

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE POLI (TEREFTALATO DE
ETILENO) RECICLADO REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO**

NILCÉA MARES DA LUZ MONDADORI

Caxias do Sul

2007

NILCÉA MARES DA LUZ MONDADORI

**PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)
RECICLADO REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO**

**Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado
em Materiais da Universidade de Caxias do Sul,
visando à obtenção do grau de Mestre em Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Célia Reis Nunes**

Caxias do Sul

2007

**“PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)
RECICLADO REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO”**

Nilcéa Mares da Luz Mondadori

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Materiais, Área de Concentração: Processamento e Reciclagem de Materiais Poliméricos.

Caxias do Sul, 28 de Agosto de 2007.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ademir José Zattera (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Regina Célia Reis Nunes (Co-orientadora)
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHO APRESENTADO

Congresso: The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, Maio/2007, Salvador-BA.

Título: Effects of Processing on Crystallization and Mechanical Properties of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Short-Glass-Fiber Composites

Autores: Leonardo Bresciani Canto, Nilcéa Mares da Luz Mondadori, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, Regina Célia Reis Nunes, Ademir José Zattera

ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO

Periódico: Journal of Applied Polymer Science

Título: Relationship Between Processing Method and Microstructural and Mechanical Properties of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Short Glass Fiber Composites

Autores: Nilcéa Mares da Luz Mondadori, Regina Célia Reis Nunes, Ademir José Zattera
Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, Leonardo Bresciani Canto

DEDICATÓRIA

Ao meu marido, Vagner, por todo o apoio,
compreensão e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ademir José Zattera pelo apoio e orientação ao trabalho realizado, possibilitando a aquisição de equipamentos e materiais necessários ao desenvolvimento do trabalho e a realização de análises e ensaios em outras instituições de ensino superior.

À professora Dr^a. Regina Célia Reis Nunes por todo apoio e orientação durante o desenvolvimento do trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela concessão de Bolsa de Mestrado.

À empresa Masterpol pelo apoio financeiro e apoio a este trabalho.

Aos professores Dr. Leonardo Bresciani Canto e Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira por toda colaboração e orientação prestadas durante o desenvolvimento do trabalho, auxiliando nas etapas de processamento, ensaios e na elaboração de artigos técnicos.

Ao técnico do Laboratório de Polímeros Jorge Gomes pelo auxílio nas etapas de processamento dos materiais.

Ao amigo e colega Geno Bressan e ao bolsista da UCS André da Silva pelo auxílio nas etapas de processamento dos materiais.

À minha amiga e colega Patrícia Scapini que participou do início deste trabalho, por todo o apoio a mim prestado e pela amizade que construímos no decorrer deste período.

À minha amiga Elaine Sirlei Marczynski, acadêmica e bolsista da UCS, pelo auxílio nas etapas de processamento e caracterização dos materiais.

À Lys Sirelli, doutoranda do IMA-UFRJ, pelo auxílio e colaboração na realização dos ensaios de difração de raios X.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos Gerais	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Justificativa	3
1.4 Contribuição Científica e Tecnológica.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Características e Aplicações do PET	5
2.1.1 Cristalinidade	8
2.1.2 Características Cristalográficas do PET.....	11
2.1.3 Reciclagem de PET	15
2.2 Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Vidro	18
2.2.1 Apresentação	18
2.2.2 Fibra de Vidro	20
2.2.3 Compósitos de PET Reforçado com Fibras de Vidro Curtas	22
2.3 Processamento de Compósitos de PET com Fibra de Vidro	23
2.3.1 Extrusão	23
2.3.2 Moldagem por Injeção	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais Utilizados	30
3.2 Métodos	31
3.2.1 Processo de Secagem	32
3.2.2 Aglutinação do PET <i>Flake</i>	32
3.2.3 Extrusão – Extrusora mono-rosca	33
3.2.4 Extrusão – Extrusora dupla-rosca	34
3.2.5 Injeção	35
3.3 Caracterização	36
3.3.1 Determinação da Massa Molar do PET	36

3.3.1.1	Viscosimetria de Soluções Diluídas	36
3.3.1.2	Cromatografia de Exclusão por Tamanho – SEC	38
3.3.2	Determinação do Teor Real e da Fração Volumétrica da FV	39
3.3.3	Determinação da Distribuição de Comprimentos das Fibras de Vidro .	40
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	41
3.3.5	Propriedades Mecânicas	41
3.3.6	Determinação da Temperatura de Distorção Térmica – HDT	43
3.3.7	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	43
3.3.8	Difração de Raios X a Altos Ângulos – WAXS	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	Determinação da Massa Molar do PET	46
4.1.1	Determinação da Massa Molar por Viscosimetria	46
4.1.2	Resultados da Massa Molar Determinada por SEC	47
4.2	Grau de Cristalinidade do PET Injetado em Diferentes Temperaturas do Molde	48
4.3	Resultados do Teor Real e da Fração Volumétrica da FV nos Compósitos	51
4.4	Microscopia Óptica – Determinação do Tamanho e Distribuição das FV	52
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	57
4.6	Propriedades Mecânicas	60
4.6.1	Resultados de Resistência à Tração	60
4.6.2	Resultados de Resistência à Flexão	64
4.6.3	Resultados de Resistência ao Impacto Izod...	65
4.7	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	67
4.8	Temperatura de Distorção Térmica – HDT	70
4.9	Influência da Temperatura do Molde de Injeção nas Propriedades Mecânicas e Térmicas	71
4.10	Resultados de Difração de Raios X	74
5.	CONCLUSÕES	79
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
	ANEXOS.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades físicas e químicas do PET.....	8
Tabela 2	Valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ e de massa molar (M_n) para as amostras de PET.....	47
Tabela 3	Massa molar determinada por SEC para amostras de PETf e PETPc.....	47
Tabela 4	Teor real e fração volumétrica de fibra de vidro para os compósitos de PET/FV.....	51
Tabela 5	Grau de cristalinidade de amostras injetadas de PET <i>flake</i> , preparadas de diferentes formas.....	67
Tabela 6	Grau de cristalinidade dos compósitos de PET/FV obtidos por difração de raios X a altos ângulos (WAXS), injetados com o molde a 120 °C.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reação de esterificação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG)..	6
Figura 2	Reação de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com etileno glicol (EG).....	6
Figura 3	Curva de DSC de uma amostra de PET: (a) 1º corrida, aquecimento da amostra como recebida e resfriamento lento; (b) 2º corrida, aquecimento controlado e resfriamento brusco; (c) 3º corrida, amostra após resfriamento brusco, com cristalização a partir da amostra fria, fusão e cristalização durante o resfriamento.....	10
Figura 4	Célula unitária triclinica do PET.....	12
Figura 5	Curvas de WAXS típicas de amostra de PET: (a) amostra altamente cristalina e (b) amostra com médio grau de cristalinidade, apresentando picos pouco definidos.....	13
Figura 6	Curvas de WAXS para PET grau garrafa de amostras que sofreram recozimento a 120 °C, por 24 horas, analisadas nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente, (b) 160 °C e (c) 230 °C.....	14
Figura 7	Principais aplicações do PET reciclado no Brasil.....	17
Figura 8	Zonas de uma mono-rosca: (a) zona de alimentação; (b) zona de compressão e (c) controle de vazão.....	24
Figura 9	Aspecto geométrico da rosca: D = diâmetro do canhão ou barril, D_s = diâmetro da rosca, W = largura do canal de fluxo, b = passo θ = largura do filete da rosca, $h = (D-D_s)$, δ = folga entre a extremidade do filete da rosca e o canhão e ϕ = ângulo de inclinação do filete.....	25
Figura 10	Representação esquemática de uma mono-rosca: (a) rosca monofilete e (b) rosca com duplo-filete.....	26
Figura 11	Esquematização do movimento de uma rosca em extrusora dupla-rosca: (a) rosca co-rotacional; (b) rosca contra-rotacional.....	27
Figura 12	PET na forma de <i>flake</i> (a) e após aglutinado (b).....	32
Figura 13	Desenho esquemático da rosca utilizada na injeção dos compósitos de PET/FV.....	33
Figura 14	Foto da rosca utilizada na extrusora mono-rosca.....	34
Figura 15	Grau de cristalinidade para o PET <i>flake</i> injetado em diferentes temperaturas de molde.....	49
Figura 16	Termograma das amostras de PET <i>flake</i> (PETF) injetadas em diferentes temperaturas do molde de injeção.....	50
Figura 17	Imagens de fibras de vidro resultantes da calcinação de corpos de prova injetados PETF/FV983 MR com 20% de FV: (a) imagem obtida em microscópio óptico e (b) imagem tratada no software Image Pro-Plus.....	52

Figura 18	Imagens de fibras de vidro resultantes da calcinação de corpos de prova injetados: (a) PETF/FV983 MR com 20% de FV e (b) PETF/FV983 MR com 40% de FV.....	53
Figura 19	Distribuição do comprimento das fibras de vidro para os compósitos de PET <i>flake</i> com FV983 extrusados em extrusora mono-rosca (a, b, c) e dupla-rosca (d, e, f).....	54
Figura 20	Distribuição do comprimento das fibras de vidro para os compósitos de PET pós-condensado com FV983 (g, h, i) e PET <i>flake</i> com FV952 (j, l, m) extrusados em extrusora mono-rosca.....	55
Figura 21	Micrografia eletrônica de varredura de amostras crio-fraturadas dos compósitos de PETF/FV983 moldados por injeção a uma temperatura de molde de 120 °C. Os compósitos foram preparados utilizando dois tipos de extrusora, mono-rosca (a, b, c) e dupla-rosca (d, e, f).....	58
Figura 22	Micrografia eletrônica de varredura de amostras crio-fraturadas dos compósitos extrusados em mono-rosca e moldados por injeção a uma temperatura de molde de 120 °C de PETPc/FV983 (f, g, h) e PETF/FV952 (j, l, m).....	59
Figura 23	Resistência à tração na ruptura para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952)..	60
Figura 24	Módulo de elasticidade em tração para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952).....	62
Figura 25	Módulos elásticos relativos experimentais e obtidos pelo modelo de Halpin-Tsai para os compósitos de PET/FV, injetados com molde a 120 °C: PETF/FV983 extrusado nas extrusoras mono-rosca (a) e dupla-rosca (b); PETPc/FV983 (c) e PETF/FV952 (d), extrusados na mono-rosca.....	63
Figura 26	Resistência à flexão para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952).....	64
Figura 27	Módulo de elasticidade na flexão para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR),	

	diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952).....	65
Figura 28	Resistência ao impacto Izod para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952)..	66
Figura 29	Grau de cristalinidade para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, amostras injetadas com molde a 120 °C.....	68
Figura 30	Termogramas de aquecimento para os compósitos de PET/FV, injetados com molde a 120 °C: PETF/FV983 extrusado nas extrusoras mono-roscas (A) e dupla-roscas (B); PETPc/FV983 (C) e PETF/FV952 (D), extrusados na mono-roscas.....	69
Figura 31	Temperatura de distorção térmica (HDT) para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952).....	70
Figura 32	Comparativo das propriedades mecânicas para os compósitos de PETF/FV983 injetados em diferentes temperaturas do molde: (a) módulo de flexão e (b) resistência ao impacto Izod.....	71
Figura 33	Comparativo das propriedades térmicas para os compósitos de PETF/FV983 injetados em diferentes temperaturas do molde: (a) temperatura de distorção térmica - HDT e (b) grau de cristalinidade.....	72
Figura 34	Termogramas de aquecimento para os compósitos de PETF/FV983, extrusados na mono-roscas: (a) molde de injeção a 10 °C e (b) molde de injeção a 120 °C.....	73
Figura 35	Curvas de WAXS para PET <i>flake</i> injetado em diferentes temperaturas do molde: (a) molde 120 °C; (b) molde 100 °C; (c) molde 80 °C; (d) molde 60°C.....	74
Figura 36	Curvas de WAXS para PET sem fibra de vidro, injetado com molde a uma temperatura de 120 °C: (a) PET <i>flake</i> extrusado MR; (b) PET <i>flake</i> extrusado DR; (c) PET pós-condensado extrusado na MR.....	75
Figura 37	Curvas de WAXS para os compósitos de PET com diferentes teores de FV, injetados com molde a uma temperatura de 120 °C: (A) PETF/FV983 extrusado MR; (b) PETF/FV983 extrusado DR; (C) PETPc/FV983 extrusado MR e (D) PETF/FV952 extrusado MR.....	76

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

PET – Poli(tereftalato de etileno)

FV – Fibra de vidro

MR – Extrusora mono-rozca

DR – Extrusora dupla-rozca

FV983 – Fibra de vidro tratada com grupo reativo amina

FV952 – Fibra de vidro tratada com grupo reativo epoxídico

PETF – PET *flake* (PET sob a forma de flocos)

PETPc – PET ps-condensado

PET/FV – Compósitos de PET reforçado com fibra de vidro

TPA – Acido tereftálico purificado

EG – Etileno glicol

DMT – Tereftalato de dimetila

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET

CEMPRE – Compromisso Empresarial para a Reciclagem

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM – American Society for Testing and Materials

SEC – Cromatografia de exclusão por tamanho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

HDT – Temperatura de distorção térmica

WAXS – Difração de raios X a altos ângulos

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

X_c – Grau de cristalinidade

RESUMO

Neste trabalho, compósitos de PET sob a forma de *flake* e pós-condensado foram preparados com teores diferenciados de fibra de vidro (0, 20, 30 e 40%). Dois tipos de fibra foram utilizados: uma fibra com tratamento superficial a base de amino-silano e outra com tratamento a base de epóxi-silano. Os compósitos foram extrusados em extrusora mono-rosca, utilizando uma rosca de filete duplo com barreira, e em extrusora dupla-rosca interpenetrante co-rotacional. Após extrusão, os compósitos foram injetados a 120 °C que, após várias temperaturas testadas, foi a temperatura que conferiu maior grau de cristalinidade do artefato final (acima de 30%). Os compósitos foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Os resultados mostraram que com a utilização de uma mono-rosca apropriada ao processamento de PET com fibra de vidro foi possível produzir compósitos com boas propriedades, comparáveis aos obtidos em extrusora dupla-rosca. Em relação aos tipos de PET utilizados, verificou-se que a massa molar da matriz polimérica, maior para o PET pós-condensado, teve uma pequena influência no desempenho das propriedades analisadas. Porém foi observado que os resultados foram indiferentes ao tratamento superficial das fibras testadas. Através da determinação do comprimento das fibras por análise óptica, e dos resultados experimentais do módulo de tração dos compósitos, pode-se constatar que nos compósitos injetados as fibras estão orientadas no sentido longitudinal à deformação.

Com a microscopia eletrônica de varredura verificou-se que há sempre uma melhor distribuição e dispersão das fibras, com menores vazios à medida que aumenta o teor de fibras, corroborando os resultados mecânicos, sempre crescentes com o teor incorporado. A cristalinidade obtida nos corpos de prova moldados por injeção com o molde a uma temperatura de 120 °C, aliada à presença da fibra de vidro, leva a um aumento na temperatura de distorção térmica (HDT). As análises de raios-X mostraram que com o aumento da quantidade da fibra, os picos cristalinos característicos do PET perdem definição, o que está associado à característica amorfa da fibra.

Palavras-chaves: PET reciclado, compósitos, fibra de vidro, extrusora dupla-rosca, extrusora mono-rosca.

ABSTRACT

In this work, flake and post-condensed PET composites of different glass fiber contents (0, 20, 30 and 40%) were prepared. Two kinds of fibers were employed: one fiber having an amino silane-based surface treatment and another one having an epoxy silane-based surface treatment. The composites were extruded in a single-screw extruder with a barrier double-flight screw, and in a co-rotating interpenetrating twin-screw extruder. After extrusion the composites were injected at 120°C, this temperature being chosen after several tests indicating that it could promote the highest possible degree of crystallinity of the final product (higher than 30%). The composites were characterized as for mechanical, thermal and morphological features. Data indicate that by using a single-screw extruder proper to the processing of PET and fiber glass the properties of the obtained composites are fairly good, being comparable to those obtained from a twin-screw extruder. As for the types of PET utilized, it could be found that the molar mass of the polymeric matrix, larger for the post-condensed PET had some influence on the performance of the tested properties. On the other hand it could be observed that the surface treatment of the fibers does not influence the obtained data. Based on the optical analysis of the fiber length and the elastic modulus data it is possible to determine that the fibers of the injected composites are oriented longitudinally to the strain direction. With the aid of scanning electron microscopy (SEM), improvements in

the distribution and dispersion of the fibers were always observed, with smaller voids as the fiber content increases, backing higher mechanical data as the incorporated fiber content is increased. Crystallinity resulting from injection-molded test specimens processed at 120°C, together with the presence of the glass fiber leads to a synergism in the heat distortion temperature (HDT). X-rays analyses indicate that at higher fiber content the composites show lower definition of the crystalline peaks, this being associated to the amorphous feature of the fiber.

Key-words: recycled PET, composites, glass fibers, twin-screw extruder, single-screw extruder.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero tipo poliéster e foi desenvolvido pelos ingleses Whinfield e Dickson, em 1941 ⁽¹⁾. No Brasil, a partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, notadamente em bebidas carbonatadas como os refrigerantes ^(1,2). A indústria de reciclagem do PET surgiu como resultado da pressão ambiental para o reaproveitamento e controle do desperdício deste produto. Outro aspecto que contribuiu com grande efeito para a indústria de reciclagem do PET é que o produto final tem um índice baixo de decomposição natural ⁽³⁾. Dentre os processos de reciclagem de PET, a reciclagem mecânica é um dos mais utilizados e consiste na separação, limpeza e moagem de embalagens de PET, cujo produto resultante é o *flake* (flocos da garrafa) ⁽⁴⁾.

Para diversificar as possibilidades de uso do PET reciclado, a polimerização no estado sólido (*Solid State Polymerization - SSP*), ou pós-condensação é um processo utilizado para promover aumento da viscosidade e da massa molar do PET (PET pós-condensado), influenciando diretamente nas propriedades do material. O PET com alta massa molar é muito utilizado na fabricação de garrafas para bebidas e na indústria de filamentos ^(3, 4, 5).

