveis baseados na razão de viscosidade ( $\eta$ ) do fundido e na fração volumétrica ( $\Phi$ ) da matriz (m) e da fase dispersa (d), o mais simples prevê que a inversão de fases ocorre quando a igualdade da equação 1.4 é satisfeita [8]:

$$\frac{\eta_m \phi_d}{\eta_d \phi_m} = 1 \quad (1.4)$$

Além dos fatores já citados que influenciam a morfologia, ainda deve ser considerada a questão da compatibilidade entre os componentes das blendas.

### 1.1.2 Compatibilização

A maioria das blendas imiscíveis apresenta propriedades mecânicas ruins devido à baixa adesão entre os componentes. Quando a blenda é submetida a esforços mecânicos, a transferência de tensão de uma fase para outra ocorre na interface. Se a adesão entre as fases for baixa, nesta região ocorrerá um acúmulo de tensões quando o material for mecanicamente solicitado, que poderá originar uma fratura [2,3,9]. Entretanto, as blendas imiscíveis podem adquirir boas propriedades mecânicas se a adesão interfacial for melhorada através de compatibilização. A técnica de compatibilização mais utilizada consiste na modificação da interface pela ação de agentes compatibilizantes. Outros métodos

de compatibilização incluem as transreações [10]; a reticulação dos componentes das blendas [11,12]; a introdução de grupos específicos na estrutura da cadeia que resultam em interações fortes (ligações de hidrogênio, ion-dipolo,...) [13,14], a adição de cargas e reforço [15-18].

Um compatibilizante tem a função principal de reduzir a energia interfacial; com essa alteração é possível obter uma fina dispersão durante a mistura, estabilizar a morfologia reduzindo a coalescência e aumentar a adesão entre as fases [19,20].

Os compatibilizantes podem ser adicionados como um terceiro componente ou gerados *in situ*. Os compatibilizantes mais utilizados são os copolímeros em bloco, caracterizados pela existência de dois ou mais polímeros estruturalmente diferentes em uma única molécula de polímero linear, e os copolímeros de enxertia, nos quais as cadeias de um dos polímeros são ligadas à cadeia principal como ramificações [21].

Esses copolímeros apresentam a tendência de migrar para a interface, proporcionando uma interação específica ou uma reação química entre os componentes da mistura. Os copolímeros adicionados podem ser formados por segmentos quimicamente idênticos às fases ou podem ser formados por segmentos que apresentam afinidade com uma ou ambas as fases. A tabela I.1 apresenta alguns exemplos de blendas compatibilizadas por copolímeros em bloco ou de enxertia.

**Tabela 1:** Exemplos de blends compatibilizadas com copolímeros em bloco e de enxertia

Sistema	Compatibilizante	Referência
Poli(1,4-dimetil-2,6-óxido de fenileno) /poli(acrilonitrila-co-estireno), PPO/SAN	Copolímero em bloco de poliestireno e poli(metacrilato de metila), PS- <i>b</i> -PMMA	[22]
Poli(tereftalato de butileno)/ poliestireno, PBT/PS	Copolímero de enxertia de poliestireno e metacrilato de glicidila, PS- <i>g</i> -GMA	[23]
Poli(tereftalato de butileno)/ poliestireno, PBT/PS	Copolímero de enxertia de poli(tereftalato de butileno)/ poliestireno, PBT- <i>g</i> -PS	[24]
Triax <sup>®</sup> :Poliamida-6/poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) ,PA6/ABS	Copolímero de enxertia de poli(acrilonitrila-co-estireno) e anidrido maleico, SAN- <i>g</i> -MA	[25]
Poliamida/ copolímero elastômero etileno-propileno-dieno, PA/EPDM	Copolímero de enxertia de elastômero etileno-propileno-dieno com anidrido maleico, EPDM- <i>g</i> -MA	[26]
Poliétileno de baixa densidade e poliestireno de alto impacto, LDPE/HIPS	Copolímero em bloco de butadieno e estireno, PB- <i>b</i> -PS	[27]

Os copolímeros aleatórios, nos quais os comonômeros estão dispostos em sequências não específicas ao longo da cadeia constituem uma outra classe de copolímero muito menos utilizado como compatibilizante, mas que tem apresentado bons resultados na modificação da interface de blendas poliméricas. Embora ainda não haja consenso sobre os mecanismos envolvidos na compatibilização de blendas através de copolímeros aleatórios [28], vários estudos mostraram que esses copolímeros são capazes de melhorar a adesão interfacial entre fases imiscíveis [29-33].

Uma subclasse dos copolímeros aleatórios são os ionômeros. Ionômeros são polímeros que contêm grupos iônicos na cadeia principal ou nos grupos laterais [34]. São preparados a partir de copolímeros aleatórios contendo grupos ácidos através de ionização e neutralização total ou parcial com cátions, sendo o zinco e o sódio os mais utilizados. As propriedades dos ionômeros são dependentes do tipo de polímero da cadeia principal, do teor de grupos iônicos, do cátion e do grau de neutralização [35].

Um dos ionômeros mais comuns provem da ionização do copolímero de etileno e ácido metacrílico (EMAA). A figura 1.3 traz as estruturas desse copolímero nas formas ionizada e não-ionizada.

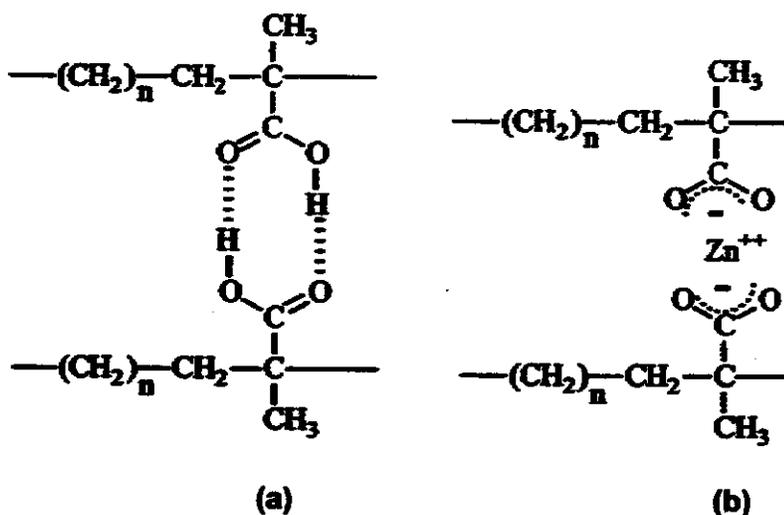


Figura 1.3: Estrutura do copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico) (a) e de seu ionômero neutralizado por zinco (b).

---

Os copolímeros de etileno e seus ionômeros são classificados como lotes de co-extrusão e são principalmente usados em embalagens de carnes e derivados com a vantagem de apresentar selagem térmica inclusive na presença de fluidos aquosos. Outras aplicações envolvem a confecção de material esportivo, como as bolas de golfe, e agentes promotores de adesão entre plástico e alumínio nas embalagens multicamadas [35].

Devido à facilidade de interagir fortemente com diversos grupos químicos, os ionômeros apresentam um excelente potencial para ser utilizados como agentes compatibilizantes [36].

Vários trabalhos têm investigado essa aplicação para esses polímeros. Ionômeros de polietileno contendo grupos metacrilatos tem sido usado na compatibilização de blendas de poliamida 6 com polietileno [37] ou polipropileno [38] e blendas do copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) com copoliésteres aromáticos [39] e com PEAD [40].

Blendas de poli(tereftalato de etileno) (PET) com polietileno linear de baixa densidade (PELBD) [41] ou polietileno de alta densidade (PEAD) [42] apresentaram melhora significativa nas propriedades mecânicas quando compatibilizadas com o ionômero de polietileno/ácido metacrílico com lítio como contra-íon.

Blendas imiscíveis de ionômeros com outros polímeros têm apresentado boas propriedades mecânicas devido à excelente adesão na interface. Algumas patentes se referem à modificação de poliamida com ionômero de polietileno contendo grupos carboxilato para melhorar a resistência ao impacto [43-44]. A baixa temperatura de transição vítrea do polietileno faz com que esse polímero apresente grande capacidade de modificar a matriz e absorver impacto à temperatura ambiente, equivalente a dos elastômeros.

### 1.1.3 Blendas e reciclagem

Embora uma desvantagem das blendas seja a dificuldade de reciclagem, já que são constituídas por uma mistura de diferentes polímeros; por outro lado, a obtenção de blendas de polímeros reciclados pode ser uma alternativa para a reutilização de polímeros pós-consumo que estejam misturados e também uma maneira eficiente de agregar melhores propriedades mecânicas e ampliar o potencial de aplicação de materiais reciclados.

O grande problema associado à aplicação pós-consumo de materiais plásticos é o empobrecimento das propriedades físicas em relação ao material virgem. Desgastes relacionados à fadiga, ao envelhecimento causado por intemperismo, aos processos de lavagem e secagem e, finalmente, ao reprocessamento fazem com que essas mudanças sejam intensificadas. Durante o processamento os materiais podem sofrer diferentes tipos de degradação: clivagem de ligações termicamente induzida, decomposição oxidativa, cisão químico-mecânica, hidrólise e cisão catalítica da cadeia polimérica. A sensibilidade à degradação térmica depende do tipo de polímero e sua extensão varia, dependendo das condições usadas [45].

Um polímero submetido a temperaturas elevadas está suscetível à degradação térmica que pode ocasionar a despolimerização e a cisão das cadeias poliméricas, com a liberação de monômeros e oligômeros, o aumento da concentração de grupos ácidos e, conseqüentemente, a diminuição da massa molar e a formação de ésteres cíclicos. O grau de degradação dependerá da temperatura, do tempo de aquecimento, da presença de aditivos e da massa molar [46].

A degradação mecânica durante o processamento resulta do cisalhamento ao qual o polímero é submetido. Quando uma tensão é aplicada durante o cisalhamento, esta se concentra na parte central da cadeia e a quebra ocorre preferencialmente neste ponto. A massa molar do polímero tem relação direta com a degradação, e a taxa de degradação aumenta em função do aumento da massa molar.

Com o intuito de minimizar esses efeitos, algumas modificações são introduzidas no material polimérico. Entre elas, a utilização de condições de processamento mais amenas, a adição de carga ou reforço, e a mistura, na forma de blendas, dos polímeros reciclados com outros, virgens ou também reciclados.

Portanto, além das motivações mais tradicionais para a preparação de blendas de polímeros virgens, como, por exemplo, a busca de melhores resistência ao impacto, alongação e propriedades de barreira [3], nos últimos tempos, a questão da reciclagem também tem aparecido com justificativa de vários estudos envolvendo blendas poliméricas dos termoplásticos mais comercializados.

Alguns exemplos são as blendas de PET reciclado com poliolefinas também recicladas [47-49] e blendas de polipropileno pós-consumo com polietileno de baixa densidade (PEBD) [50] e com poliestireno de alto impacto [51].

Esses estudos são uma consequência da presença cada vez mais constante de rejeito plástico no lixo das grandes cidades que vem acompanhado do crescimento da indústria de reciclagem, que começa a injetar cada vez mais polímero reciclado no mercado.

## I.2 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

O volume cada vez maior no lixo urbano aliado com o longo tempo necessário para que sejam completamente degradados faz com que os polímeros sejam considerados um dos resíduos que mais contribuem para a poluição ambiental [52].

Para garantir o sucesso da reciclagem são necessárias quatro condições básicas: 1) contínuo fornecimento do material bruto para uma organização adequada de coleta, separação e esquemas de pré-tratamento, 2) tecnologia de conversão adequada, 3) mercado para o produto reciclado, e 4) viabilidade econômica [53].

As alternativas para o destino final de resíduos plásticos atualmente em prática são: a **reutilização** (reciclagem primária e secundária), a **degradação**

(reciclagem terciária) e a **incineração** (reciclagem quaternária) [54]. Apesar de todas serem classificadas como formas de reciclagem, esse termo é mais usado para designar a primeira delas.

A **degradação**, ou reciclagem terciária, é um processo tecnológico no qual as macromoléculas são química ou bioquimicamente tratadas de forma a se obter unidades menores que possam ser novamente utilizadas como matéria prima, preservando assim as fontes naturais. A principal desvantagem desse método é o elevado custo envolvido no desenvolvimento de agentes específicos de degradação para os polímeros já existentes e modificação de plantas de processamento no caso de novos polímeros [55].

Através da **incineração**, o conteúdo calorífico dos polímeros é aproveitado para a geração de energia. Por ser um método simples, tem sido bastante utilizado. Possui, porém, um forte aspecto negativo na emissão de grandes volumes de CO<sub>2</sub>, que, além de tóxico, causa poluição térmica e do ar.

A **reutilização** ou reciclagem mecânica compreende o reprocessamento do plástico proveniente tanto de rejeitos industriais (reciclagem primária) como do lixo urbano (secundária) para a moldagem de novas peças. Essa última envolve etapas de coleta, separação, lavagem, secagem, moagem ou aglutinação, extrusão e finalmente a transformação do material em artefato [56].

Os esforços estão direcionados no sentido de se obter um material reprocessado, partindo de resíduo plástico, que possua propriedades mais próximas possíveis do material virgem ou com propriedades desejáveis para serem empregados na confecção de materiais com aplicações mais nobres ou em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, madeira plástica, construção civil, plasticultura, indústria automobilística e eletroeletrônica, fabricação de embalagens para produtos químicos industriais e/ou domésticos. Artefatos fabricados de polímero reciclado têm limitações de aplicação, não podem ser utilizados em contato com bebidas, remédios, alimentos, brinquedos e material de uso hospitalar, pois dependendo do uso anterior, o material pode estar contaminado. No entanto, este material pode ser 100 % reciclado para saco de lixo [57,58].

As pesquisas relacionadas com a reciclagem primária e a secundária têm, então, como desafios, a melhora da produtividade, a redução dos custos e a melhoria da qualidade do produto, que, por sua vez, determina o potencial de aplicação.

A reciclagem de plásticos no Brasil reflete as diferenças regionais de forma que em alguns estados como o Rio Grande do Sul e São Paulo a porcentagem de recuperação de resíduos esteja acima de 20 %, a média em todo o território nacional está em torno de 5 %. Esse índice é insignificante quando comparado com países da união européia, dentre os quais a Alemanha, um dos campeões mundiais em aproveitamento de lixo, já supera a marca de 60% [59].

Para otimizar esses números é necessária uma maior participação de vários setores da sociedade no que diz respeito à implantação de novas tecnologias para a redução dos custos da reciclagem e otimização do produto final, além da conscientização da população e apoio legislativo. Empresas, instituições de ensino e pesquisa, governo de todos os níveis e mídia seriam as organizações responsáveis para tomar a questão mais abrangente, assim como contribuir para avanços nessa área. Os principais órgãos industriais que tem participado ativamente de programas de reciclagem são a Associação Brasileira da Indústria de Plástico (Abiplast), a Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim), com o programa Plastivida, a Associação Brasileira da Indústria de PET (Abepet), o Instituto Nacional do Plástico (INP) e a Central das Empresas de Reciclagem (CEMPRE).

Dados do INP [59] revelam que o lixo brasileiro carrega dois milhões de toneladas de resíduos plásticos ao ano, enquanto que a indústria nacional de plástico é responsável, de acordo com dados de 2002, pela fabricação de 3,7 milhões de toneladas anuais de resina. O consumo per capita do brasileiro é da ordem de 20 quilos de plástico ao ano, enquanto na Europa e nos Estados Unidos esses números saltam para 90 e 110 quilos, respectivamente. Uma demonstração clara de que há muito potencial para crescimento desse setor industrial, o que conseqüentemente aumentará de forma contundente a porcentagem de resíduos

---

plásticos no lixo urbano, principalmente com a utilização cada vez mais constante de embalagens plásticas.

### **I.2.1 Embalagens e lixo plástico**

Embalagens plásticas, incluindo filmes flexíveis e recipientes rígidos, têm dominado o setor de embalagens e constituem o maior mercado atual para resinas plásticas. Além do bom custo efetivo em relação a outros materiais, os plásticos apresentam propriedades óticas e de barreira, densidade, e resistência mecânica adequadas para garantir a praticidade e qualidade das embalagens, assim como a conservação de produtos por longo tempo, imprescindível no caso de alimentos.

Apesar dos preços instáveis das resinas, o mercado de embalagens plásticas tem experimentado um crescimento significativo, sendo responsável por uma grande movimentação de capital. O incessante desenvolvimento de tecnologia nessa área deve garantir que essa tendência continue [59].

As principais resinas usadas para embalagens são os polietilenos de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), o poli (cloro de vinila) (PVC), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS) e o poli(tereftalato de etileno) (PET).

Por terem um período de utilização muito curto, as embalagens constituem a maior parte do lixo plástico, que contribui significativamente para a poluição ambiental [60]. Garrafas de PET e embalagens assépticas de camadas múltiplas contendo polietileno de baixa densidade são embalagens amplamente utilizadas e, portanto, muito presentes no lixo.

### **I.2.2 Reciclagem de garrafas de poli(tereftalato de etileno) ( PET)**

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster termoplástico e tem como características a leveza, propriedades de barreira, transparência ótica e boa resistência mecânica, ideais para satisfazer a demanda do consumo doméstico de

refrigerantes e de outros produtos, como artigos de limpeza e comestíveis em geral [61].

A reciclagem de PET já está bem estabelecida e vem aumentando a cada ano no Brasil, pois, além de desviar resíduo plástico dos aterros, utiliza apenas 30 % da energia necessária para a produção da resina virgem [62]. Porém a taxa de aumento é muito lenta de forma que a porcentagem de resíduos de PET reciclado ainda seja baixa. Uma das causas desse crescimento lento é a limitação das aplicações do polímero reciclado.

Outro fator que limita o aumento na produção de PET reciclado e conseqüentemente desestimula a busca por novas aplicações é a falta de matéria prima. Um grande percentual de instalações de indústrias recicladoras já instaladas não está sendo aproveitado devido as grandes deficiências relacionadas ao processo de coleta seletiva, cujo programa não é efetivamente apoiado pela legislação brasileira [63].

De qualquer forma, a rota ascendente da reciclagem do PET continua registrando taxas superiores à da própria resina virgem. Enquanto o crescimento do consumo do polímero novo se estabilizou em 8% com variações de até 10 % ao ano, o mercado de PET reciclado registra intensa expansão, com marcas superiores a 30% ao ano. No ano de 2001, a indústria do PET transformou 270 mil toneladas de resina em cerca de 8,1 bilhões de embalagens. Desse montante, 89 mil toneladas de embalagens pós-consumo foram recicladas. Segundo a ABEPET, a indústria fechou 2002 com mais de 100 mil toneladas de embalagens PET pós-consumo recicladas, representando um crescimento de mais de 37%. A expectativa do aumento da produção de PET reciclado justifica-se pela percepção cada vez maior do valor econômico do material reciclado. O preço médio do quilo de PET vendido na forma de flocos, já pronto para a transformação, estava em torno de R\$ 1,70 em 2002 [62]. Outra razão é o avanço tecnológico dos processos de reciclagem que, aliado à evolução do mercado, impulsionou novas aplicações para o PET reciclado.

Atualmente, o maior mercado para o PET pós-consumo reciclado no Brasil é a produção de fibras para fabricação de cordas (multifilamento) e cerdas de

vassouras e escovas. Outra parte é destinada às lâminas para termoformagem e moldagem à vácuo, garrafas de detergentes, mantas de não tecido, carpetes e enchimento de travesseiros. É possível também reprocessar o polímero para a obtenção de resinas alquídicas usadas na produção de tintas [63,64]. Mais recentemente o setor de construção civil tem aparecido como um novo nicho de mercado a ser explorado para o PET [62]. Alguns exemplos incluem a utilização dos flocos de PET reciclado como reforço para o concreto [65], a confecção de painéis laminados com estruturas tipo sanduíche [66] e a fabricação de tubos para redes de água e esgoto, em substituição ao PVC [67].

### **1.2.3 Reciclagem de embalagens assépticas Tetra Pak**

As embalagens de camadas múltiplas têm se tomado cada vez mais utilizadas e, conseqüentemente, o volume desse rejeito no lixo urbano vem aumentando significativamente. Atualmente, existem no mercado vários tipos de embalagens multicamadas que são utilizadas para os mais diversos produtos, sendo os principais os alimentos como carnes, vegetais, leite e derivados do leite, sucos, embutidos e também produtos de limpeza, artigos médico-hospitalares e alimentos. A maioria dessas embalagens contem poliolefina sendo mais comuns os polietilenos de baixa densidade, linear de baixa densidade e seus copolímeros [68]

A estrutura contendo camadas de diferentes materiais complica a reciclagem das embalagens. Para as que são compostas somente de polímeros e uma solução para a reciclagem é a adição de agente compatibilizante durante o reprocessamento para melhorar a adesão interfacial, sendo que em alguns casos o próprio agente promotor de adesão entre as camadas já é suficiente para desempenhar essa função. No caso das embalagens que resultam da combinação de diferentes materiais, como papel, metal e polímero, o processo de reciclagem torna-se ainda mais complexo.

As embalagens cartonadas Tetra Brik, produzidas pela Tetra Pak e utilizadas para envase asséptico de leite após o processo de ultra-pasteurização,

são constituídas por três tipos de matéria prima: papel (75 %), polietileno de baixa densidade (20 %) e alumínio (5 %), organizados em seis camadas, além da camada de impressão, conforme mostrado na figura I.4.

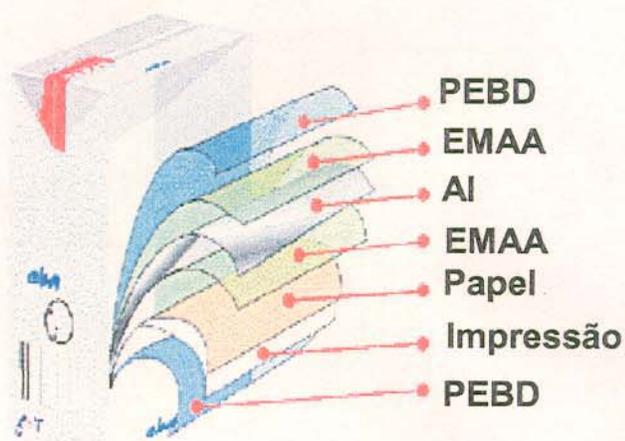


Figura I.4: **Composição da embalagem asséptica Tetra Brik [69].**

As camadas internas de polietileno têm a função de impermeabilizar a embalagem e evitar o contato do alimento com o alumínio. A camada de alumínio impede a entrada de luz e ar, o que garante a preservação dos alimentos e o papel proporciona a sustentação da embalagem [70]. Como o polietileno é um polímero inerte, a adesão com o filme de alumínio e com o papel é alcançada através da introdução de uma camada de um copolímero de etileno e ácido metacrílico (EMAA) com propriedades reológicas parecidas com o PEBD.

Uma proposta de reciclagem envolve a separação das fibras de celulose dos filmes de polietileno e alumínio [70]. Um esquema geral desse tipo de reciclagem pode ser visualizado na figura I.5.

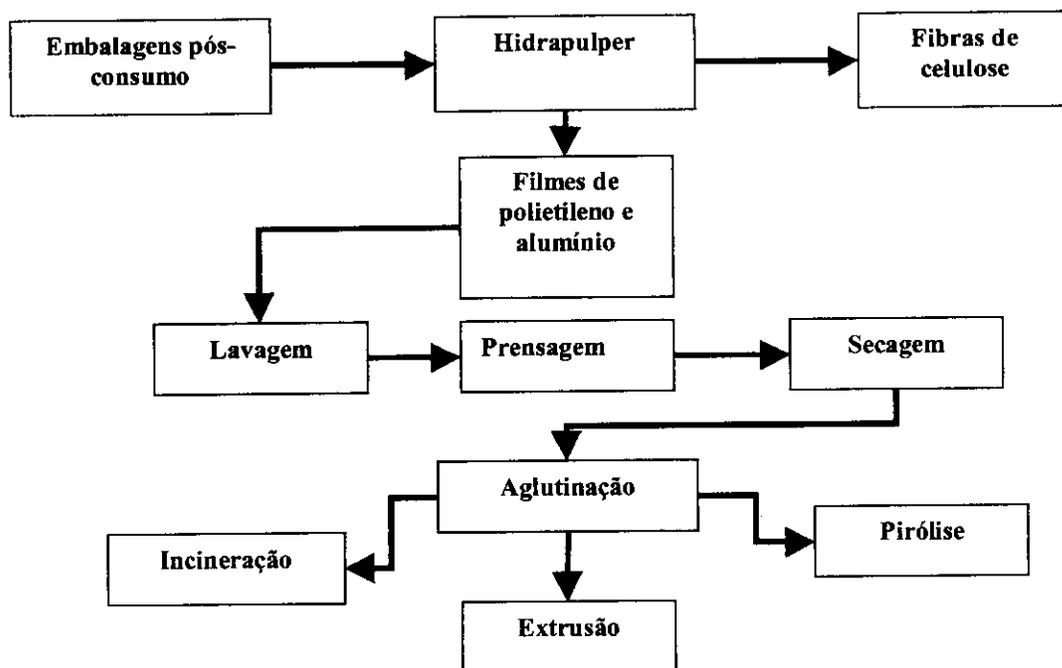


Figura I.5: Esquema da reciclagem de embalagens assépticas.

A separação da celulose é feita em um equipamento chamado de hidrapulper, no qual na presença de água e agitação, as fibras presentes na embalagem se destacam e ficam suspensas possibilitando a retirada por bombeamento. Essas fibras recuperadas são direcionadas ao mercado de papel reciclado e têm sido reaproveitadas na produção de diversos produtos como o papelão ondulado, o papel cartão, o papel toalha, palmilhas para sapatos e embalagens de polpa moldada para ovos [71].

Após a desagregação das fibras, a mistura restante de filme de polietileno, copolímero e alumínio é lavada, prensada, seca e submetida a um processo de aglutinação.

O reaproveitamento do compósito polietileno/alumínio pode ser feito de três maneiras diferentes [70]:

- 1) a recuperação de energia do alumínio e polietileno através de incineração em caldeiras de biomassa. Esse processo é utilizado em países europeus que utilizam o material como combustível para geração de vapor e

---

energia, reduzindo desta forma o uso de combustível fóssil. Nesse processo a caldeira deve possuir sistema de lavadores de gases ou precipitador eletrostático para garantir a retenção dos particulados de alumínio. No processo de combustão o alumínio reage com o oxigênio produzindo trióxido de alumínio, que pode ser usado na fabricação de polieletrólitos para tratamento de água, ou podem ser processados na indústria de refratários.

2) a recuperação do alumínio em fornos de pirólise, sob atmosfera com baixo teor de oxigênio para impedir a oxidação do alumínio. Neste processo, o polietileno reage com o oxigênio liberando energia para o processo.

3) O processamento da mistura de polietileno e alumínio com ou sem corantes que resulta em um compósito que vem sendo utilizado na produção de peças injetadas, como, por exemplo, utensílios domésticos e material promocional.

As propriedades do compósito reprocessado são pouco conhecidas, no entanto, o fato da matriz de polietileno conter uma carga metálica e um agente compatibilizante, torna atraente a possibilidade de obtenção de blendas compatibilizadas e reforçadas através da mistura do compósito com outros termoplásticos.

---

## **CAPÍTULO II: OBJETIVOS**

Os objetivos desse trabalho são:

- Caracterização do compósito de PEBD e alumínio (PEAL), proveniente da reciclagem de embalagens assépticas Tetra Pak.
- Avaliação da potencialidade do copolímero utilizado na embalagem para promover a adesão entre os diferentes materiais que a compõem, atuar como agente compatibilizante nas blendas do compósito com outro termoplástico, tendo sido escolhido o poli(tereftalato de etileno) (PET), obtido da reciclagem de garrafas de refrigerantes.
- Estudo da influência do processamento na morfologia e propriedades mecânicas das blendas de PEAL.

---

**CAPÍTULO III: MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

<b>III.1 MATERIAIS</b>	<b>26</b>
<b>III.2 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE/ALUMÍNIO (PEAL)</b>	<b>27</b>
<b>III.3 PROCESSAMENTO DAS BLENDS</b>	<b>28</b>
III.3.1 Preparação em extrusora de rosca simples	29
III.3.2 Preparação em extrusora de dupla rosca	29
III.3.3 Moldagem por injeção	30
<b>III.4 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS E COMPONENTES PUROS</b>	<b>32</b>
III.4.1 Caracterização térmica	34
III.4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	34
III.4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	34
III.4.1.2.1 Fusão e cristalização	34
III.4.1.2.1 Condutividade térmica	35
III.4.2 Caracterização mecânica	35
III.4.2.1 Resistência à tração	35
III.4.2.2 Resistência ao impacto	36
III.4.2.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	36
III.4.3 Caracterização microscópica	37
III.4.3.1 Microscopia óptica - Luz refletida	37
III.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	37
III.4.3.3 Solubilidade seletiva	38
III.4.3.4 Análise de imagens	39
III.4.4 Outras caracterizações	39
III.4.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
III.4.4.2 Índice de fluidez (MFI)	39

### III.1 MATERIAIS

Além do PET reciclado e do compósito de polietileno de baixa densidade/alumínio, os polímeros virgens polietileno de baixa densidade e o copolímero aleatório etileno-co-ácido metacrílico (EMAA), ambos utilizados na fabricação das embalagens assépticas também foram utilizados nesse trabalho para efeito comparativo.

Blendas desses polímeros virgens com PET também foram obtidas para que fosse possível avaliar os efeitos do ionômero como compatibilizante e como modificador das propriedades do PET reciclado. A tabela III.1 traz a descrição dos materiais usados nesse trabalho e a tabela III.2, algumas características dos polímeros virgens, ambos com especificação para co-extrusão.