O potencial de aplicação do PET reciclado é frequentemente limitado pelo decréscimo das suas propriedades e, portanto, o desafio é encontrar novas aplicações para este material. A obtenção de compósitos de PET reciclado reforçado com fibras de vidro (PET/FV) é uma

importante aplicação a ser considerada, uma vez que insere o material reciclado no mercado com possibilidade de obter um artefato com propriedades elevadas, quando comparado ao material reciclado sem reforço. A incorporação da fibra na matriz polimérica é feita em extrusora mono-rosca ou dupla-rosca, embora muitos pesquisadores optem pela extrusora dupla-rosca ^(3, 5, 6, 7).

A presente Dissertação visa obter e caracterizar compósitos com dois tipos de PET reciclado, respectivamente *flake* e pós-condensado, tendo como reforço fibras de vidro, com tratamento superficial diferenciado. O processamento inicial usado para a obtenção da mistura polímero-fibra foi por extrusão, seguido de injeção para a aquisição do artefato final. Foram analisadas as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos desenvolvidos.

1.2 Objetivo

O objetivo desta Dissertação foi preparar compósitos de PET reciclado, partindo de PET *flake* e PET pós-condensado, com teores diferenciados de dois tipos de fibra de vidro: um tipo tratado superficialmente com grupamento ativo a base de amina e o outro tipo com grupamento epoxídico. O processamento utilizado foi por extrusão, sendo usados dois tipos de extrusora: mono-rosca, com um perfil especial de parafuso, e dupla-rosca, tipo rotacional. Os compósitos finais foram obtidos por injeção e caracterizados quanto ao tipo de extrusora usado, quanto ao tipo de PET e quanto ao tipo e teor de fibra, através das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.

1.3 Justificativa

O consumo de garrafas de bebidas carbonatadas (refrigerantes) feitas com PET gera em torno de cinco milhões de toneladas de resíduo por ano em todo o mundo, os quais nem sempre podem ser reaproveitados para o mesmo fim. O reaproveitamento na indústria de embalagens alimentícias é limitado não somente pelos requisitos de higiene, regulamentados pelos órgãos de proteção ao consumidor, como também pela substancial degradação na estrutura molecular do PET, a qual é seguida por um decréscimo nas suas propriedades químicas e mecânicas ^(6, 8).

A região de Caxias do Sul descarta nos aterros sanitários, em torno de 167 toneladas mensais de PET (13,5 por cento da fração mássica do resíduo enviado aos aterros sanitários). Paralelo a isto há uma empresa recicladora na região que processa em torno de 400 toneladas mensais de PET oriundos da coleta seletiva em diversas regiões, mas com um índice de lucratividade bastante baixo devido à qualidade do artefato final obtida. O material é enviado para o estado de São Paulo onde é beneficiado e pelas indústrias de resina e têxtil agregando valor ao PET reciclado ⁽⁹⁾.

O Laboratório de Polímeros da UCS possui convênio com uma outra empresa de Caxias do Sul, que atualmente trabalha com poliamida reciclada, a qual tem interesse no mercado de PET reciclado utilizando a tecnologia desenvolvida neste trabalho.

Pelo exposto há um grande interesse tanto na área tecnológica quanto na do meio ambiente, no reaproveitamento de material reciclado com alto valor agregado e baixo custo.

1.4 Contribuição Científica e Tecnológica

Este trabalho estudou a reutilização do PET reciclado e os resultados obtidos permitiram constatar que:

- Os compósitos de PET e fibra de vidro processados na extrusora mono-rosca, usando uma rosca com configuração adequada apresentaram bom desempenho, similar a dos compósitos obtidos em extrusora dupla-rosca. Este resultado indicou a viabilidade do processamento de compósitos em extrusoras mono-rosca, tendo em vista que estas são mais utilizadas comercialmente.
- O processamento usado permitiu a incorporação de até 40% de dois tipos de fibra de vidro, que se diferenciam pelo tratamento superficial em, respectivamente, dois tipos de PET reciclado: PET *flake* e PET pós-condensado.
- A cristalinidade do artefato foi controlada e, como consequência, as propriedades, pela possibilidade de variação da temperatura do molde de injeção na obtenção da peça final.
- Os resultados têm importância tecnológica, pois há uma melhoria de propriedades com o aumento do teor de fibras. Os valores das propriedades estudadas são comparáveis, mas o uso de PET *flake* torna-se vantajoso por apresentar menor custo em relação ao PET pós-condensado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características e Aplicações do PET

O PET é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia, devido a um conjunto de propriedades, e ao grande crescimento de consumo nas duas últimas décadas. A primeira amostra desse material foi desenvolvida pelos ingleses Whinfield e Dickson, em 1941. Após a Segunda Guerra Mundial, pesquisas nos Estados Unidos e na Europa indicaram este polímero, em quase sua totalidade, para aplicações têxteis. Em 1962, a Goodyer introduziu o PET na confecção de pneus, mas somente no final dos anos 60, e início dos anos 70 é que foi desenvolvido especificamente para a indústria de embalagens na forma de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas. O PET chegou ao Brasil em 1988 e seguiu uma trajetória semelhante ao resto do mundo, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. A partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, notadamente para os refrigerantes ^(1, 5, 10).

O processo de produção de PET envolve duas diferentes reações de partida. A primeira reação é uma reação de esterificação onde o ácido tereftálico purificado (TPA) reage com etileno glicol (EG), a qual é representada na Figura 1.

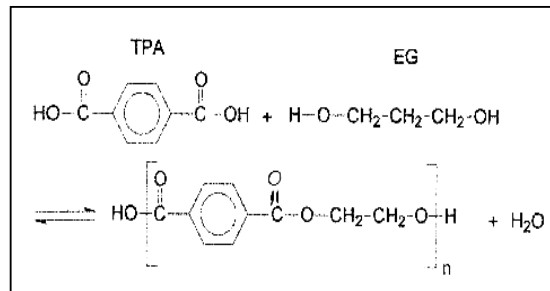


Figura 1: Reação de esterificação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG) ⁽¹⁰⁾

A segunda possibilidade é a reação de transesterificação onde o tereftalato de dimetila (DMT) reage com o etileno glicol (Figura 2). Independente da via química utilizada na produção da resina, geralmente o produto final passará por duas etapas principais antes de ser transformado. Na primeira etapa de polimerização, chamada de polimerização no estado líquido, a viscosidade intrínseca do PET apresenta valor em torno de 0,6 dL/g, o qual é considerado baixo para a utilização na indústria de embalagens (garrafas), cuja viscosidade intrínseca requerida normalmente deve ser maior que 0,75 dL/g ^(1, 3, 7, 10).

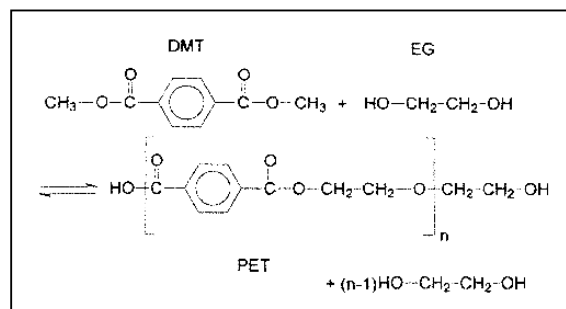


Figura 2: Reação de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com etileno glicol (EG) ⁽¹⁰⁾

Para aumentar a viscosidade e, por conseqüência, o a massa molar da resina, o material passa por outra etapa de polimerização no estado sólido (SSP), conhecida também por pós-condensação, onde a viscosidade vai ser ajustada ao tipo de processamento ao qual a resina será submetida. Este processo consiste em submeter o material, no estado sólido, a uma

nova polimerização onde os grânulos cristalizados são carregados até um reator cilíndrico em cujo interior são submetidos a aquecimento na faixa de 200 a 240 °C a vácuo ou com gás inerte (nitrogênio). Dessa maneira, inicia-se uma nova polimerização que faz aumentar a massa molar e a viscosidade intrínseca, sendo que esta última apresenta valores na faixa de 0,7 a 0,85 dL/g^(1, 3, 5, 7, 10). Alguns tipos de garrafa PET que têm viscosidade intrínseca na faixa de 0,7-0,81 dL/g são normalmente produzidas por SSP a 210 °C por um tempo de aproximadamente 15 a 20 horas⁽³⁾.

O resultado final da produção de PET é um material semicristalino com boa performance nas propriedades mecânica, química e térmica, baixa permeabilidade a gases e excelente transparência e brilho, tornando adequada sua utilização na indústria de embalagens. Este material tem a possibilidade de ser apresentado no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco)^(3, 11, 12).

Em geral as propriedades mecânicas do PET são determinadas pela estrutura cristalina. A cristalização promove aumento da rigidez e da resistência a qual é obtida por orientação molecular, esta fornece a estabilidade dimensional do material depois do processamento⁽¹³⁾. A relação entre as quantidades da fase cristalina e da amorfa no material constitui uma propriedade central na definição do seu uso. Para a utilização em embalagens, quanto maior o grau de cristalinidade, mais quebradiço fica o material. Para o armazenamento de bebidas gasosas, deve ser feito sobre o polímero um procedimento que induza a orientação das longas cadeias em dois eixos (bi-orientado), sem aumento significativo da cristalização⁽²⁾.

Com a intenção de melhorar as características de transparência do PET, um copolímero de ácido tereftálico e ácido isoftálico, foi desenvolvido com o objetivo de alterar as características de cristalização, resultando num material com transparência desejada, além de uma melhor ductilidade e melhor processabilidade. Este copolímero de PET, indicado para

a aplicação em embalagens recebeu a denominação de PET Grau Garrafa ⁽⁷⁾. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do PET ⁽³⁾.

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas do PET ⁽³⁾

Propriedade	Valor (unidade)
Massa molar média	30.000-80.000 (g/mol)
Densidade	1,41 (g/cm ³)
Temperatura de transição vítrea	69-115 (°C)
Temperatura de fusão cristalina	265 (°C)
Resistência à ruptura	50 (MPa)
Resistência à tração (Módulo de Young)	1700 (MPa)
Deformação no escoamento	4 (%)
Resistência ao impacto	90 (J/m)

O PET é largamente utilizado em produtos tais como garrafas, instrumentos elétricos e eletrônicos, produtos automobilísticos, indústria têxtil, utensílios domésticos, etc. Os filmes de PET são usados em aplicações fotográficas, filmes e placas para radiografia, embalagens para alimentos, produtos cosméticos e farmacêuticos, materiais elétricos e fitas magnéticas para gravação ^(3, 11).

2.1.1 Cristalinidade

O processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais devido à natureza peculiar deste se apresentar na forma de longas cadeias poliméricas. Os domínios cristalinos, chamados cristalitos, são muito menores do que os cristais normais, e contêm muito mais imperfeições estando interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as regiões cristalinas e amorfas ⁽¹³⁾. As substâncias que possuem moléculas pequenas (por exemplo, água e metano) são, de forma geral, totalmente cristalinas (quando sólidos) ou totalmente amorfas (quando líquidos). Como consequência do

tamanho e da complexidade, as moléculas dos polímeros, são parcialmente cristalinas (semicristalinas), possuindo regiões cristalinas que se encontram dispersas no material amorfo restante ⁽¹⁴⁾. Os polímeros cristalizam em uma grande variedade de células unitárias, todas elas anisotrópicas devido às diferenças entre as forças interatômicas ao longo das ligações no interior das cadeias e entre átomos de cadeias adjacentes. Estes materiais apresentam polimorfismo, ou seja, podem cristalizar em duas ou mais células unitárias diferentes, que dão origem a fases ou estruturas cristalinas distintas ⁽¹³⁾. Os polímeros podem ser também totalmente amorfos, ou seja, as moléculas não apresentam qualquer grau de organização.

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende muito do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperaturas de utilização, etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongamento na ruptura, transparência ótica, etc ^(13, 15).

A obtenção de PET semicristalino, em torno de 30% da cristalinidade, pode ocorrer por aquecimento do PET sólido amorfo a uma temperatura acima da T_g . O PET é conhecido por ter um taxa de cristalização muito lenta, sendo que o índice de cristalização mais alto ocorre entre 150-180 °C. Este índice de cristalização também depende de outros fatores tais como massa molar, presença de agentes nucleantes, grau de orientação da cadeia, catalisador da polimerização usado na produção original do PET e da sua história térmica. Por outro lado, resfriando o PET rapidamente a uma temperatura abaixo da T_g , pode-se produzir PET amorfo, transparente ^(3, 16).

O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante o processo de solidificação, bem como da química molecular e configuração da cadeia ⁽¹⁴⁾. Se um polímero fundido é rapidamente resfriado, é possível que não haja tempo para que a

cristalização ocorra. A Figura 3 ilustra um termograma de DSC (calorimetria exploratória diferencial) de uma amostra de PET, submetida ao aquecimento seguido de diferentes condições de resfriamento controlado.

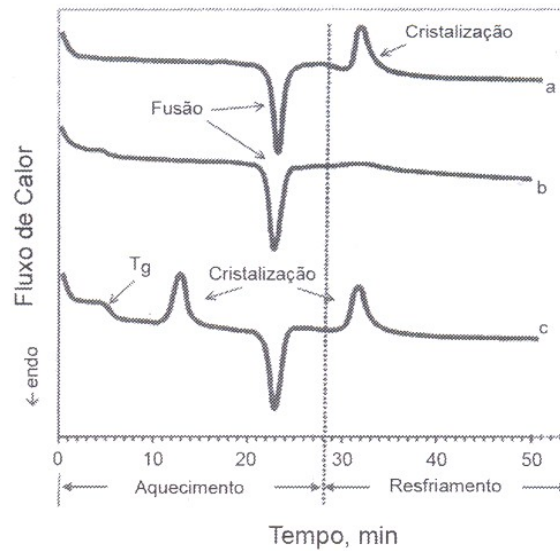


Figura 3: Curva de DSC de uma amostra de PET: (a) 1º corrida, aquecimento da amostra como recebida e resfriamento lento; (b) 2º corrida, aquecimento controlado e resfriamento brusco; (c) 3º corrida, amostra após resfriamento brusco, com cristalização a partir da amostra fria, fusão e cristalização durante o resfriamento ⁽¹⁷⁾

A Figura 3 mostra que, na curva a, a amostra não apresenta T_g no aquecimento e sofre fusão, o que caracteriza seu alto grau de cristalinidade; após resfriamento pode-se observar a cristalização da amostra. Na curva b, o comportamento térmico da amostra foi semelhante ao do experimento anterior, porém a mesma foi submetida a um resfriamento muito rápido (*quenching*) e não se observa o pico exotérmico de cristalização. Na curva c, observa-se a T_g bem definida (característica do material amorfo) e a cristalização durante o aquecimento, antes da T_m . O resfriamento controlado mostra a cristalização a partir do material fundido ⁽¹⁷⁾.

O estudo do comportamento do PET mostrado na Figura 3 contribui para explicar os fenômenos relacionados à estrutura do material tal como o grau de cristalinidade, temperatura de fusão, calor de fusão, entre outros, influenciados pelos parâmetros de processamento. Embalagens confeccionadas com PET grau garrafa tem a formação de regiões cristalinas

inibida devido à presença de poli (isofталato de etileno), porém quando sopradas sofrem o processo de bi-orientação, favorecendo a formação de cristais, sem prejuízos na transparência. O processo de estiramento e sopro é realizado um pouco acima da T_g , em torno de 100 °C ⁽¹⁶⁾.

2.1.2 Características Cristalográficas do PET

A difração de raios X é uma das técnicas mais antigas usadas no estudo das estruturas poliméricas, consistindo basicamente na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, onde uma parte da radiação é absorvida e difratada e outra parte é transmitida sem sofrer modificação. O fenômeno de difração de raios X ocorre devido à interação da radiação com os elétrons do material, sendo que a variação da intensidade da radiação difratada com o ângulo de observação é função da distribuição da densidade eletrônica ⁽¹⁶⁾. Duas técnicas têm sido particularmente utilizadas: o espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS). A técnica de SAXS opera com espalhamento da radiação em ângulos de difração, geralmente, entre 0° e 5° e é utilizada para monitoramento das mudanças microestruturais envolvidas na cristalização de polímeros, fornecendo informações sobre as espessuras lamelares e da fase amorfa. A técnica de WAXS utiliza a radiação espalhada pela amostra sólida em ângulos de difração entre 5° e 80°, sendo empregada na determinação de dimensões características muito pequenas, permitindo a obtenção de distâncias entre planos de redes cristalinas e dos parâmetros de rede, isto é, as dimensões dos eixos \vec{a} , \vec{b} , e \vec{c} e dos ângulos entre os eixos α , β , e γ das células unitárias. Permite ainda, a obtenção do volume e densidade cristalina da célula unitária e do grau de cristalinidade ⁽¹⁸⁾.

O PET tem estrutura semicristalina e a camada amorfa contém as partes desordenadas das cadeias do polímero, apresentando baixa densidade. A camada semicristalina contém

parte das cadeias provenientes do núcleo cristalino, apresentando certo grau de ordem, formando cristais paracristalinos ^(16,18). Estudos de microscopia eletrônica e espalhamento de raios X mostraram que o PET cristaliza na forma de lamelas cujas dimensões laterais são muito maiores que a espessura lamelar. As lamelas estão empilhadas e separadas entre si por camadas amorfas e semicristalinas, formando um longo período L. A camada cristalina comprimida entre as duas semicristalinas, apresenta maior densidade, com rede de Bravais triclinica, com parâmetros $a = 4,56\text{\AA}$, $b = 5,96\text{\AA}$, $c = 10,75\text{\AA}$, $\alpha = 98,5^\circ$, $\beta = 118^\circ$ e $\gamma = 112^\circ$ ^(13, 19, 20). O esquema da célula unitária triclinica do PET é mostrado na Figura 4.