**Tabela III.1:** Polímeros utilizados na preparação das blendas

<b>Sigla</b>	<b>Material</b>	<b>Origem</b>	<b>Forma</b>
<b>PET</b>	Poli(tereftalato de etileno) – Reciclado de garrafas de refrigerante transparentes	Recipet	flocos
<b>EMAA</b>	etileno-co-ácido metacrílico (virgem) – Ionômero utilizado nas embalagens longa vida	BP Chemicals	<i>pellets</i>
<b>PEBD</b>	Polietileno de baixa densidade (virgem) – Utilizado nas embalagens longa vida	Braskem	<i>pellets</i>
<b>PEAL</b>	PEBD + EMAA + alumínio – Compósito resultante do processo de reciclagem de embalagens longa vida	Tetra Pak/Mercoplás	<i>pellets</i>

**Tabela III.2:** Propriedades dos polímeros virgens. Fonte: folha de dados do fabricante

<b>Polímero</b>	<b>PEBD</b>	<b>EMAA</b>
<b>Fabricante</b>	Braskem	BP Chemicals
<b>Especificação</b>	BC-818	Novex M 21 N 430
<b>Densidade, g/cm<sup>3</sup></b>	0,918	0,922
<b>Teor de ácido metacrílico, %</b>	0	1,2
<b>Índice de fluidez, g/10 min (160 °C; 2,16 kg)</b>	7,5	7,5

### III.2 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE/ALUMÍNIO (PEAL)

O compósito PEAL foi recebido da recicladora na forma aglutinada. Para melhorar a dispersão do alumínio, homogeneizar o tamanho dos grânulos e eliminar voláteis, o material aglutinado foi processado em uma extrusora de rosca simples Wortex com cinco zonas de aquecimento (figura III.1).

O processamento do compósito foi otimizado. Entre as condições testadas, a que resultou em material com melhores propriedades físicas e aparência envolve a secagem dos grânulos a 90°C por 2 horas, seguida de processamento em extrusora de rosca simples, com sistema de degasagem aberto, nas temperaturas e rotação apresentadas na tabela III.3.

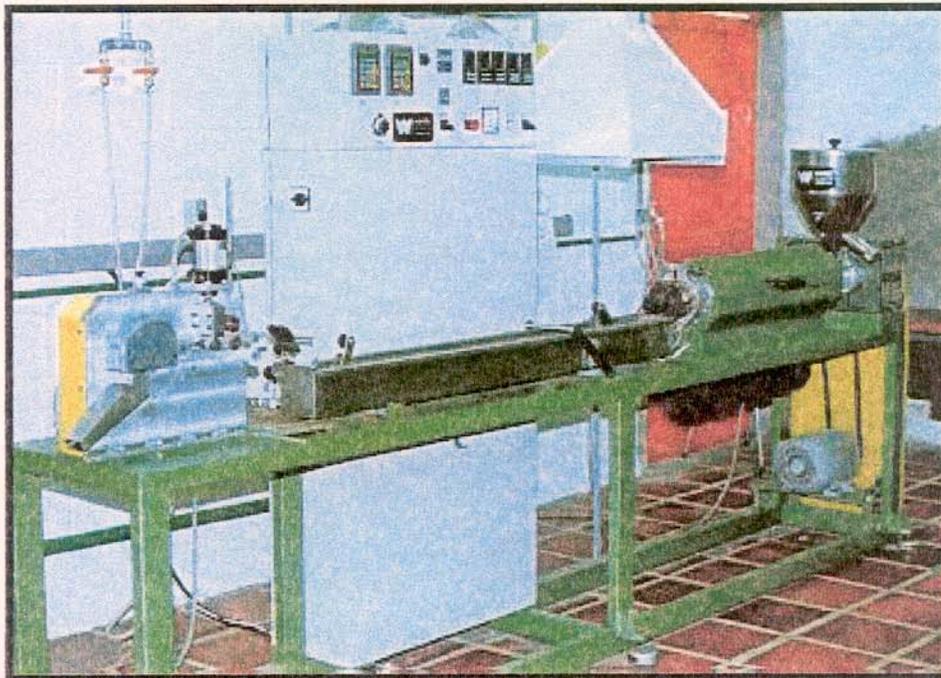
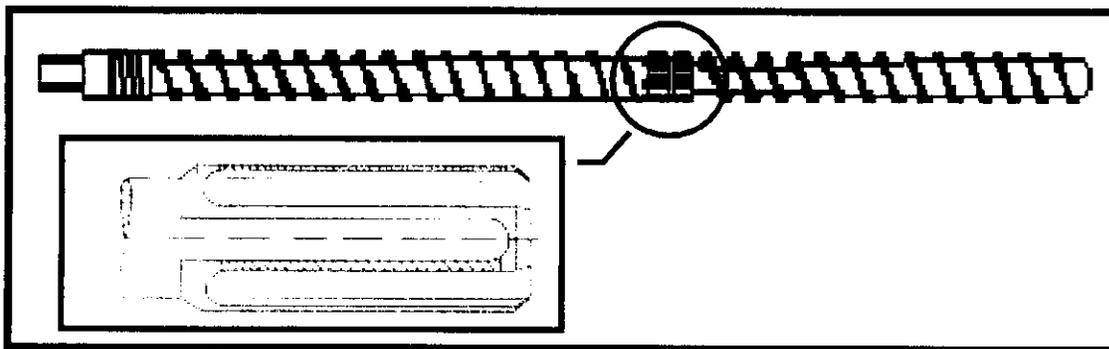


Figura III.1: Vista Geral da extrusora de rosca simples Wortex.

**Tabela III.3:** Condições de processamento do PEAL em extrusora de rosca simples

Perfil de temperaturas °C	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
	140	150	175	160	165
Rotação da rosca	150 rpm				

A rosca utilizada, cujo esquema está apresentado na figura III.2, tem perfil para processamento de poliolefinas e contém um elemento de mistura dispersivo do tipo Maddock. A razão L/D (comprimento/diâmetro) é 30:1 e o diâmetro é 32 mm.



**Figura III.2:** Perfil da rosca para poliolefinas utilizada no processamento do PEAL [72]. No detalhe o elemento de mistura tipo Maddock [73].

### III.3 PROCESSAMENTO DAS BLENDA

As blendas PET/PEAL foram preparadas em dois tipos de misturadores contínuos: uma extrusora de rosca simples e uma extrusora de dupla rosca. Após o preparo e obtenção dos *pellets*, as blendas foram submetidas ao processo de moldagem por injeção.

As blendas PET/EMAA e PET/PEBD foram preparadas apenas em extrusora de dupla rosca. Em todos os casos, os componentes das blendas foram

misturados nas composições desejadas e secos em estufa a 90 °C por aproximadamente 6 horas.

Para a preparação das blendas, o PET não foi submetido a processamento prévio, sendo utilizado na forma de flocos, como recebido da recicladora. O PEAL, o PEBD e o EMAA foram utilizados na forma de *pellets*.

### III.3.1 Preparação em extrusora de rosca simples

As blendas PET/PEAL contendo 30, 50 e 70 % de PET foram processadas na mesma extrusora de rosca simples Wortex da figura III.1, com degasagem aberta. A rosca utilizada é a mesma da figura III.2 e as condições de processamento estão apresentadas na tabela III.4.

**Tabela III.4:** Condições de processamento das blendas PET/PEAL em extrusora de rosca simples

Perfil de temperaturas	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
°C	220	250	265	265	270
Rotação da rosca, rpm	150				

### III.3.2 Preparação em extrusora de dupla rosca

Blendas de PET/PEBD, PET/EMAA e PET/PEAL foram preparadas nas composições de 30%, 50%, 70% em massa de PET, em uma extrusora de dupla rosca MPC/V30 co-rotacional com roscas interpenetrantes de razão L/D=8:1 e diâmetro de 38 mm (figura III.3). As condições de processamento estão apresentadas na tabela III.5.



Figura III.3: Perfil das roscas utilizadas na preparação das blendas em extrusora de dupla rosca.

Tabela III.5: Condições de processamento das blendas PET/PEAL, PET/EMAA e PET/PEBD em extrusora de dupla rosca

Perfil de temperaturas °C	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
	240	250	265	265	270
Rotação da rosca, rpm	100				

### III.3.3 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Todas as misturas preparadas em extrusora foram processadas em injetora Arburg 221K (figura III.4) para a obtenção dos corpos de prova para os ensaios de tração e de resistência ao impacto. Esses corpos de prova também foram utilizados para o corte de amostra para Análise Dinâmico Mecânica e Microscopia Eletrônica. Para essas análises, o corte das amostras foi feito próximo ao ponto de injeção. As condições de injeção para as blendas e componentes puros foram otimizadas e são apresentadas nas tabelas III.6 e III.7, respectivamente.



Figura III.4: Vista geral da injetora Arburg utilizada para preparação dos corpos de prova para tração e impacto.

Tabela III.6: Condições de injeção das blendas PET/PEAL, PET/EMAA e PET/PEBD

Perfil de temperaturas °C	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
	255	260	265	270	275
Velocidade de injeção, cm <sup>3</sup> /s	50				
Pressão de injeção, bar	1400				
Pressão de recalque, bar	700				
Tempo de resfriamento, s	28				
Temperatura do molde, °C	20 ± 5				

**Tabela III.7:** Condições de injeção dos componentes puros

Variáveis de injeção	PET	PEAL	PEBD e EMAA
Perfil de temperaturas, °C	255, 260, 265, 270, 275	140, 170, 200, 210, 220	180, 190, 200, 200, 200
Velocidade de injeção, cm <sup>3</sup> /s	50	8 7	8 7
Pressão de injeção, bar	1400	800 700	800 700
Pressão de recalque, bar	820	650	650
Tempo de resfriamento, s	28	23	23
Temperatura do molde, °C	20 ± 5	25 ± 5	25 ± 5

### III.4 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA E COMPONENTES PUROS

Diversas técnicas foram utilizadas na caracterização das blendas e dos componentes puros.

O PET foi caracterizado apenas pelas técnicas utilizadas na caracterização das blendas. Já o composto PEAL foi caracterizado por algumas outras técnicas, além daquelas utilizadas para as blendas. Para efeito de comparação, as poliolefinas virgens, PEBD e EMAA utilizadas nas embalagens assépticas, também foram caracterizadas juntamente com o composto.

A tabela III.8 traz um resumo das técnicas utilizadas no estudo de cada material. A seguir são apresentados os detalhes experimentais de cada caracterização.

Tabela III.8: Resumo das técnicas utilizadas na caracterização de cada material

Técnicas Materiais	TGA	DSC	DMA	Resistência ao impacto	Tração	Microscopia óptica	SEM	MFI	FTIR
<b>Componentes puros</b>									
<b>PET</b>	x	x	x	x	x	x			
<b>PEAL</b>	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>EMAA</b>	x	x	x	x	x			x	x
<b>PEBD</b>	x	x	x	x	x			x	x
<b>Blendas PET/PEAL</b>									
<b>Extrudadas RS*</b>		x	x				x		
<b>Injetadas pós RS</b>	x	x	x	x	x		x		
<b>Extrudadas DR**</b>		x	x				x		
<b>Injetadas pós DR</b>		x	x	x	x	x	x		
<b>Blendas PET/PEBD</b>									
<b>Extrudadas DR</b>			x				x		
<b>Injetadas</b>			x	x	x	x	x		
<b>Blendas PET/EMAA</b>									
<b>Extrudadas DR</b>			x				x		
<b>Injetadas</b>			x	x	x	x	x		

\* Extrusora de rosca simples, \*\* Extrusora de dupla rosca

### **III.4.1 Caracterização térmica**

#### **III.4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)**

Essa análise foi utilizada para estudar a estabilidade térmica do PEAL e de suas blendas com PET. As blendas estudadas foram aquelas preparadas em extrusora de rosca simples e injetadas. Os ensaios foram feitos no equipamento TGA 2050, TA Instruments, sob atmosfera oxidante (ar sintético) de acordo com a norma ASTM E-1641 [74].

As amostras foram aquecidas de 30 °C a 980 °C a uma taxa de 10 °C/min.

#### **III.4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Essa técnica foi utilizada para analisar o comportamento de fusão e cristalização dos polímeros puros e das blendas PET/PEAL, e também para medir a condutividade térmica dessas blendas. Para essa última análise foi utilizado o modo MDSC que consiste na utilização de um software que proporciona o aquecimento e resfriamento na forma sinoidal. Em ambos os casos o equipamento utilizado foi o DSC 2910 da TA Instruments.

##### ***III.4.1.2.1 Fusão e cristalização***

O programa de análise para os polietilenos consistiu em aquecer as amostras de 0 °C a 300 °C a taxa de 10 °C/min, isoterma por 2 minutos, resfriamento de 300 °C a 0 °C na mesma taxa, seguido de um novo aquecimento até 300 °C a 10 °C/min. Para a determinação da cristalinidade do PET nas blendas foi feito um único aquecimento de 30 a 300 °C na taxa de 10 °C/min.

Os graus de cristalinidade foram calculados a partir da razão da entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) obtida experimentalmente e daquela teórica para um polímero 100% cristalino. O valor teórico usado para o PET foi de 119,8 J/g [75] e para os polietilenos 270,03 J/g [76]. No caso do PET, do valor de  $\Delta H_f$  foi subtraído o valor da entalpia de cristalização a frio para se obter o grau de cristalinidade das

amostras ao final do processamento. Para os polietilenos o grau de cristalinidade foi calculado a partir do  $\Delta H_f$  obtido no segundo aquecimento.

#### *III.4.1.2.1 Condutividade térmica*

Essa análise foi realizada para as blendas PET/PEAL preparadas em extrusora de rosca simples e injetadas.

A capacidade calorífica ( $C_p$ ) e a condutividade térmica ( $k$ ) em função da composição das blendas e da temperatura, na faixa de 20 °C a 100 °C, foram determinadas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura, utilizando o equipamento de DSC operando no modo modulado. As blendas analisadas foram aquelas preparadas em extrusora de rosca simples e extrudadas. Para cada amostra foram analisados dois corpos de prova cilíndricos com alturas de 0,4 mm e 3 mm, ambos com 6 mm de diâmetro, obtidos de galhos de injeção. A relação entre os valores de  $C_p$  obtidos com os dois corpos de prova com alturas diferentes permite a obtenção da condutividade térmica da amostra.

Foram feitas calibrações de temperatura,  $C_p$  e  $k$  usando como padrões índio, safira e poliestireno (PS) sem aditivos (Aldrich), respectivamente. Os dados foram obtidos mantendo-se os corpos de prova em isoterma por 20 minutos em cada uma das temperaturas desejadas (20, 40, 60, 80 e 100 °C), com amplitude de oscilação de  $\pm 0,5$  °C e período de 80 s. Os experimentos e cálculos foram conduzidos nas condições estabelecidas pela norma ASTM E1958-98 [77].

### **III.4.2 Caracterização mecânica**

#### **III.4.2.1 Resistência à tração**

Os ensaios mecânicos de tração das blendas e dos componentes puros foram realizados em uma máquina universal EMIC DL2000, com cela de carga de 5000 N e velocidade de estiramento de 50 mm/min. Os corpos de prova na forma de gravatas, com comprimento de 165 mm e área seccional de 41,6 mm<sup>2</sup> na região de aplicação de tensão, foram obtidos por moldagem por injeção e

condicionados por 72 horas à temperatura de  $23 \pm 2$  °C e 44 % de umidade relativa. As dimensões dos corpos de prova e as condições de teste foram escolhidas de acordo com a norma ASTM D-638 [78]. Foram ensaiados pelo menos oito corpos de prova para cada mistura e os resultados discrepantes foram eliminados através de teste Q [79].

#### III.4.2.2 Resistência ao impacto

A resistência ao impacto das blendas e dos componentes puros foi determinada em máquina de ensaio de Impacto EMIC segundo a norma ASTM D-256 [80]. Foi utilizado o método Izod e os corpos de prova (63,5 mm x 10 mm x 3,2 mm) foram moldados por injeção e entalhados. O martelo utilizado no ensaio foi o de 2,7 J e a temperatura de  $26 \pm 3$  °C. Foram ensaiados pelo menos 8 corpos de prova para cada mistura e os resultados discrepantes foram eliminados através de teste Q [79].

#### III.4.2.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Corpos de prova retangulares com dimensões de 12 mm x 1,5 mm x 0,4 mm foram cortados do fio extrudado e com dimensões de 12 mm x 3 mm x 0,4 mm foram cortados dos corpos de prova injetados conforme esquema apresentado na figura III.5. Os ensaios dinâmico-mecânicos foram conduzidos no modo tração na direção paralela ao fluxo de extrusão e de injeção (figura III.5).

O equipamento utilizado foi o DMTA V, Rheometrics Scientific, e as condições de análise foram as seguintes:

Deformação: 0,01 %

Frequência: 1Hz

Faixa de temperatura: -140 °C a 280 °C

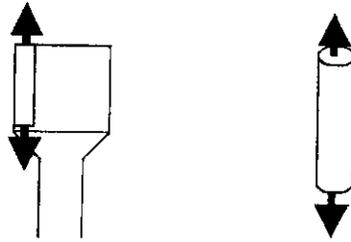


Figura III.5: Posição de corte dos corpos de prova injetados (próximo ao ponto de injeção) e direção de ensaio dinâmico-mecânico para as amostra extrudadas e injetadas.

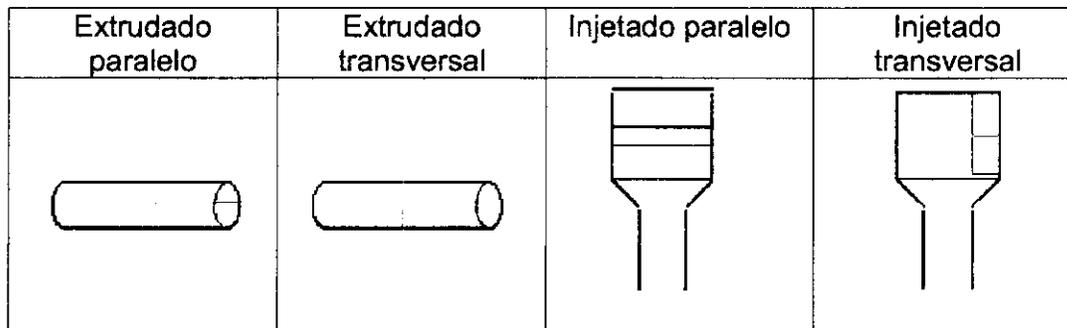
### III.4.3 Caracterização microscópica

#### III.4.3.1 Microscopia óptica - Luz refletida

A topografia da fratura sob impacto na região do entalhe do PET e das blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA contendo 50 % e 70 % de PET, foi analisada utilizando o estereoscópio Zeiss Stemi SV11.

#### III.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA foram fraturadas em nitrogênio líquido nas direções perpendicular e paralela ao fluxo de extrusão ou de injeção conforme indicado na figura III.6. A linha em vermelho nas figuras representa a posição da fratura analisada. Após metalização com ouro e carbono em metalizador Bal-Tec Med 020, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (FE-SEM) JEOL 634OF. A imagem obtida foi gerada pelos elétrons secundários (SEI). A voltagem de aceleração utilizada foi de 3 kV.



**Figura III.6: Posição da fratura (em vermelho) para a análise morfológica das blendas nas direções paralela e perpendicular ao fluxo de extrusão e de injeção. As amostras injetadas foram cortadas próximo ao ponto de injeção.**

A técnica de SEM também foi aplicada no estudo da distribuição das partículas de alumínio no PEAL injetado e nas blendas PET/PEAL extrudadas e injetadas. Para essa análise as superfícies analisadas foram obtidas a partir de um corte com estilete à temperatura ambiente. Para as amostras extrudadas o corte foi feito no fio extrudado no sentido perpendicular ao fluxo de extrusão e para as amostras injetadas, os corpos de prova foram cortados no sentido paralelo ao fluxo de injeção. As superfícies não metalizadas foram analisadas no microscópio Zeiss LEO 435 VPi. A imagem foi gerada pelo sinal dos elétrons retroespalhados (BEI), a voltagem de aceleração foi de 15 kV.

#### III.4.3.3 Solubilidade seletiva

Esse teste permitiu a identificação das fases nas blendas através da extração da fase PET. Amostras das blendas criogenicamente fraturadas foram mantidas por 60 minutos em ácido clorosulfônico concentrado, à temperatura ambiente ( $23 \pm 5$  °C).

Após lavagem com água e secagem a 60 °C em estufa a vácuo, as amostras cuja integridade física foi mantida, foram metalizadas e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss LEO 435 VPi. A imagem gerada foi gerada pelo sinal dos elétrons secundários e a voltagem de aceleração utilizada foi de 15kV.

#### III.4.3.4 Análise de imagens

O diâmetro da fase dispersa foi determinado pela análise das micrografias utilizando-se o programa Image-Pro Plus 4.0 (Cybernetics). Foram considerados no cálculo de 200 a 500 domínios. Aos valores calculados foi aplicada a correção de Saltikov [81], que considera o fato de que a fratura eventualmente não ocorre no diâmetro máximo das partículas.

#### **III.4.4 Outras caracterizações**

##### III.4.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os polietilenos PEAL, EMAA e PEBD foram caracterizados por FTIR. As análises foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer 1750 nas seguintes condições: região de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , ganho 1, 40 varreduras.

##### III.4.4.2 Índice de fluidez (MFI)

O equipamento utilizado foi um Plastômetro DSM MI3 e a análise dos polietilenos foi feita a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , usando carga de 2,160 Kg de acordo com a norma ASTM 1238 [82], procedimento B.

---

**CAPÍTULO IV : RESULTADOS E DISCUSSÃO**

<b>IV.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PEAL</b>	<b>43</b>
IV.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
IV.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	46
IV.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	49
IV.1.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	51
IV.1.5 Propriedades mecânicas	53
IV.1.6 Índice de fluidez (MFI)	56
IV.1.7 Morfologia	57
<b>IV.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS PET/PEAL</b>	<b>58</b>
IV.2.1 Influência do processamento na morfologia e nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas	58
IV.2.1.1 Morfologia	58
IV.2.1.2 Propriedades dinâmico-mecânicas	70
IV.2.1.3 Propriedades mecânicas	78
IV.2.2 Propriedades térmicas	82
IV.2.2.1 Condutividade térmica	82
IV.2.2.2 Estabilidade termo-oxidativa	89
<b>IV.3 COMPARAÇÃO DA BLEND PET/PEAL COM OS SISTEMAS PET/PEBD E PET/EMAA</b>	<b>92</b>
IV.3.1 Morfologia	92
IV.3.2 Propriedades dinâmico-mecânicas	101
IV.3.3 Propriedades mecânicas	106

Este capítulo apresenta os resultados do trabalho em três partes. Primeiramente são apresentados os resultados da caracterização do compósito PEAL, e as propriedades avaliadas são comparadas com as dos polímeros que constituem a matriz do compósito, o polietileno de baixa densidade, PEBD e o copolímero de etileno e ácido metacrílico, EMAA. Na seqüência são apresentadas as propriedades das blendas PET/PEAL: morfologia e propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas em função do processamento; e condutividade térmica e estabilidade termo-oxidativa. Finalmente, as propriedades das blendas PET/PEAL preparadas em extrusora de dupla rosca são comparadas com as das blendas PET/PEBD e PET/EMAA obtidas nas mesmas condições.

## **IV.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PEAL**

O compósito PEAL, resultante da reciclagem de embalagens assépticas após a extração das fibras de celulose, reúne três materiais: dois polímeros, o PEBD e o EMAA, e o alumínio. Nesse item as propriedades do compósito são avaliadas e comparadas com as dos dois polímeros virgens.

### **IV.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho de transmitância de filmes finos dos três tipos de polietileno estão apresentados na figura IV.1.

A banda na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  é resultante dos estiramentos simétricos e antissimétricos dos grupos  $\text{CH}_2$ , que ocorrem a  $2919\text{ cm}^{-1}$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para filmes essa bandas são sempre muito intensas causando intervalos de opacidade espectral, mesmo para filmes finos [83]. No caso do PEAL a intensidade dessa banda foi atenuada devido ao efeito “diluyente” do alumínio.

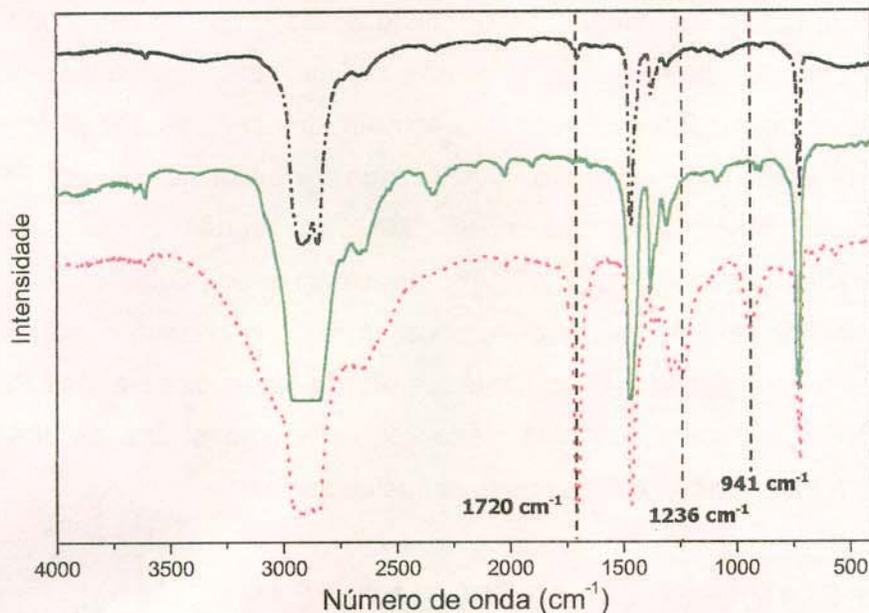


Figura IV.1: **Espectros de infravermelho de filmes de PEAL (---), PEBD (—) e EMAA (.....).**

Além das bandas típicas de polietilenos, o copolímero EMAA apresenta em  $1720\text{ cm}^{-1}$  uma banda atribuída ao estiramento C=O e outras a  $1236\text{ cm}^{-1}$  e  $941\text{ cm}^{-1}$ , relativas aos estiramentos C-O e C-C do grupo carboxila. Também ocorre um alargamento na banda a  $3000\text{ cm}^{-1}$  devido à sobreposição da absorção do grupo hidroxila.

Com exceção da banda de carbonila ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ), as outras bandas relacionadas com o grupo ácido não aparecem no espectro do PEAL, indicando que a quantidade de copolímero presente no compósito é baixa para ser detectada por infravermelho nas condições em que a caracterização foi conduzida. Na embalagem, metade das camadas de polímeros são de EMAA (figura I.4), porém a espessura dessas camadas deve ser muito pequena de forma que em termos de massa represente uma concentração bem menor que a de PEBD. A presença da banda de carbonila nos espectros do PEAL e do PEBD é provavelmente um resultado de oxidação sofrida pelo polietileno por efeito de intempérie e/ou durante o processamento.

A análise por infravermelho possibilita a determinação do grau de ramificação e do tamanho das ramificações do polietileno [83]. A banda I, a  $1377\text{ cm}^{-1}$ , é referente à deformação simétrica do grupo  $\text{CH}_3$  e é ausente no polietileno de alta densidade (PEAD), que apresenta esses grupos apenas nas pontas das cadeias. No PEBD, que é um polietileno muito ramificado e que possui uma combinação aleatória de ramificações curtas e longas, a banda I é mais intensa que a banda II, a  $1366\text{ cm}^{-1}$ , a qual, assim como a banda III que ocorre a  $1351\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída às deformações dos metilenos da fase amorfa [84]. Em um polietileno linear de baixa densidade (PELBD), apesar da presença de ramificações curtas, essas são menos freqüentes, a quantidade é controlada e o tamanho é uniforme. Assim a banda II aparece mais intensa que a banda I [83].

Na figura IV.2 é apresentada uma ampliação da região de  $1400$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  do espectro da figura IV.1. Nessa região não há interferência de outras absorções.

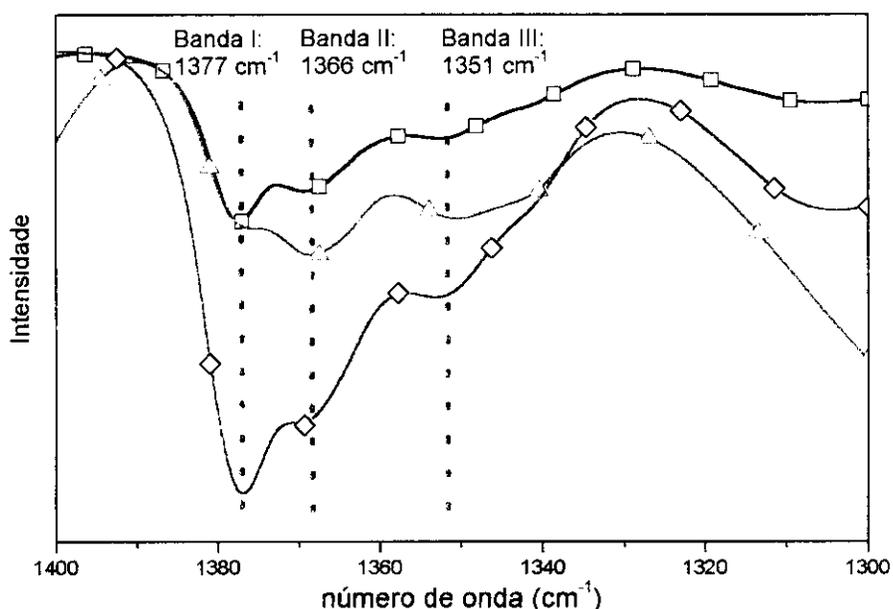


Figura IV.2: **Espectros de infravermelho dos filmes de PEAL (-□-), PEBD (-○-), e EMAA (-△-). Ampliação da região de  $1400$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ .**

Observa-se que o EMAA apresenta banda II mais intensa que a banda I, o que implica que a parte hidrocarbônica apresenta poucas ramificações e essas

são de tamanho uniforme. Portanto a cadeia hidrocarbônica do EMAA, constituinte do compósito PEAL, apresenta as características de um polietileno linear de baixa densidade.

#### IV.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nas figuras IV.3 e IV.4 são apresentadas as curvas termogravimétricas, obtidas em atmosfera oxidante, para o compósito, o polietileno e o copolímero.