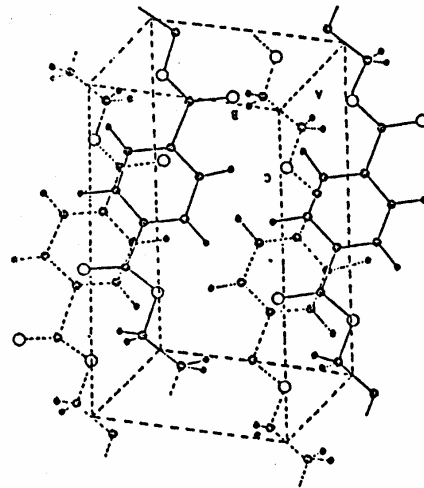
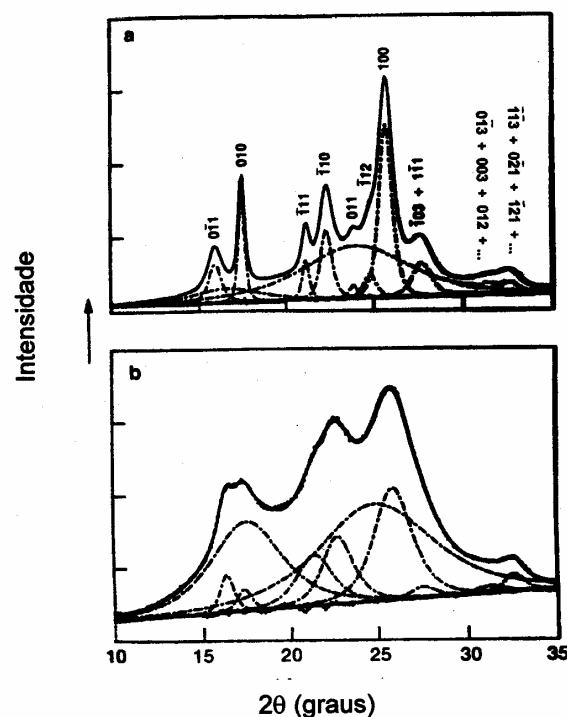


Figura 4: Célula unitária triclinica do PET ⁽²¹⁾

As reflexões observadas na amostra. Observa-se a amostra que foi possível quando



as na Figura 5. Pode-se diminuir a cristalinidade do amostra. Mesmo uma curva experimental foi

Figura 5: Curvas de WAXS típicas de amostra de PET: (a) amostra altamente cristalina e (b) amostra com médio grau de cristalinidade, apresentando picos pouco definidos ⁽²²⁾

A intensidade dos picos da fase cristalina também diminui com o decréscimo da cristalinidade, sendo que uma das formas para o cálculo do grau de cristalinidade através da técnica de WAXS é pela relação entre as áreas dos picos da fração cristalina e da fração amorfa ⁽²²⁾. Amostras de PET cristalizadas por resfriamento a partir da fusão e estudadas por WAXS apresentaram cristalinidade e tamanhos de cristalitos dependentes das velocidades de resfriamento e também de recozimentos posteriores. A cristalização do PET pode ser obtida por tensões induzidas num material por estiramento da amostra a temperatura ambiente e em temperaturas acima da T_g , produzindo orientação e cristalização adicional no material ⁽¹⁸⁾.

Sirelli (2004) através de análises de raios X (WAXS) investigou mudanças nas fases cristalina e amorfa em função da temperatura de análise, em amostras de PET grau garrafa que sofreram tratamento térmico de recozimento (*annealing*) em diferentes temperaturas, como pode ser observado na Figura 6 ⁽¹⁸⁾.

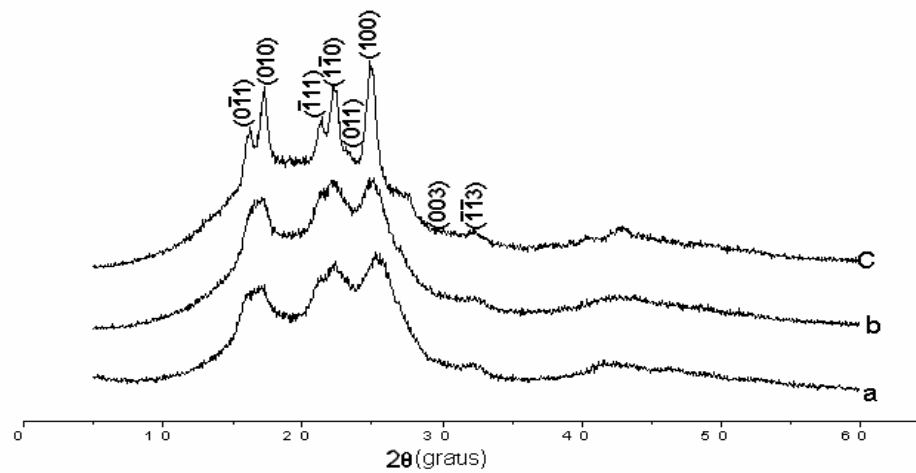


Figura 6: Curvas de WAXS para PET grau garrafa de amostras que sofreram recozimento a 120 °C, por 24 horas, analisadas nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente, (b) 160 °C e (c) 230 °C ⁽¹⁸⁾

Os resultados mostraram que o aumento da temperatura até temperaturas próximas a T_m , em amostras submetidas a recozimento, aumenta a perfeição dos cristais, fato que é observado através da simetria dos picos nas curvas de WAXS. Na temperatura ambiente, há quase ausência de perfeição dos picos cristalinos (a). Na temperatura de 230 °C, observa-se um aumento da perfeição cristalina e simetria dos picos, caracterizada pelo aparecimento dos picos finos ⁽¹⁸⁾.

A técnica de WAXS pode ser utilizada para analisar o comportamento de amostras injetadas de PET e compósitos de PET reforçados com fibra de vidro, através das curvas refletidas, bem como do grau de cristalinidade que se pode calcular, relacionando parâmetros como temperatura do molde de injeção, tipo de PET, teor de fibra de vidro no compósito, etc, com as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais.

2.1.3 Reciclagem de PET

A confecção de utensílios a partir de polímeros foi um dos maiores fenômenos da era industrial, substituindo materiais tradicionais como marfim, metais e madeiras. Durante as últimas décadas o consumo de produtos provenientes de matérias primas oriundas de fontes não renováveis tem crescido significativamente. Conseqüentemente, o resíduo sólido urbano (RSU) tem aumentado e a necessidade de reduzir os espaços ocupados por aterros sanitários torna-se cada vez mais crítica. Os principais polímeros encontrados no RSU são os seguintes: polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS), entre outros ⁽²³⁾.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET, a ABIPET ⁽¹⁾ praticamente todo o PET reciclado no Brasil passa pelo processo de reciclagem mecânica, que pode ser dividido em:

- Recuperação: as embalagens pós-consumo recuperadas são separadas por cor e prensadas. A separação por cor é necessária para que os produtos resultantes tenham uniformidade de cor facilitando sua aplicação no mercado. A prensagem é importante para que o transporte das embalagens seja viabilizado.
- Revalorização: as garrafas são moídas e o produto resultante é sob forma de floco da garrafa (*flake*). Os *flakes* podem ser utilizados diretamente como matéria prima ou podem ainda ser transformados em grânulos, otimizando o transporte e o desempenho na transformação.
- Transformação: fase em que os *flakes*, ou o granulado será transformado num novo produto, fechando o ciclo. Os transformadores utilizam PET reciclado para

fabricação de diversos produtos, inclusive novas garrafas para produtos não alimentícios.

O potencial de aplicação dos polímeros reciclados, incluindo o PET, é frequentemente limitado por propriedades inadequadas para determinadas aplicações, quando comparados ao material virgem. No caso do PET, estudos demonstraram que as propriedades mecânicas e o grau de massa molar do PET pós-consumo cai quando o mesmo é reciclado num sistema normal de extrusão. As reações de degradação térmica e química são responsáveis pela redução do peso molecular e da viscosidade intrínseca do PET. A presença da água e PVC nos *flakes* de PET pós-consumo promove a cisão da cadeia durante a extrusão. Na temperatura de processamento (280 °C), ocorre a reação de hidrólise, resultando em um material com cadeias mais curtas e com grupos carboxílicos e hidroxílicos nas extremidades ^(3, 7, 23).

No início dos anos 80, os Estados Unidos e o Canadá iniciaram a coleta de garrafas de PET, reciclando-as para fazer enchimento de almofadas. Com a melhoria na qualidade do PET reciclado, surgiram aplicações importantes, como tecidos e recipientes para produtos não alimentícios. Mais tarde, na década de 90, o governo americano autorizou o uso do material reciclado em embalagens para alimentos. Uma questão bastante discutida é o risco que envolve a utilização de polímeros reciclados pós-consumo para embalar alimentos, bebidas e fármacos, devido à contaminação dos produtos, para isso, são utilizadas embalagens de PET co-injetadas com três camadas, fazendo um “sanduíche” de PET virgem com recheio de PET reciclado ⁽²³⁾.

Segundo o CEMPRE – Compromisso Empresarial para a Reciclagem (25), o Brasil consumiu 374 mil toneladas de resina PET na fabricação de embalagens em 2005. De acordo com a resolução nº 105 ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), é proibido o uso do plástico reciclado para o contato com alimentos, exceto no caso de materiais reprocessados no mesmo processo de transformação. Especificamente para aplicações de PET

em bebidas não alcoólicas carbonatadas, a utilização de PET reciclado multicamada é permitida ⁽²⁶⁾. Portanto, os artefatos de polímeros reciclados têm limitações de aplicação, ou seja, não podem ser utilizados em contato com bebidas, remédios, alimentos, brinquedos e material de uso hospitalar pois, dependendo do seu uso anterior, podem ser contaminados ⁽²⁷⁾.

Atualmente, o maior mercado para o PET pós-consumo no Brasil é a produção de fibra de poliéster para indústria têxtil (multifilamento) a qual é aplicada na fabricação de fios para costura em geral como, forrações, tapetes e carpetes, mantas de TNT (tecido não tecido), entre outras, conforme mostrado na Figura 7. Outra utilização muito freqüente é na fabricação de cordas e cerdas de vassouras e escovas (monofilamento). Também é crescente o uso das embalagens pós-consumo recicladas na fabricação de novas garrafas para produtos não alimentícios. É possível utilizar os flocos da garrafa na fabricação de resinas alquídicas, usadas na produção de tintas e também resinas insaturadas, para produção de adesivos e resinas poliéster ^(1, 25, 27).

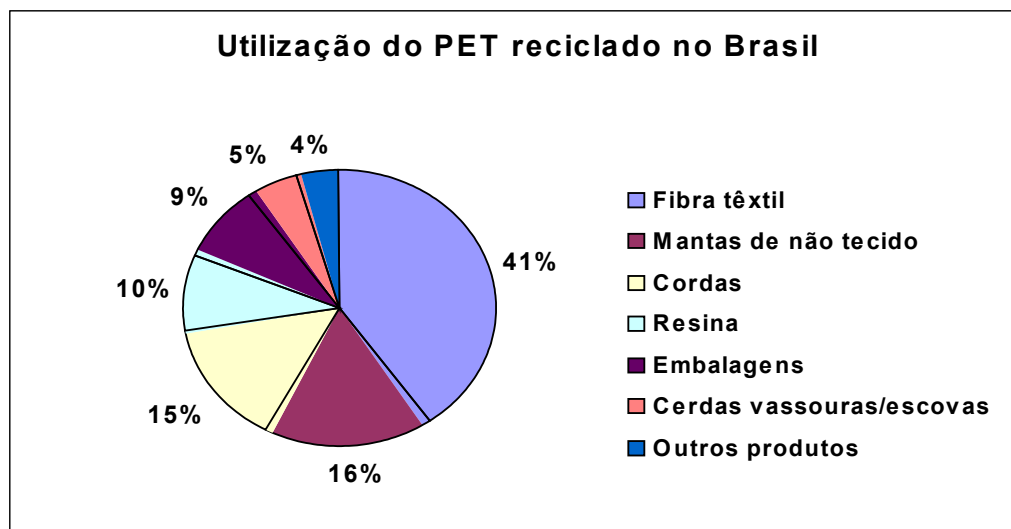


Figura 7: Principais aplicações do PET reciclado no Brasil ^(1, 25, 27).

Uma aplicação importante do PET reciclado a ser considerada, diz respeito ao seu reaproveitamento em outros setores diferentes, tais como o de compósitos de fibra de vidro

com matriz polimérica de PET, para aplicações diversas na área de engenharia. Estudos estão sendo realizados com o objetivo de analisar os efeitos do PET reciclado como alternativa à sua resina virgem, inclusive nos termoplásticos reforçados. Além do interesse técnico-econômico do PET reciclado, existe o fator ambiental, ou seja, o reuso de um material originado de fontes não-renováveis ^(6, 7, 28).

2.2 Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Vidro

2.2.1 Apresentação

A partir da década de 60, houve um aumento na procura por materiais mais rígidos e mais fortes, porém de baixa densidade. Isto ocorreu devido aos grandes avanços nos campos aeroespacial, energético, aeronáutico, construção civil, automobilístico, dentre outros, fazendo ressurgir um velho conceito de combinação de diferentes materiais para se obter compósitos que satisfizessem os requerimentos dos usuários. Tais sistemas resultaram em materiais com características que não eram as obtidas pelos seus constituintes individuais. Os materiais compósitos são materiais multifásicos, consistindo de um material matriz que é a fase contínua que encapsula elementos de um ou mais materiais diferentes que formam a fase dispersa. Estes elementos podem ser partículas, fibras, conjuntos de fibras, lâminas ou no caso de espumas, vazios preenchidos com gases ou líquidos. Como um exemplo, pode-se citar as fibras de vidro dispersas e encapsuladas em materiais poliméricos ⁽⁵⁾.

Um material compósito pode ser definido como qualquer material multifásico que exhibe uma proporção significativa das fases que o constitui, de tal modo que a propriedade final obtida é diferente da de cada componente, preferencialmente que sejam obtidas propriedades de maior desempenho. As propriedades mecânicas dos compósitos são

fortemente determinadas pelo tipo de reforço, sua forma e seu posicionamento (ou orientação) (14, 29).

As propriedades mecânicas dos compósitos baseados em fibras dependem do efeito combinado da quantidade de material fibroso de reforço e de sua disposição no composto acabado. Já as propriedades química, elétrica e térmica são influenciadas principalmente pela resina empregada. Por outro lado, o processo de fabricação adequado depende dos requisitos de materiais, projeto e produção, que afetam também o custo do produto ⁽⁵⁾.

Os materiais poliméricos vêm substituindo cada vez mais os materiais cerâmicos e metálicos devido a várias razões, como por exemplo, a baixa densidade, o baixo custo, a resistência à degradação, a ductilidade e a facilidade de processamento. Porém, apesar da estrutura química do polímero fornecer muitas vantagens, é comum encontrar determinadas aplicações de materiais onde se exigem níveis de propriedades mecânicas que a resina pura não possui ⁽³⁰⁾.

O maior problema quando se utilizam polímeros para aplicações de engenharia, é a baixa rigidez e baixa resistência mecânica que possuem quando comparados aos materiais utilizados neste tipo de aplicação, como por exemplo, um material metálico. Outro fator importante é a difícil manutenção das propriedades mecânicas quando o material é submetido a altas temperaturas de serviço. Para minimizar esta deficiência na rigidez e resistência mecânica dos polímeros, são utilizados alguns métodos, dentre eles o de adicionar partículas ou fibras reforçantes de alto módulo no polímero, caracterizando o material como compósito polimérico. Quando se incorpora algum tipo de reforço em uma matriz polimérica, pretende-se ganhar em propriedades como ⁽⁷⁾:

- Aumento do módulo de elasticidade/rigidez do compósito;

- Aumento expressivo na resistência mecânica (tração, flexão ou compressão) e às vezes nas propriedades de tenacidade/resistência ao impacto do compósito, dependendo do tipo de carga e matriz polimérica em questão;
- Melhoria na resistência mecânica em longo prazo (durabilidade, resistência à fadiga e a fluência);
- Aumento expressivo na temperatura de distorção térmica (HDT);
- Aumento na estabilidade dimensional, redução de expansão térmica e encolhimento do moldado;
- Modificação das características reológicas, elétricas e de permeabilidade dos compósitos.

2.2.2 Fibra de Vidro

As fibras de vidro são os materiais mais utilizados para reforçar a estrutura dos materiais termoplásticos por diversas razões tais como: alta resistência à tração, alta resistência química e excelentes propriedades isolantes. As propriedades mecânicas dos termoplásticos reforçados com fibras de vidro são afetadas não só pela adesão interfacial entre fibras de vidro e matriz polimérica, mas também pelo comprimento e diâmetro das fibras, bem como sua fração em volume, orientação e distribuição no compósito ^(6, 8, 31).

As fibras de vidro são materiais inorgânicos cuja composição química contém cerca de 50-60% de sílica (SiO_2) e quantidades menores de outros óxidos inorgânicos como: óxido de cálcio, boro, sódio, alumínio, etc. As fibras de vidro mais utilizadas na indústria de polímeros são as do tipo E e S. A designação E deriva do fato do vidro E (originário da palavra “*electric*”) ser um bom isolante elétrico, além disso tem boa resistência e um razoável módulo de Young. O tipo E é um composto de Cal-Borossilicato, derivado do vidro Pyrex, e representa mais de 90% de todas as fibras contínuas produzidas. A fibra do tipo S (originário

da palavra “*strength*”) recebe essa designação por causa do alto teor de sílica e é capaz de suportar maiores temperaturas, além de possuir alta resistência e alto módulo, sendo utilizada para aplicações especiais. Existem ainda, fibras do tipo C (originário da palavra “*Chemical*”), que recebem este nome por apresentarem elevada resistência à corrosão química ^(7, 30, 32, 33).

Durante a fabricação, as fibras de vidro recebem um tratamento superficial para prevenir a abrasão entre os filamentos, reduzir o atrito estático, facilitar a junção dos filamentos para formação do fio, proteger do intemperismo, além de servir como promotor de adesão interfacial com a matriz polimérica. A camada protetora geralmente é chamada de “*sizing*” e o composto que faz a ligação polímero/FV é conhecido como agente de acoplamento. Vários tipos de agentes de acoplamento são utilizados para melhorar a interação entre a fibra de vidro e polímeros e os mais conhecidos são os silanos ^(7, 33).