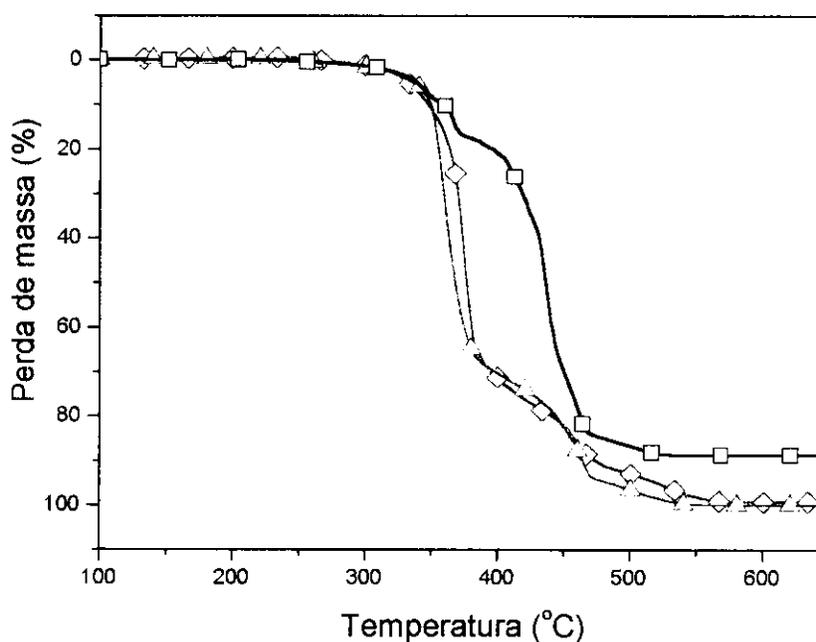


Figura IV.3: Curvas de TGA para o PEAL (-□-), o PEBD (-○-), e o EMAA (-△-) em atmosfera oxidante. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

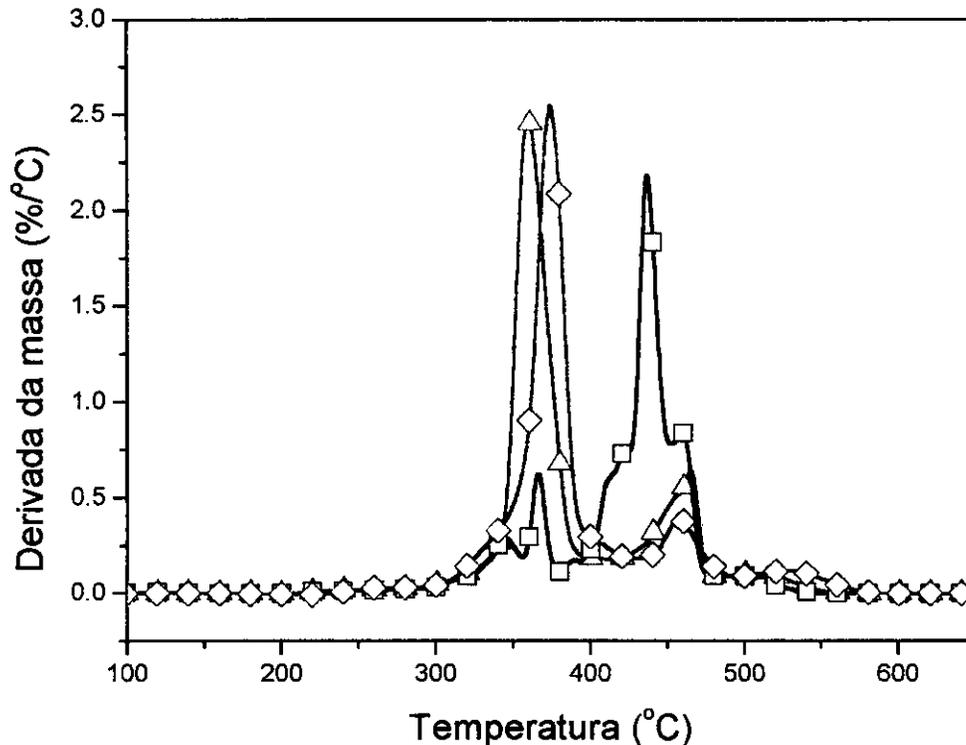


Figura IV.4: **Curvas da derivada da massa em função da temperatura para o PEAL (-□-), o PEBD (-◇-), e o EMAA (-△-) em atmosfera oxidante. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.**

Há uma clara mudança no mecanismo de degradação termo-oxidativa do compósito comparado com o dos outros polímeros. Embora todos os polímeros apresentem dois processos de perda de massa bem definidos, no compósito há uma inversão no teor de massa perdida em cada um dos processos.

Na tabela IV.1 encontram-se as informações sobre a temperatura e o teor de massa perdida em cada um dos processos e a quantidade de resíduo. Embora o primeiro processo de degradação do PEAL inicie em temperatura ligeiramente mais baixa que os demais polietilenos, apenas 17 % da massa são perdidos, enquanto que para os outros polímeros o primeiro processo representa a perda de 69 % da massa inicial. A presença do alumínio, então, confere maior estabilidade termo-oxidativa ao polietileno, atuando provavelmente como barreira para a difusão do oxigênio, de forma que a carga pode agir como um aditivo contra a

degradação térmica da poliolefina, o que é de grande interesse em um polímero reciclado.

**Tabela IV.1:** Dados obtidos das curvas de TGA do PEBD, EMAA e PEAL em atmosfera oxidante

	PEBD	EMAA	PEAL
Temperaturas correspondentes aos máximos das curvas $dm/dT$ ( $^{\circ}C$ )			
1 $^{\circ}$ . processo	374	366	360
2 $^{\circ}$ . processo	458	436	465
Fração de massa volatilizada (%)			
1 $^{\circ}$ . processo	69	69	17
2 $^{\circ}$ . processo	31	31	71
Temperatura na qual 50% da massa foi volatilizada ( $^{\circ}C$ )	377	368	436
Resíduo a 600 $^{\circ}C$ (%)	0	0	15

Outra informação importante obtida das curvas termogravimétrica é que a perda de massa dos polietilenos na maior temperatura usada no processamento das blendas, 275  $^{\circ}C$ , é insignificante.

O resíduo que aparece na curva do compósito em torno de 600  $^{\circ}C$ , quando toda a massa dos polímeros constituintes do compósito volatilizou, pode ser usado para estimar o teor de alumínio na amostra, desconsiderando a presença de impurezas. A média de resíduo a 600  $^{\circ}C$ , obtida da triplicata da análise termogravimétrica em atmosfera inerte para garantir a ausência de reações de oxidação, foi de  $15 \pm 2$  %, que foi considerado no trabalho como o teor de alumínio do lote de PEAL utilizado.

### IV.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na figura IV.5 são apresentadas as curvas de DSC do primeiro aquecimento, do segundo aquecimento, e do resfriamento obtidas para o compósito, o polietileno e o copolímero.

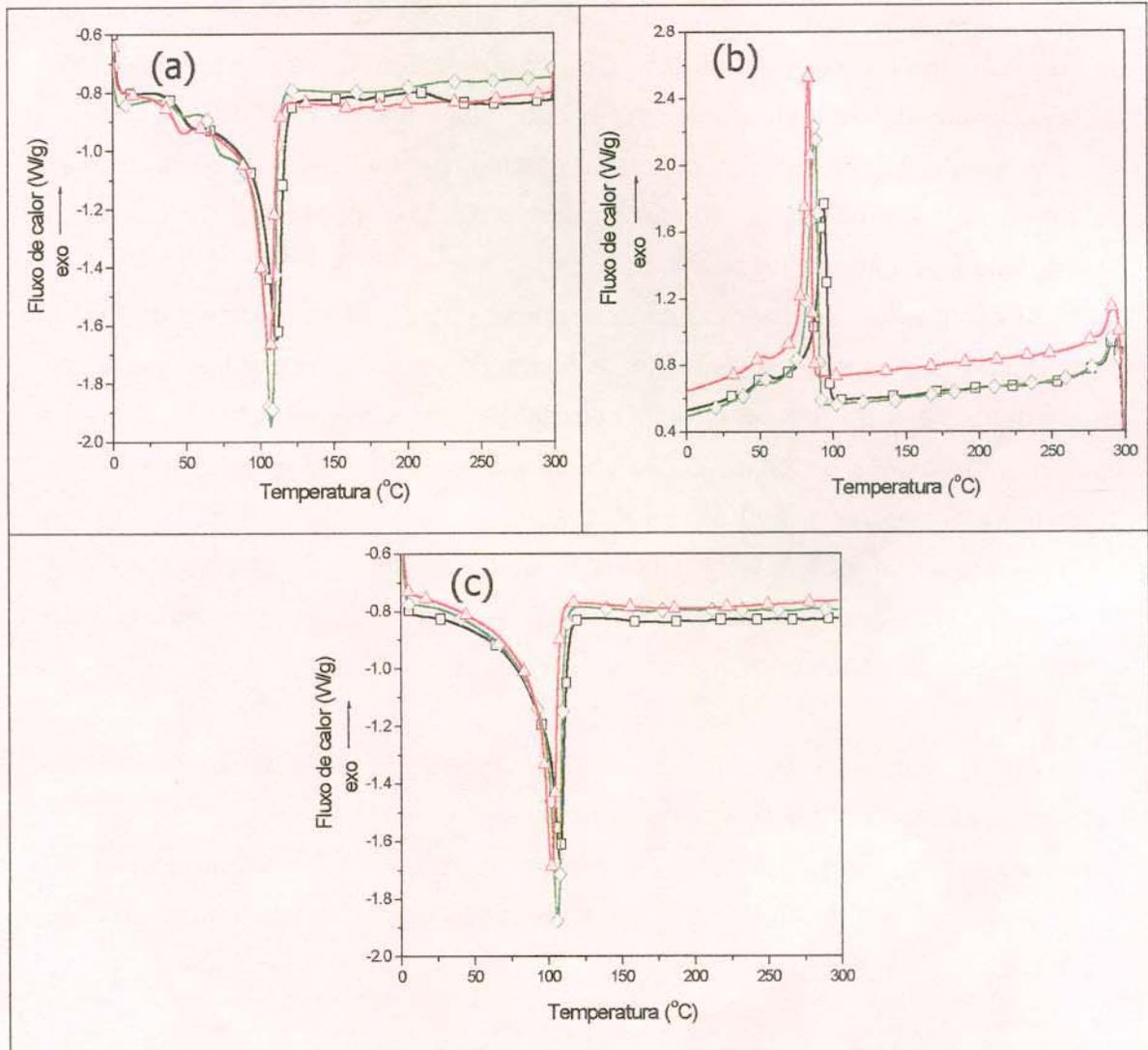


Figura IV.5: Curvas de DSC para o PEAL (-□-), o PEBD (-◇-) e o EMAA (-△-). Primeiro aquecimento (A), resfriamento (B) e segundo aquecimento (C).

Observa-se que para todos os polímeros houve na curva de segundo aquecimento, o desaparecimento do degrau que antecede o pico de fusão no primeiro aquecimento. A condição de resfriamento controlado durante a análise de DSC permite uma melhor uniformidade no tamanho dos cristais e espessura das lamelas, o que faz com que durante o segundo aquecimento haja uma variação mais gradual entre a fusão dos diferentes cristais.

O pico de cristalização principal é seguido de um pico de menor intensidade, que se prolonga até o final da cristalização (Figura IV.5b). Esse perfil de cristalização é característico dos polietilenos que contêm ramificações.

A tabela IV.2 resume os principais parâmetros térmicos obtidos da análise de DSC. O grau de cristalinidade para o polietileno no PEAL foi calculado descontando-se a massa de alumínio.

O compósito PEAL apresenta os maiores valores de temperatura de fusão, cristalização e grau de cristalinidade. A cristalização no compósito se inicia em temperatura maior que os polietilenos sem carga porque as partículas de alumínio agem como núcleos de cristalização ativos (nucleação heterogênea). Esse fato também justifica o maior grau de cristalinidade.

A presença dos grupos acrílicos, que dificultam a compactação das cadeias, faz com que haja redução na cristalinidade e nas temperaturas de fusão e cristalização do copolímero quando comparado com o PEBD.

**Tabela IV.2:** Propriedades térmicas do PEAL comparadas com as do PEBD e do EMAA. Dados obtidos das curvas do segundo aquecimento.

<b>Polímero</b>	<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	<b>Temperatura de cristalização (°C)</b>	<b>Grau de cristalinidade (%)</b>
<b>PEAL</b>	107	93	47
<b>PEBD</b>	106	88	44
<b>EMAA</b>	102	83	39

#### IV.1.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas dos polietilenos estudados estão expressas através das curvas de módulo de armazenamento,  $E'$ , fator de perda,  $\tan \delta$  e módulo de perda,  $E''$ , em função da temperatura.

Na figura IV.6 observa-se que a curva de  $E'$  de todos os polímeros apresentam duas quedas bruscas. A que se inicia em torno de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  é atribuída à relaxação secundária da fase cristalina (relaxação  $\beta$ ) [85], a outra, que ocorre em torno de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se deve à fusão dos cristais. Logo após a fusão pode-se observar que apenas o EMAA e o PEAL apresentam uma região elástica definida, enquanto que o PEBD ao fundir escoar, sem apresentar comportamento elástico.

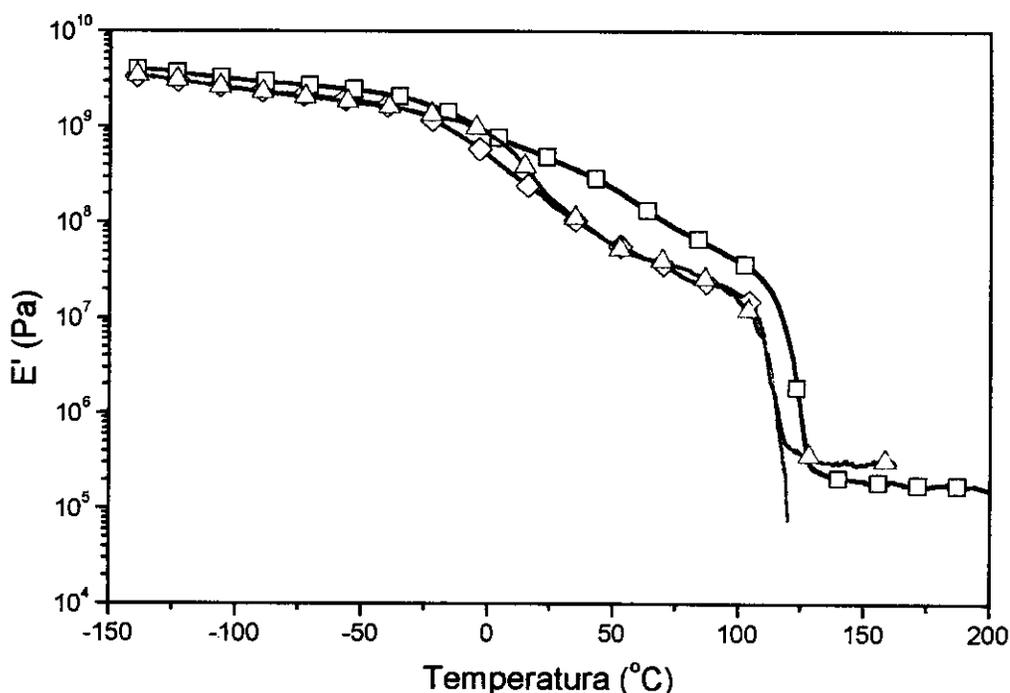


Figura IV.6: Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para o PEAL ( $\square$ ), PEBD ( $\diamond$ ), EMAA ( $\triangle$ ).

No caso do EMAA, a região elástica se deve à presença dos dímeros formados entre os grupos ácidos (figura 1.3) que atuam como pontos de reticulação física. No PEAL, além desse mesmo fator, que deve ter efeito menos

pronunciado devido ao menor teor de grupos ácidos, há também contribuição das partículas de alumínio que agem como reforço. Atuando como agente de reforço, o alumínio causa redução na flexibilidade da poliolefina e isso justifica os maiores valores de módulo apresentado pelo compósito acima de 0 °C. Outro fator contribuindo para esse aumento no módulo, é a maior cristalinidade do PEAL, quando comparado com o PEBD e o EMAA (tabela IV. 2).

Nas curvas de  $E''$  (figura IV.7) pode ser observada, além da relaxação  $\beta$ , logo abaixo de 0 °C; uma outra, abaixo de -100 °C, atribuída à relaxação  $\gamma$  ou à transição vítrea [85].

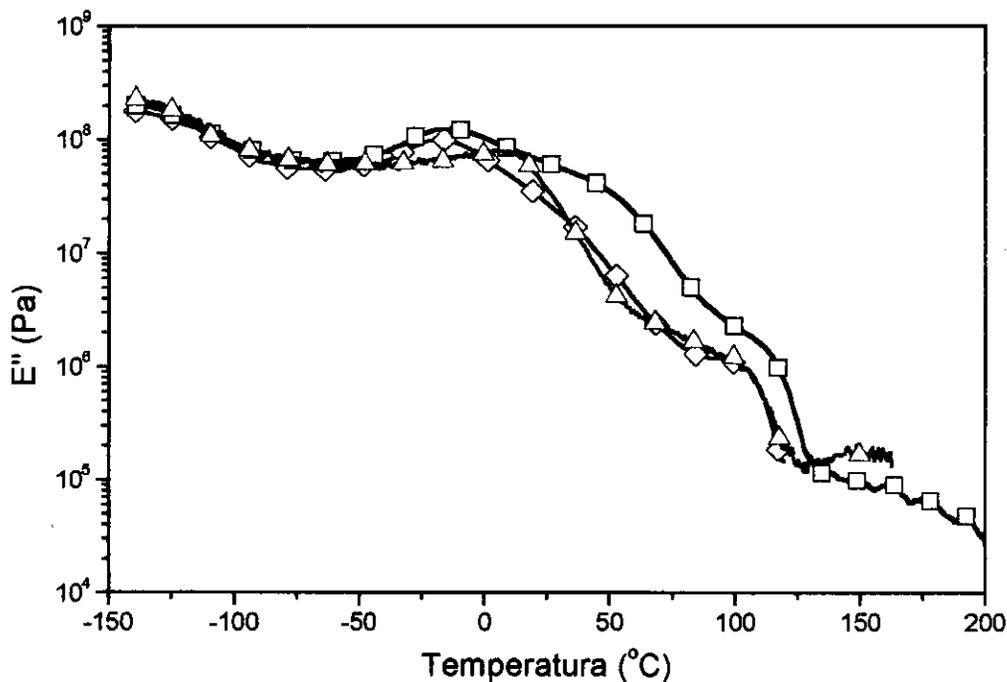


Figura IV.7: Curva de módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para o PEAL (-□-), PEBD (-◇-), EMAA (-△-).

Na figura IV.8 são apresentadas as curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura.

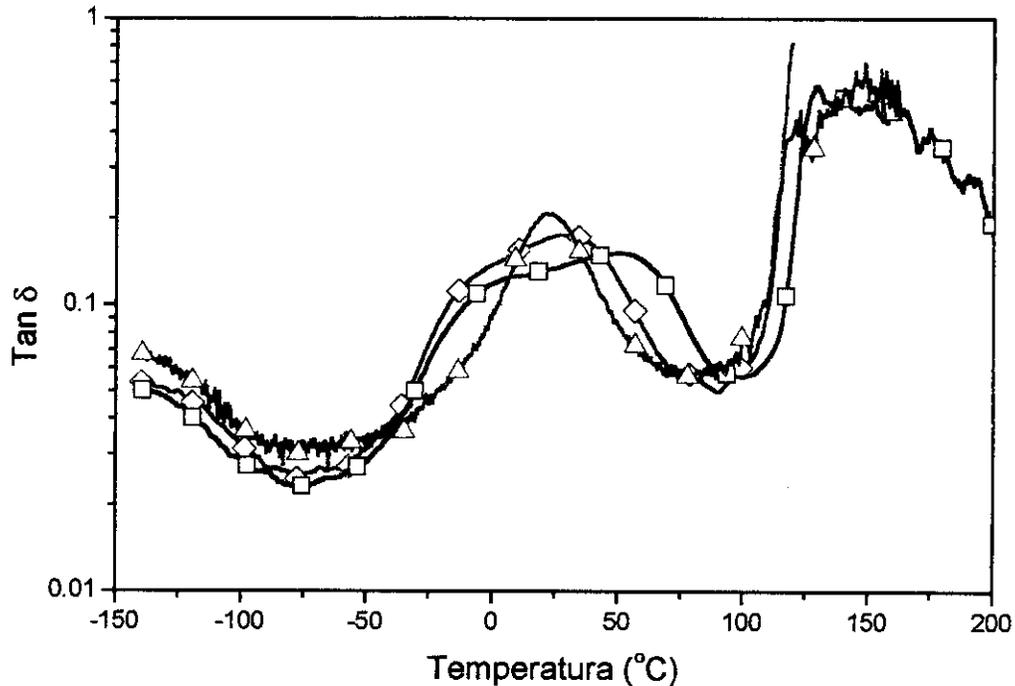


Figura IV.8: **Curvas do fator de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para o PEAL (-□-), PEBD (-◇-), EMAA (-△-).**

Como pode ser observado nas figuras IV.7 e IV.8, a principal diferença observada entre os polietilenos é a largura da relaxação  $\beta$ . Para o EMAA essa relaxação se manifesta como um pico estreito e bem definido, enquanto que para o PEAL e o PEBD o pico é mais largo e achatado. Esse resultado pode estar relacionado às diferenças na quantidade e no tamanho das ramificações, conforme detectado por FTIR. A relaxação dos  $\beta$  está associada aos segmentos de cadeia que conectam a fase cristalina à amorfa (tie molecules) [85], e portanto reflete as diferenças de graus de ramificação das cadeias, uma vez que estas podem ser excluídas da estrutura cristalina, alojando-se na interface.

#### IV.1.5 Propriedades mecânicas

A figura IV.9 traz uma amostragem representativa do aspecto dos corpos de prova dos polímeros submetidos ao ensaio de tração.

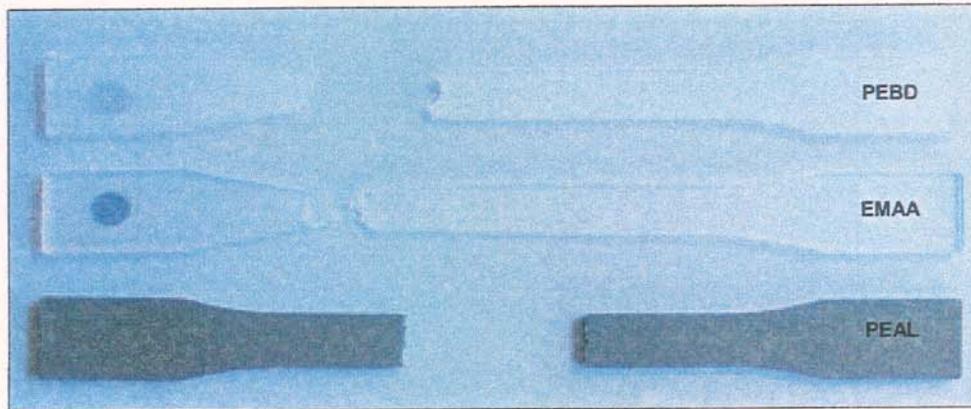


Figura IV.9 : Corpos de prova do PEBD, EMAA e PEAL após ensaio de tração.

Quanto à aparência, o compósito se diferencia pela coloração acinzentada e entre os polímeros puros há diferenças na transparência óptica, sendo o copolímero mais transparente que o PEBD. É possível também observar as diferenças na elongação na ruptura, a qual segue a ordem:  $PEAL < PEBD < EMAA$ , e na forma como o material fratura (presença de rebarbas, evolução da fratura). Outro detalhe é a posição em que o corpo de prova é rompido, nos polímeros puros a tendência é romper próximo do ponto onde o corpo de prova fica preso à garra do equipamento, enquanto o compósito rompe preferencialmente no centro.

A média das curvas de tensão x deformação do compósito e dos polímeros puros é apresentada na figura IV.10 e os dados obtidos a partir dessas curvas, assim como resultados de resistência ao impacto, estão listados na tabela IV.3.

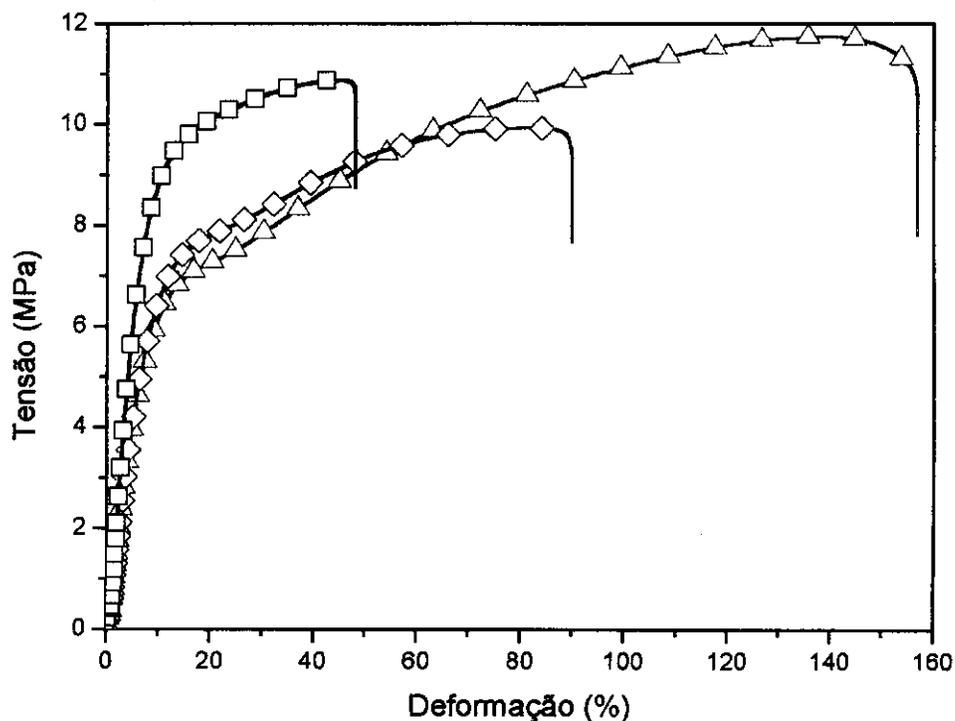


Figura IV.10: Curvas médias de tensão x deformação do PEAL (-□-), do PEBD (-◇-) e do EMAA (-△-).

Tabela IV.3: Propriedades mecânicas do PEAL comparadas com as do PEBD e do EMAA

	PEAL	PEBD	EMAA
<b>Elongação na ruptura (%)</b>	46 ± 4	92 ± 2	156 ± 3
<b>Tensão na força máxima (MPa)</b>	11 ± 0	10 ± 0	12 ± 0
<b>Módulo de Young (MPa)</b>	164 ± 4	93 ± 10	80 ± 12
<b>Resistência ao impacto (J/m)</b>	302 ± 4	Não fraturou	Não fraturou

O aumento de mais de 80% no valor do módulo elástico do PEAL em relação aos polímeros puros é um indicativo de que o material com alumínio é mais resistente à tração e, portanto, mais rígido que os outros polímeros. A maior rigidez está relacionada ao maior grau de cristalinidade e às partículas de alumínio. Por outro lado, a redução na alongação significa que o material perde tenacidade quando modificado com o alumínio, que possivelmente atua como ponto de concentração de tensões e ruptura.

Essa redução na tenacidade também se reflete na resistência ao impacto do material. O valor médio de resistência ao impacto para o PEAL foi de 302 J/m. Apesar desse valor de força de impacto ser considerado alto, os polímeros puros não fraturam no impacto do pêndulo utilizado. Isso significa que o alumínio causa a redução na resistência ao impacto do polietileno tanto por diminuir a flexibilidade do polímero como por atuar como ponto de concentração de tensão.

#### **IV.1.6 Índice de fluidez (MFI)**

Os valores de índice de fluidez obtidos para o PEAL, o PEBD e o EMAA foram 3,9 g/10min, 7,5 g/10min e 7,5 g/10min, respectivamente. Os valores dos polímeros virgens são coincidentes com aqueles determinados pelo fabricante, apresentados na tabela III.2.

O índice de fluidez reflete as propriedades reológicas, que estão relacionadas com a massa molar e, conseqüentemente, com a viscosidade de materiais poliméricos. A diminuição do índice de fluidez para o compósito em relação aos outros polímeros virgens pode refletir a degradação decorrente do intemperismo, do esforço mecânico e das condições de processamento. O polietileno de baixa densidade sofre dois tipos de degradação, a cisão de cadeia e a reticulação [86]. A cisão de cadeias resulta em materiais mais fluidos, enquanto que a reticulação ocasionaria aumento na viscosidade e conseqüente abaixamento do índice de fluidez. No entanto, por se tratar de uma mistura de dois polímeros e uma carga metálica, tanto a restrição na mobilidade provocada pela

presença da carga, quanto as interações entre o EMAA e o PEBD, e entre o EMAA e o alumínio, também podem resultar em aumento na viscosidade.

#### IV.1.7 Morfologia

A morfologia das amostras foi analisada através da imagem do sinal dos elétrons retroespalhados (figura IV.11), que proporciona melhor contraste e definição dos limites das partículas de alumínio.