Os agentes de acoplamento do tipo silano são compostos organometálicos que contém grupos reativos em suas duas extremidades. Estes compostos têm a característica de poderem reagir em uma de suas extremidades com um composto inorgânico (fibra de vidro) e na outra extremidade reagir com um composto orgânico (polímero). São, portanto, compostos com bifuncionalidade, de fórmula geral $R-Si(X)_3$, sendo X um grupo hidrolizável como grupos alcoois ou clorados e R grupos organofuncionais não hidrolizáveis como amino, metacrilatos, vinil, epóxi, etc ^(7, 33, 34).

Estes silanos podem ser aplicados na superfície da fibra através de diluições aquosas, em soluções orgânicas ou em misturas diretas com o polímero. Primeiramente os silanos formam pontes de hidrogênio com elementos da fibra de vidro formando o silanol (SiOH) e durante a secagem são condensados a siloxanos, formando ligações diretamente com a superfície da fibra ^(7, 33).

2.2.3 Compósitos de PET Reforçado com Fibras de Vidro Curtas

O mercado dos termoplásticos de engenharia, de alto valor agregado, cresce devido às exigências de materiais de alto desempenho em vários setores como: automotivo, aeroespacial, eletro-eletrônicos, construção civil, etc. Compósitos de PET reforçados com fibras de vidro curtas (PET/FV) estão sendo estudados em larga escala para aplicação nestes setores onde propriedades tais como resistência térmica, alta rigidez, tenacidade, entre outras, são requeridas. Um entendimento das relações entre a morfologia e o processamento dos materiais e como estas relações afetam as propriedades mecânicas e térmicas, é essencial para o desenvolvimento destes compósitos ^(28, 31, 35, 36).

A morfologia final de compósitos moldados por injeção de PET/FV depende das características físico-químicas da fibra e do termoplástico, bem como das condições de processamento. O efeito do reforço no compósito, com a adição de fibra de vidro, dependerá da razão de aspecto entre o comprimento e o diâmetro da fibra (L/D), da fração volumétrica de fibra no compósito, da orientação e distribuição das fibras através da matriz termoplástica e da adesão entre a fibra e a matriz polimérica. Esta adesão depende da natureza do tratamento superficial da fibra e da presença dos grupos funcionais do polímero. Outro fator importante que tem influência sobre o mecanismo de reforço neste tipo de compósito é a morfologia semicristalina da matriz polimérica, ou seja, a estrutura cristalina, o grau de cristalinidade e o grau de orientação da fase amorfa nas peças moldadas ⁽³¹⁾.

Alguns trabalhos relacionando as propriedades do PET puro e de compósitos de PET/FV com as condições de processamento tem sido publicados, os quais atentam para a utilização de PET reciclado devido a grande demanda deste material proveniente da produção de embalagens ^(6, 8, 12, 36, 37, 38, 39, 40).

Uma investigação das características de compósitos de PET reforçado com fibras de vidro curtas foi realizada por Arencon & Velasco (2002) correlacionando a microestrutura e

as propriedades mecânicas em função dos parâmetros de tempo de resfriamento e temperatura do molde de injeção. Os autores relatam que estas variáveis de processo são decisivas no controle e desenvolvimento da fase cristalina da matriz de PET, a qual está diretamente relacionada com as propriedades de resistência a tração, alongamento na ruptura e temperatura de amolecimento (VICAT) ⁽³⁶⁾.

Giraldi *et al.* (2004-2005), estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de PET reciclado com fibra de vidro, relacionando-as com as condições de processamento de extrusão, velocidade da rosca e torque, utilizando uma extrusora dupla-rosca ^(5,8).

Compósitos ternários com PET reciclado, fibra de vidro e elastômero foram estudados por Barboza & Souza (2004) para aumentar as propriedades do PET reciclado, especialmente de resistência ao impacto. O objetivo foi de minimizar os efeitos da degradação do PET nas propriedades mecânicas, durante o reprocessamento, através do predomínio simultâneo dos mecanismos de reforço pela fibra de vidro e da tenacificação pela borracha, dentro da matriz polimérica de PET ⁽³⁷⁾.

No presente trabalho é feito um estudo sobre a influência do processo de extrusão nas propriedades de compósitos de PET reciclado com fibra de vidro, comparando a performance dos materiais extrusados em extrusora mono-rosca com uma configuração de rosca especial, com os materiais extrusados em extrusora dupla-rosca. Além disso, é feito um comparativo entre dois tipos de PET reciclado, *flake* e pós-condensado utilizando o mesmo tipo de fibra de vidro, e um comparativo entre compósitos de PET *flake* processados com fibras de vidro que diferem no tratamento superficial.

2.3 Processamento de Compósitos de PET com Fibra de Vidro

2.3.1 Extrusão

A extrusão é um processo contínuo muito utilizado para conformação de polímeros devido ao seu baixo custo e simplicidade do processo. A extrusora é uma bomba que transporta, plastifica e mistura um fluido de elevada viscosidade formando uma massa homogênea que posteriormente será moldada. Uma extrusora convencional é constituída de vários elementos, tais como, rosca, motor, cilindro, funil de alimentação, sistemas de aquecimento e resfriamento, degasagem, entre outros.

O perfil de temperatura do canhão, o desenho da rosca e a velocidade de rotação são variáveis que devem ser ajustadas de acordo com os polímeros a serem processados. A temperatura deve ser adequada para permitir um bom fluxo do polímero e evitar degradação térmica ⁽³²⁾.

A rosca é constituída basicamente de três regiões mostradas na Figura 8, onde: a) zona de transporte do polímero no estado sólido, ou zona de alimentação, b) compressão, responsável pela fusão do sólido devido ao cisalhamento e geração de calor e c) zona de controle de vazão ou dosagem, responsável pela homogeneização final da massa fundida e pelo fluxo uniforme ⁽⁴¹⁾.

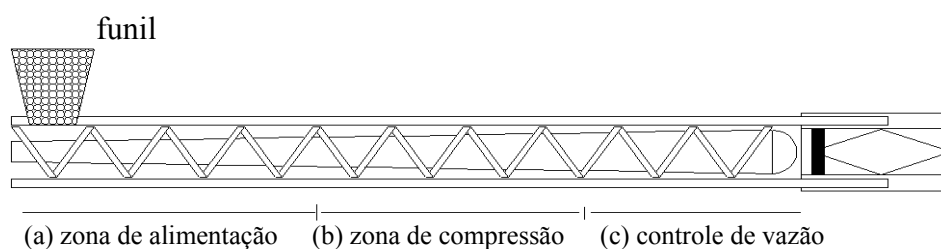


Figura 8: Zonas de uma mono-rosca: (a) zona de alimentação; (b) zona de compressão e (c) controle de vazão ⁽⁴¹⁾

Dentre os componentes de uma extrusora, a rosca é um dos mais importantes pelo fato de transportar, fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero ⁽⁴¹⁾. Dependendo de seu perfil (número e tamanho dos filetes, profundidade do canal, relação comprimento/diâmetro- L/D , etc) é possível minimizar efeitos que podem afetar as propriedades finais do material extrusado ⁽⁴²⁾. Para um melhor desempenho do processo e confecção adequada do perfil da rosca de extrusão, é importante conhecer os parâmetros geométricos da rosca, os quais são mostrados na Figura 9.

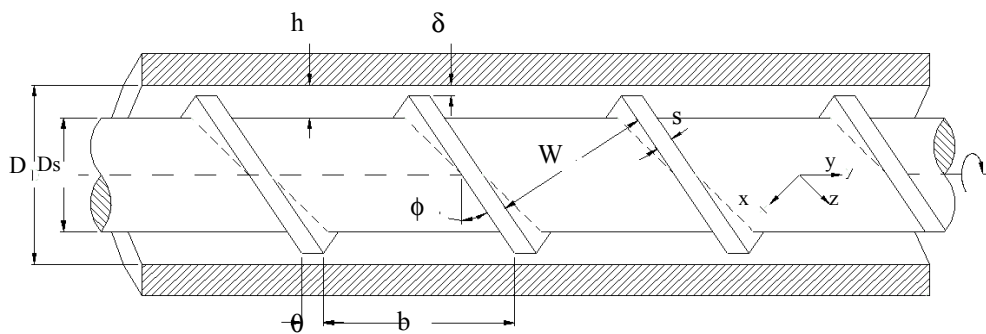


Figura 9: Aspecto geométrico da rosca: D = diâmetro do canhão ou barril, D_s = diâmetro da rosca, W = largura do canal de fluxo, b = passo, θ = largura do filete da rosca, $h = (D - D_s)$, δ = folga entre a extremidade do filete da rosca e o canhão e ϕ = ângulo de inclinação do filete ⁽⁴²⁾

A mono-rosca gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformação do polímero, devido ao movimento e conseqüente cisalhamento da mesma. Como os polímeros possuem baixa condutividade térmica e alta viscosidade no estado plástico, é necessário que a sua plastificação se dê por trabalho mecânico, pois para fundir ou amolecer via aquecimento externo seriam necessários tempos muito longos para realização dessa tarefa. Portanto, a rosca que realiza múltiplas funções, deve ser projetada de tal maneira que sua geometria promova máxima eficiência, vazão constante, plastificação e homogeneização adequadas sem danos ao polímero ⁽⁴¹⁾.

As extrusoras podem ser constituídas de uma ou múltiplas roscas. As extrusoras de rosca única (mono-rosca) apresentam as vantagens de possuir baixo custo de instalação e manutenção do equipamento e operação simples. São adequadas para trabalhos mais simples como: fusão, plastificação e descarregamento do fundido para a produção de cabos, chapas, mangueiras, filmes, tubos, etc ⁽⁴³⁾.

A extrusora mono-rosca não é a escolha preferida de muitos pesquisadores para realizar experimentos de extrusão reativa com PET porque sua habilidade para mistura é relativamente baixa. Entretanto, tem uma vantagem sobre a dupla-rosca que é o investimento: o custo de uma mono-rosca é bem menor que a dupla-rosca e, por consequência, a grande maioria (cerca 90%) dos processos de transformação de polímeros por extrusão é efetuada em extrusoras mono-rosca. Para melhorar a homogeneização numa extrusora mono-rosca, pode-se alterar o projeto da rosca convencional e colocar duplo filete ou misturadores ^(3, 5, 23). A Figura 10 mostra dois tipos de rosca, uma com monofilete (a) e outra com duplo-filete (b).



Figura 10: Representação esquemática de uma mono-rosca: (a) rosca monofilete e (b) rosca



com duplo-filete ⁽⁴²⁾

Os processos de extrusão com extrusoras de dupla-rosca correspondem a não mais que 10% do total de processamento por extrusão. Essas extrusoras são utilizadas quando se deseja processar formulações poliméricas alimentadas na forma de pós de baixa densidade volumétrica e fácil degradação (exemplo: PVC), na preparação de compostos de termoplásticos de altos teores de reforços (exemplo: fibra de vidro), ou cargas minerais

(exemplo: talco), ou concentrados de diversos aditivos, todos requerendo condições especiais de fusão e mistura, aliada a elevada taxa de produção ⁽⁵⁾.

Em extrusora dupla-rosca, duas rosca giram lado a lado dentro de um barril de furo interno e, normalmente, as roscas estão intercaladas, isto é, a hélice ou filete de uma está dentro do canal da outra (interpenetrante). As roscas podem ambas girar no mesmo sentido (co-rotacional) ou em sentidos opostos (contra-rotacional), conforme esquema apresentado na Figura 11 ^(5, 44, 45).

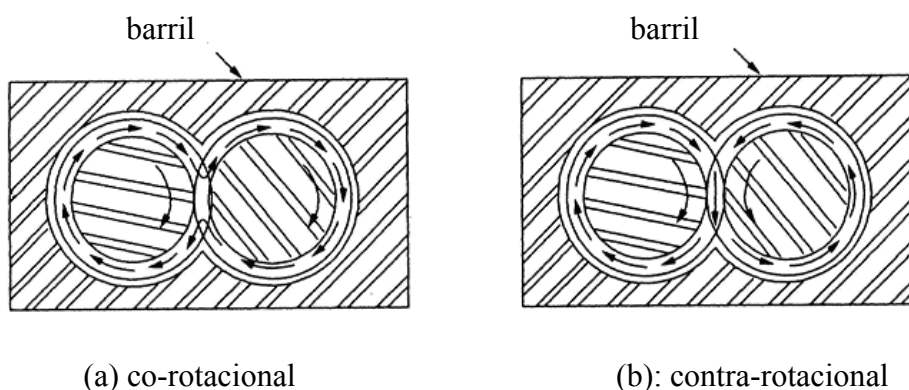


Figura 11: Esquematização do movimento de uma rosca em extrusora dupla-rosca: (a) rosca co-rotacional; (b) rosca contra-rotacional ⁽⁴⁴⁾

A extrusora co-rotacional tem a vantagem sobre a contra-rotacional em relação a uma melhor habilidade para misturar aditivos ou partículas pequenas de reagentes com PET. A extrusora de dupla-rosca tem sido extensivamente aplicada ao PET em escala de laboratório e mais recentemente em escala industrial ^(3, 44).

2.3.2 Moldagem por Injeção

A moldagem por injeção é o mais comum dos processos empregados na fabricação de termoplásticos. Consiste em introduzir em um molde a composição moldável fundida em um cilindro aquecido, por intermédio da pressão de um êmbolo. As máquinas injetoras

geralmente dispõem de uma câmara cilíndrica preliminar, aquecida, dotada de parafuso sem fim, que funciona como plastificador e homogeneizador da massa polimérica antes que seja admitida à seção onde será transmitida aos canais de injeção do molde. A refrigeração do material é feita dentro do molde, de forma a permitir a sua solidificação e a remoção do artefato sem deformação. O processo de injeção é descontínuo, aplicável a termoplásticos, muito comum na obtenção de peças em curtos ciclos de moldagem. Exemplo: utensílios domésticos, brinquedos, bijuterias, pré-formas para moldagem por sopro, etc ⁽¹¹⁾.

As propriedades de uma peça acabada dependem do tipo de polímero e da sua estrutura, sendo que esta última por sua vez, depende do arranjo molecular, tanto no nível microscópico, como no macroscópico. Parâmetros como temperatura de injeção e do molde, pressão de injeção, tempo de resfriamento, etc, alteram a estrutura cristalina microscópica (porcentagem de cristais, tamanhos e distribuição de cristais, formato e tipo de cristal); alteram a estrutura macroscópica da orientação molecular (distribuição, direção e quantidade); alteram também as tensões internas localizadas (concentração em pontos, em planos, em linhas e sua distribuição); e finalmente têm influência sobre o encolhimento volumétrico (sua uniformidade ao longo das diferentes direções e regiões da peça). No caso de polímeros reforçados com fibra de vidro, a orientação, a distribuição ao longo da espessura e a interação fibra/polímero também são afetadas pelas variáveis de processamento ⁽⁴¹⁾.

A cristalinidade e orientação molecular originadas durante o processo de injeção, afetam as seguintes propriedades: resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento, fluência, resistência ao impacto, rigidez, resistência à flexão, estabilidade dimensional, entre outras.

A moldagem de PET por injeção, seguida de resfriamento rápido, a uma temperatura abaixo de sua temperatura de transição vítrea (75 °C), pode resultar em PET amorfo e com propriedades limitadas para determinadas aplicações e, em função disso, muitos

pesquisadores trabalham com uma temperatura do molde de até 140°C para promover a cristalização ⁽³⁾. Problemas do PET com relação ao processo de moldagem por injeção são conhecidos e encontra-se na literatura que o material tem uma taxa de crescimento de esferulitos de 10 µm/min, enquanto outros polímeros como o poliacetal homopolímero (POM) e o polietileno de alta densidade (HDPE), apresentam taxas de 400 µm/min e 5000 µm/min respectivamente. Para se obter um grau de cristalização considerável é necessário que o resfriamento dentro do molde durante a injeção se dê a uma menor taxa, o que resultará em maiores tempos de ciclo de injeção e conseqüentemente maiores custos operacionais para a transformação do PET. Para minimizar este problema, alguns artifícios são amplamente utilizados, pode-se trabalhar com moldes a temperatura adequada onde a cinética de cristalização é favorecida, ou ainda utilizar agentes nucleantes, para que se forme um maior número de pontos de nucleação e conseqüentemente um maior número de esferulitos/cristalitos, favorecendo assim o desempenho mecânico do material ⁽⁷⁾.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

As seguintes matérias primas foram utilizadas neste trabalho:

- PET *flake* reciclado, fornecido pela empresa SULPET Plásticos Ltda, adquirido em flocos, predominantemente na cor verde, proveniente de garrafas de refrigerante, as quais passaram pelo processo de separação, limpeza e moagem. O material será mencionado ao longo deste trabalho como PETF. Valor comercial, sem impostos: R\$ 1,80/kg (consulta fornecedor em junho/2007).
- PET reciclado e pós-condensado, denominado comercialmente “polímero pós-condensado cristal”, fornecido pela empresa Bahia PET Reciclagem. Este material passou pelo processo de polimerização no estado sólido, o qual aumenta a viscosidade intrínseca e, conseqüentemente, a massa molar do PET. A viscosidade intrínseca do material, segundo laudo do fornecedor, é de 0,825 dL/g. Este material será mencionado ao longo deste trabalho como PETPc. Valor comercial, sem impostos: U\$ 1,35/kg ou R\$ 2,565/kg (consulta fornecedor em 05/08//2007, cotação dólar do dia: R\$ 1,90).

- Fibra de Vidro EC10 4.5 983, fornecida pela empresa Saint-Gobain Vidros S.A. – Vetrotex América do Sul. São fios picados fabricados com vidro tipo E que, segundo informações do fornecedor, recebem tratamento químico com silano, da família dos aminosilanos. As fibras possuem 10 micrometros de diâmetro e 4,5 milímetros de comprimento. Este material será descrito ao longo deste trabalho como FV983. Valor comercial, sem impostos: R\$ 7,10/kg (consulta fornecedor 05/08/2007).
- Fibra de Vidro EC10 4.5 952, fornecida pela empresa Saint-Gobain Vidros S.A. – Vetrotex América do Sul. Segundo informações do fornecedor, esta fibra apresenta um grupo reativo epóxi substituindo o grupo amina. O tipo de vidro utilizado e as dimensões são as mesmas da fibra 983. Este material será descrito ao longo deste trabalho como FV952. Valor comercial, sem impostos: R\$ 7,10/kg (consulta fornecedor 05/08/2007).