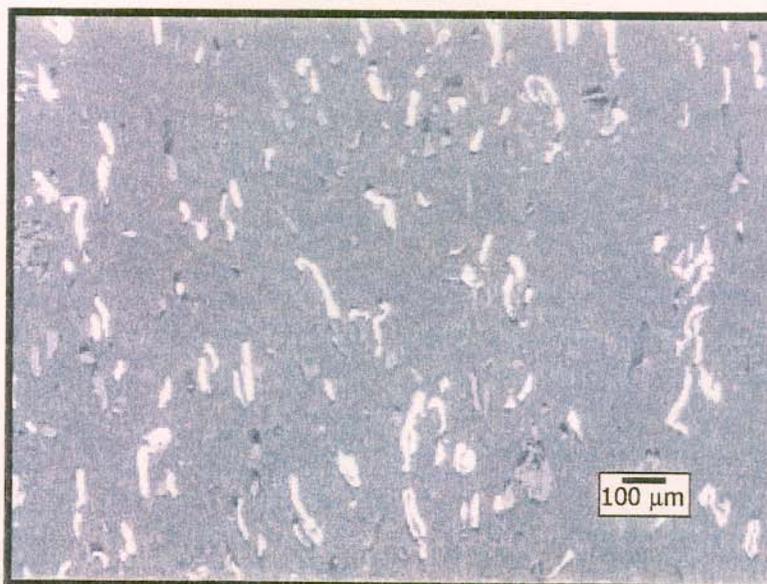


Figura IV.11: **Microscopia eletrônica de varredura da superfície do PEAL injetado. Imagem gerada pelo sinal dos elétrons retroespalhados.**

É possível observar que as partículas são alongadas, e o aspecto geral sugere que tratam-se de pedaços de filme metálico enrolado. A distribuição de tamanho das partículas de alumínio é larga e o tamanho médio é da ordem de 100 μm. A carga apresenta-se homoganeamente dispersa na matriz de polietileno com tendência à orientação no sentido do fluxo de injeção.

## **IV.2: CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS PET/PEAL**

### **IV.2.1: Influência do processamento na morfologia e nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas**

Conforme anteriormente mencionado a morfologia de uma blenda polimérica é determinada por uma série de parâmetros, e em conjunto com outros fatores, define as propriedades mecânicas do material. Nesse item são analisados os efeitos do processamento na morfologia das blends PET/PEAL e, conseqüentemente, nas suas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas.

#### **IV.2.1.1 Morfologia**

O processamento é um dos fatores que determina a morfologia de um sistema polimérico multicomponente principalmente no processamento mecânico no estado fundido. O tipo de equipamento e a geometria dos misturadores, sejam eles rosca ou rotores, assim como as variáveis de processo influenciam na geometria e dimensão da fase dispersa e podem determinar a ocorrência ou não de co-continuidade. A influência do método de preparação na morfologia das blends extrudadas e as alterações morfológicas que ocorreram ao se submeter o material ao processo de injeção são apresentadas a seguir.

A figura IV.12 mostra a morfologia das blends PET/PEAL, preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca, fraturadas paralelamente ao fluxo de extrusão.

As amostras processadas em extrusora de rosca simples apresentam uma morfologia dispersa fibrilar, com os domínios orientados em direção ao fluxo de extrusão. Em contraste, a morfologia das blends processadas em extrusora de dupla rosca é do tipo fase dispersa esférica.

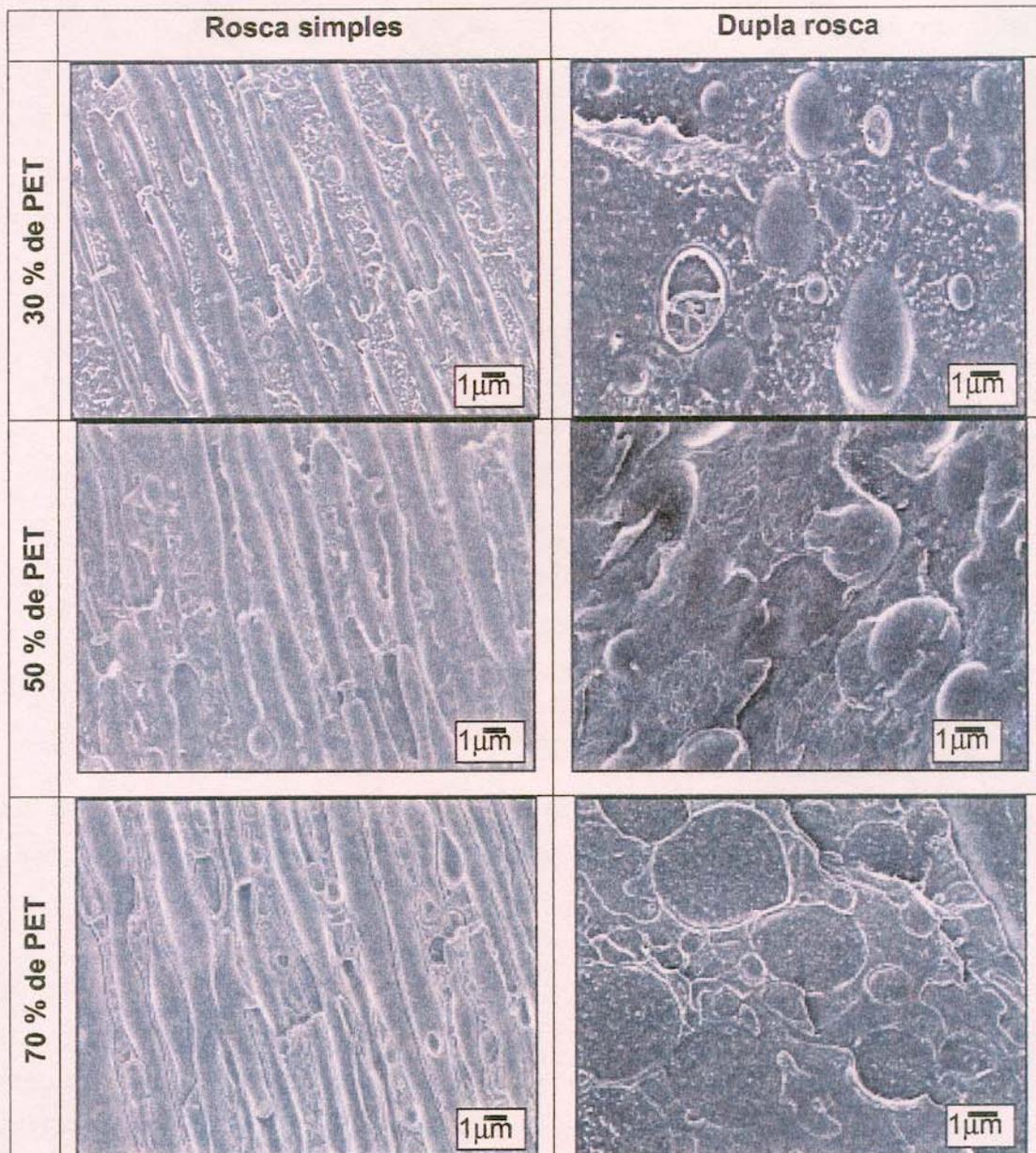
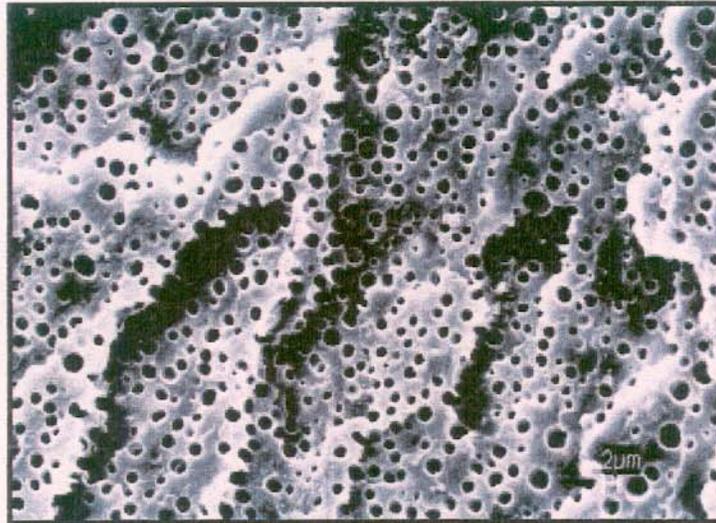


Figura IV.12: **Morfologia das blendas PET/PEAL processadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca. Superfície de fratura paralela ao fluxo de extrusão.**

A identificação das fases foi realizada através de ensaio de solubilidade seletiva no qual a fase PET foi extraída com ácido clorosulfônico. Após a extração da fase PET, a superfície de fratura foi metalizada e analisada por microscopia

eletrônica de varredura. Como exemplo da superfície de fratura resultante da extração de uma das fases, na figura IV.13 é apresentada uma micrografia da fratura perpendicular ao fluxo de extrusão da blenda com 30 % de PET para a qual foi extraída a fase PET com ácido clorosulfônico.



**Figura IV.13: Morfologia após extração do PET da blenda PET/PEAL na proporção de 30 % de PET preparada em extrusora de rosca simples. Fratura perpendicular ao fluxo de extrusão.**

Nessa micrografia é possível observar as cavidades anteriormente ocupadas pelas fibrilas de PET (figura IV.12). Essas fibrilas, formadas durante a extrusão em extrusora de rosca simples, apresentavam-se homogeneamente distribuídas na matriz com uma distribuição estreita de diâmetro. Quando o PET é a fase contínua a amostra esfarela. O resultado do ensaio de solubilidade é apresentado na tabela IV.4.

**Tabela IV.4:** Identidade das fases poliméricas das blendas PET/PEAL extrudadas conforme verificado por teste de extração seletiva

Teor de PET (%)	Componente da fase dispersa	
	Rosca simples	Dupla rosca
30	PET	PET
50	PET	PET
70	PEAL	PEAL

A tabela IV.5 mostra o diâmetro médio numérico da fase dispersa das blendas preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca obtidos a partir da análise morfológica no sentido perpendicular ao fluxo de extrusão. Para ilustrar as diferenças de distribuição de tamanho de domínios em blendas preparadas pelos dois métodos, a figura IV.14 apresenta os histogramas das blendas contendo 30 % de PET.

**Tabela IV.5:** Diâmetro médio numérico ( $d_n$ ), diâmetro médio mínimo ( $d_{min}$ ) e diâmetro médio máximo ( $d_{max}$ ) das blendas PET/PEAL extrudadas preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca

Teor de PET (%)	Rosca simples			Dupla rosca		
	$d_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_n$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_n$ ( $\mu\text{m}$ )
30	0,2	1,5	<b>0,7</b>	0,7	3,7	<b>1,7</b>
50	0,7	2,5	<b>1,4</b>	1,1	7,1	<b>3,7</b>
70	0,4	2,3	<b>1,0</b>	0,5	10,5	<b>3,5</b>

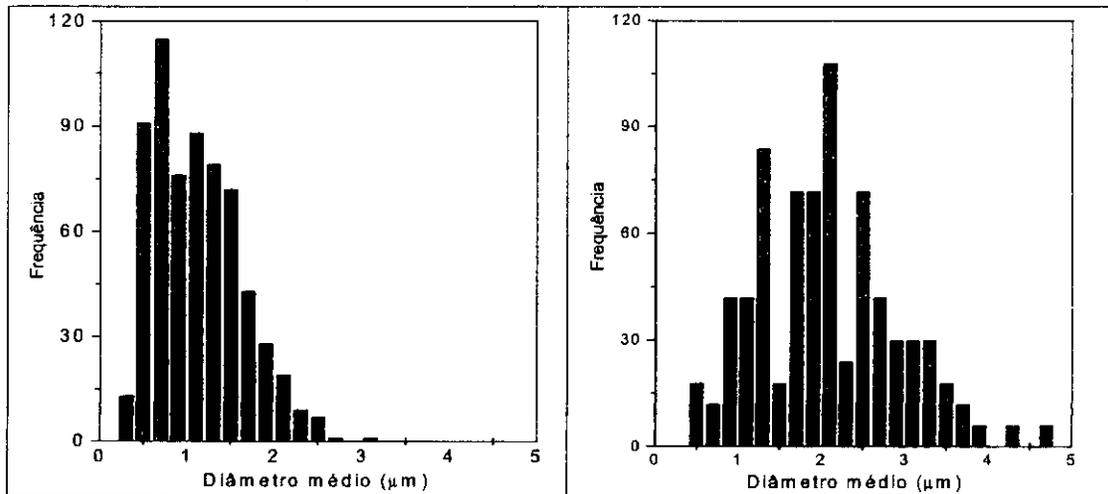


Figura IV.14: **Distribuição de tamanho da fase dispersa das blendas PET/PEAL contendo 30 % de PET preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca.**

Observa-se na tabela IV.5 que as blendas processadas em extrusora de dupla rosca, que apresentam morfologia de fase dispersa esférica, apresentam maiores valores de diâmetro médio que as blendas preparadas em extrusora de rosca simples, cuja morfologia é de fase dispersa fibrilar. Em ambos os casos o tamanho dos domínios aumenta quando a composição muda de 30 para 50 % de PET e diminui nas blendas com 70 % de PET. Considerando que nas composições com 30 e 50 % de PET, o PET constitui a fase dispersa, o aumento na concentração de PET faz com que a probabilidade dos domínios se aproximarem e coalescerem seja maior.

De acordo com o teste de solubilidade seletiva, na blenda com 70 % de PET o PEAL constitui a fase dispersa. Embora a concentração em massa da fase dispersa na blenda com 70 % de PET seja similar a da blenda com 30 % de PET, os domínios do PEAL são maiores que os de PET. Apenas para efeito comparativo, os dados de índice de fluidez serão utilizados para uma estimativa da diferença de viscosidade dos polímeros. O índice de fluidez do PEAL é 3,9 g/10 min, enquanto que o do PET reciclado, está acima de 20 g/10 min [87]. A diferença na viscosidade é um dos fatores que podem justificar a diferença no

tamanho dos domínios nas duas blendas. Na blenda com 70 % de PET, a fase dispersa de PEAL, por apresentar maior viscosidade precisa sofrer um cisalhamento maior para sofrer quebra.

A forma da fase dispersa e a deformação provocada e mantida pelo fluxo reduz a mobilidade das fibrilas dificultando a coalescência e resultando em uma distribuição de tamanho de domínios mais estreita nas blendas preparadas em extrusora de rosca simples (figura IV.14).

A morfologia fibrilar gerada durante a preparação das blendas PET/PEAL em extrusora de rosca simples é resultante do estágio inicial do processo de dispersão (figura I.1). O fato de o processo de quebra não ter sido completado na extrusora de rosca simples está relacionado com o fluxo gerado no equipamento e com o tempo de residência [88].

Dois tipos de fluxo ocorrem durante as etapas de dispersão: o distributivo e o dispersivo. No início do processamento quando o número de capilaridade,  $Ca$ , (equação I.1) é bem maior que  $Ca_{crit}$ , ocorre o fluxo distributivo, que provoca o alongamento da fase dispersa resultando na formação de fibrilas. A ocorrência de perturbações de Rayleigh causa uma deformação sinoidal na interface da fase dispersa e determina o início do fluxo dispersivo, o qual provoca a quebra das fibrilas em gotas. O tempo necessário para que ocorra a quebra das fibrilas,  $t_b$ , pode ser estimado pela teoria de Tomotika [89]:

$$t_b = \frac{\eta_m B}{\sigma \Omega_m} \ln \left( \frac{0,81B}{2\alpha_0} \right) \quad (IV.1)$$

onde  $\eta_m$  é a viscosidade da matriz,  $\sigma$  é a tensão interfacial,  $\alpha_0$  é a amplitude da perturbação inicial,  $\Omega_m$  é uma função da razão de viscosidade dos componentes e  $B$  é o diâmetro da fibrila.

Alguns fatores que determinam  $t_b$  dependem da taxa de cisalhamento gerada no equipamento. O diâmetro das fibrilas, por exemplo, será menor quanto maior a taxa de cisalhamento.

Para que o fluxo dispersivo ocorra com a conseqüente quebra das fibrilas, é necessário que o tempo de residência do material no equipamento seja superior

ao tempo de quebra. O tempo de residência depende do tipo de fluxo e da configuração da rosca, mas também está relacionado com uma variável de processo que é a rotação da rosca. Quanto menor a rotação, maior o tempo de residência, porém maior será o diâmetro das fibrilas, devido à redução no cisalhamento, o que implica em aumento de  $t_b$ .

Em uma etapa preliminar de otimização do processamento das blendas em extrusora de rosca simples foram também testadas rotações de 50, 80, 100, 120 rpm e em todos os casos foi obtida a morfologia fibrilar. Dessa forma, mesmo com a utilização da rotação de 150 rpm, próxima do limite do equipamento, não produziu um cisalhamento suficiente para que as fibrilas atingissem uma dimensão crítica que causasse redução no tempo de quebra para que esse fosse inferior ao tempo de residência. Portanto, a configuração da rosca utilizada implica em tempo de residência muito baixo para a blenda com as propriedades reológicas da PET/PEAL e o cisalhamento máximo obtido no equipamento não é suficiente para reduzir o tempo de quebra.

Em contraste, uma extrusora de dupla rosca, além de ser capaz de gerar maior cisalhamento, oferece várias possibilidades de direção de fluxo devido às chamadas reorientações, que ocorrem principalmente na região entre as roscas interpenetrantes e na zona dos elementos de mistura, nas quais o material pode ser direcionado para frente e para trás, aumentando assim o tempo de residência [90].

A morfologia das blendas após injeção é apresentada na figura IV.15. Quando as blendas extrudadas foram submetidas ao processo de injeção, ocorreram alterações morfológicas significativas nas blendas que haviam sido preparadas em extrusora de rosca simples. Após a injeção a morfologia fibrilar das blendas preparadas em extrusora de rosca simples passa a ser de fase dispersa esférica.

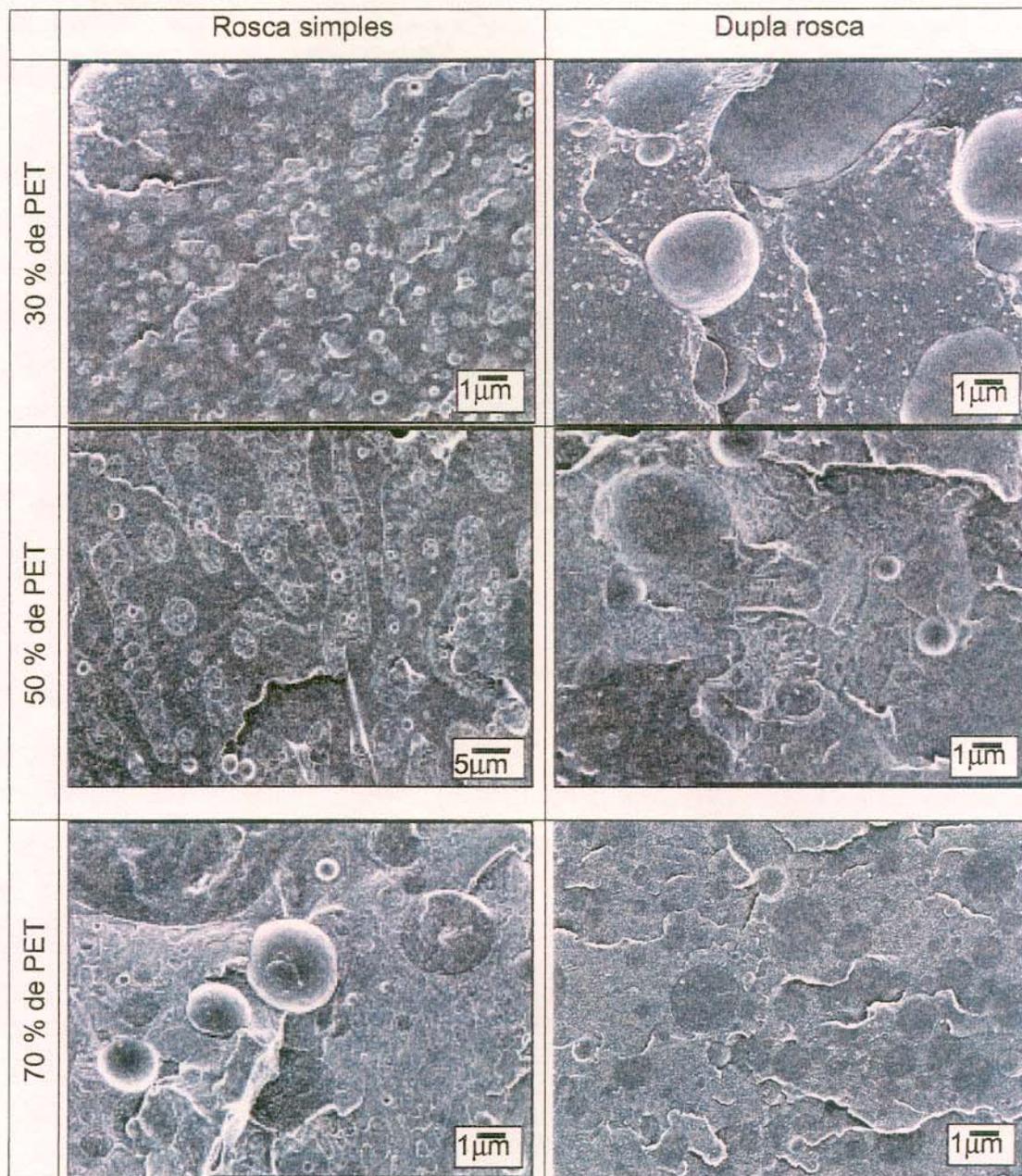


Figura IV.15: Morfologia das blendas PET/PEAL injetadas. Superfície de fratura paralela ao fluxo de injeção.

Essa alteração indica que as fibrilas formadas na extrusão eram instáveis e que ao se submeter a blenda a um novo processamento essa morfologia foi alterada para a forma esférica, que implica em redução na tensão interfacial. Essa alteração morfológica indica que o processo de dispersão, interrompido na extrusão, foi completado durante a injeção. Considerando-se que a rosca utilizada em uma injetora tem apenas a função de transporte, o principal cisalhamento a que o material é submetido é devido à velocidade de injeção. A alta velocidade de injeção utilizada no processamento das blendas resulta em forte cisalhamento, que foi suficiente para quebrar a fase dispersa. Essa hipótese é reforçada quando a dimensão da fase dispersa das blendas extrudadas (tabela IV.5) é comparada com a das blendas injetadas (tabela IV.6). No caso da amostra com 30 % de PET houve redução no diâmetro médio das blendas, preparadas pelos dois métodos, após a injeção.

**Tabela IV.6:** Diâmetro médio numérico ( $d_n$ ), diâmetro médio mínimo ( $d_{min}$ ) e diâmetro médio máximo ( $d_{max}$ ) das blendas PET/PEAL injetadas preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca

Teor de PET (%)	Rosca simples			Dupla rosca		
	$d_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_n$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_n$ ( $\mu\text{m}$ )
30	0,3	1,5	<b>0,6</b>	0,5	4,5	<b>1,3</b>
70	1,5	10,5	<b>4,9</b>	2,5	13,5	<b>5,8</b>

No caso das blendas com 70 % de PET a dimensão dos domínios aumentou após a injeção. A diferença de comportamento entre as blendas com 30 e 70 % de PET está relacionada com a morfologia e com a viscosidade da matriz. Nas blendas com 30 % de PET o PEAL constitui a matriz, e nas blendas com 70% de PET a matriz é formada pelo PET, de acordo com os testes de solubilidade seletiva. O intenso cisalhamento foi capaz de provocar a dispersão da fase dispersa nas duas composições, porém quando o PET é a matriz, a baixa

viscosidade do meio permite uma maior mobilidade à fase dispersa que faz com que a coalescência seja maior do que quando a matriz é o PEAL.

As blendas injetadas preparadas em extrusora de rosca simples apresentaram menor tamanho médio de domínios e distribuição mais estreita. Isso significa que mesmo com a baixa eficiência de mistura da extrusora de rosca simples, a morfologia inicial fibrilar permitiu uma melhor dispersão das fases durante o processo de injeção.

Ainda na figura IV.15 é possível observar que a maioria dos domínios fratura juntamente com a matriz, de forma que o caminho de fratura não se limita à interface dos dois polímeros como normalmente ocorre em sistemas imiscíveis não compatibilizados. Esse resultado é um indicativo da forte adesão entre as fases, resultante da presença do copolímero no compósito que também contribuiu para melhorar a interação entre a fase de poliéster e a fase de poliolefina. A questão da adesão interfacial para esse sistema será abordada no item IV.3, quando as blendas PET/PEAL são comparadas com as blendas de PET com o PEBD e com o copolímero EMAA.

A morfologia da blenda injetada contendo 50 % de PET preparada em extrusora de rosca simples passa a ser co-contínua. Para a melhor observação das alterações morfológicas, na figura IV.16 são apresentadas as micrografias das blendas com 50 % de PET após extração do PET com ácido clorosulfônico.

As micrografias das blendas preparadas em extrusora de dupla rosca contendo 50 % de PET, tanto antes quanto depois da extração da fase PET, não permitiram concluir se a morfologia das blendas injetadas também é co-contínua. Aparentemente a morfologia continua sendo de fase dispersa.

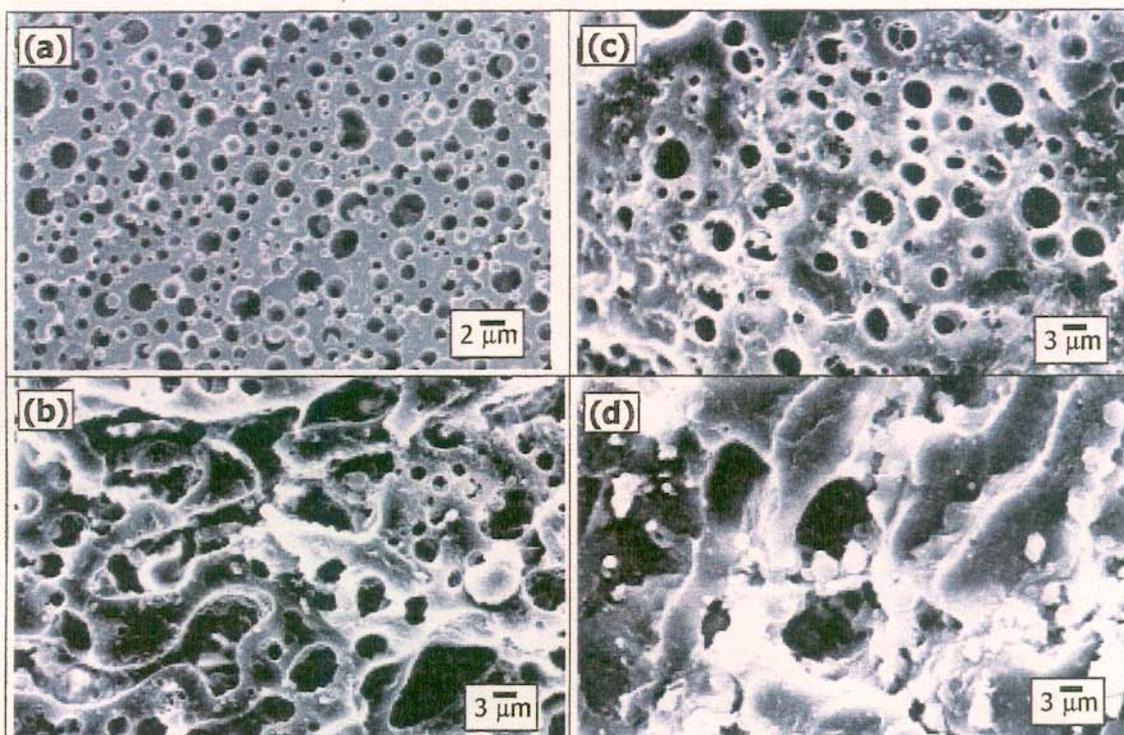


Figura IV.16: **Morfologia após extração com ácido clorosulfônico das blendas PET/PEAL com 50 % de PET preparadas em extrusora de rosca simples (A) e injetadas (B); e preparadas em extrusora de dupla rosca (C) e injetadas (D). Fratura perpendicular ao fluxo de extrusão.**

Além da distribuição das fases poliméricas, outra questão a ser abordada na análise morfológica das blendas PET/PEAL é a distribuição e localização da carga metálica. Não foram constatadas diferenças morfológicas drásticas entre as blendas preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca e, portanto, na figura IV.17, são apresentadas apenas as micrografias das blendas PET/PEAL preparadas em extrusora de dupla rosca e injetadas. Na imagem gerada através do sinal dos elétrons retroespalhados destacam-se as partículas de alumínio.

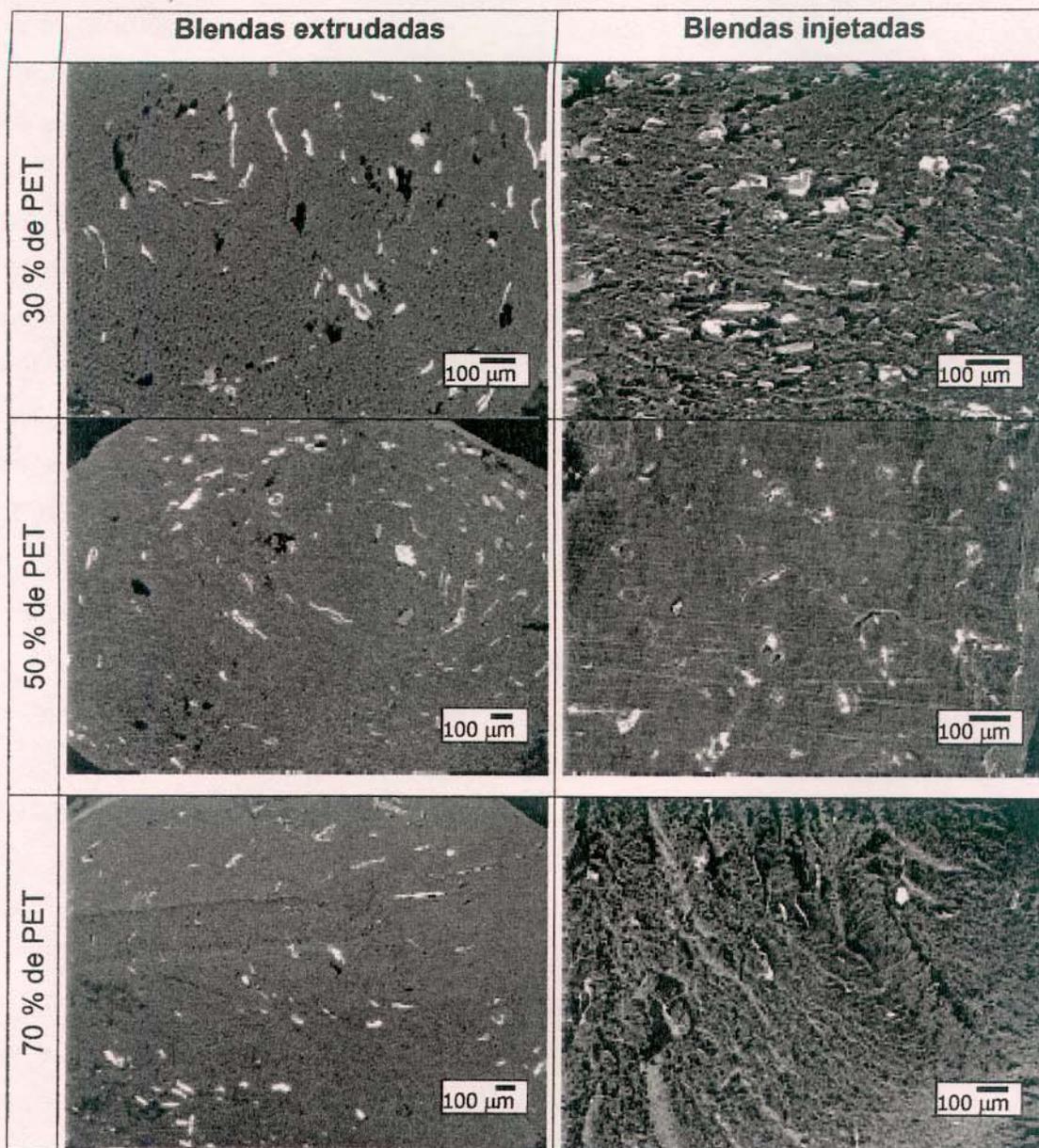


Figura IV.17: **Partículas de alumínio nas superfícies de corte de blendas PET/PEAL extrudadas em extrusora de dupla rosca (corte transversal ao fluxo de extrusão) e injetadas (corte paralelo ao fluxo de injeção).**

Observa-se que, como no composto PEAL puro, as partículas correspondem a pedaços de filme de alumínio enrolados. Nas blendas extrudadas, nas quais a

superfície de corte analisada é perpendicular ao fluxo de extrusão, há uma certa orientação circular imposta pela rotação da rosca, enquanto que nas blendas injetadas, a análise da superfície paralela ao fluxo de injeção indica orientação com o fluxo de injeção.

As diferenças de concentração de alumínio nas diferentes composições não são tão óbvias para as blendas extrudadas, principalmente comparando-se as blendas contendo 30 e 70 % de PET. A presença de cavidades com o formato parecido com o das partículas metálicas que podem ser observadas nas blendas contendo 30 e 50 % de PET (detalhes em preto nas micrografias), sugere que algumas partículas foram extraídas durante o corte, e, por isso, essas amostras parecem ter a mesma concentração de alumínio que a amostra com 70 % de PET, que praticamente não apresenta cavidades.

As dimensões médias das partículas de alumínio, da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , são muito superiores às dimensões da fase polimérica dispersa (tabelas IV.5 e IV.6), e conseqüentemente, o alumínio não se encontra preferencialmente ancorado a uma das fases.

Entre as amostras extrudadas e injetadas não foram observadas alterações na forma e dimensão das partículas, apenas a perda da orientação circular. O processo de injeção, portanto, não contribui para melhorar a dispersão das partículas de alumínio.

Apenas a morfologia das fases poliméricas das blendas PET/PEAL é alterada pelo processamento. A preparação em extrusora de dupla rosca resultou em maior eficiência de mistura, caracterizada pela presença da fase dispersa esférica. Porém a morfologia fibrilar das blendas preparadas em extrusora de rosca simples propiciou uma melhor dispersão das fases quando comparadas com as blendas preparadas em extrusora de dupla rosca, após a injeção.

#### IV.2.1.2 Propriedades dinâmico-mecânicas

As morfologias desenvolvidas em cada tipo de processamento devem se refletir no comportamento dinâmico-mecânico das blendas.

A figura IV.18 apresenta o efeito da composição nas curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura das

blendas PET/PEAL, exemplificado pelas amostras preparadas em extrusora de rosca simples e injetadas.

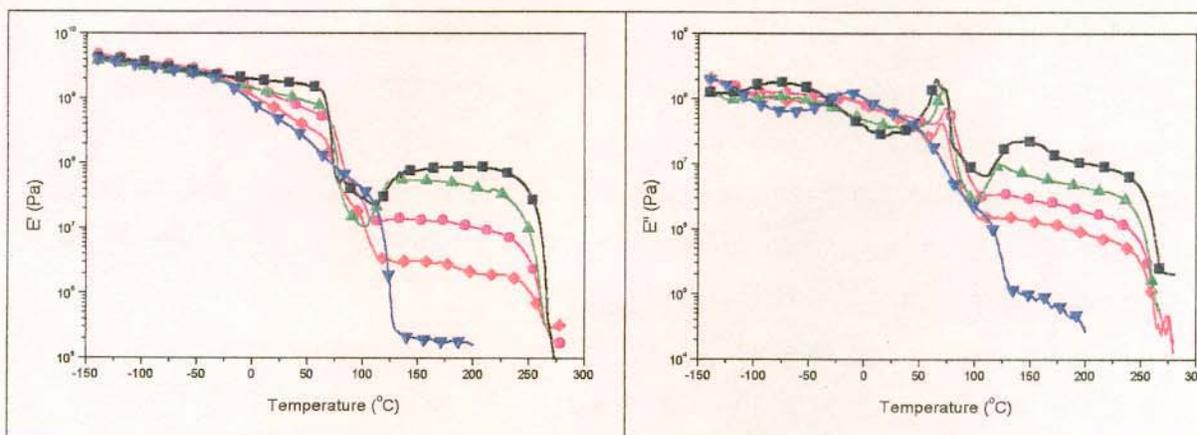


Figura IV.18 : Influência da composição no perfil das curvas de DMA das blendas PET/PEAL contendo 0 % (-▼-), 30 % (-◆-), 50 % (-●-), 70 % (-▲-) e 100 % (-■-) de PET. Amostras preparadas em extrusora de rosca simples e injetadas.

Conforme discutido anteriormente no item IV.1.4, as principais transições do PEAL são a relaxação  $\beta$ , que se manifesta entre  $-50$  e  $70$  °C, e a fusão, acima de  $100$  °C. O PEAL ao fundir não escoar, apresentando um platô elástico. O PET apresenta transição vítrea em torno de  $70$  °C, caracterizada por uma queda no módulo de armazenamento e um pico na curva de  $E''$ , seguida de cristalização a frio em torno de  $120$  °C, que provoca um aumento do módulo  $E'$ . Acima de  $250$  °C ocorre a fusão.

Nas curvas de  $E'$  das blendas pode-se observar que, acima de  $0$  °C, os valores do módulo são sempre intermediários aos dos polímeros puros. Esse é um resultado positivo em relação ao compósito, que tem sua resistência mecânica melhorada quando misturado ao PET. Na região de comportamento elástico do compósito, na faixa de  $150$  a  $250$  °C, destacam-se o aumento do módulo provocado pela ocorrência de cristalização a frio do PET e o alto valor de módulo, comparativamente ao PEAL, apresentado pelas blendas contendo 30 % e 50% de PET, mesmo sendo constituídas por uma matriz de PEAL. Esse comportamento

deve refletir a forte adesão interfacial constatada na análise morfológica, de forma que a fase dispersa, atua como um ponto de ancoragem, evitando o escoamento da matriz e provocando o aumento no valor do módulo ao cristalizar.

Na curvas do módulo  $E''$  do PET puro observa-se, ainda, a relaxação secundária ( $\beta$ ), a cerca de  $-80$  °C. Essa relaxação tem sido interpretada de diferentes maneiras: como sendo um resultado da reorientação de grupos hidroxila da fase amorfa; do movimento localizado dos grupos  $-\text{COO}-$ , também na fase amorfa; e ainda do movimento das seqüências de grupos metilenos em ambas as fases, cristalina e amorfa, do PET [85].

A temperatura da relaxação  $\beta$  do PET não é alterada nas blendas com o PEAL, há apenas a diminuição na intensidade à medida que o teor de PEAL aumenta, uma consequência da variação na composição.

As figura IV.19 mostra como o processamento afeta o comportamento dinâmico-mecânico das blendas PET/PEAL nas diferentes composições. As maiores alterações são observadas na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PET (curvas de  $E''$ ), e no módulo na região elástica (curvas de  $E'$ ).

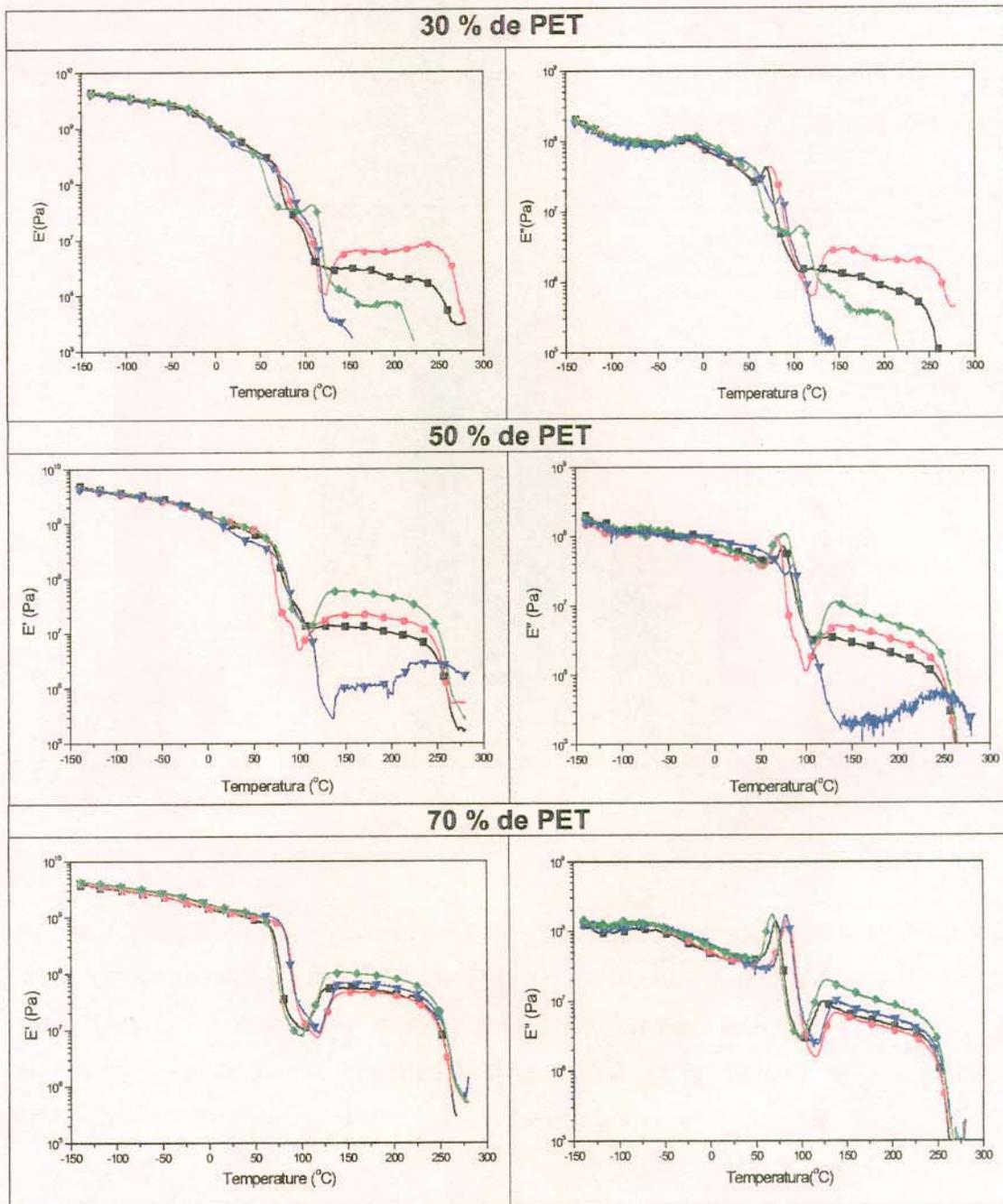


Figura IV.19 : Efeito do processamento no comportamento dinâmico-mecânico de blendas de PET/PEAL contendo 30 %, 50 % e 70 % de PET. Blendas extrudadas preparadas em extrusora de rosca simples (-●-) e injetadas (-■-), e blendas extrudadas preparadas em extrusora de dupla rosca (-▼-) e injetadas (-◆-).

A figura IV.20 permite uma melhor visualização dos efeitos do processamento na Tg do PET. A Tg foi determinada a partir do máximo do pico relativo à transição vítrea nas curvas de E".

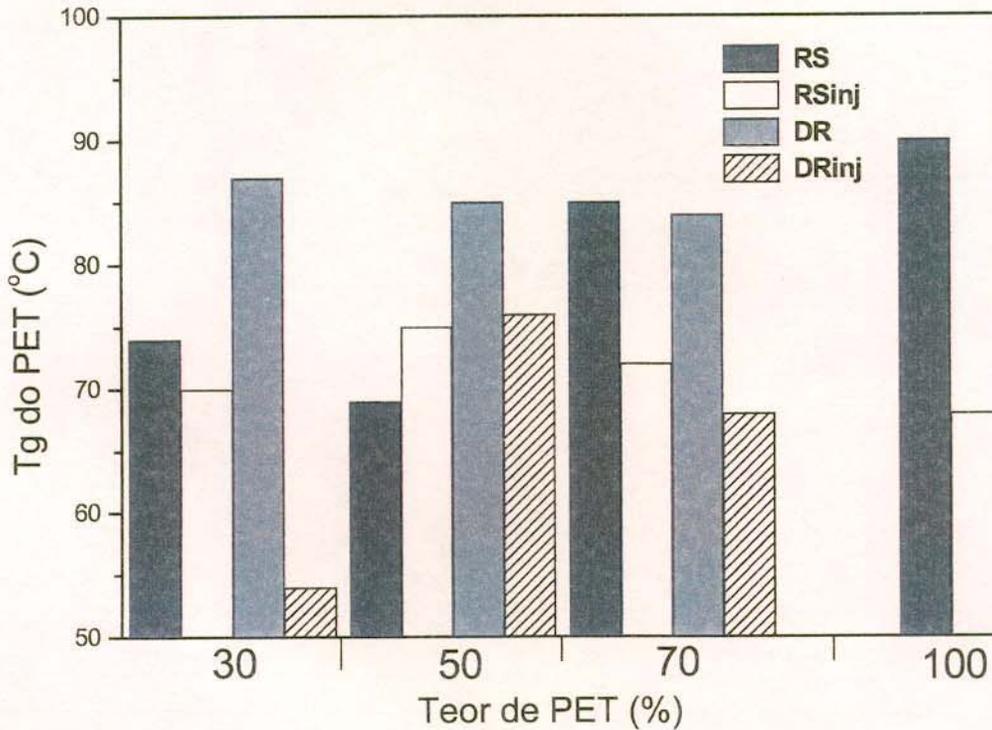


Figura IV.20: Efeito do processamento na temperatura de transição vítrea do PET nas blendas PET/PEAL de diferentes composições. Blendas extrudadas preparadas em extrusora de rosca simples (RS) e injetadas (RSinj), e blendas extrudadas preparadas em extrusora de dupla rosca (DR) e injetadas (DRinj).

Comparando-se os dois processos de extrusão, observa-se que a Tg do PET nas blendas contendo 30% e 50 % de PET ocorre a temperaturas menores nas blendas preparadas em extrusora de rosca simples, e que para a blenda com 70 % de PET, a temperatura é praticamente a mesma para amostras preparadas

pelos dois métodos. Portanto, o processamento afeta a Tg do PET quando este é a fase dispersa.

Entre os processos de extrusão e injeção, com exceção das blendas com 50 % de PET preparadas em extrusora de rosca simples, para todas as outras blendas a Tg do PET das amostras injetadas é menor do que a das amostras extrudadas.

O fato de a fusão da fase PEAL ocorrer na mesma faixa de temperatura da transição vítrea do PET poderia significar que o deslocamento da Tg em função da composição não ser real. No entanto, em relação ao processamento, o fato de ter havido uma grande diferença na Tg do PET puro entre os processos de extrusão e injeção, indica que essas alterações não são causadas somente pela sobreposição da relaxação do PEAL.

A cristalinidade é um dos fatores que afetam a transição vítrea de um polímero. A tabela IV.7 traz os valores de grau de cristalinidade do PET nas blendas PET/PEAL determinados por DSC. As amostras analisadas por DSC possuem a mesma história térmica que as analisadas por DMA.

**Tabela IV.7:** Graus de cristalinidade do PET nas blendas PET/PEAL extrudadas e injetadas

Teor de PET (%)	Grau de cristalinidade do PET (%)			
	Blendas extrudadas		Blendas injetadas	
	Rosca simples	Dupla rosca	Rosca simples	Dupla rosca
30	17	20	21	41
50	15	21	25	30
70	11	17	20	25

Observa-se que tanto para as blendas preparadas em extrusora de rosca simples como em extrusora de dupla rosca, houve aumento na cristalinidade do PET após o processo de injeção. Esse efeito do processamento no grau de cristalinidade do PET já foi anteriormente verificado [91] para amostras de PET

reciclado e se deve à orientação das cadeias sob o fluxo de injeção, que facilita o empacotamento e também, à diminuição da massa molar do PET, que ocorre quando o material é submetido a novos ciclos de processamento [87].

Em relação aos dois métodos de extrusão, as blendas preparadas em extrusora de rosca simples apresentam graus de cristalinidade menores que as preparadas em extrusora de dupla rosca. Isso pode ser mais uma consequência das diferenças de fluxo entre os dois equipamentos. O maior cisalhamento imposto pela extrusora de dupla rosca provavelmente implica em maior orientação molecular do PET, ou maior redução da massa molar, que resulta em maior cristalinidade.

À medida que se aumenta o grau de cristalinidade de um polímero, a tendência é que a temperatura da transição vítrea aumente. Esse efeito da cristalinidade na  $T_g$  é uma consequência da redução na mobilidade da fase amorfa, já que a fase cristalina atua como pontos de reticulação física. Assim o polímero ficará mais rígido e maior energia será necessária para permitir a relaxação das cadeias.

O efeito da cristalinidade explica o comportamento da  $T_g$  das blendas extrudadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca. As blendas preparadas em extrusora de rosca simples apresentaram grau de cristalinidade e temperatura de transição vítrea inferiores aos das blendas preparadas em extrusora de dupla rosca.

No entanto, quando se analisa a variação da  $T_g$  em relação aos processos de extrusão e injeção, do ponto de vista da cristalinidade o resultado é contraditório. Com exceção das blendas contendo 50 % de PET, as amostras injetadas, mais cristalinas, apresentam menor temperatura de transição vítrea que as blendas similares extrudadas. Portanto, algum outro fator, que predomina sobre a cristalinidade, está determinando esse comportamento. A princípio poderia se pensar na questão da morfologia das blendas, que é um fator que também influencia a  $T_g$ . Porém, o fato de o PET puro apresentar o mesmo comportamento indica que essa variação está relacionada com alterações específicas da fase PET que não estão sendo influenciadas pela presença do PEAL.

Uma provável explicação é que durante o processo de injeção ocorreu uma redução muito significativa na massa molar do PET e dessa forma, embora a cristalinidade tenha aumentado, a diminuição no tamanho das cadeias deslocou a transição vítrea para temperaturas inferiores. Essa explicação é sustentada pelo fato de que o cisalhamento imposto ao material durante a injeção foi intenso devido à alta velocidade de injeção utilizada. Em um trabalho sobre o reprocessamento do PET em extrusora [87] foi constatado que a partir do segundo ciclo o material já sofre uma forte redução na massa molar.

O processamento, assim como a composição das blendas, também causou alterações no módulo na região de temperatura acima da fusão do PEAL. Os valores do módulo a 200 °C estão apresentados na figura IV.21.

Quanto maior o teor de PET nas blendas, maior é o módulo na região de comportamento elástico. Na blendas com 70 % de PET, os valores são muito próximos ao do PET puro. Nessa composição o PET constitui a matriz e, portanto, o fato do PEAL se encontrar no estado fundido não causa redução no módulo em relação ao polímero puro, já que o PET é a fase mais rígida.

Nas blendas com 70 % de PET praticamente não há alteração no módulo em função do processamento. A dependência do módulo com o processamento aumenta à medida que o teor de PET diminui. Nas composições em que o PET constitui a fase dispersa, é a morfologia da fase PET que comanda a magnitude do aumento do módulo provocado pelo enrijecimento da matriz. Por exemplo, nas amostras extrudadas preparadas em extrusora de rosca simples, a presença das fibrilas orientadas na direção paralela à deformação imposta no ensaio de DMA causam um aumento maior no módulo do que a morfologia de fase dispersa na blenda com 30 % de PET ou de fase co-continua da blenda com 50 % de PET que se desenvolvem após a injeção.

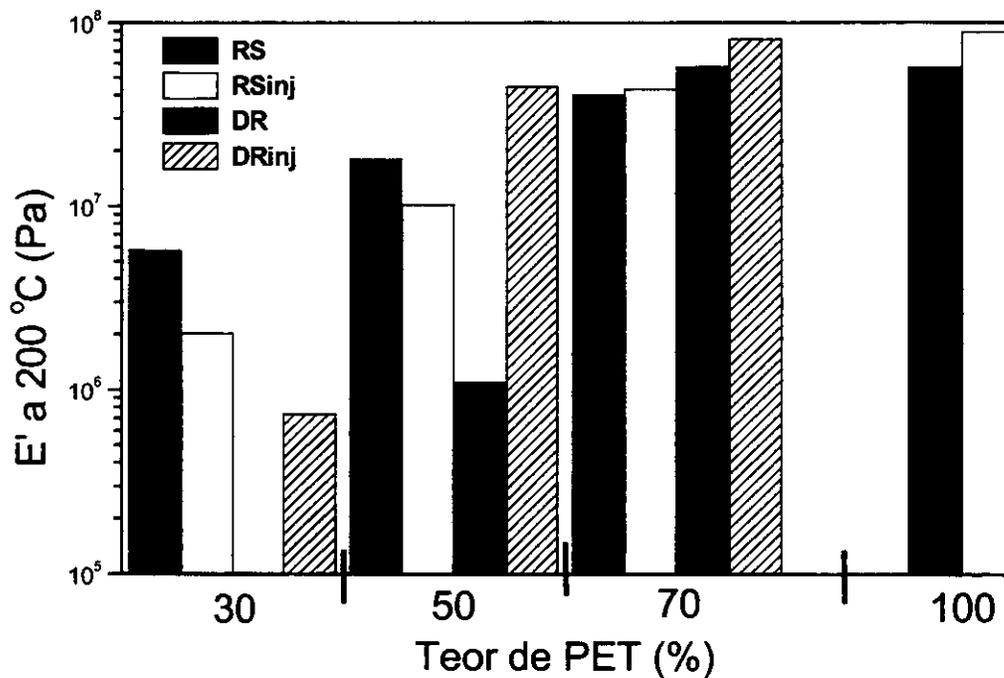


Figura IV.21: Efeito do processamento no módulo de armazenamento das blendas PET/PEAL a 200 °C. Blendas preparadas em extrusora de rosca simples (RS) seguido de moldagem por injeção (RSinj), e blendas preparadas em extrusora de dupla rosca (DR) seguido de moldagem por injeção (DRinj).

#### IV.2.1.3 Propriedades mecânicas

A figura IV.22 apresenta as curvas médias de tensão x deformação para as blendas PET/PEAL injetadas após preparação em extrusora de rosca simples e de dupla rosca.

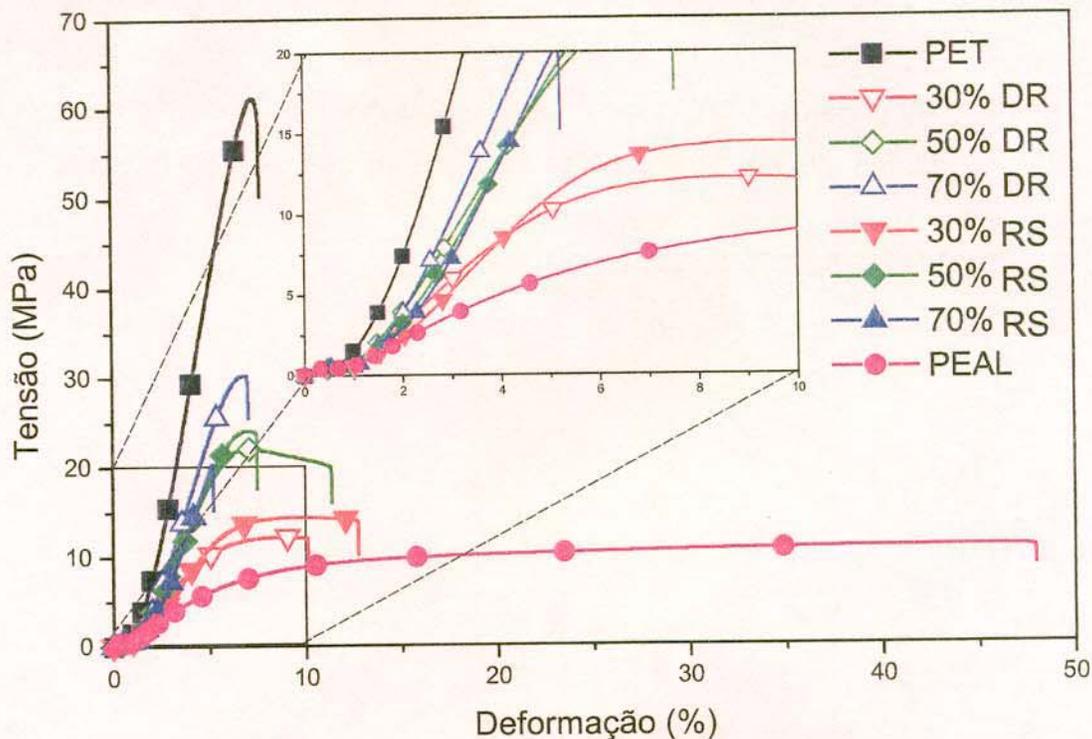


Figura IV.22: Curvas médias de tensão x deformação das blendas PET/PEAL em função da composição e do tipo de extrusora. RS: Rosca simples, DR: Dupla rosca.

Em ambos os casos a variação na composição causa uma variação muito significativa no perfil das curvas. Os dois polímeros componentes das blendas apresentam características mecânicas muito distintas. O PET é um polímero com alto valor de módulo de Young que apresenta fratura frágil e cujo mecanismo de deformação microscópica ocorre através de bandas de cisalhamento, que consiste no deslizamento de planos inclinados a  $45^\circ$  em relação ao eixo de aplicação da tensão [92]. O PEAD é um polímero que sofre escoamento e fratura dúctil, apresentando alongação elevada e baixos valores de módulo [93].

As blendas PET/PEAL apresentam comportamento mecânico intermediário ao dos polímeros puros, sendo que nas blendas com 50 % de PET é possível observar características mistas dos dois tipos de polímero: o módulo mais próximo

àquele do PET, porém com tendência à elongação, um comportamento típico do PEBD.

O efeito do processamento no módulo de Young e na elongação na ruptura, propriedades obtidas através de ensaio de tração, é apresentado na figura IV.23.

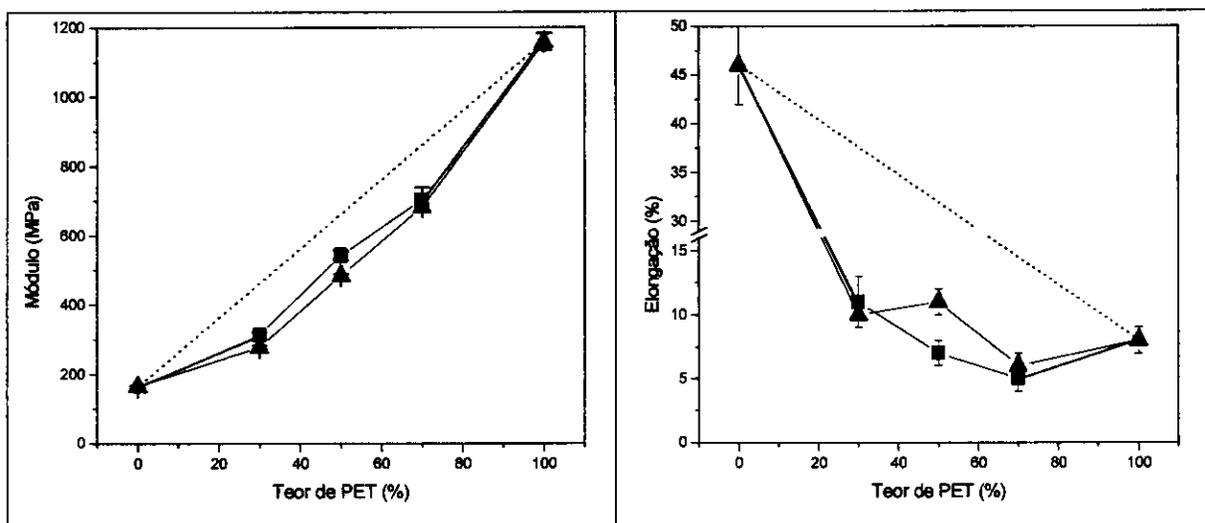


Figura IV.23: **Módulo de Young e elongação na ruptura das blendas PET/PEAL em função da composição e do processamento: extrusora de rosca simples (-■-) e extrusora de dupla rosca (-▲-). A linha pontilhada equivale aos valores previstos por aditividade.**

O módulo para as blendas é intermediário ao dos polímeros puros, apresentando um desvio negativo em relação à aditividade. A redução nos valores de módulo das blendas preparadas em extrusora de dupla rosca, no entanto, é ligeiramente mais intensa do que no caso das blendas preparadas em extrusora de rosca simples, principalmente na blenda com 50 % de PET. Como não foi observada na morfologia das amostras injetadas a presença de fibrilas remanescentes da morfologia gerada na extrusora de rosca simples, e não houve alterações na morfologia das partículas de alumínio, esse pequeno aumento no módulo pode ser um resultado da distribuição mais homogênea da fase dispersa das blendas preparadas em extrusora de rosca simples, e no caso da blenda com

50 % de PET, uma influência da morfologia co-continua. As blendas PET/PEAL reúnem polímeros com propriedades mecânicas muito diferentes, a fase contínua de PET na composição de 50% de PET, que é o polímero com maior módulo, certamente contribui para um aumento no módulo em relação à blenda de mesma composição na qual o PET forma a fase dispersa.