3.2 Métodos

Para a realização deste trabalho foram estabelecidas formulações de compósitos, com diferentes teores de fibra de vidro em massa (0%, 20%, 30% e 40%), divididos em três grupos:

- PETF/FV983 MR e PETF/FV983 DR: PET *flake* e compósitos de PET *flake* com FV983 extrusados em extrusoras mono (MR) e dupla-roscas (DR).
- PETPc/FV983 MR: PET pós-condensado e compósitos de PET pós-condensado com FV983 em extrusora MR.
- PETF/FV952 MR: Compósitos de PET *flake* com a fibra FV952 em extrusora MR.

3.2.1 Processo de Secagem

Antes de qualquer processamento (aglutinação, extrusão, injeção) os materiais foram submetidos à secagem em estufa convencional por 48 horas a 60 °C. Foram utilizadas estufas do Laboratório de Polímeros da UCS, fabricante Quimis Aparelhos Científicos Ltda, modelo Q-317-B252.

3.2.2 Aglutinação do PET *flake*

Para a extrusão do PET *flake* foi necessário aglutinar os flocos. Este processo foi realizado em um aglutinador modelo AS 30/500, fabricante SEIBT Máquinas para Plásticos Ltda., a uma velocidade de 1765 rpm por cerca de 30 minutos para uma quantidade de 6 kg de PET. A Figura 12 apresenta o PET na forma de *flake* e após aglutinação.

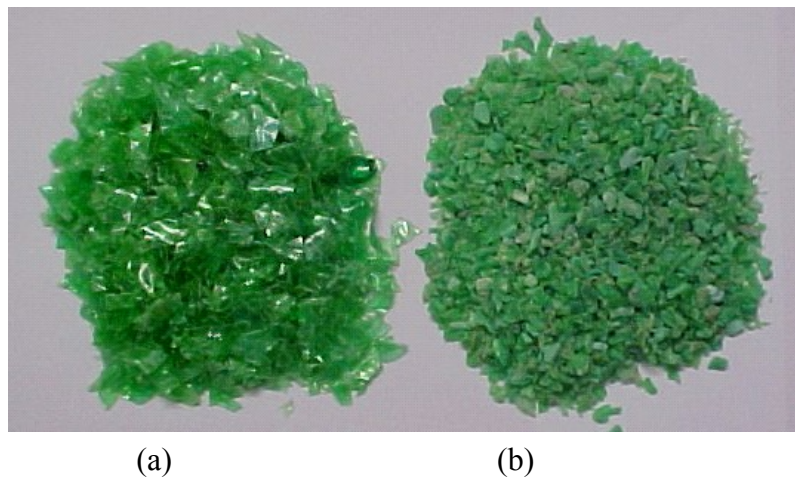


Figura 12: PET na forma de *flake* (a) e após aglutinado (b)

3.2.3 Extrusão – Extrusora mono-rosca

Para os compósitos extrusados em sistema de mono-rosca foi utilizado uma extrusora modelo ES 35 ($L/D = 32$ e $D = 35$ mm), fabricante SEIBT Máquinas para Plásticos Ltda., localizada no Laboratório de Polímeros da UCS. A máquina possui três zonas de aquecimento e as temperaturas de processamento foram de 250 °C para zona 1, 260 °C para zonas 2 e 3 e 275 °C para a matriz. O material extrusado foi obtido na forma de “espaguete” que após resfriamento em canaleta d’água foi picotado em forma de grânulos (*pellets*), sendo que a matriz da extrusora possui quatro saídas de 3 mm de diâmetro. A velocidade da rosca foi de 50 rpm. O PET e a fibra de vidro, após secagem, foram colocados em um saco plástico e vigorosamente misturados, de acordo com cada composição, antes da alimentação na extrusora. Este procedimento foi adotado para todos os compósitos.

Para promover uma melhor performance de mistura foi utilizada uma rosca de duplo filete com barreira na zona de compressão, entre as zonas de alimentação e controle de vazão. Na Figura 13 é apresentado um desenho esquemático da rosca utilizada para a extrusão dos compósitos e a Figura 14 é mostrada uma foto com uma imagem ampliada dos filetes duplos.

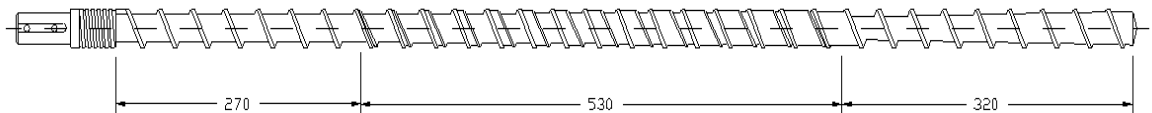


Figura 13: Desenho esquemático da rosca utilizada na extrusão dos compósitos de PET/FV

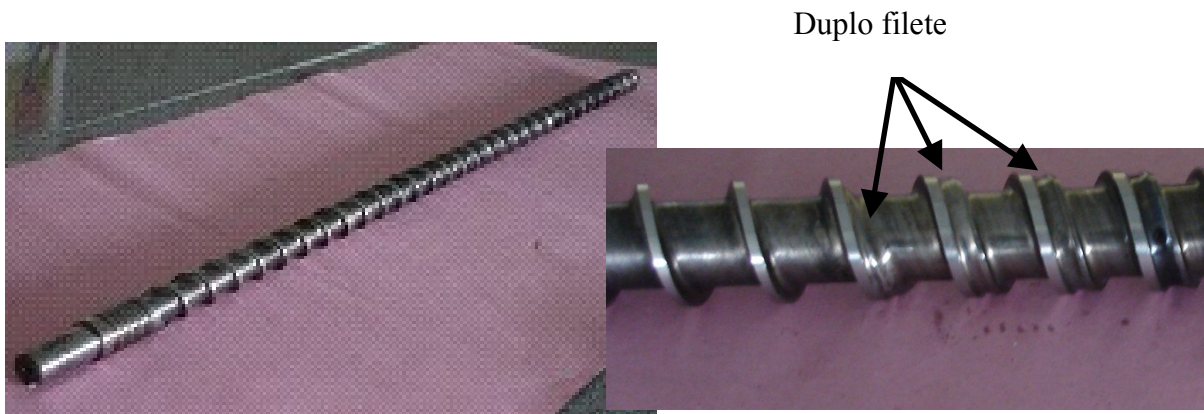


Figura 14: Foto da rosca utilizada na extrusora mono-roasca

Neste tipo de rosca há comunicação entre o canal primário e o canal secundário da rosca, o que separa o material sólido do líquido, aumentando a capacidade de mistura influenciando no processo de homogeneização do PET com a fibra, pois a fibra ficará um tempo maior em contato com o PET fundido. A utilização de uma rosca de filete duplo com barreira foi uma alternativa para viabilizar a mistura de PET com fibra de vidro na extrusora mono-roasca, na tentativa de se obter uma performance de mistura o mais próxima possível à performance de uma extrusora dupla-roasca.

3.2.4 Extrusão – Extrusora dupla-roasca

Para os compósitos extrusados em dupla-roasca foi utilizada uma extrusora modelo ZSK, fabricante Werner & Pfleiderer, co-rotacional interpenetrante com $L/D = 40$ e $D = 30$ mm, localizada no Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A configuração da rosca compreende dois blocos de mistura alternado, com ângulo de defasagem dos elementos de 45° , separados por

uma seção de transporte convencional. O barril desta extrusora é composto por treze segmentos.

O PET foi alimentado gravimetricamente no 1º segmento do barril e as fibras foram introduzidas gravimetricamente no 9º segmento do barril. O perfil da rosca de extrusão utilizado, com os vários segmentos que a compunham é mostrado no Anexo A. A extrusora possui seis zonas de aquecimento e as temperaturas foram de 270 °C para a primeira zona e 275°C para as demais zonas. A rotação da rosca foi de 200 rpm e a vazão de alimentação foi de 10 a 15 kg/h a fim de manter o torque a um nível constante de 85%.

Na extrusora dupla-rosca foram processados os compósitos de PETF/FV983 e os demais compósitos foram processados apenas na extrusora mono-rosca, em função da disponibilidade do equipamento no Laboratório de Polímeros da UCS.

3.2.5 Injeção

Os corpos de prova para a caracterização dos compósitos desenvolvidos foram obtidos por injeção em uma injetora que pertence ao Laboratório de Polímeros da UCS, cujo modelo é LHS 150-80, fabricante Himaco Hidráulicos e Máquinas Ltda. As condições de processamento foram: temperatura do barril de 280 °C, pressão de recalque em torno de 650 bar e tempo de resfriamento do molde de 45 segundos. Injeções do PET *flake* foram realizadas com o molde a temperaturas de 10, 60, 80, 100 e 120 °C a fim de se medir o grau de cristalinidade e definir a temperatura do molde para a injeção dos compósitos. Um aquecedor a óleo marca RCE, modelo 550, foi utilizado para manter o molde aquecido durante o processo de injeção. A temperatura foi medida com o auxílio de um termômetro de contato em diferentes regiões do molde e estas medidas apresentaram uma variação de mais ou menos 2 °C. Ao longo do processo de injeção também foram feitas medidas para

verificação da temperatura em regiões do molde. Baseado no maior grau de cristalinidade obtido, cujos resultados estão mostrados no próximo capítulo, os compósitos de PET/FV foram injetados com uma temperatura do molde de 120 °C. Foram confeccionados corpos de prova para realização de ensaios de tração, de flexão e impacto, segundo normas ASTM. Na etapa inicial deste trabalho também foi realizada uma injeção de corpos de prova de PETF/FV983 em molde a 10 °C, mantido a refrigeração constante, controlada pela circulação de água gelada. Foram medidas as propriedades mecânicas de resistência ao impacto e módulo de flexão e propriedades térmicas (DSC e HDT), comparando-as com as propriedades dos compósitos injetados com o molde a 120 °C.

3.3. Caracterização

Para a caracterização das matérias primas, bem como dos materiais processados neste trabalho, foram usadas as técnicas descritas a seguir.

3.3.1 Determinação da Massa Molar do PET

A massa molar dos diferentes tipos de PET utilizados (PET *flake* e PET pós-condensado) foi determinada através de duas técnicas: viscosimetria de soluções diluídas e cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

3.3.1.1 Viscosimetria de Soluções Diluídas

A viscosimetria de soluções diluídas ou viscosimetria capilar é uma técnica de determinação de viscosidades que utiliza um capilar de vidro, através do qual a solução esco.

Experimentos viscosimétricos mostram a existência de uma relação entre tamanho de partícula ou tamanho molecular e a viscosidade de dispersões coloidais inorgânicas ou de soluções macromoleculares. Essa relação torna possível determinar a massa molar a partir da viscosidade de soluções macromoleculares diluídas. Medidas de viscosidade de soluções são normalmente feitas pela comparação entre o tempo de escoamento t requerido para que um dado volume de solução polimérica passe através de um tubo capilar, e o tempo requerido para o escoamento do solvente puro t_0 . A viscosidade da solução polimérica (η) é, naturalmente, maior que a do solvente puro (η_0) e, portanto o valor do seu tempo de eluição é maior⁽¹³⁾.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ das amostras foi determinada empregando-se um viscosímetro capilar de vidro, tipo Ubbelohde 1C. Este ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 2857, pelo centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFSCar. Os resultados obtidos são: tempos médios de escoamento das diferentes soluções poliméricas (t) e o tempo médio de escoamento do solvente puro (t_0). A viscosidade relativa (η_r) é determinada pela Equação 1 e a partir dos dados experimentais calculam-se as viscosidades reduzida (η_{red}) e inerente (η_{iner}), conforme as Equações 2 e 4 onde C é a concentração^(13, 46).

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad \text{Equação 1}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{onde } \eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{e } \eta_{iner} = \frac{\ln(\eta_r)}{C} \quad \text{Equação 4}$$

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é calculada traçando-se um gráfico da viscosidade reduzida e inerente em função da concentração da solução. Da extrapolação para a concentração zero, obtém-se a $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\ln(\eta_r)}{C} \right) \quad \text{Equação 5}$$

A massa molar numérica média (M_n) pode ser determinada de acordo com a equação de Berkowitz ⁽⁴⁶⁾ na qual as constantes apresentadas são válidas para a determinação da viscosidade do PET em 60/40 fenol/tetracloroetano a uma temperatura de 30 °C.

$$\overline{M}_n = 3,29 \cdot 10^4 [\eta]^{1,54}$$

Equação 6

3.3.1.2 Cromatografia de Exclusão por Tamanho – SEC

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) ou cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas de um polímero com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução. O princípio de funcionamento da SEC envolve a separação do polímero a ser analisado em um número muito grande de frações com diferentes massas moleculares. Essa separação ocorre quando uma massa do polímero é bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso. Este gel possui uma porosidade de dimensões conhecidas, permitindo as cadeias poliméricas entrarem nos poros, excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nestes poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as cadeias maiores atrasando-se em relação a estas. Ao final da coluna de separação, cadeias de massa molecular

maior serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores. Com a escolha correta do tamanho e da distribuição dos poros do gel consegue-se uma separação contínua das cadeias da amostra polimérica com diferentes massas molares ⁽¹⁷⁾.

As análises de SEC foram realizadas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), utilizando um sistema cromatográfico Waters, com os seguintes parâmetros: bomba Waters 510, refratômetro diferencial Waters 410 e conjunto de colunas Shodex HFIP 805 e 803. O solvente utilizado foi HFIP (1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-propanol), com vazão de 1,0 mL/min, volume de injeção de 100 microlitros, temperatura de ensaio de 20 °C e calibração com poli(metacrilato de metila) (PMMA) monodisperso.

3.3.2 Determinação do Teor Real e da Fração Volumétrica da FV

A determinação do teor real de fibra de vidro nos compósitos foi feita pela calcinação de corpos de prova injetados, em mufla a uma temperatura de 600 °C por 3 horas. Para se obter a concentração real de fibra, utilizou-se o seguinte procedimento:

- secagem das amostras e dos cadinhos por 60 minutos em estufa a 100°C para desumidificação;
- descanso por 30 minutos em dessecador;
- pesagem dos cadinhos e amostras antes da queima;
- queima por 3 horas a 600 °C;
- descanso do cadinho no dessecador por 30 minutos;
- pesagem do cadinho mais amostra queimada.

Os testes foram realizados em triplicata e o teor de fibra de vidro (FV) para cada composição foi o resultado da média aritmética da última pesagem.

A fração volumétrica do reforço foi calculada conforme a Equação 7 ⁽⁴⁷⁾ com base na fração mássica (m) e na densidade (ρ) dos componentes, onde o subscrito f é a fibra e m a matriz de PET, sendo $1,35 \text{ g/cm}^3$ a densidade do PET ⁽¹⁴⁾ e $2,55 \text{ g/cm}^3$ a densidade da fibra de vidro ⁽⁴⁸⁾.

$$\varphi_f = \frac{\left(\frac{m_f}{\rho_f}\right)}{\left(\frac{m_f}{\rho_f} + \frac{m_m}{\rho_m}\right)} \quad \text{Equação 7}$$

3.3.3 Determinação da Distribuição de Comprimentos das Fibras de Vidro

A distribuição do comprimento das fibras de vidro foi realizada após a calcinação dos compósitos descrita no item anterior. As fibras resultantes foram distribuídas em uma placa de vidro com o auxílio de uma solução 1:1 de água destilada e álcool etílico e em seguida foram deixadas em repouso para evaporação total da solução. As imagens foram feitas com um aumento de 50x em um microscópio óptico Nikon, modelo Epiphot 200, com câmera digital acoplada DMX 1200F. Para a obtenção das imagens as fibras foram depositadas em uma superfície metálica embutida em resina baquelite. Cerca de 300 fibras foram contadas para cada compósito, utilizando o software Image Pro-Plus específico para análise de imagens. Os dados foram tratados através de histogramas para determinação do comprimento numérico médio (L_n), do comprimento volumétrico médio (L_w) e do índice de polidispersividade (P). Os cálculos foram realizados conforme as Equações 8, 9 e 10, onde N_i é o número de fibras e L_i é o comprimento da fibra ⁽⁴⁷⁾.

$$L_n = \frac{\sum N_i L_i}{\sum N_i} \quad \text{Equação 8}$$

$$L_w = \frac{\sum N_i L_i^2}{\sum N_i L_i} \quad \text{Equação 9}$$

$$P = \frac{L_w}{L_n} \quad \text{Equação 10}$$

A razão de aspecto crítica da fibra $(L/D)_c$ para um compósito reforçado foi calculada utilizando a Equação 11 ⁽⁴⁹⁾, a qual expressa um balanço de forças entre a resistência à tensão da fibra (σ_f) e a resistência ao cisalhamento na interface fibra-matriz (τ_{int}):

$$\left(\frac{L}{D}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau_{\text{int}}} \quad \text{Equação}$$

11

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A análise morfológica dos compósitos de PET por microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento Jeol modelo JSM 6060 do Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com ampliação de 250 vezes. Foram fotografadas as superfícies crio-fraturadas de corpos de prova de impacto para avaliação da dispersão e distribuição das fibras de vidro na matriz polimérica.

3.3.5 Propriedades Mecânicas

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em corpos de prova do tipo I, conforme norma ASTM D 638, utilizando um equipamento EMIC DL 2000. A velocidade de ensaio foi de 50 mm/min. Para o módulo elástico em tração foi possível fazer uma análise comparativa entre os resultados experimentais obtidos e os valores teóricos do módulo

elástico relativo do compósito utilizando a equação de Halpin-Tsai ⁽⁵⁰⁾. De acordo com este modelo o módulo de tensão de um compósito reforçado com fibra pode ser expresso em termos da propriedade correspondente da matriz e da fase fibra, juntamente com suas proporções e a geometria da fibra de vidro, usando as Equações 12, 13 e 14:

$$E_r = \frac{E_c}{E_m} = \frac{(1 + \zeta \cdot \eta \cdot \phi_f)}{(1 - \eta \cdot \phi_f)} \quad \text{Equação 12}$$

$$\eta = \frac{(E_f/E_m - 1)}{(E_f/E_m + \zeta)} \quad \text{Equação 13}$$

$$\zeta = 2 \left(\frac{L}{D} \right) \quad \text{Equação 14}$$

Na Equação 12 E_r é o módulo relativo, E_c , E_m e E_f são os módulos do compósito, da matriz e da fibra respectivamente e ϕ_f é a fração volumétrica da fibra. O fator ζ é uma constante empírica que descreve a influência da geometria da fase de reforço. Para fibras curtas orientadas com uma razão de aspecto maior que o valor crítico, o fator ζ assume a forma da Equação 14, onde L é o comprimento da fibra e D é o diâmetro da fibra, para fibras orientadas paralelamente ao sentido da tensão/deformação (direção longitudinal – valor máximo) e $\zeta = 2$ para fibras orientadas perpendicularmente ao sentido da tensão/deformação (direção transversal – valor mínimo).

Os ensaios de flexão foram realizados de acordo com a norma ASTM D 790, com velocidade de 2 mm/min, utilizando o equipamento EMIC DL 2000. Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe foram realizados em equipamento CEAST Resil 25, de acordo com a norma ASTM D 256.

Todos os corpos de prova foram acondicionados a uma temperatura de 23 °C e 50% de umidade relativa por 48 horas. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições de

temperatura e umidade e os valores médios, bem como o desvio padrão, foram calculados para o número de corpos de prova exigido em cada ensaio mecânico.

3.3.6 Determinação da Temperatura de Distorção Térmica – HDT

O ensaio de HDT foi realizado em equipamento CEAST, de acordo com a norma ASTM D 648, utilizando um banho de óleo de silicone aquecido a uma taxa de 2°C/min e com carga central de 1,8 GPa. A temperatura medida é a temperatura na qual o corpo de prova deflete 0,25 mm sendo denominada temperatura de deflexão térmica – HDT.

3.3.7 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

Análises de DSC foram realizadas para medir o grau de cristalinidade do PET em amostras de corpos de prova moldados por injeção. Cerca de 10 mg de amostra foram retiradas do interior de corpos de prova de impacto para cada composição. Para análise do grau de cristalinidade do PET *flake* injetado em diferentes temperaturas de molde foi utilizado um moinho criogênico IKA M20. Nesta etapa do trabalho foi realizado um teste para verificação da influência da preparação da amostra nos resultados de DSC. Uma mesma amostra de PET foi preparada de três maneiras diferentes para análise em DSC:

- 1) amostragem obtida no moinho criogênico sob a forma de pó;
- 2) amostragem sob a forma de escamas, obtida por estilete;
- 3) amostragem sob a forma de filme obtida da prensagem a temperatura ambiente do material cortado do corpo de prova injetado.

Os ensaios foram realizados utilizando um equipamento Shimadzu, modelo DSC-50, onde foi feita uma corrida térmica 0 a 300 °C a uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de

nitrogênio (50 mL/min). O grau de cristalinidade das amostras foi calculado, levando em consideração a fração mássica de PET utilizando a Equação 15 ⁽¹⁷⁾:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0 \cdot \phi_m} \cdot 100 \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

X_c = grau de cristalinidade (%)

ΔH_f = entalpia de fusão da amostra (J/g)

ΔH_c = entalpia de cristalização (J/g)

ΔH_f^0 = entalpia de fusão do PET hipoteticamente 100% cristalino, valor tabelado 120 J/g ⁽⁵¹⁾

ϕ_m = fração mássica de PET

3.3.8 Difração de Raios X a Altos Ângulos (WAXS)

Amostras de corpos de prova injetados de PET e dos compósitos de PET/FV foram preparadas e analisadas por difração de raios X. As curvas de WAXS foram obtidas em difratômetro Rigaku, modelo Miniflex com tubo de cobre e monocromador de grafite no eixo secundário no modo reflexão, com uma tensão e corrente no tubo de 40 kV e 40 mA, respectivamente. Os dados foram adquiridos no modo passo a passo com amplitude de passo em 2θ igual a $0,05^\circ$ e com tempo de contagem por passo igual a 1s. A obtenção das posições angulares, das intensidades e das larguras à meia-altura foi feita pela resolução das reflexões presentes nos padrões de difração por ajustes de funções (perfis 50% Gaussiano e 50% Lorentziano) através do programa Winplotr. Este ensaio foi realizado no IMA-UFRJ.

O grau de cristalinidade foi calculado utilizando a técnica de raios X. A cristalinidade de um polímero depende da proporção dos segmentos de cadeia que se encontram em estado

ordenado e é medida pelo grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade (X_c) é dado pela razão das intensidades integradas sob os picos das reflexões cristalinas e a total sob a curva de espalhamento no padrão de difração, conforme a Equação 16 ^(18, 19).

$$X_c = \frac{\sum_{(hkl)} I_c}{\sum_{(hkl)} I_c + I_a} \quad \text{Equação 16}$$

onde:

$\sum_{(hkl)} I_c$ = somatório das intensidades dos picos cristalinos difratados

I_a = intensidade do pico amorfo

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da Massa Molar do PET

Na etapa inicial deste trabalho foram realizadas medidas de viscosidade intrínseca do PET *flake* (PETF) e do PET pós-condensado (PETPc) a fim de calcular a massa molar. Posteriormente a massa molar de ambos os materiais (sem fibra) foi determinada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), para confirmação dos resultados.

4.1.1 Determinação da Massa Molar por Viscosimetria

Esta análise foi realizada buscando-se informações da massa molar dos diferentes tipos de PET reciclado utilizados. Segundo a literatura, o PET utilizado na fabricação de garrafas para bebidas carbonatadas apresenta uma viscosidade intrínseca na faixa de 0,73 a 0,80 dL/g ⁽³⁾. O processo de pós-condensação é utilizado para promover aumento da viscosidade e, como consequência, da massa molar do PET. Na Tabela 2 estão mostrados os valores de viscosidade intrínseca e da massa molar calculada a partir da viscosidade, conforme descrito no item 3.3.1.1, para amostras de PET *flake* e PET pós-condensado.

Tabela 2: Valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ e de massa molar (Mn) para as amostras de PET

Amostra	$[\eta]$ (dL/g)	Mn (g/mol)
PET <i>flake</i> (PETF)	0,83	24.693
PET pós-condensado (PETPc)	0,85	25.615

Pelos resultados apresentados, não foi observada diferença significativa entre as massas molares do PET *flake* e do PET pós-condensado. Entretanto, este resultado não era esperado, pois pelas informações obtidas na literatura, a viscosidade para o PET *flake* deveria apresentar valores em torno de 0,7 a 0,75 dL/g^(1, 3, 7, 10). O valor da viscosidade intrínseca para o PETPc é confirmado pelo laudo do fornecedor, no qual o lote de material utilizado apresenta uma viscosidade de 0,825 dL/g.

4.1.2 Resultados da Massa Molar Determinada por SEC

Os resultados da massa molar numérica média (Mn), massa molar ponderal média (Mw) e da polidispersão (Mw/Mn), determinadas pela técnica de SEC são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3: Massa molar determinada por SEC para amostras de PETF e PETPc

Amostra	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
PET <i>flake</i> (PETF)	19.806	30.333	1,53
PET pós-condensado (PETPc)	24.922	37.949	1,52

Os resultados mostram que a massa molar do PET pós-condensado foi cerca de 25% maior que a do PET *flake*, estando de acordo com a finalidade do processo de pós-condensação do PET, ou seja, aumentar a massa molar do mesmo. Este resultado possivelmente deverá influenciar nas propriedades mecânicas do material, o que será discutido nos itens posteriores.

Em relação ao resultado da massa molar obtido com o ensaio de viscosimetria, onde o PET pós-condensado apresentou um valor superior ao PET *flake* apenas em 3%, o mesmo

deveria ser repetido para confirmação do resultado. Porém em função de tempo e disponibilidade para repetir este ensaio, os resultados obtidos por SEC serão considerados para fins de análise e discussão dos resultados das demais propriedades em relação à massa molar.

4.2 Grau de Cristalinidade do PET Injetado em Diferentes Temperaturas do Molde

No processo de injeção de PET é necessário manter o molde aquecido em uma temperatura acima de 70 °C, a fim de garantir uma cristalização mais homogênea do material (*annealing*). O resfriamento rápido (*quenching*) do PET no molde de injeção a uma temperatura abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g 75 °C), leva a obtenção de PET amorfo e com propriedades tecnológicas limitadas e, em função disso, muitos trabalhos referem-se a uma temperatura máxima do molde de até 140 °C para promover a cristalização⁽³⁾.

Neste trabalho corpos de prova de PET *flake* sem fibra foram obtidos por injeção variando a temperatura do molde. As amostras foram analisadas por DSC e o grau de cristalinidade foi calculado conforme descrito no item 3.3.7. Os resultados do grau de cristalinidade do PET *flake* estão mostrados na Figura 15. Observa-se que em temperaturas abaixo de 80 °C, ou seja, abaixo da temperatura de transição vítrea do PET (70 a 80 °C) o grau de cristalinidade do PET *flake* sem fibra de vidro apresentou valores em torno de 15 %. Porém com o aumento da temperatura do molde, há um crescente aumento da cristalinidade, onde foram calculados valores em torno de 20 e 35 % para o PET injetado nas temperaturas de 100 e 120 °C respectivamente.

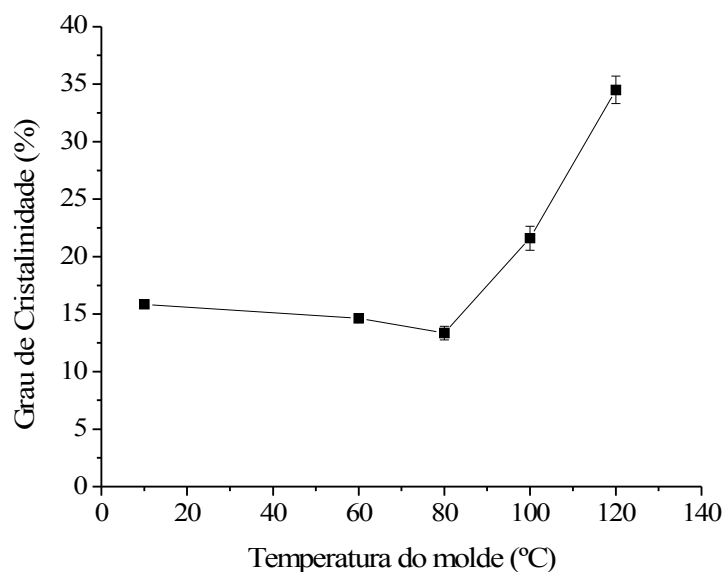


Figura 15: Grau de cristalinidade para o PET *flake* injetado em diferentes temperaturas de molde

Este comportamento pode ser justificado pelos parâmetros tempo de resfriamento *versus* temperatura do molde, necessários para que a cristalização ocorra. Na literatura encontram-se trabalhos referenciando os parâmetros de temperatura do molde e tempo de resfriamento como variáveis que influenciam significativamente no controle e desenvolvimento da cristalinidade do PET. Arencon & Velasco ⁽³⁶⁾ correlacionaram a microestrutura e as propriedades mecânicas de compósitos de PET reforçado com fibras de vidro curtas, variando a temperatura do molde (80 – 170 °C) e o tempo de resfriamento (10 – 330s). Os autores relatam que estas variáveis são importantes para o controle do desenvolvimento da cristalinidade na matriz de PET, o que por sua vez está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas; altas temperaturas e tempos de resfriamento do molde mais longos promovem o aumento do grau de cristalinidade e também nas propriedades de tração dos compósitos de PET.

Conforme visto no item 2.1.1 da Revisão Bibliográfica, segundo a literatura com o resfriamento brusco há formação de um grande número de núcleos cristalinos na amostra,

entretanto o crescimento dos cristais é praticamente desprezível, especialmente se o resfriamento ocorrer abaixo da temperatura de transição vítrea, onde não há mobilidade das cadeias poliméricas ⁽¹⁷⁾. No caso das amostras de PET estudadas neste trabalho, este comportamento pode ser bem observado no termograma ilustrado na Figura 16.

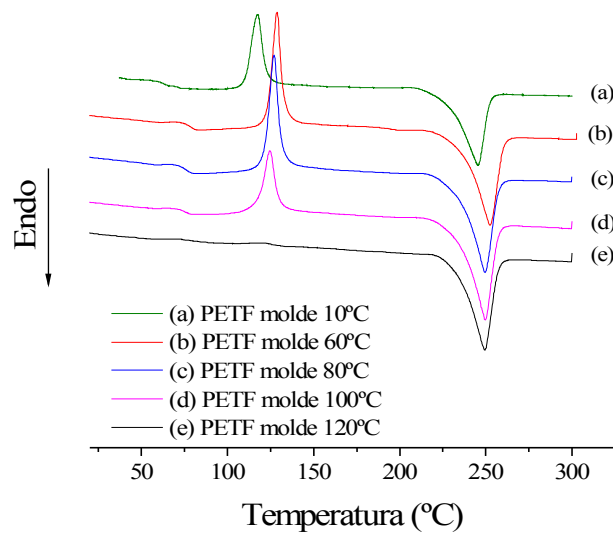


Figura 16: Termograma das amostras de PET *flake* (PETF) injetadas em diferentes temperaturas do molde de injeção

Os resultados da análise térmica permitem concluir que durante o aquecimento das amostras injetadas nas temperaturas de 10, 60, 80 e 100 °C, os núcleos cristalinos sofrem crescimento dando origem a um processo de recristalização, que ocorre em temperatura inferior a temperatura de fusão do PET. Com o molde a uma temperatura de 120 °C ocorreu o maior crescimento possível dos cristais ainda no processo de injeção. Uma outra observação nos corpos de prova injetados com o molde a 120 °C foi a opacidade, característica da fase cristalina em polímeros. Os corpos de prova injetados nas demais temperaturas apresentaram transparência caracterizando presença da fase amorfa.

No processo de injeção não foi possível com uma temperatura do molde superior a 120 °C, devido a dificuldade na extração do corpo de prova do molde. Pelo exposto foi escolhida a temperatura de 120 °C para a injeção de todos os grupos de compósitos de PET

com fibra de vidro, pois nesta temperatura obteve-se o maior grau de cristalinidade para o PET. Para os compósitos de PETF/FV983 MR também foi realizada uma injeção com o molde a 10 °C para se ter um comparativo das propriedades dos compósitos com um grau de cristalinidade menor.

4.3 Resultados do Teor Real e da Fração Volumétrica da Fibra de Vidro nos Compósitos

Após a calcinação das amostras injetadas como descrito no item 3.3.2, foi realizada a pesagem das fibras resultantes para cada composição a fim de calcular e identificar o teor real das mesmas presentes em cada compósito. Na Tabela 4 estão ilustrados os valores obtidos para os compósitos de PET/FV.

Tabela 4: Teor real e fração volumétrica de fibra de vidro pra os compósitos de PET/FV

Amostra	Teor nominal de FV (% em massa)	Teor real de FV (% em massa)	Fração volumétrica real de FV
PETF/FV983 MR	20	20,14 ± 0,22	0,115
	30	29,37 ± 0,13	0,181
	40	39,36 ± 0,21	0,252
PETF/FV983 DR	20	19,62 ± 0,37	0,112
	30	27,77 ± 0,19	0,166
	40	38,21 ± 0,10	0,243
PETPc/FV983 MR	20	20,47 ± 0,57	0,118
	30	29,50 ± 0,18	0,178
	40	39,52 ± 0,10	0,253
PETF/FV952 MR	20	19,42 ± 0,54	0,111
	30	29,97 ± 0,13	0,182
	40	39,15 ± 0,30	0,250
PETF/FV983 MR (molde 10 °C)	20	19,39 ± 0,52	0,111
	30	29,62 ± 0,50	0,179
	40	40,06 ± 0,10	0,258

A porcentagem total em massa da fibra de vidro obtida pela queima dos compósitos pode ser comparada com a porcentagem mássica nominal. As diferenças entre os valores de teor real de fibra e seus valores nominais foram pequenas, demonstrando que o processamento por extrusão foi eficiente tanto na alimentação manual na extrusora mono-rosca (MR), como na dosagem gravimétrica na extrusora dupla-rosca (DR), embora esta última tenha apresentado valores ligeiramente inferiores quando comparado com os compósitos da

extrusora mono-rosca. A fração volumétrica total da FV no compósito foi calculada com base nas densidades dos componentes obtidas nos laudos e literatura técnica de cada material.

4.4 Microscopia Óptica – Determinação do Tamanho e Distribuição das Fibras de Vidro

Imagens das fibras de vidro após calcinação foram obtidas em microscópio óptico, conforme descrito no itens 3.3.2 e 3.3.3, para análise do comprimento médio das fibras após o processamento, estão ilustradas nas Figuras 17 e 18. A figura 17 ilustra o tratamento feito com a imagem das fibras obtida no microscópio óptico (a), no qual são retiradas as fibras sobrepostas, imperfeições do suporte utilizado, etc, para uma melhor definição e contagem das fibras (b).