A análise das curvas de alongação mostra que a dependência da alongação em relação ao processamento é significativa apenas para a blenda contendo 50% de PET. O valor obtido para a blenda com essa composição processada em extrusora de dupla rosca é superior ao da amostra equivalente processada em extrusora de rosca simples. Novamente, a ausência de diferenças significativas em relação à distribuição das partículas de alumínio nas blendas, faz com que a variação no comportamento mecânico se deva às diferenças morfológicas estabelecidas entre as amostras preparadas por cada um dos métodos. Assim, a diferença na alongação apresentada pelas amostras com 50 % de PET é um indicativo de que a morfologia co-continua, apresentada pela blenda preparada em extrusora de rosca simples, contribui negativamente para a alongação na ruptura.

Os valores de energia de impacto das blendas PET/PEAL preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca são apresentados na tabela IV.8.

**Tabela IV.8:** Dependência da energia de impacto com a composição das blendas PET/PEAL e o tipo de extrusora usada no processamento

Teor de PET (%)	Energia de Impacto (J/m)	
	Rosca simples	Dupla rosca
0	315 ± 32	315 ± 32
30	40 ± 1	27 ± 3
50	28 ± 4	7 ± 1
70	23 ± 9	9 ± 2
100	32 ± 2	32 ± 2

As blendas processadas em extrusora de rosca simples apresentam resistência ao impacto superior a das blendas processadas em de dupla rosca. O fato do tamanho, da distribuição de tamanho de domínios, e distância entre eles serem os fatores determinantes do mecanismo de tenacificação em blendas poliméricas [94], justifica o melhor desempenho no ensaio de resistência ao impacto das blendas preparadas em extrusora de rosca simples que apresentaram uma distribuição de fase dispersa mais homogênea.

A reprodutibilidade obtida nos resultados dos ensaios mecânicos foi alta. Como se trata de um material envolvendo quatro componentes, três poliméricos e um metálico, e de origem reciclada, o baixo desvio padrão dos resultados é um importante indício de que as blendas apresentam uniformidade de composição e de morfologia, e que as condições de ensaio escolhidas foram adequadas para essas blendas.

#### **IV.2.2 Propriedades térmicas**

Os resultados apresentados nesse item referem-se às blendas PET/PEAL preparadas em extrusora de rosca simples e injetadas.

##### **IV.2.2.1 Condutividade térmica**

A condutividade térmica de polímeros é uma propriedade importante para estabelecer as variáveis de processamento e as possibilidades de aplicação de um produto final. Como todas as propriedades térmicas de polímeros, a condutividade térmica é dependente da densidade, da massa molar, do grau de cristalinidade entre outros fatores. No caso de blendas e compósitos, é interessante estudar como a introdução de outros componentes afeta essa propriedade.

Embora existam vários métodos tradicionais, estáticos e transientes, para medidas de condutividade térmica [95], muitos deles não são adequados para materiais pouco condutores, além de requererem corpos de prova de grandes dimensões e geralmente demandam muito tempo para o equilíbrio de temperatura. Dentro desse panorama, a aplicação mais recente da técnica de DSC, que alia

sensibilidade e praticidade, tem potencial de se tornar uma ferramenta eficaz nesse tipo de determinação.

O princípio da medida de condutividade térmica por DSC tem por base a diferença entre a capacidade calorífica medida em condição de equilíbrio e de não equilíbrio térmico. O fluxo de calor modulado é uma das respostas obtidas em um experimento de DSC modulado. É a partir do fluxo de calor que se obtém a capacidade calorífica. A amplitude do fluxo de calor modulado é dependente da massa e, portanto, da espessura do corpo de prova analisado (figura IV.24), refletindo ainda o gradiente de temperatura entre as duas faces de uma amostra com geometria definida.

Quanto menor a espessura do corpo de prova, menor a diferença de temperatura entre as duas faces e, portanto, menor o gradiente através da amostra. (figura IV.25).

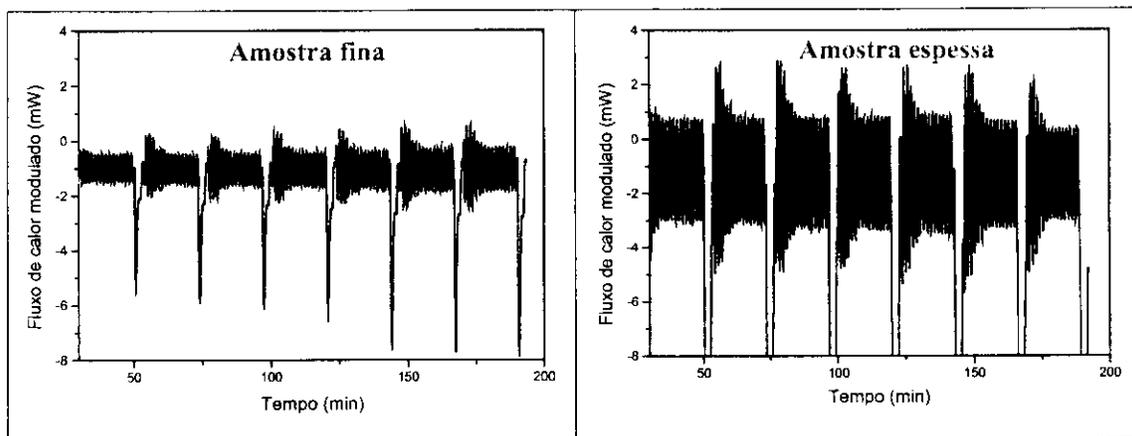


Figura IV.24: Dependência da amplitude do fluxo de calor modulado com a espessura da amostra.

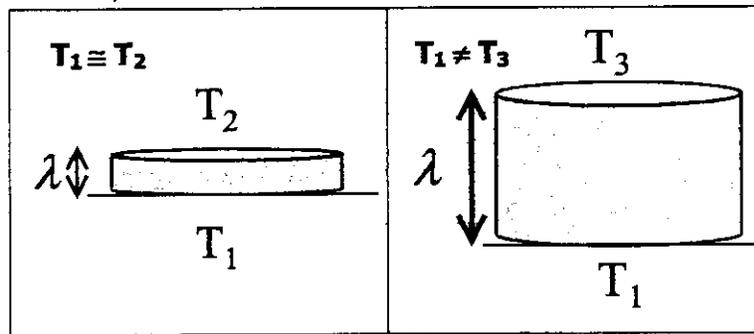


Figura IV.25: Gradiente de temperatura estabelecido entre as duas faces do corpo de prova.

Além da diferença de espessura, o arranjo experimental utilizado nessa medida faz com que o gradiente de temperatura através do corpo de prova seja praticamente inexistente para a amostra fina, e maximizado para a amostra espessa. O corpo de prova espesso é colocado sobre uma lâmina de alumínio, sem contato na face superior, enquanto que a amostra mais fina é encapsulada em um porta-amostra de alumínio. A intenção é que os valores de capacidade calorífica da amostra espessa sejam obtidos em uma situação fora do equilíbrio térmico, porque a relação de capacidade calorífica obtida em condições de equilíbrio e fora dele é uma medida da condutividade térmica do material, como indicado na equação IV.2:

$$\lambda_o = \frac{(8LC^2)}{(C_p m d^2 P)} \quad (IV.2)$$

onde  $\lambda_o$  é a condutividade térmica observada, L é a espessura da amostra espessa, C a capacidade calorífica aparente (amostra espessa),  $C_p$  é a capacidade calorífica específica, m a massa da amostra espessa, d é o diâmetro da amostra espessa e P, o período de oscilação.

Porém, a condutividade medida dessa forma é chamada de observada porque requer a comparação com um padrão. O valor final de condutividade térmica,  $\lambda$ , é obtida corrigindo-se  $\lambda_o$ , com o fator de correção, D, que é obtido

pelos dados de calibração do padrão, o poliestireno (PS), de acordo com as equações IV.3 e IV.4:

$$D = (\lambda_{oPS} \lambda_r)^{\frac{1}{2}} - \lambda_r \quad (IV.3)$$

$$\lambda = \frac{[\lambda_o - 2D + (\lambda_o^2 - 4D\lambda_o)^{\frac{1}{2}}]}{2} \quad (IV.4)$$

onde  $\lambda_{oPS}$  é a condutividade térmica observada para o PS e  $\lambda_r$  é a condutividade térmica do PS obtida da literatura.

A figura IV.26 apresenta os valores de capacidade calorífica específica das blendas, obtidos diretamente das medidas com a amostra fina. Os valores de  $C_p$  aumentam com o aumento de temperatura para todos os materiais testados. Independentemente da temperatura, o compósito PEAL apresenta a maior  $C_p$ , enquanto o PET puro apresenta o menor valor, o que reflete as diferenças estruturais e de flexibilidade das cadeias dos polímeros. O aumento do teor de PET nas misturas causa diminuição do valor de  $C_p$ .

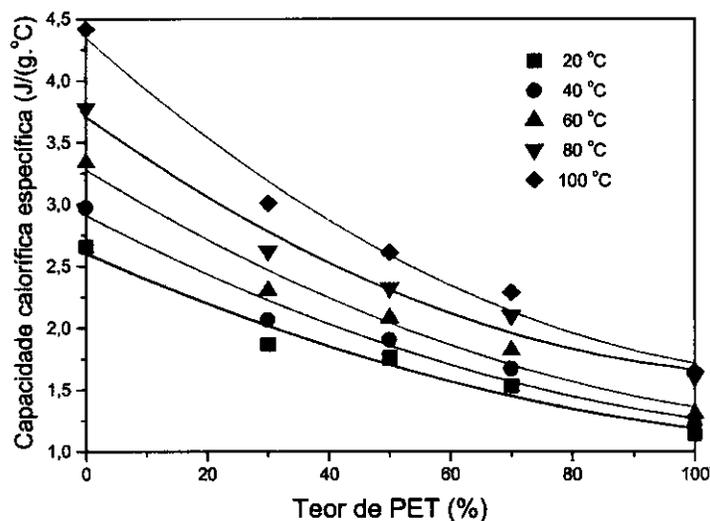


Figura IV.26: **Influência da temperatura e da composição na capacidade calorífica das blendas PET/PEAL.**

A dependência da condutividade térmica com a temperatura é apresentada na figura IV.27. Para todas as amostras a condutividade diminui com o aumento da temperatura. Esse comportamento é esperado para polímeros semi-cristalinos na faixa de temperatura entre a transição vítrea e a fusão [96]. Na faixa de temperatura estudada, 20 – 100 °C, o PEBD está acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), enquanto a transição vítrea do PET ocorre em torno de 75 °C. Na região da  $T_g$  do PET, pode-se observar uma modificação na taxa de diminuição da condutividade térmica na curva do PET puro.

Devido à ocorrência da transição vítrea do PET, a composição das blendas afeta o perfil das curvas de condutividade térmica em função da temperatura. A composição mais rica em PEAL apresenta uma dependência linear com a temperatura, assim como o PEAL puro. No entanto, as curvas das blendas com 50 e 70 % de PET apresentam uma combinação dos perfis das curvas dos dois componentes. Para melhor avaliar a influência da composição, os mesmos dados são apresentados em função do teor de PET na figura IV.28. Nessa figura, as barras de erros foram suprimidas para facilitar a visualização e assim como na figura IV. 26 e IV.27, as linhas representam apenas um guia visual.

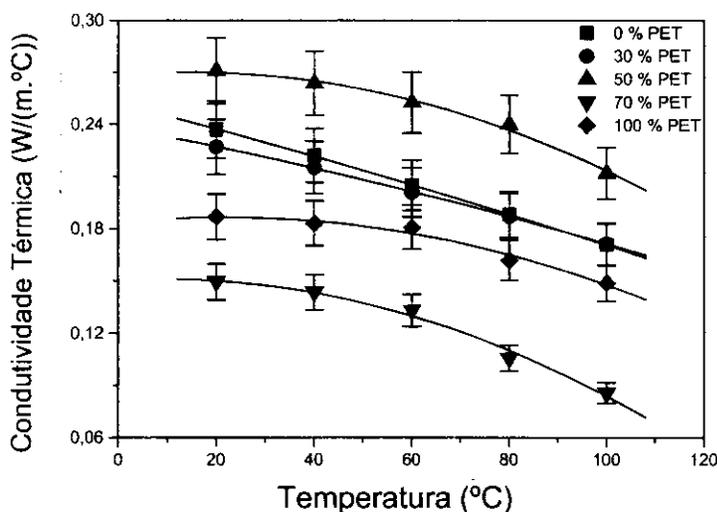


Figura IV.27: Influência da temperatura na condutividade térmica das blendas PET/PEAL.

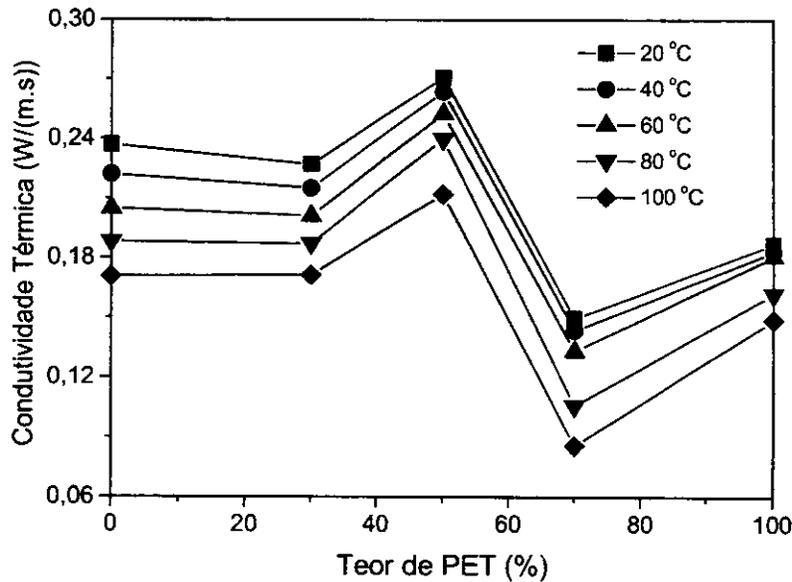


Figura IV.28: Influência da composição na condutividade térmica das blendas PET/PEAL.

As blendas apresentam uma dependência complexa com a composição. As blendas com 30 % de PEAL apresentam valores de condutividade similares ao do PEAL puro. No entanto, a condutividade térmica das blendas com 50 % de PET é maior que a dos componentes puros, enquanto que as blendas com 70 % de PET apresentam condutividade menor que a dos componentes puros. Esse comportamento está associado às diferenças morfológicas.

De acordo com a literatura [97] a inversão de fases e o grau de co-continuidade são fatores que afetam a condutividade térmica de blendas imiscíveis. A dependência da condutividade térmica em relação à morfologia é tão significativa a ponto da morfologia de blendas poder ser avaliada através de medidas de condutividade térmica.

O mecanismo da condução térmica depende da estrutura do material. Enquanto em metais o calor é transferido via elétrons livres, em sólidos não metálicos, como é o caso dos polímeros, a condução de calor ocorre através dos fonons, as vibrações internas de rede [98]. Uma aproximação teórica da relação

entre parâmetros dos fonons e condutividade térmica de polímeros é dada pela equação de Debye,

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l \quad (\text{IV.5})$$

onde,  $C$  é a capacidade calorífica específica por unidade de volume,  $l$  é o caminho médio livre dos fonons e  $v$  a velocidade média dos fonons.

Agari e Ueda [98,99] utilizaram a aproximação teórica de Debye para explicar a relação entre a morfologia e a condutividade térmica. Aplicando-se a equação IV.5 na análise da condutividade térmica das blendas pode-se dizer que desde que a dependência da capacidade calorífica das blendas com a composição (figura IV.26) é completamente diferente daquela da condutividade térmica, então são os outros fatores,  $v$  e  $l$ , que estão predominantemente afetando a condutividade térmica das blendas.

A velocidade dos fonons,  $v$ , é afetada pela distância entre as cadeias poliméricas, enquanto que o caminho,  $l$ , depende do número e do tipo de interfaces. Geralmente, quanto maior a distância e o número de interfaces, menores serão os valores de  $v$  e  $l$ .

É de se esperar que a distância média entre cadeias poliméricas aumente quando outros componentes são introduzidos. No entanto, o número de interfaces é o fator mais afetado em misturas devido às características morfológicas, principalmente na presença de uma carga. As diferenças na forma, dispersão e distribuição de tamanho da fase dispersa, assim como a ocorrência de inversão de fase e co-continuidade podem gerar diferenças no número de interfaces em uma blenda polimérica, dependendo da composição.

As blendas contendo 30 % e 70 % de PET apresentam, respectivamente, morfologia de fase PET e PEAL dispersas em uma matriz matriz; enquanto que a mistura com 50 % de PET apresenta morfologia co-continua. A análise do efeito individual do número de interfaces na condutividade térmica das blendas PET/PEAL pode ajudar na interpretação dos resultados.

Embora o PET seja o componente com menor condutividade térmica, quando este constitui a fase dispersa, não provoca uma queda significativa na condutividade na blenda com 30 % de PET quando comparada ao PEAL. Por

outro lado, na blenda com matriz de PET a fase dispersa de PEAL provoca uma redução mais intensa na condutividade térmica em relação ao PET puro. O número de interfaces geradas quando 30 % de PET são dispersos na matriz de PEAL é menor que o gerado na blenda com 70 % de PET, na qual a dispersão de 30 % de PEAL implica na introdução dos componentes poliméricos e de um metálico à matriz de PET. O efeito sinérgico na blenda com 50 % de PET deve estar associado ao menor número de interfaces presentes na morfologia co-contínua comparada com a fase dispersa e a uma eventual alteração provocada por essa morfologia na contribuição do alumínio para a condutividade térmica.

#### IV.2.2.2 Estabilidade termo-oxidativa

A estabilidade termo-oxidativa uma propriedade importante a ser avaliada principalmente em blendas cujos componentes são reciclados. As figuras IV.29 e IV.30 apresentam, respectivamente, as curvas de TGA e a derivada das curvas de TGA das blendas PET/PEAL, preparadas em extrusora monorosca, obtidas em atmosfera oxidante.

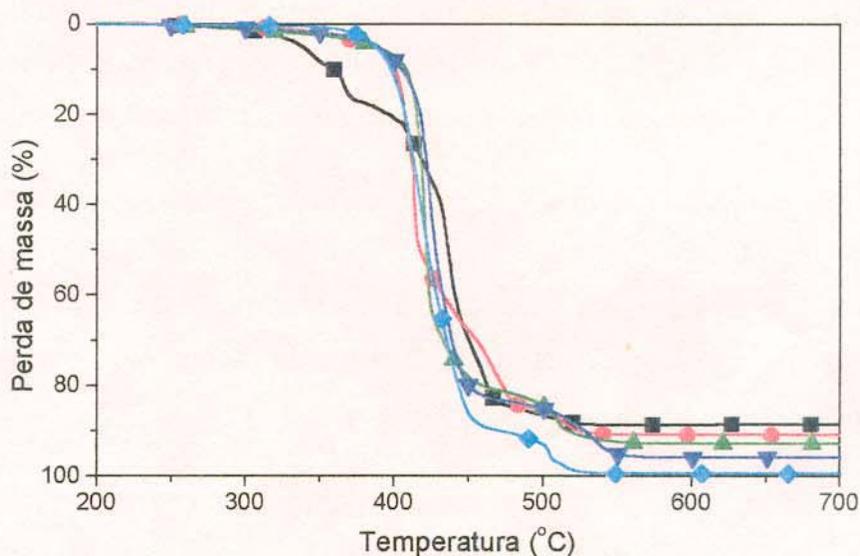


Figura IV.29: Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante das blendas PET/PEAL. Teor de PET nas blendas: 0 % (-■-), 30 % (-●-), 50 % (-▲-), 70 % (-▼-) e 100 % (-◆-).

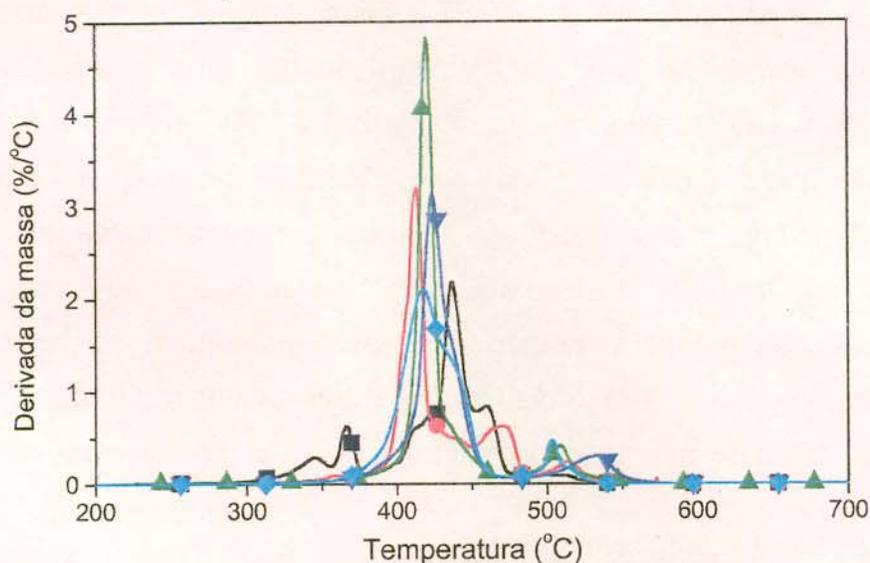


Figura IV.30: Derivadas das curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante das blendas PET/PEAL. Teor de PET nas blendas: 0 % (-■-), 30 % (-●-), 50 % (-▲-), 70 % (-▼-) e 100 % (-◆-).

O PEAL apresenta cinco principais processos de perda de massa, enquanto o PET, e as blendas, com exceção da que contém 30 % de PET, degrada em dois principais processos. A tabela IV.9 mostra o número de processos de degradação para cada material, assim como a temperatura em que ocorrem.

**Tabela IV.9:** Temperaturas dos processos de degradação termo-oxidativa das blendas PET/PEAL

Teor de PET (%)	Temperaturas correspondentes aos máximos das curvas $dm/dT$ (°C)				
	1º processo	2º processo	3º processo	4º processo	5º processo
0	345	366	436	460	508
30	413	471	514	—	—
50	420	509	—	—	—
70	424	535	—	—	—
100	419	504	—	—	—

A degradação das blendas se inicia em temperaturas superiores as do primeiro processo do PEAL e próximas àquelas do PET, indicando que a estabilidade termo-oxidativa das blendas é superior a do compósito puro. O PET age como um estabilizante para a fase poliolefínica provavelmente por retardar a propagação autocatalítica dos radicais alquila gerados na etapa inicial de degradação do polietileno, e assim, impedindo que o mesmo reaja com o oxigênio para gerar os radicais peróxido que desencadeiam o processo de degradação [100]. O PET é eficiente na função de supressor de radicais livres mesmo nas composições em que o PEAL constitui a matriz. A degradação das blendas pode resultar em efeitos sinérgicos ou antagônicos em relação à degradação dos polímeros puros. Os mecanismos envolvidos são complexos e estão relacionados com a difusão de produtos de degradação de um componente na fase do outro e com as interações entre os componentes [101-103].

A tabela IV.10 apresenta o teor de resíduo a 600 °C e a comparação com os valores calculados considerando-se o teor de alumínio no PEAL e a composição das blendas.

**Tabela IV.10:** Resíduo das blendas PET/PEAL analisadas em atmosfera oxidante

Teor de PET (%)	Resíduo (%)	Teor de Al calculado (%)
0	15	—
30	9	10
50	7	7,5
70	5	4,5
100	0	—

A quantidade de resíduo é relacionada ao teor de alumínio na blenda e é, portanto, diretamente proporcional à porcentagem de PEAL. Os valores são próximos dos calculados indicando que a análise termogravimétrica é uma técnica adequada para quantificar o alumínio no compósito e nas blendas.

### **IV.3 COMPARAÇÃO DA BLENDAS PET/PEAL COM OS SISTEMAS PET/PEBD E PET/EMAA**

Para melhor compreender o comportamento das blendas de PET com o compósito PEAL, foram também preparadas em extrusora de dupla rosca, blendas de PET com o PEBD e o EMAA, os dois tipos de polietileno que constituem o PEAL. A morfologia, as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos três sistemas foram comparadas.

#### **IV.3.1 Morfologia**

A figura IV.31 mostra as micrografias de superfície de fratura paralela ao fluxo de extrusão para os sistemas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA nas diferentes composições. Em todos os sistemas e composições a morfologia característica é predominantemente de uma fase esférica dispersa em uma matriz contínua.

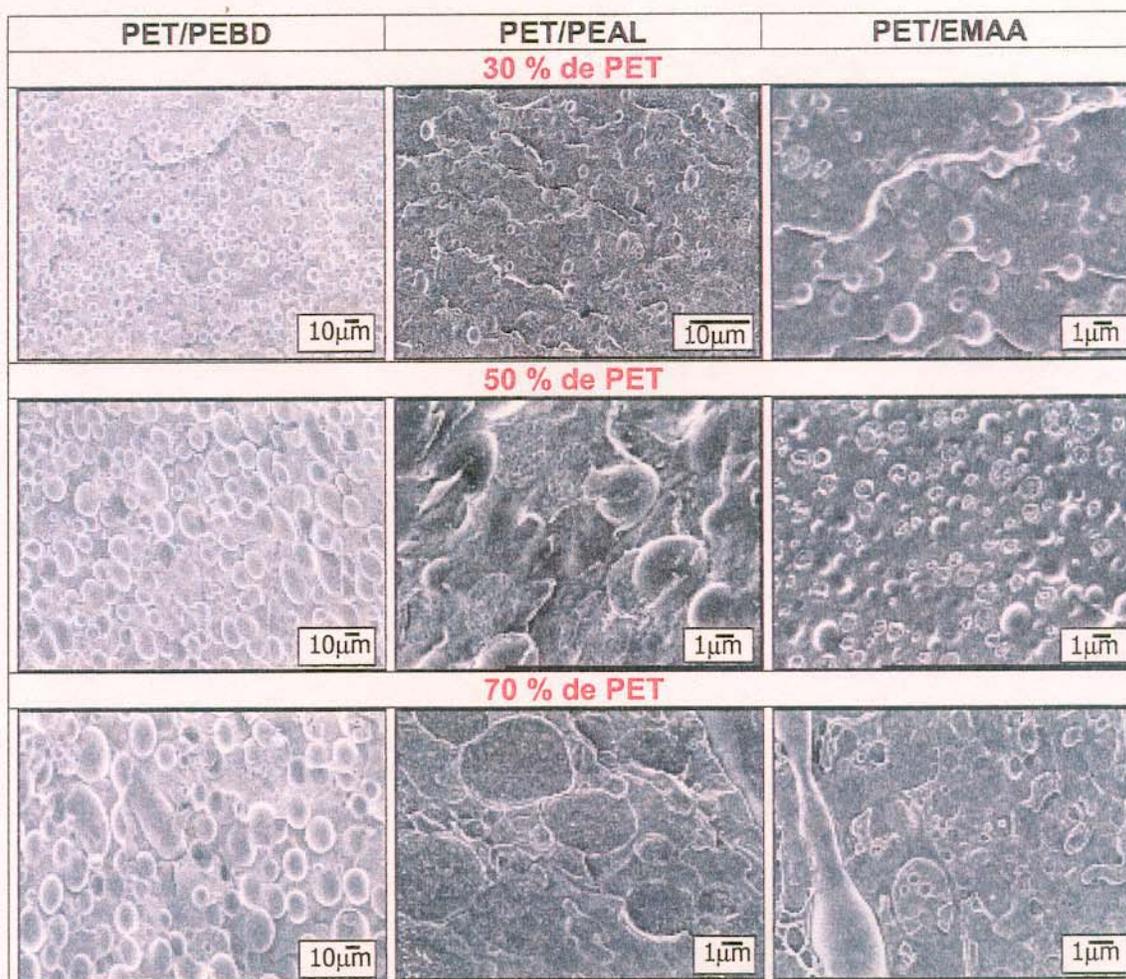


Figura IV.31: Morfologia das blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA processadas em extrusora de dupla rosca. Superfície de fratura paralela ao fluxo de extrusão.

A morfologia das blendas injetadas é apresentada nas figuras IV.32 e IV.33. O resultado do teste de solubilidade seletiva indica que, a exemplo das blendas PET/PEAL, as blendas extrudadas PET/PEBD e PET/EMAA contendo 30 e 50 % de PET apresentam uma fase dispersa de PET e as blendas com 70% têm o PET como matriz. Nas blendas injetadas essa composição das fases se mantém, com exceção das blendas com 50 % de PET que apresentam morfologia co-contínua.