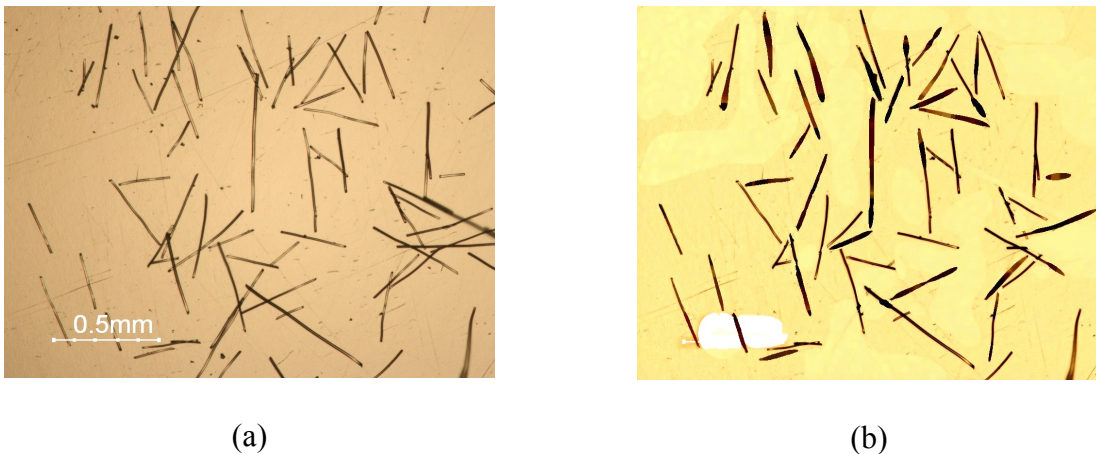
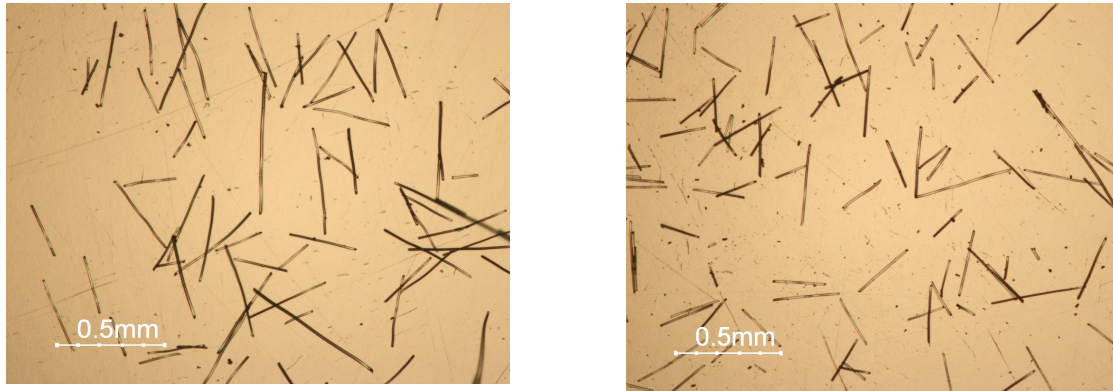


Figura 17: Imagens de fibras de vidro resultantes da calcinação de corpos de prova injetados PETF/FV983 MR com 20% de FV: (a) imagem obtida em microscópio óptico e (b) imagem tratada no software Image Pro-Plus

Na figura 18, a imagem (a) é resultante de uma amostra com teor de 20% de fibra e a imagem (b) é resultante de uma amostra com teor de 40% de fibra. Analisando-se as imagens é possível observar que o compósito com 20% de fibra mostra as fibras com comprimentos maiores do que o compósito com 40%. Este comportamento foi confirmado pela determinação dos tamanhos de fibra, conforme será mostrado e discutido a seguir.

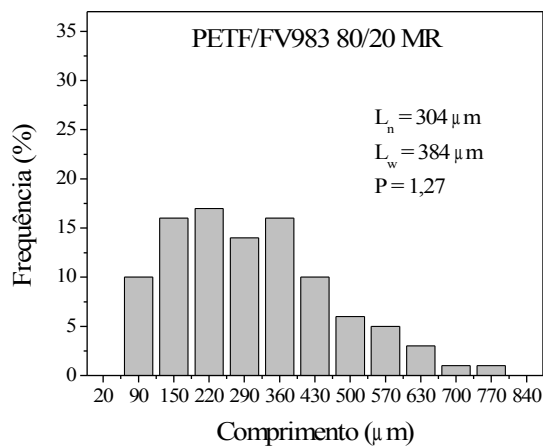


(a)

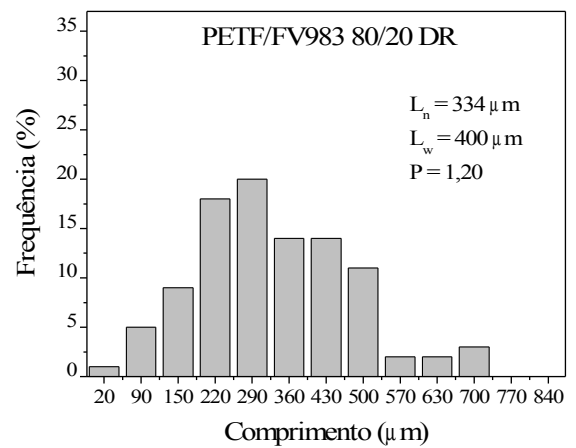
(b)

Figura 18: Imagens de fibras de vidro resultantes da calcinação de corpos de prova injetados: (a) PETF/FV983 MR com 20% de FV e (b) PETF/FV983 MR com 40% de FV

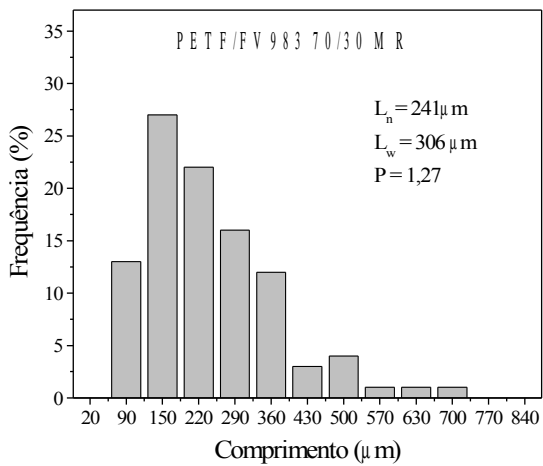
Nas figuras 19 e 20 estão mostrados os histogramas construídos a partir dos dados tratados para cada composição de PET/FV. A partir dos comprimentos das fibras de vidro obtidos por microscopia óptica e com o auxílio do analisador de imagens, foram calculados os comprimentos médios numérico (L_n) e volumétrico (L_w), bem como a polidispersividade (P). Para cada grupo de compósitos de PET/FV observa-se um padrão similar de distribuição dos comprimentos de fibra, independente do processo de extrusão (MR ou DR), do tipo de PET (*flake* ou pós-condensado) e da fibra utilizada (FV983 ou FV952). Em relação ao processo de extrusão pode-se verificar que os compósitos de PET *flake* extrusados na MR apresentaram comprimentos de fibra ligeiramente menores que os compósitos processados na dupla-rosca. Pode-se associar este comportamento ao fato de que a alimentação da fibra na MR foi feita juntamente com o PET na zona de alimentação, enquanto que na extrusora DR a fibra foi alimentada após a zona de compressão, no PET fundido.



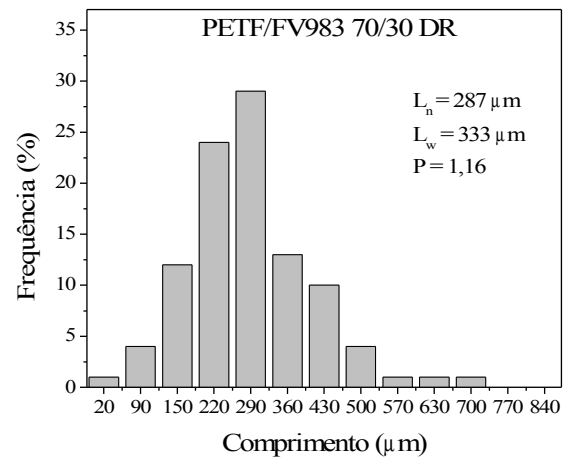
(a)



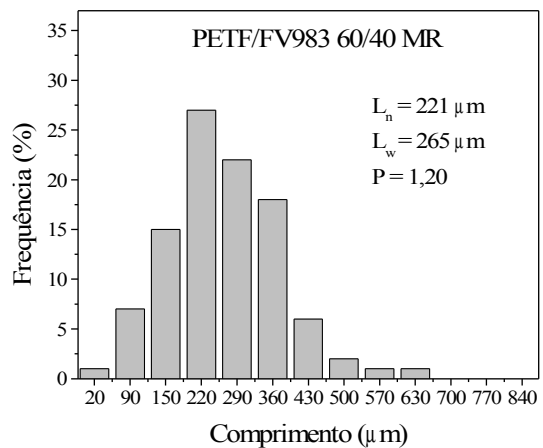
(d)



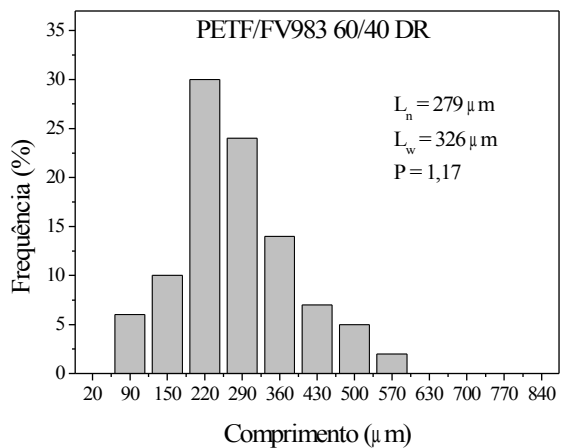
(b)



(e)

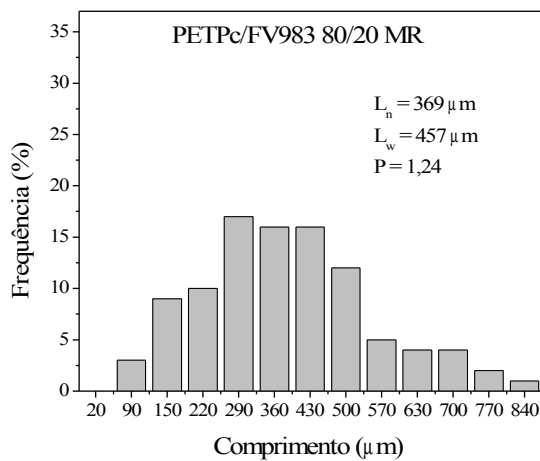


(c)

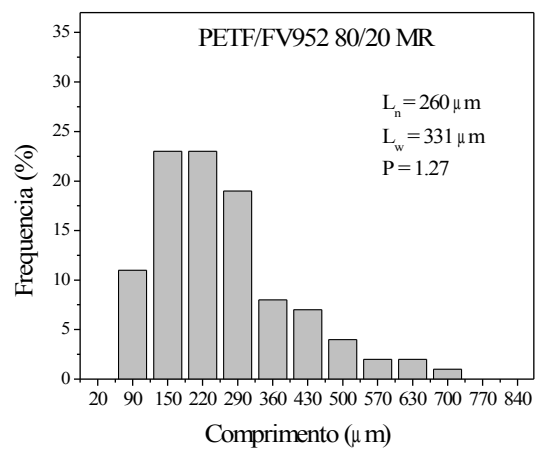


(f)

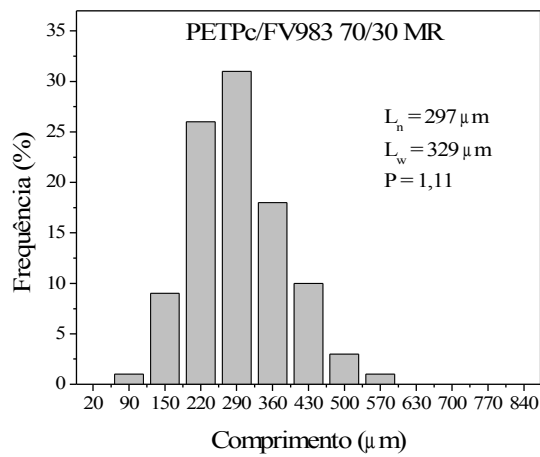
Figura 19: Distribuição do comprimento das fibras de vidro para os compósitos de PET *flake* com FV983 extrusados em extrusora mono-rosca (a, b, c) e dupla-rosca (d, e, f)



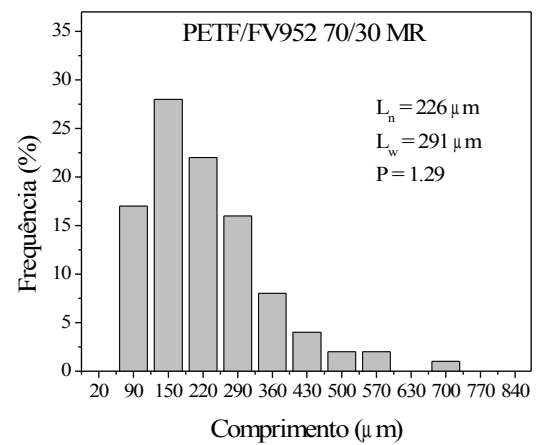
(g)



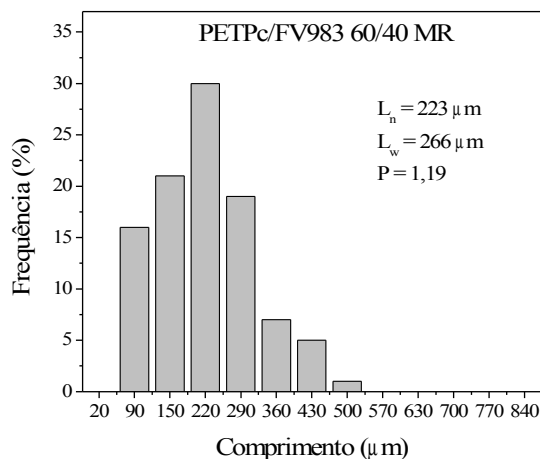
(j)



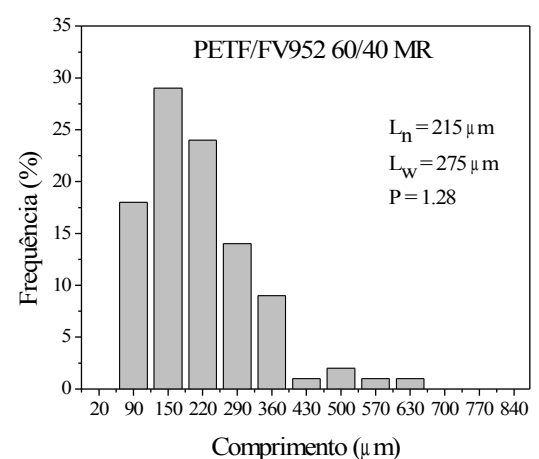
(h)



(l)



(i)



(m)

Figura 20: Distribuição do comprimento das fibras de vidro para os compósitos de PET pós-condensado com FV983 (g, h, i) e PET *flake* com FV952 (j, l, m) extrusados em extrusora mono-rosca

Para todos os compósitos verifica-se que a redução no tamanho da fibra é mais intensa na medida que se aumenta o teor da mesma no compósito. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da quantidade de reforço que além de elevar a viscosidade do compósito, aumenta a probabilidade de colisões fibra-fibra. Na etapa de processamento, extrusão ou injeção, de um termoplástico contendo fibras, a redução no comprimento ou fratura das fibras durante o fluxo ocorre basicamente por dois tipos de interação: tensão induzida sobre a fibra pelo fluxo cisalhante do fundido e tensão resultante da interação fibra-fibra (colisões, atrito) ⁽⁵²⁾.

Giraldi (2003) analisando o comprimento médio das fibras após o processamento obteve valores que variaram de <100 a 700 μm para compósitos de PET com 30% de FV ⁽⁵⁾. Barboza (2003) obteve valores de <200 a 800 μm para compósitos de 20, 30 e 40% de FV com valores de L_n na faixa de 383 a 464 μm ⁽⁷⁾.

Nesta dissertação, observa-se que o comprimento das fibras variou predominantemente de 90 a 700 μm e os valores de L_n obtidos variaram de 215 a 369 μm o que corresponde a uma razão de aspecto (L/D) de 21,5 a 36,9. Kwok *et al* (1997) também obtiveram valores de L/D nesta faixa, apresentando o mesmo comportamento em relação ao teor de fibra de vidro, ou seja, aumentando o teor de fibra, diminui o comprimento da mesma e por conseqüência diminui a razão de aspecto ⁽³⁹⁾.

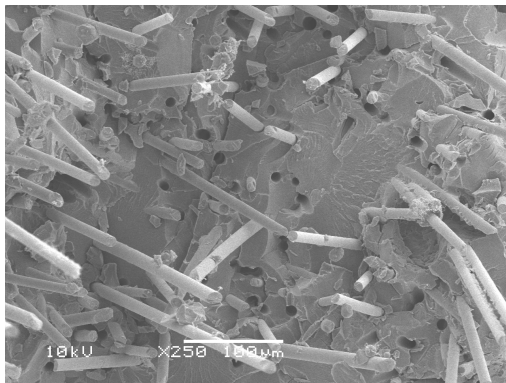
A razão de aspecto crítica da fibra (L/D)_c para compósitos reforçados pode ser calculada pela Equação 11, conforme descrito no item 3.3.3 de Materiais e Métodos. Assumindo uma perfeita interação entre a fibra e a matriz, a resistência ao cisalhamento interfacial (τ_{int}) é considerada a resistência da matriz polimérica a qual o valor é de 45 MPa para o PET ⁽⁵³⁾ e para a resistência à tração da fibra de vidro (σ_f) utilizou-se um valor típico de 1500 MPa ⁽⁵²⁾. Considerando então a equação tem-se que a razão de aspecto para os compósitos de PET reforçado com FV é de 16,7, logo o comprimento crítico da fibra (L_c) é de

167 μm uma vez que foram utilizadas fibras com diâmetro de 10 μm . Os comprimentos médios das fibras para todos os compósitos estudados (Figuras 19 e 20) apresentam valores cerca de 1,3 a 2,0 vezes acima do valor crítico para o PET, garantindo assim uma transferência efetiva de tensão da matriz de PET para a fibra de vidro o que caracteriza o material mecanicamente reforçado. A razão de aspecto da fibra deve ser mantida acima da $(L/D)_c$ para a mesma atuar como reforço e não como carga de enchimento ^(14, 30).

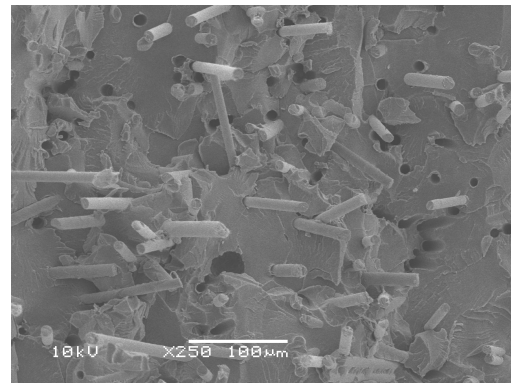
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Esta técnica foi utilizada para verificar a dispersão e distribuição das fibras de vidro na matriz polimérica. As análises foram feitas na superfície crio-fraturada de amostras injetadas dos compósitos de PET/FV com um aumento de 250 vezes. Os compósitos de PETF/FV983 extrusados na MR (a, b, c) e na extrusora DR (d, e, f) são mostrados na Figura 21. Os compósitos de PETPc/FV983 (g, h, i) e PETF/FV952 (j, l, m) são mostrados na Figura 22, ambos extrusados na extrusora MR.