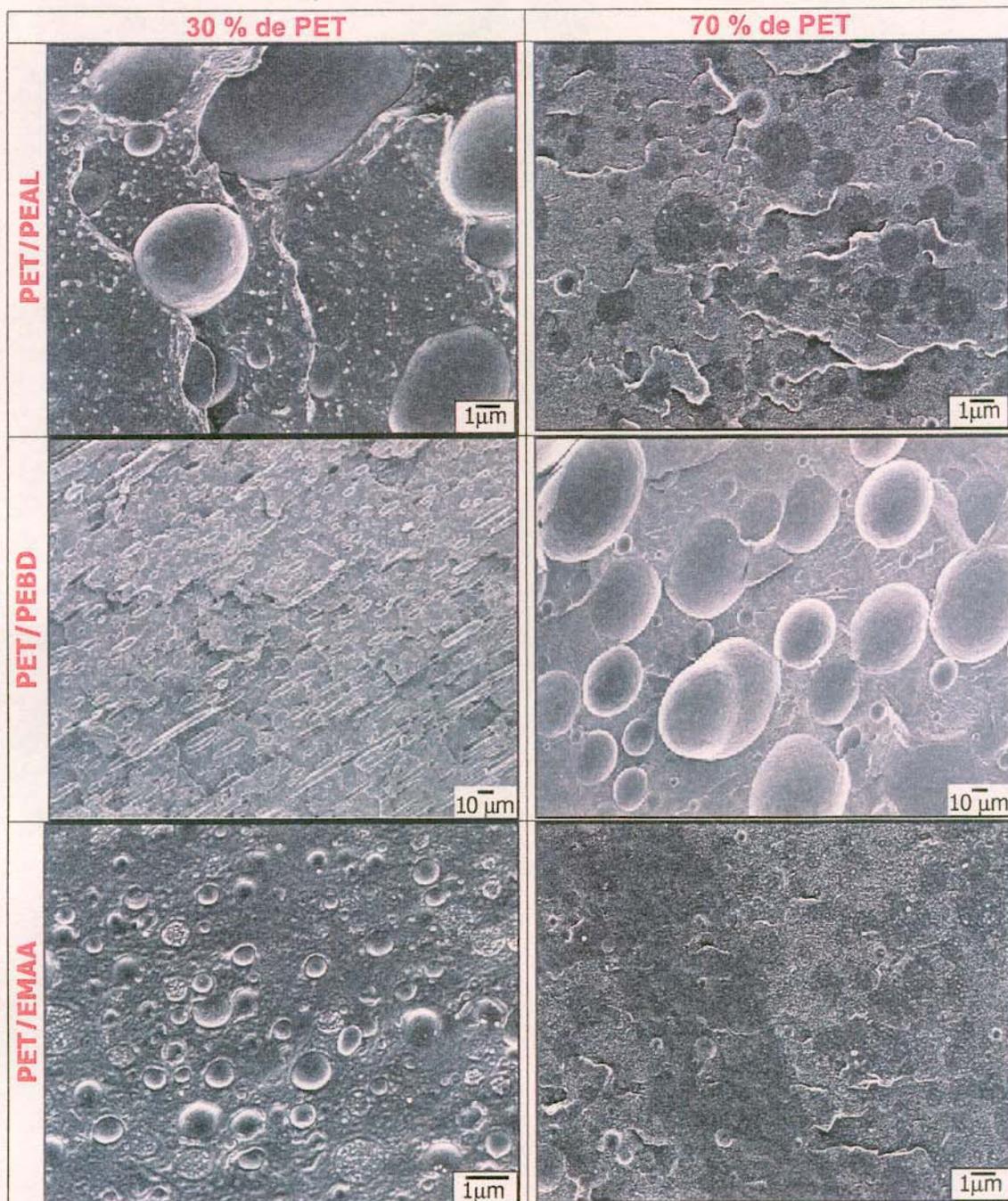


Figura IV.32: Morfologia das blendas injetadas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA contendo 30 e 70 % de PET. Fratura paralela ao fluxo de injeção.

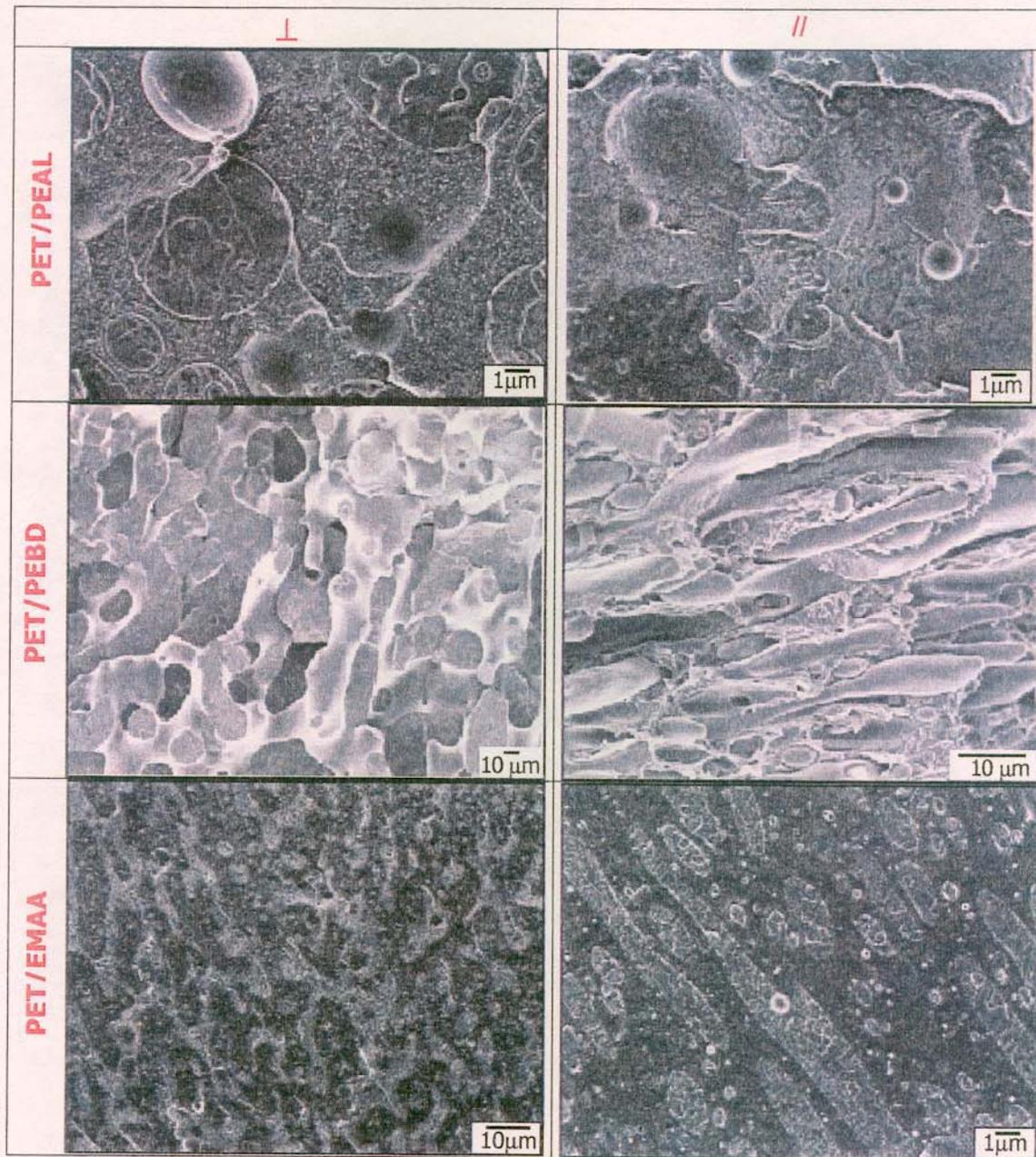


Figura IV.33: Morfologia das blendas injetadas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA contendo 50 % de PET. Fratura perpendicular (⊥) e paralela (//) ao fluxo de injeção.

Na figura IV.34 estão apresentadas as micrografias das blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA com 50 % de PET após extração da fase PET.

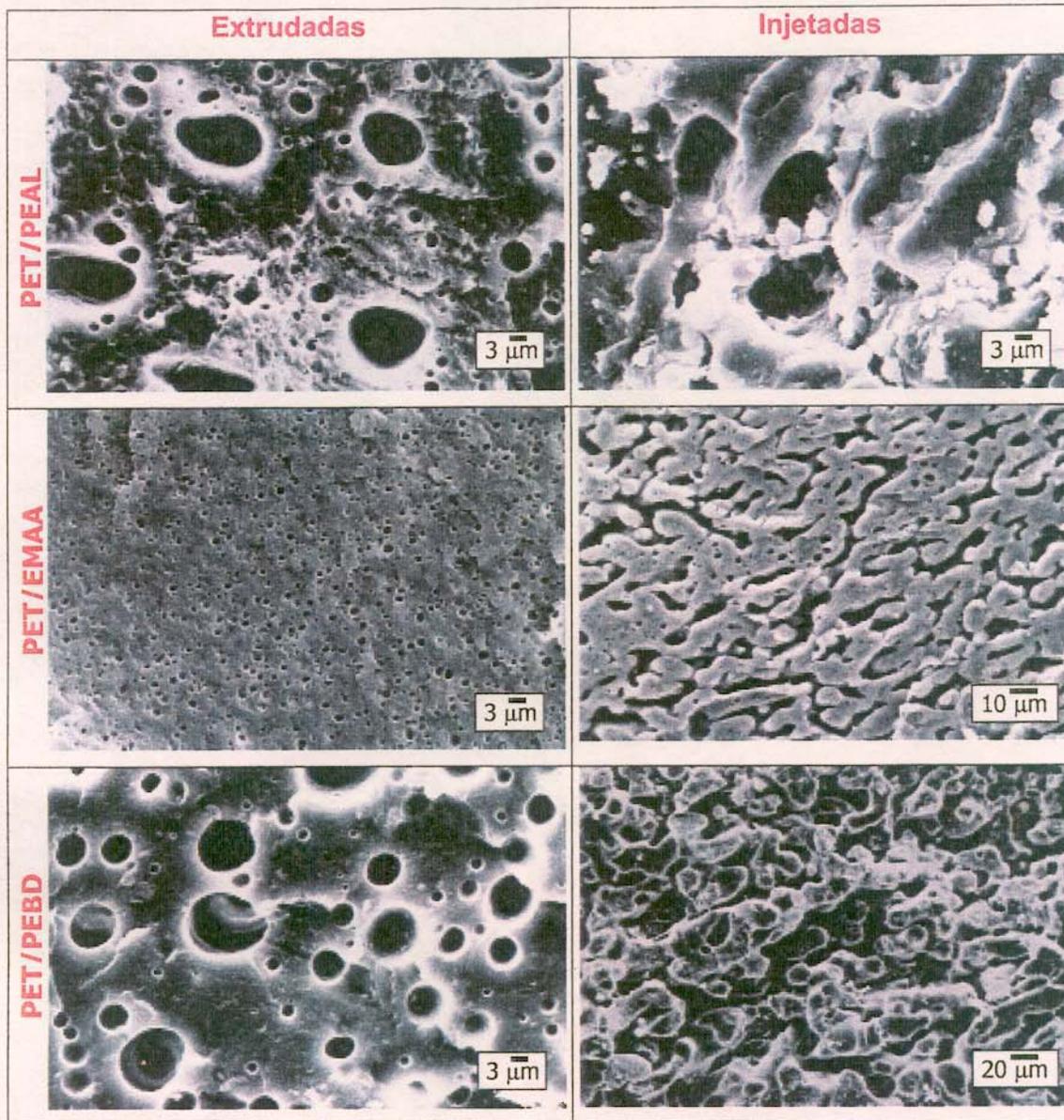


Figura IV.34: Morfologia após extração do PET das blendas PET/PEAL, PET/EMAA e PET/PEBD na proporção de 50 % de PET. Fratura perpendicular ao fluxo de extrusão e injeção.

Nas blendas PET/PEBD contendo 30 % de PET os domínios de PET foram orientados na direção do fluxo (figura IV.32) e nas blendas PET/PEBD e PET/EMAA contendo 50 % de PET, a fase PET, mesmo contínua sofre também

orientação no sentido do fluxo de injeção (figuras IV.33 e IV.34). Essa orientação é provocada pelo alto cisalhamento e também está relacionada com a maior viscosidade da fase de polietileno em relação à fase PET.

O tipo de polietileno da blenda, assim como a composição e o processamento provoca grandes variações na dimensão da fases dispersa. O diâmetro médio da fase dispersa das blendas extrudadas e injetadas estão apresentadas na tabela IV.11.

**Tabela IV.11:** Diâmetro médio numérico ( $d_n$ ), diâmetro médio mínimo ( $d_{min}$ ) e diâmetro médio máximo ( $d_{max}$ ) das blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA extrudadas e injetadas

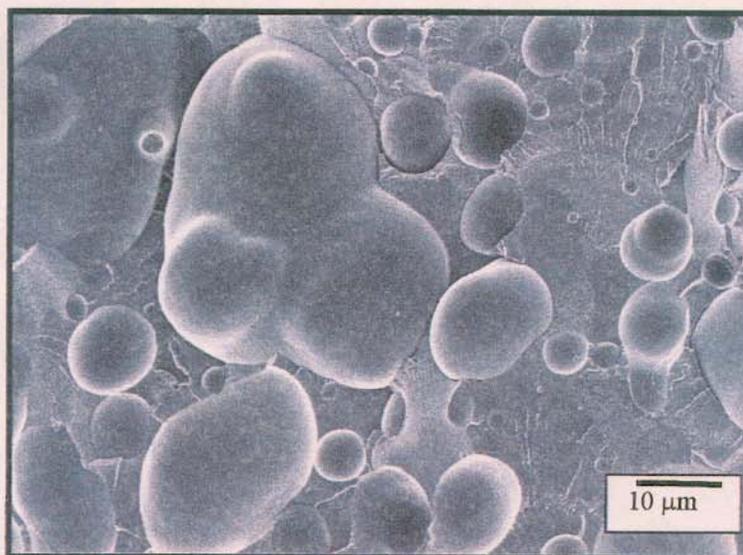
Teor de PET (%)	Blendas extrudadas			Blendas injetadas		
	$d_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_n$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_n$ ( $\mu\text{m}$ )
PET/PEBD						
30	1,2	10,8	5,3	0,5	9,5	2,5
50	1,8	21,2	9,2	-----	-----	-----
70	1,2	26,2	11,8	2,5	62,5	17,3
PET/PEAL						
30	0,75	3,75	1,7	0,5	4,5	1,3
50	1,1	7,1	3,7	-----	-----	-----
70	0,5	10,5	3,5	2,5	13,5	5,8
PET/EMAA						
30	0,3	1,1	0,5	0,1	1,5	0,5
50	0,2	2,2	0,8	-----	-----	-----
70	0,3	2,9	0,9	0,6	2,6	1,2

Observa-se que, seguindo a tendência já observada para as blendas PET/PEAL preparadas em extrusora de rosca simples e de dupla rosca, as blendas PET/PEBD e PET/EMAA também apresentam diminuição no tamanho da

fase dispersa após injeção nas composições com 30 % de PET e aumento nas blendas com 70 % de PET.

A diferença de viscosidade entre os polietilenos justifica o aumento do tamanho da fase dispersa nas blendas de PET com PEBD e EMAA extrudadas quando a composição passa de 50 % a 70 % de PET, ao contrário do que ocorre com o PEAL. Embora a viscosidade da matriz de PET seja baixa permitindo a coalescência, a viscosidade do PEAL, estimada através do índice de fluidez, é maior que a dos outros polietilenos (item IV.1.6), o que implica em menor mobilidade.

As blendas PET/PEAL extrudadas e injetadas apresentam tamanho de domínio intermediário aos das blendas PET/PEBD e PET/EMAA correspondentes. As blendas PET/PEBD, que não são compatibilizadas, apresentam uma alta tensão interfacial e, conseqüentemente a tendência à coalescência é alta e o tamanho da fase dispersa tende a ser maior. A figura IV.35 mostra um detalhe da morfologia da blenda PET/PEBD extrudada contendo 50 % de PET, onde uma das etapas do fenômeno da coalescência é ilustrada pela presença de um domínio disforme, resultante da aglomeração de várias partículas.



**Figura IV.35: Coalescência da fase dispersa na blenda PET/PEBD extrudada contendo 50% de PET.**

Já no sistema PET/EMAA, as fortes interações que se espera que ocorram entre o grupo éster do PET e o grupo carboxílico do EMAA propiciam uma redução significativa na tensão interfacial, levando a tamanho de domínios muito menores. No caso do sistema PET/PEAL, a presença do copolímero causa a redução na tensão interfacial entre o PET e o PEBD, estabilizando a fase dispersa contra a coalescência e, conseqüentemente os domínios são menores comparativamente ao sistema PET/PEBD.

Além da redução no tamanho da fase dispersa, outra modificação observada na morfologia dos sistemas contendo o copolímero, quando comparados com o sistema PET/PEBD, é a maneira como a fratura se propaga no material. Nas blendas PET/PEBD a superfície de fratura apresenta esferas intactas, indicando que a fratura ocorreu apenas na matriz. No entanto, nas demais blendas, muitos domínios foram fraturados juntamente com a matriz, uma conseqüência da forte adesão da fase dispersa com a matriz. As diferenças de adesão na interface para as diferentes blendas podem ser observadas na figura IV.36, que traz como exemplo as micrografias das blendas injetadas contendo 70 % de PET em um aumento maior, com destaque para a interface.

É possível observar na blenda com PEBD que existe uma lacuna entre a fase dispersa e a matriz, enquanto que nas demais blendas a fase dispersa está bem aderida e a fratura atravessa ambas as fases.

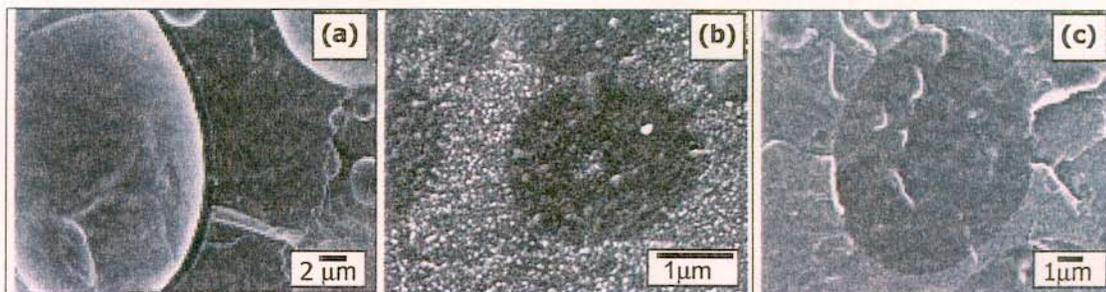


Figura IV.36: Detalhes da interface matriz/fase dispersa das blendas PET/PEBD (a), PET/EMAA (b) e PET/PEAL (c) injetadas contendo 70 % de PET. Em todos os casos a matriz é constituída por PET.

Normalmente em blendas de PET com poliolefinas compatibilizadas, como é o caso de blendas com os polietilenos [104, 105] e o polipropileno [106, 107], os domínios esféricos, embora tenham seu tamanho significativamente reduzido em relação a sistemas não compatibilizados, são descolados da matriz fraturada. As modificações na morfologia dos sistemas com poliolefina contendo o EMAA quando comparados com as blendas PET/PEBD, são causadas pela forte interação do copolímero com o PET, conforme esquematizado na figura IV.37.

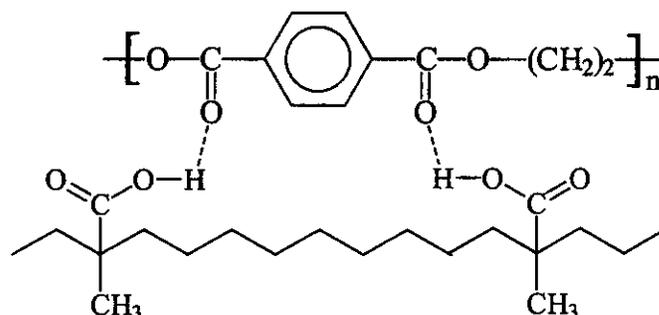


Figura IV.37: **Esquema das interações de hidrogênio entre o PET e o copolímero EMAA.**

Também é possível que, durante o processamento, os grupos polares do copolímero e do PET sofram reações de troca, resultando na formação de um copolímero de enxertia [108].

A interação do EMAA com o PEBD ocorre devido à similaridade da cadeia hidrocarbônica. Mesmo com as diferenças estruturais entre os dois polímeros em relação às ramificações — o EMAA possui uma cadeia hidrocarbônica com características de PELBD — é possível que ocorra interações. Estudos utilizando-se fluorescência de excímero mostraram que em blendas de PEBD e PELBD há um grau razoável de penetração dos segmentos de um polímero no outro [109].

Os mecanismos de compatibilização por copolímeros aleatórios ainda são muito discutidos e não há um consenso geral na literatura [28, 29]. No entanto, o que está claro é que esses copolímeros migram para a interface dos dois

polímeros de uma blenda com os quais tenha afinidade e apenas em concentrações críticas ou massa molar críticas formariam, a exemplo dos copolímeros bloco, uma terceira fase.

No caso das blendas PET/PEAL que representam um sistema compatibilizado por um copolímero aleatório, não houve evidências da formação de uma terceira fase. Esse resultado indica que a quantidade de copolímero inicialmente presente no compósito é suficiente para compatibilizar as blendas do ponto de vista da morfologia, considerando-se o aumento na adesão e a redução do tamanho da fase dispersa em relação à blendas PET/PEBD, e está abaixo da concentração crítica em que ocorreria separação de fase entre as poliolefinas.

### **IV.3.2 Propriedades dinâmico-mecânicas**

As propriedades dinâmico-mecânicas das blendas de PET com os diferentes tipos de polietilenos, expressas através das curvas de módulo de armazenamento,  $E'$ , módulo de perda,  $E''$ , e fator de perda,  $\tan \delta$  em função da temperatura, são apresentadas nas figuras IV.38 a IV.40.

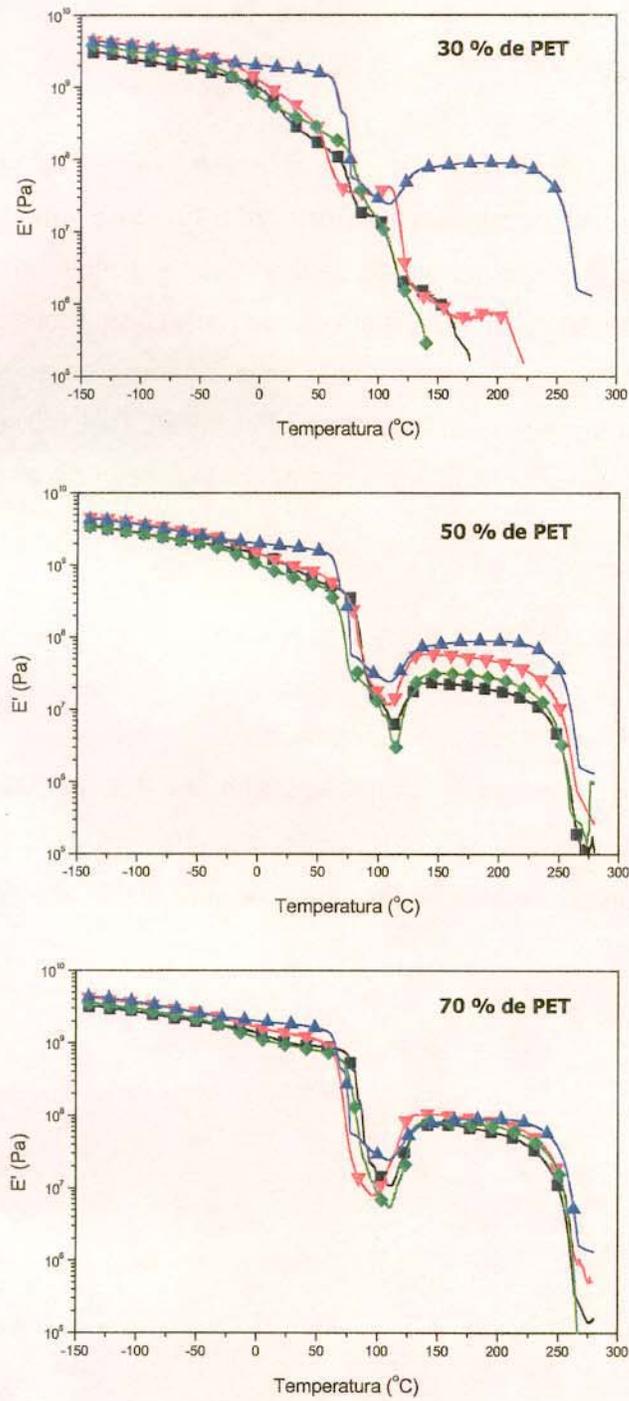


Figura IV.38: Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) do PET (-▲-) e de suas blends com PEBD (-◆-), EMAA (-■-) e PEAL (-▼-) injetadas.

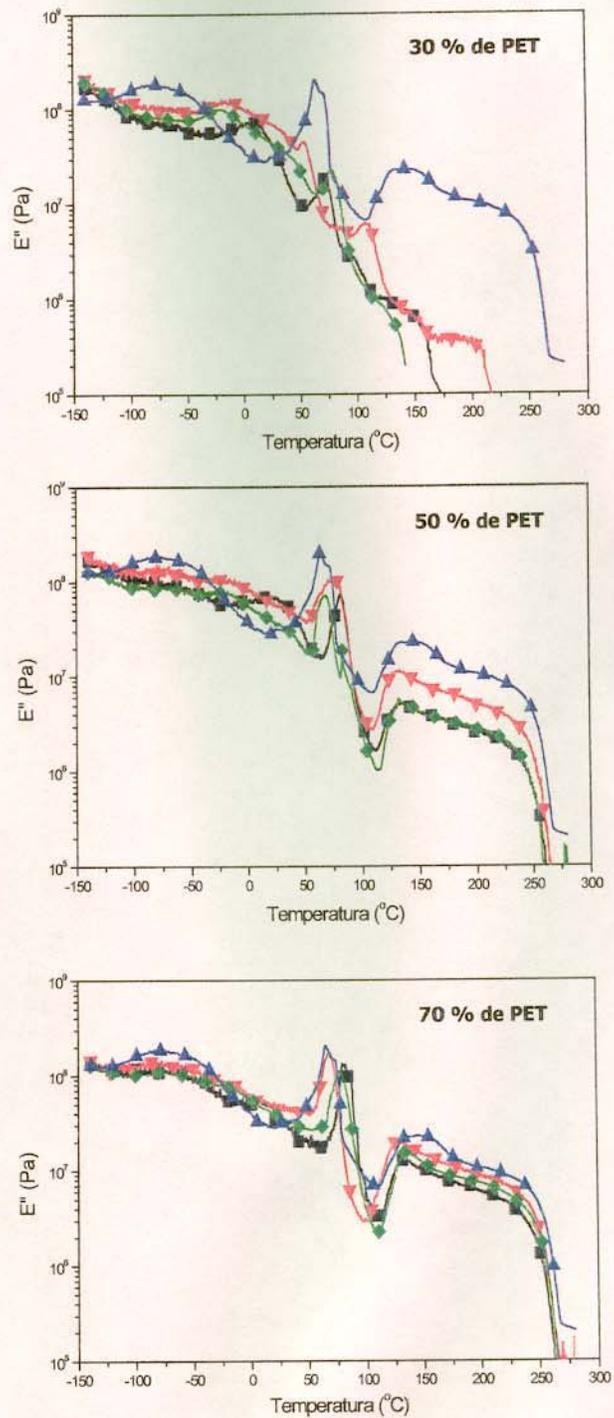


Figura IV.39: Curvas de módulo de perda ( $E''$ ) do PET (-▲-) e de suas blends com PEBD (-◆-), EMAA (-■-) e PEAL (-▼-).

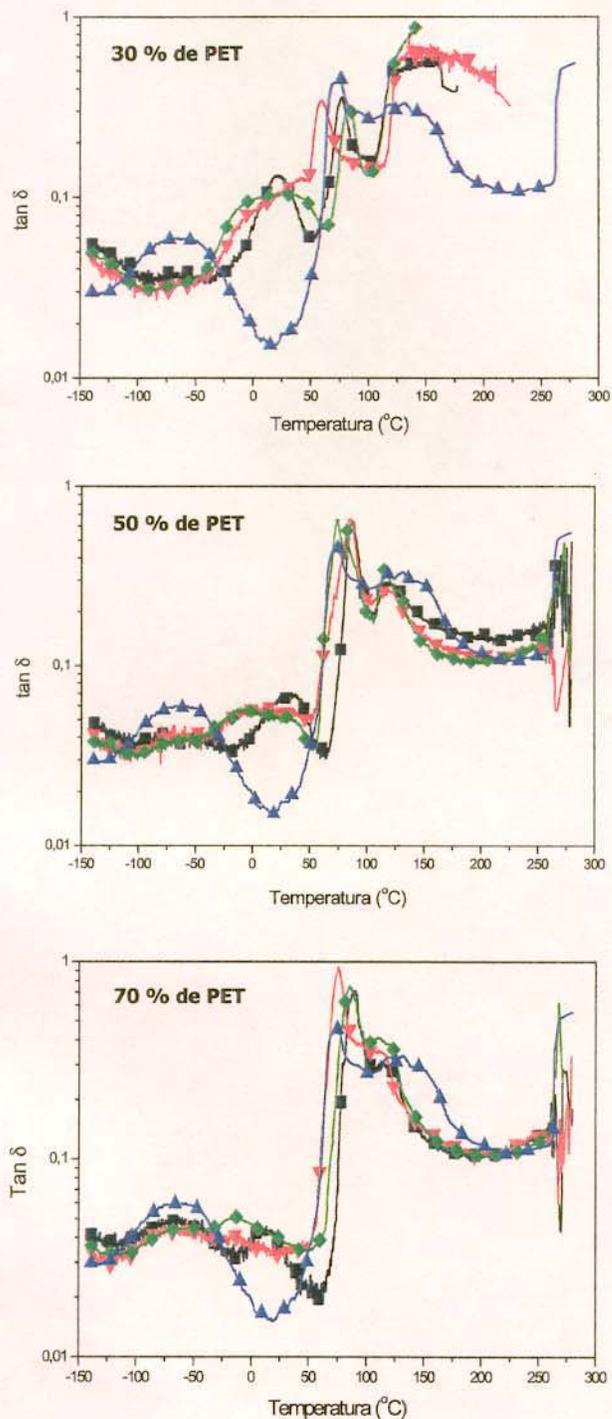


Figura IV.40: Curvas de fator de perda ( $\tan \delta$ ) do PET (-▲-) e de suas blends com PEBD (-◆-), EMAA (-■-) e PEAL (-▼-) injetadas.

A variação nas temperaturas e no perfil dos picos correspondentes às relaxações do PET podem ser respectivamente observadas nas curvas de  $E''$  (figura IV.39) e  $\tan \delta$  (figura IV.40). A composição das blendas determina o deslocamento da  $T_g$  do PET, o qual reflete a possível sobreposição da transição vítrea do PET com a fusão do polietileno e também o grau de cristalinidade do PET, conforme discutido no item IV.2.1.2. A relaxação secundária do PET não se manifesta nas blendas com 30 % devido a sua baixa magnitude e baixa concentração do PET na blenda. Porém, essa relaxação aparece nas blendas com 50 %, e é bem intensa nas blendas com 70 % de PET, entretanto não sofre nenhum deslocamento de temperatura.

Nas curvas de  $E'$  (Figura IV.38), observa-se que para todas as composições o módulo das blendas PET/PEAL é mais alto tanto na faixa de temperatura entre a transição  $\beta$  do PEAL e a transição vítrea do PET, como após a fusão da poliolefina e na região elástica.

Nessas duas regiões de temperatura, as diferenças morfológicas e de composição são muito claras. Para as blendas contendo 30 % de PET, as quedas acentuadas no valor do módulo nessas duas faixas de temperatura são resultantes do fato de que a matriz é constituída por PEAL. Em contraste, nas blendas com 70 % de PET, não há redução significativa no módulo comparado com o polímero puro, mais um indicativo de que o polímero da matriz é o PET. Nas blendas com 50 % de PET, tanto a relaxação  $\beta$  dos polietilenos quanto o escoamento pós fusão causam redução não muito intensa do módulo refletindo a co-continuidade de fases.

A análise morfológica das amostras injetadas indicou que para as blendas com 50 % de PET a co-continuidade é evidente nas blendas PET/PEBD e PET/EMAA (figura IV.33 e IV.34).

### IV.3.3 Propriedades mecânicas

A tabela IV.12 apresenta as propriedades mecânicas das blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA. As curvas de médias de tensão x deformação das blendas do PET com os diferentes tipos de polietileno são mostradas na figura IV.41 e os resultados dos ensaios de resistência à tração são apresentados na figura IV.42.

**Tabela IV.12: Propriedades mecânicas das blendas PET/PEBD, PET/PEAL e PET/EMAA**

Teor de PET (%)	PET/PEBD	PET/PEAL	PET/EMAA
<b>Módulo de Young (MPa)</b>			
0	96 ± 2	164 ± 4	80 ± 12
30	215 ± 2	278 ± 5	186 ± 6
50	397 ± 4	485 ± 4	390 ± 6
70	563 ± 25	681 ± 9	660 ± 9
100	1158 ± 24	1158 ± 24	1158 ± 24
<b>Elongação na ruptura (%)</b>			
0	92 ± 2	47 ± 4	156 ± 3
30	55 ± 9	10 ± 1	154 ± 17
50	9 ± 1	11 ± 1	164 ± 29
70	4 ± 1	6 ± 1	125 ± 42
100	8 ± 1	8 ± 1	8 ± 1
<b>Energia de impacto (J/m)</b>			
0	Não fraturou	315 ± 32	Não fraturou
30	139 ± 14	27 ± 3	Não fraturou
50	25 ± 1	7 ± 1	155 ± 13
70	6 ± 1	9 ± 2	43 ± 3
100	32 ± 2	32 ± 2	32 ± 2

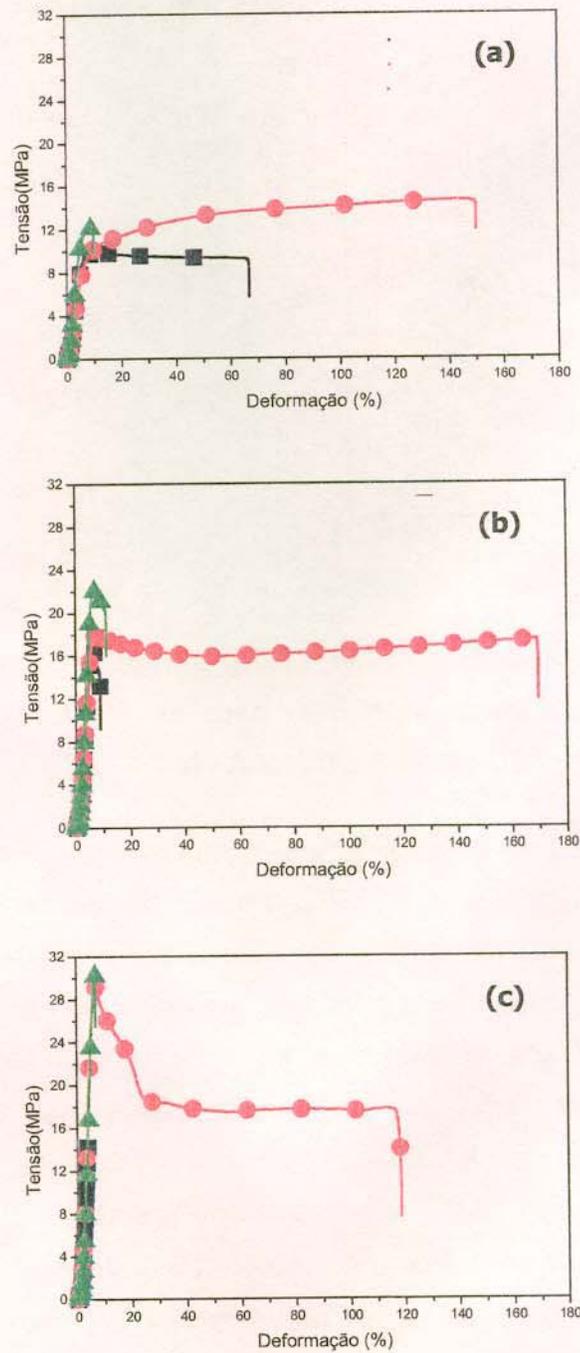


Figura IV.41: Curvas de tensão x deformação das blendas PET/PEAL (-▲-), PET/PEBD (-■-) e PET/EMAA (-●-) contendo 30 % (a), 50 % (b) e 70 % de PET (c). A linha pontilhada equivale aos valores previstos por aditividade.

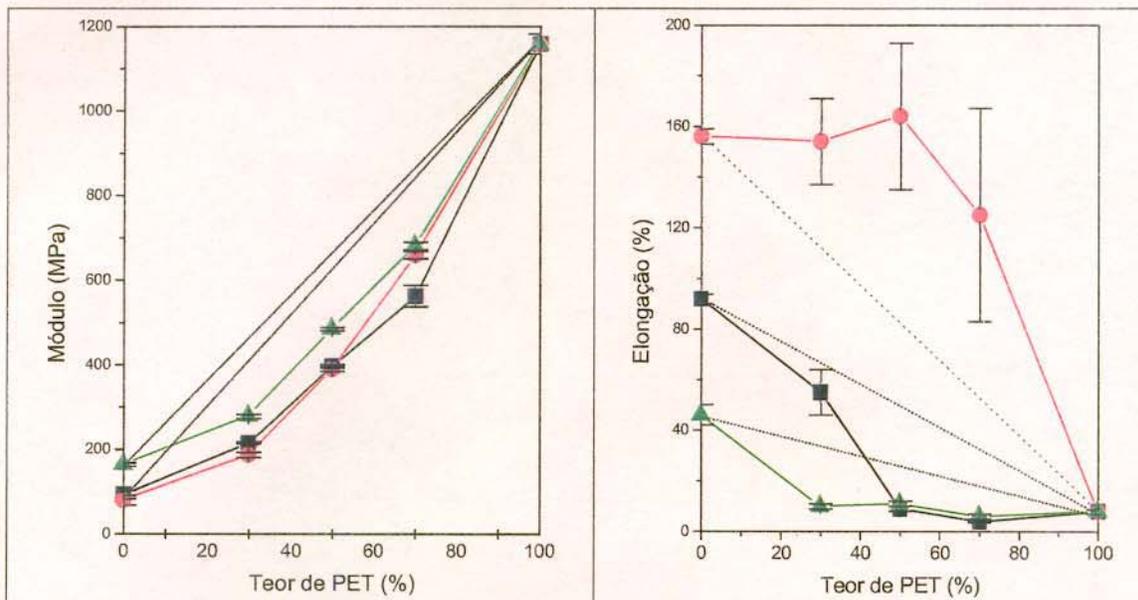


Figura IV.42: **Varição no módulo de Young e na elongação na ruptura em função da composição para as blendas PET/PEAL (-▲-), PET/PEBD (-■-) e PET/EMAA (-●-).**

Entre os diferentes tipos de polietileno usados pode-se observar que o módulo do PEAL é maior que o do PEBD e esse por sua vez é maior que o do EMAA. A elongação na ruptura também é diferente para cada polietileno, sendo o EMAA o que apresenta os maiores valores, seguido pelo PEBD e pelo PEAL, nessa ordem. Embora todas as blendas tenham apresentado redução significativa no valor de módulo em relação aos componentes puros, essa redução foi menos intensa para o sistema com PEAL.

As blendas com EMAA apresentaram valores de elongação que praticamente não variam com a composição até 50 % de PET, enquanto que as outras blendas apresentam uma queda na elongação com o aumento do teor de PET e esta queda é ainda menos acentuada do que a prevista pela aditividade.

A elongação é um indicador sensível da adesão interfacial em blendas imiscíveis [110]. A ocorrência de um desvio positivo em relação à aditividade é reflexo de uma forte interação entre as fases. No caso das blendas PET/PEBD esse tipo de interação é ausente e nas blendas PET/PEAL, embora haja uma boa

interação entre os componentes das blendas, a presença do alumínio faz com que o compósito apresente valores de alongação menores do que o polietileno puro.

Na figura IV.43 são apresentados os resultados do ensaio de resistência ao impacto para os diferentes sistemas.

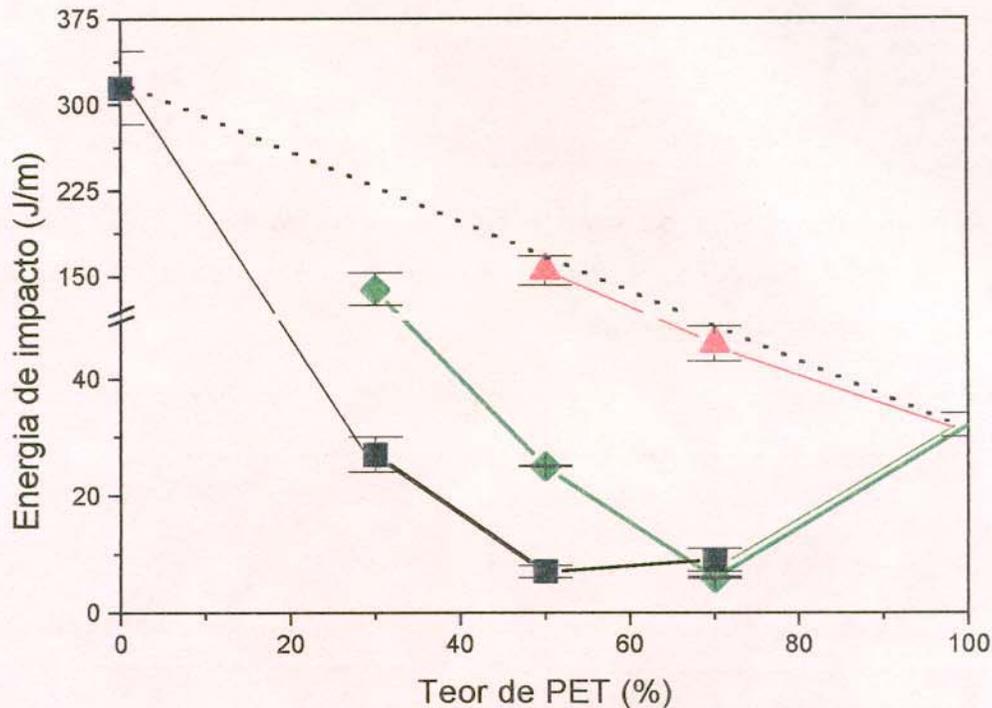


Figura IV.43: Resistência ao impacto das blendas PET/PEAL (-■-), PET/PEBD (-◆-) e PET/EMAA (-▲-) contendo 30 %, 50 % e 70 % de PET.

É possível observar que nas blendas com o copolímero, o PET não teve sua resistência ao impacto diminuída, o que é muito positivo considerando que houve uma melhora significativa na alongação na ruptura, observada nos ensaios de tração. A blenda PET/EMAA contendo 30 % de PET não pode ser fraturada nas condições de ensaio utilizadas, assim como o EMAA e o PEBD puros.

As blendas com PEAL apresentaram redução significativa na resistência ao impacto em relação às blendas com PEBD, atribuída à presença de alumínio.

A topografia de fratura por impacto do PET é mostrada na figura IV.44 e as alterações nas características de fratura do PET, quando misturado com os diferentes tipos de polietileno, podem ser observadas na figura IV.45.



Figura IV.44: Topografia da fratura sob impacto do PET. Lado esquerdo corresponde à posição do entalhe, ponto inicial da fratura dos corpos de prova.

	50 % de PET	70 % de PET
PET/PEBD		
PET/PEAL		
PET/EMAA		

Figura IV.45: Topografia de fratura sob impacto das blendas PET/PEAL, PET/PEBD e PET/EMAA contendo 50 e 70 % de PET. Lado esquerdo corresponde à posição do entalhe, ponto inicial da fratura dos corpos de prova.

---

As únicas blendas a apresentarem alterações significativas foram as blendas de PET com o copolímero. Nas blendas contendo 70 % de PET, o copolímero disperso na forma de pequenas esferas fortemente aderidas à matriz, age como um modificador de impacto, alterando significativamente o mecanismo de fratura. A velocidade da propagação da trinca é bastante reduzida conforme evidenciado pelas marcas produzidas pela fratura a partir do ponto de concentração da energia de impacto. Essas características topográficas são típicas de um material com mecanismo de fratura dúctil, o que significa que o copolímero alterou o mecanismo de fratura do PET. Nas blendas com 50 % de PET, devido à morfologia co-contínua, o efeito do copolímero é bastante reduzido e apenas pequenas alterações podem ser notadas.

## **CAPÍTULO V: CONCLUSÕES**

### *Conclusões finais*

O compósito PEAL obtido da reciclagem de embalagens longa vida é constituído por uma matriz de PEBD com partículas de alumínio com larga distribuição de tamanho e forma, onde o copolímero EMAA se encontra na interface polímero metal proporcionando a adesão entre os dois materiais. Comparado com o PEBD, o compósito apresenta maior viscosidade e cristalinidade, melhor estabilidade térmica, maior módulo e menor resistência ao impacto.

Em relação ao principal objetivo do trabalho, a avaliação da potencialidade da utilização do compósito na obtenção de blendas compatibilizadas com outros termoplásticos, foi constatado que o copolímero presente no compósito é compatibiliza a blenda de PEAL com um polímero polar, o PET. Como evidências dessa compatibilização estão a forte adesão interfacial, a melhor dispersão da fase dispersa e a boa estabilidade contra coalescência em processamento posterior. Essas propriedades morfológicas, muito superiores às apresentadas pelo sistema PET/PEBD, sem compatibilizante, e semelhantes às das blendas PET/EMAA, que representariam um sistema PET/PEBD com alto grau de compatibilização, são resultantes das fortes interações entre os grupos acrílicos do EMAA e os grupos ésteres do PET.

No que diz respeito às propriedades mecânicas, as blendas PET/PEAL apresentaram alongação na ruptura e resistência ao impacto mais próximas do sistema PET/PEBD e valores de módulo de Young superiores aos das blendas PET/PEBD e PET/EMAA. Esses resultados refletem a predominância da influência das partículas de alumínio nas propriedades mecânicas sobre a morfologia das fases poliméricas. Portanto, o efeito do compatibilizante nas propriedades mecânicas das blendas PET/PEAL fica mascarado pelos efeitos da carga metálica. Dessa forma, as possíveis aplicações para blendas de PEAL, tem que ter como pré-requisito propriedades que sejam favorecidas pela presença do alumínio, como por exemplo, o módulo.

Blendas que apresentem uma morfologia na qual a matriz de PEAL contem uma fase dispersa de um polímero mais rígido, como é o caso do PET, este último atua como reforço aumentando os valores de módulo. Já a utilização do PEAL como modificador das propriedades de resistência ao impacto de um polímero rígido, fica comprometida devido ao efeito enrijecedor do alumínio, conforme verificado nas blendas na composição com 30 % de PEAL.

A análise do efeito do processamento nas propriedades das blendas PET/PEAL revelou que as maiores alterações tanto morfológicas quanto dinâmico-mecânicas ocorreram na fase PET, indicando que o compósito é menos sensível às condições e métodos de processamento. Devido às características reológicas dos polímeros das blendas, o método de preparo mais eficiente foi a extrusora dupla rosca por resultar em um material com dispersão mais eficiente já que o processo de dispersão não foi concluído em extrusora de rosca simples. No entanto, a moldagem por injeção propiciou alterações significativas na morfologia das blendas em relação às amostras extrudadas e resultou em materiais com propriedades mecânicas parecidas independente do método de obtenção.

#### *Contribuições*

- Estudo das propriedades do compósito PEAL, de origem reciclada, que poderá eventualmente ser comercializado em grande escala.
- Avaliação da potencialidade da utilização desse compósito em blendas.
- Análise dos efeitos do processamento nas propriedades de blendas de polímeros reciclados.

#### *Sugestões para trabalhos futuros*

- Estudos visando a obtenção de uma melhor dispersão das partículas de alumínio no PEAL.
- Obtenção de blendas de PEAL com outros termoplásticos.
- Análise de outras propriedades das blendas PET/PEAL como propriedades de

---

barreira, condutividade elétrica, comportamento eletromagnético, resistência à combustão, visando a busca de aplicações específicas.

- Estudo reológico do compósito e de suas blendas.
- Estudo da degradação das blendas de PEAL com PET e outros termoplásticos como alternativa final de recuperação das blendas pós-consumo, visando a recuperação de monômeros e a obtenção de alumínio na forma de carbeto ou nitreto.

**CAPÍTULO VI : REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1) Utracki, LA. Polymer Blends and alloys, Carl Hanser, Munich, 1991.
- 2) Sperling, LH. Polymeric Multicomponent Materials: an Introduction, John Wiley and Sons, New York, 1997.
- 3) Folkes MJ, Hope DS, editors. Polymer blends and alloys. Blackie, London, 1993.
- 4) Koning C, Van Duin M, Pagnoulle C, Jerome R. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998), 707-757.
- 5) Yu W, Zhou C, Inoue T. A coalescence mechanism for the coarsening behavior of polymer blends during a quiescent annealing process. I. Monodispersed particle system. *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics* **38** (2000), 2378-2389.
- 6) Macosko CW, et al. Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers. *Macromolecules* **29** (1996), 5590-5598.
- 7) Lepers JC, Favis B. Interfacial tension reduction and coalescence suppression in compatibilized polymer blends, *AIChE Journal* **45** (1999), 887-895.
- 8) Paul DR, Barlow JW. Polymer blends (or alloys). *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C18**, (1980), 109-168.
- 9) Utracki LA. Commercial Polymer Blends. Chapman & Hall, London, 1998.
- 10) Godard P, De Koninck JM, DeVlesaver V, Devaux J. Molten bisphenol-a polycarbonate-poly(ethylene terephthalate) blends. 1. Identification of the reactions. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **24** (1986), 3301-3313.
- 11) Fang ZP, Xu CW, Xiang YC, Wu JH, Xu HC. Crosslinking and compatibilization in blends of polystyrene and polyethylene. *Chin. J. Polym. Sci.* **16** (1998), 207-213.
- 12) Wang Z, Chan CM, Zhu SH, Shen JR. Compatibilization of polystyrene and low density polyethylene blends by a two-step crosslinking process. *Polymer* **39** (1998), 6801-6806.
- 13) Di Lorenzo ML, Frigione M. Compatibilization criteria and procedures for binary blends: A review. *J. Polym. Eng.* **17** (1997), 429-459.
- 14) Jung WC, Park KY, Kim JY, Suh KD Evaluation of isocyanate functional groups as a reactive group in the reactive compatibilizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **88** (2003), 2622-2629.
- 15) Scherbakoff N, Ishida H. Study of the role of silane-treated filler on the compatibility of polypropylene/polystyrene blends at different ratios. *Journal of Adhesion* **64** (1997), 203-228.
- 16) Morales E, Herrero Cr, Acosta JI. Thermodynamic compatibility of sepiolite-filled poly(vinylidene fluoride)-polystyrene blends. *Polym. Bull.* **29** (1992), 401-406.

- 17) Nesterov AE, Lipatov YS. Compatibilizing effect of a filler in binary polymer mixtures. *Polymer* **40** (1999),1347-1349.
- 18) Hammer CO, Maurer FHJ. Polymer-filler interaction and control of structure in barium sulphate-filled blends of polypropylene. *Composites Interfaces* **5** (1998), 241-256.
- 19) Sundararaj U, Macosko CW. Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effect of concentration and compatibilization. *Macromolecules* **28** (1995), 2647.
- 20) Cigana P, Favis BD, Jerome R. Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: influence of molecular weight, architecture and chemical composition, *J. Appl. Polym. Sci.* **34** (1996), 1691.
- 21) Tirrel DA. Copolymerization. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed: Mark at all., John Wiley & Sons, New York, 1988,**4**: 192-233.
- 22) Suess M, Kressler J, Kammer HW. *Polymer* **28** (1987), 957-960.
- 23) Kim JK, Lee H. The effect of PS-GMA as an *in situ* compatibilizer on the morphology and rheological properties of the immiscible PBT/PS blend. *Polymer* **37** (1996), 305-311.
- 24) Ahn TO, Há YC, Oh MH, Lee SS. Compatibilizing effect of poly(butylene terephthalate)-g-polystyrene synthesized from macromonomer. *J. Macrom. Sci., Phys.* **B34** (1995), 215-229.
- 25) Yates JB, Ullman TJ. US Patent N° 4745157, 1988.
- 26) Liu X, Huang H, Zhang Y, Zhang YX. Polyamide reinforced EPDM compatibilized with maleic anhydride grafted ethylene-propylene-diene rubber. *Polym. & Polym. Comp.* **11** (2003), 179-188.
- 27) Fayt R, Teyssié P. Molecular design of multicomponent polymer systems .18. Emulsification of high-impact polystyrene and low-density polyethylene blends into high-impact alloys. *Polym. Eng. Sci.* **30** (1990), 937-943 .
- 28) Milner ST, Fredrickson GH. Reconsidering random copolymers at interfaces. *Macromolecules* **28** (1995), 7953-7956.
- 29) Roe RJ, Rigby D. Phase-relations and miscibility in polymers blends containing copolymers. *Adv. Polym. Sci.* **82** (1987),103-139.
- 30) Brown HR, Char K, Deline VR, Green PF. *Macromolecules* **26** (1993), 4155-4163.
- 31) Cho K, Ahn TO, Ryu HS, Seo KH. Mechanical effects according to the type of poly(styrene-co-methyl methacrylate) copolymers at polystyrene/poly(methyl methacrylate) interfaces. *Polymer* **37** (1996), 4849-4852.
- 32) Kulasekere R, et al. Homopolymers interfaces reinforced with random copolymers. *Macromolecules* **29** (1996), 5493-5496.

- 33) Sikka M, Pellagrini NN, Schmitt EA, Winey KI. Modifying a polystyrene/poly(methyl methacrylate) interface with poly(styrene-co-methyl methacrylate) random copolymers. *Macromolecules* **30** (1997), 445-455.
- 34) Holliday L. Ionic Polymers. John Wiley & Sons, New York, 1975.
- 35) Hara M, Sauer JA. Mechanical properties of ionomers. *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C34** (1994), 325-373.
- 36) Papadopoulou, CP, Kalfoglou, NK. Polyurethane/olefinic ionomer blends. 1: Compatibility characterization. *Polymer* **39** (1998) 7015-7021.
- 37) Leewajanakul P, Pattanaolam R, Ellis JW, Nithitanakul M, Grady BP. Use of zinc-neutralized ethylene/methacrylic acid copolymer ionomers as blend compatibilizers for nylon 6 and low-density polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **89** (2003), 620-629.
- 38) Kurian T, et al. Studies on blends of ionomers. *Polymer* **37** (1996), 4787-4793.
- 39) Samios CK, Kalfoglou NK. Acrylic-modified polyolefin ionomers as compatibilizers for poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/aromatic copolyester blends. *Polymer* **42** (2001), 3687-3696.
- 40) Samios CK, Kalfoglou NK. Compatibilization of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) and EVOH/HDPE blends with ionomers. Structure and properties. *Polymer* **39** (1998), 3863-3870.
- 41) Retolaza A, Eguiazabal JI, Nazabal J. Poly(ethylene-co-methacrylic acid)-lithium ionomer as a compatibilizer for poly(ethylene terephthalate)/linear low-density polyethylene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **87** (2003), 1322-1328.
- 42) Retolaza A, Eguiazabal JI, Nazabal. A lithium ionomer of poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymer as compatibilizer for blends of poly(ethylene terephthalate) and high density polyethylene. *J. Polym. Eng. Sci.* **42** (2002), 2072-2083.
- 43) Asahi Chemical Industries Co., Ltd., US Pat. 4.429.076, 1977.
- 44) Du Pont de Nemours and Co., Eur. Pat. 34,704, 1981.
- 45) Eguiazabal JI, Nazabal J. Influence of reprocessing on the mechanical properties of commercial polymers. In: Handbook of Advanced Materials Testing. Marcel Dekker, Inc. New York, 1995.
- 46) Kircher K. Chemical Reactions in Plastics Processing, Carl Hanser, Munich, 1987, 192-210.
- 47) Papadopoulou, C. P., Kalfoglou, N. K. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization. *Polymer* **41** (2000), 2543-2555.
- 48) Pang, Y. X., Jia, D. M., Hu, H. J., Hourston, D. J., Song, M. Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of high density polyethylene/poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer* **41**

- (2000), 357-365.
- 49) Guerrero C, Lozano T, González V, Arroyo E. Properties and morphology of poly(ethylene terephthalate) and high-density polyethylene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **82** (2001), 1382-1390.
  - 50) Bertin S, Robin JJ. Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. *Eur. Polym. J.* **38** (2002), 2255-2264.
  - 51) Santana RMC, Manrich S. Morphology and mechanical properties of polypropylene/high-impact polystyrene blends from postconsumer plastic waste. *J. Appl. Polym. Sci.* **88** (2003), 2861-2867.
  - 52) Huang SJ. Polymer Waste Management - biodegradation, incineration, and Recycling. In: Degradable Polymers, Recycling and Plastics Waste Management. Ed: Albertsson AC, Huang SJ. Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
  - 53) Mader FW. Plastics waste management in Europe. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **57** (1992), 15-31.
  - 54) Ehrig RJ, Curry MJ. Plastic recycling: products and processes. Oxford University Press, New York, 1992.
  - 55) Horvat N, Ng FTT. Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel* **78** (1999), 459-470.
  - 56) Hendrickson C, Lave L, McMichael F. Reconsider recycling. *Chemtech* **25** (1995), 56-60.
  - 57) Brandrup J. Ecology and economy of plastic recycling. *Macromol. Symp.* **144** (1999), 439-463.
  - 58) Thorsheim Hr, Armstrong Dj. Recycled Plastics For Food-Packaging *Chemtech* **23** (1993), 55-58.
  - 59) Castro F, Pachione R. Reciclagem. *Plástico Moderno* **335** (2002).
  - 60) Mastio RC. Industry Overview: Packaging. In: Modern Plastics Encyclopedia, 1999.
  - 61) Karayannidis G, Sideridou I, Zamboulis D, Stalidis G, Bikiaris D, Wilmes A. Effect of some phosphorus-compounds on the thermooxidative stability of poly(ethylene-terephthalate). *Ang. Makromol. Chem.* **208** (1993), 117-124.
  - 62) Ferro S. Reciclagem. *Plástico Moderno* **327** (2002).
  - 63) Reto MAS. Reciclagem. *Plástico Moderno* **313** (2000).
  - 64) Sammarco C, Delfini L. *Plástico industrial* **3** (1999), 106.
  - 65) Kebeiz KS. Strength and durability properties of polyester concrete using PET and fly ash wastes. *Adv. Perf. Mat.* **3** (1996), 205-214.

- 
- 66) Xanthos M, Dhavalikar R, Tan V, Dey SK, Yilmazer U. Properties and applications of sandwich panels based on PET foams. *J. Reinf. Plast. Compos.* **20** (2001), 786-793.
  - 67) Sino MA. Reciclagem. *Plástico Moderno* **342** (2003).
  - 68) Hausman K. Recycling of multilayer structures. In: Salamone JC, editor. *Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press. Boca Raton, 1996, 1364.
  - 69) Tetra Pak (2002). *Site oficial da Tetra Pak do Brasil Ltda*. Capturado em 20 de março de 2002. Online. Disponível na Internet <http://www.tetrapak.com.br>.
  - 70) Neves FL. Reciclagem de embalagens cartonadas Tetra Pak. *O Papel*, fevereiro (1999).
  - 71) Zuben FV. Reciclagem de embalagens longa-vida Tetra Pak. Coletânea de trabalhos do III Seminário internacional de reciclagem do Alumínio. 1996.
  - 72) Quental AC. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP 2000.
  - 73) Cheremisinoff NP, editor. *Handbook of Applied Polymer Processing Technology*. Marcel Dekker, New York, 1996.
  - 74) ASTM E-1641-98 Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry. 1998.
  - 75) Wunderlich B. *Macromolecular Physics*. Academic Press, New York, vol. 2, 1976.
  - 76) Rusu M, Sofian N, Rusu D. Mechanical and thermal properties of zinc powder filled high density polyethylene composites. *Polymer Testing* **20** (2001), 409-417.
  - 77) ASTM E-1952-98. Thermal conductivity and thermal diffusivity by modulated temperature differential scanning calorimetry. 1998.
  - 78) ASTM D-638-98. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. 1998.
  - 79) Skoog DA, West DM, Holler FJ. *Fundamentals of analytical chemistry*, 6ª edição, Sanders College Publishing, Philadelphia, 1992.
  - 80) ASTM D256-98. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. 1998.
  - 81) Underwood EE. *Quantitative Stereology*. Addison Wesley Reading, Massachusetts, 1970.
  - 82) ASTM D-1238-97. Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. 1997.
  - 83) Guimine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test.* **21** (2002), 557-563.
  - 84) Koenig JL. *Spectroscopy of polymers*. Elsevier, London, 2000.