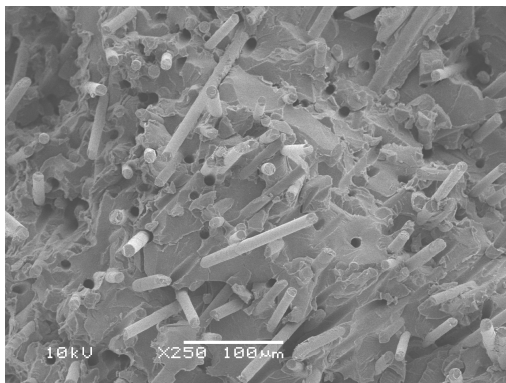
Para todos os compósitos observa-se ausência de empacotamento, indicando que houve uma distribuição apropriada da fibra de vidro através da matriz de PET, característica esta requerida para a obtenção de propriedades mecânicas satisfatórias. Analisando-se as micrografias não é possível observar diferenças significativas entre os compósitos extrusados na MR ou DR, bem como entre os diferentes tipos de PET, *flake* e pós-condensado, ou diferentes fibras de vidro, FV983 e FV952. O que pode ser observado é que com o aumento das fibras há um número menor de fibras arrancadas, o que justifica o melhor desempenho mecânico nos compósitos com 40% de fibra.



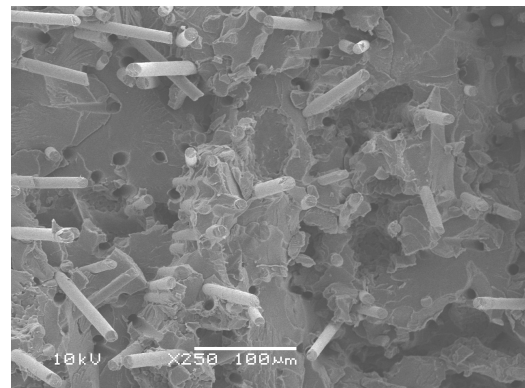
(a) PETF/FV983 80/20 MR



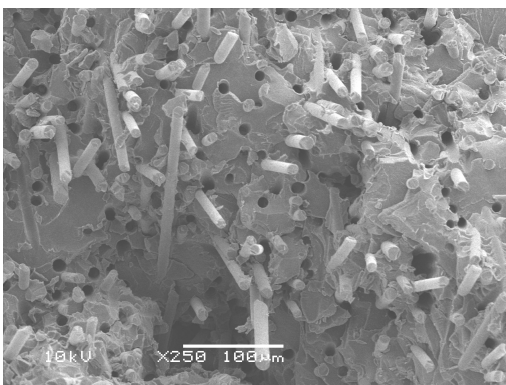
(d) PETF/FV983 80/20 DR



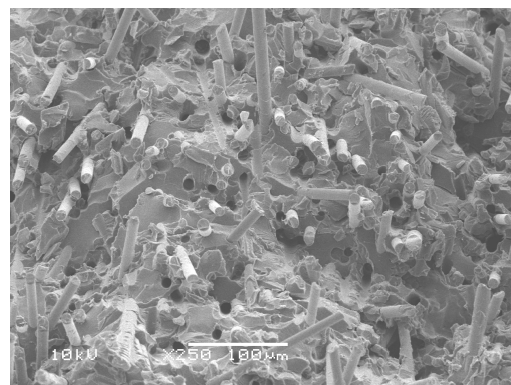
(b) PETF/FV983 70/30 MR



(e) PETF/FV983 70/30 DR

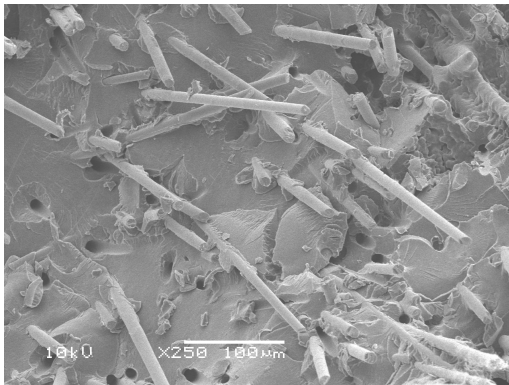


(c) PETF/FV983 60/40 MR

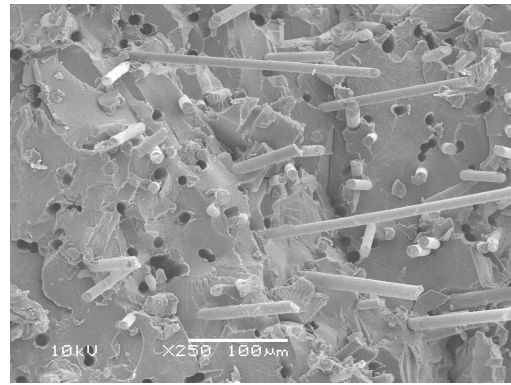


(f) PETF/FV983 60/40 DR

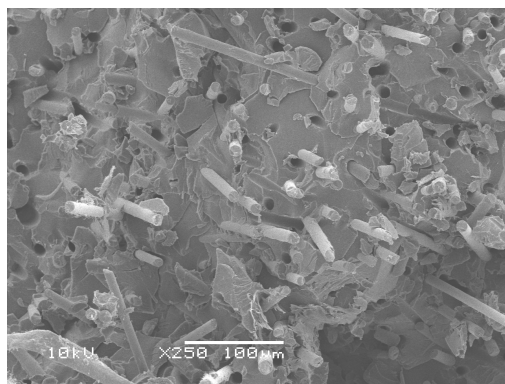
Figura 21: Micrografia eletrônica de varredura de amostras crio-fraturadas dos compostos de PETF/FV983 moldados por injeção a uma temperatura de molde de 120 °C. Os compostos foram preparados utilizando dois tipos de extrusora, mono-rosca (a, b, c) e dupla-rosca (d, e, f)



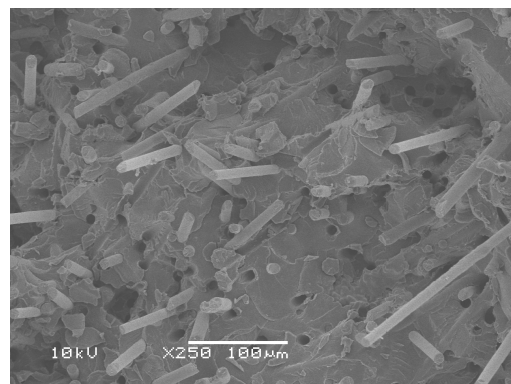
(g) PETFPcF/V983 80/20 MR



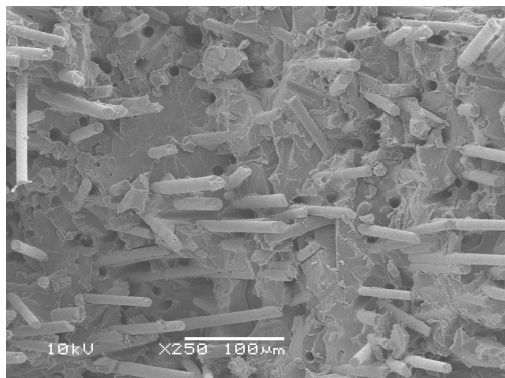
(j) PETF/FV952 80/20 MR



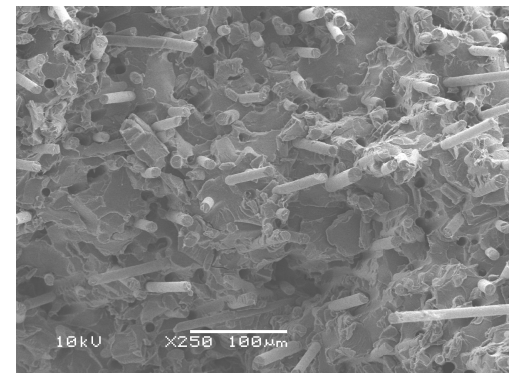
(h) PETFPc/FV983 70/30 MR



(l) PETF/FV952 70/30 MR



(i) PETFPc/FV983 60/40 MR



(m) PETF/FV952 60/40 MR

Figura 22: Micrografia eletrônica de varredura de amostras crio-fraturadas dos compostos extrusados em mono-rosca e moldados por injeção a uma temperatura de molde de 120 °C de PETPc/FV983 (f, g,h) e PETF/FV952 (j, l, m)

4.6 Propriedades Mecânicas

Após acondicionamento em laboratório, descrito no item 3.3.5, os compósitos foram avaliados em ensaios de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto Izod.

4.6.1 Resultados de Resistência à Tração

Os resultados de resistência à tração na ruptura para todos os compósitos estudados são mostrados na Figura 23.

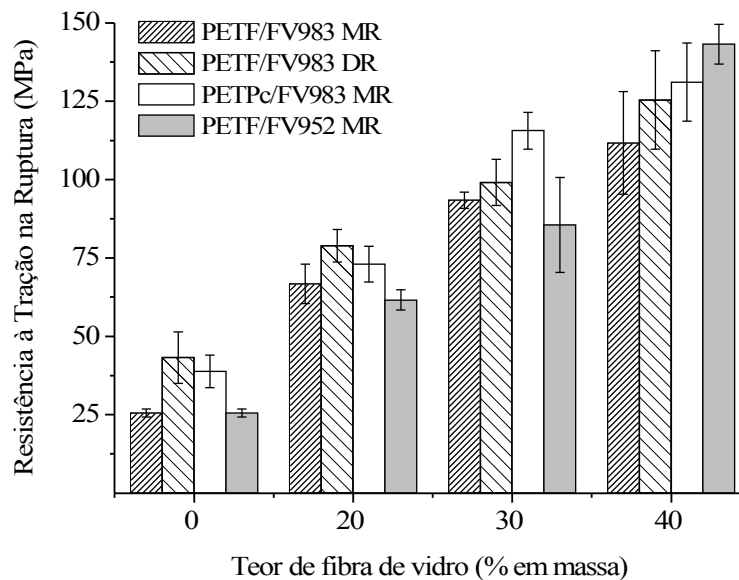


Figura 23: Resistência à tração na ruptura para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952)

A resistência à tração dos compósitos aumenta com o aumento do teor de fibra de vidro nos mesmos, independente do tipo de processamento e material, estando de acordo com a teoria da mecânica de reforço. Vários tipos de conclusões podem ser tirados do gráfico, na comparação dos compósitos em relação a: tipo de extrusora, na análise dos compósitos

PETF/FV983 MR *versus* PETF/FV983 DR; tipo de PET, na análise dos compósitos PETF/FV983 MR *versus* PETPc/FV 983 MR; tipo de fibra, na análise dos compósitos PETF/FV983 MR *versus* PETF/FV952 MR e tipo de fibra e de PET em extrusora mono-rosca na análise dos compósitos PETPc/FV983 MR *versus* PETF/FV952 MR.

Em relação ao processo de extrusão (PETF/FV983 MR *versus* PETF/FV983 DR), nota-se na Figura 23 que os compósitos extrusados na DR apresentaram valores ligeiramente superiores em relação aos processados na MR, cerca de 18% para o teor de 20% de FV, 6% para o teor de 30% FV e 12% para o teor de 40% de FV. Este resultado já era esperado devido à eficiência de mistura na extrusão em dupla-rosca, entretanto, a diferença não foi significativamente maior mostrando que a configuração da extrusora mono-rosca usada apresentou boa performance de mistura e conseqüentemente boa resposta à tensão sob tração.

Em relação ao tipo de PET (PETF/FV983 MR *versus* PETPc/FV 983 MR), verifica-se que o PETPc apresenta valor de resistência à tração superior ao PETF tanto para o material puro como para os compósitos com FV, comprovando a influência da maior massa molar do PETPc.

Em relação ao tipo de fibra (PETF/FV983 MR *versus* PETF/FV952 MR), verifica-se que a resistência à tração foi superior apenas para o compósito com 40% de FV952 indicando que esta fibra não apresentou mudança significativa. Como o PET possui grupos funcionais de hidroxila e carboxila, esperava-se que com a FV tratada com grupos epóxi (FV952) houvesse uma maior interação entre a fibra e a matriz do que com o grupamento aminosilano (FV983), refletindo nas propriedades mecânicas, neste caso de resistência à tração.

Em relação ao tipo de PET e tipo de fibra processados em extrusora mono-rosca, os resultados são favoráveis ao PET com maior massa molar (PETPc) e com a fibra tratada com aminosilanos (FV983), com exceção da composição com 40% em fibra.

Na Figura 24 são mostrados os resultados do módulo de elasticidade em tração. Os

resultados são semelhantes aos de tração na ruptura, porém não ocorreram diferenças significativas entre o PET *flake* processado na MR ou DR (PETF/FV983 MR *versus* PETF/FV983 DR), especialmente para os teores de 30 e 40% de FV que apresentaram valores muito próximos, o mesmo ocorrendo com os compósitos de PET *flake* e os compósitos de PET pós-condensado.

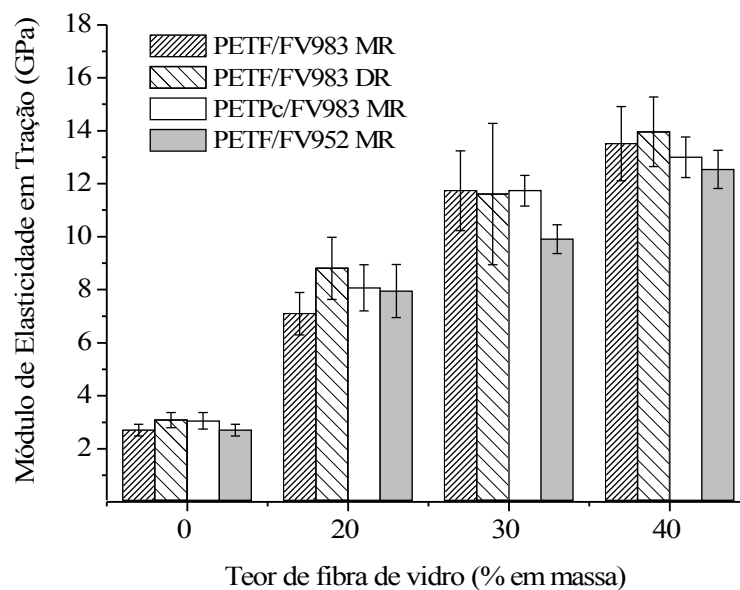


Figura 24: Módulo de elasticidade em tração para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952)

Assim como na resistência à tração na ruptura, o módulo de elasticidade aumenta com o aumento do teor de FV para todos os compósitos e, de uma maneira geral, pode-se constatar que a teoria de reforço mecânico ^(14, 30) atuou em função da adição de fibra, independente do tipo de extrusão ou material utilizado.

Na Figura 25 estão ilustrados os resultados obtidos para o módulo elástico relativo dos compósitos de PET/FV, seguindo o método descrito no item 3.3.5. Os cálculos segundo os modelos de Halpin-Tsai ⁽⁵⁰⁾ foram realizados utilizando os valores dos comprimentos

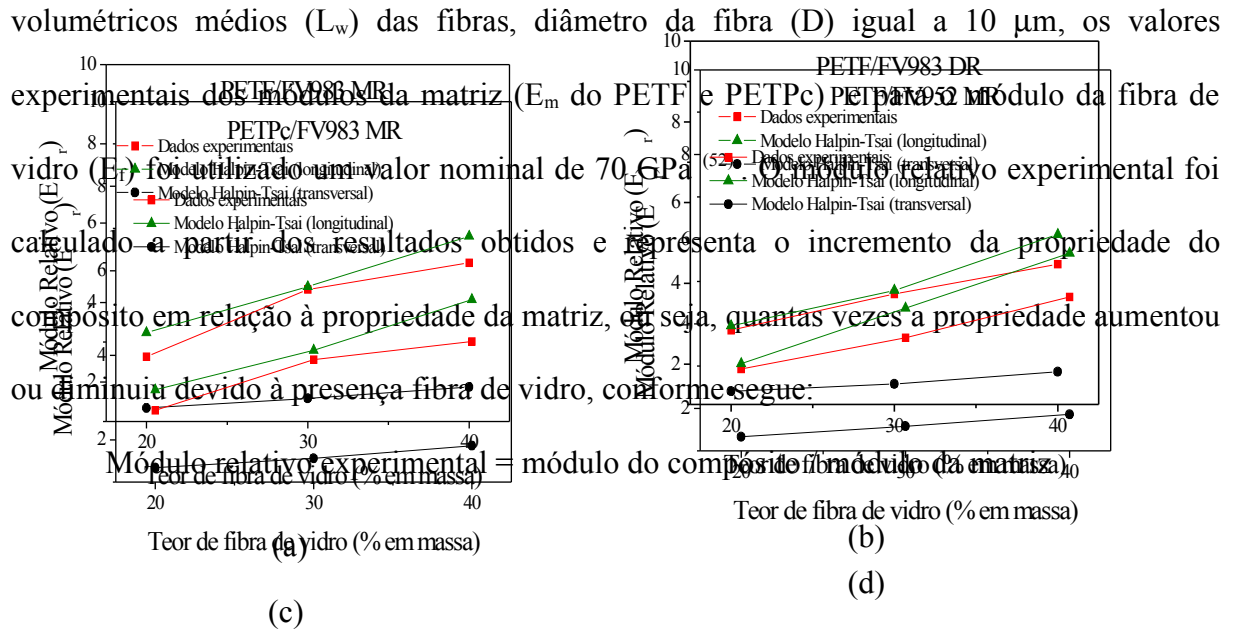


Figura 25: Módulos elásticos relativos experimentais e obtidos pelo modelo de Halpin-Tsai para os compósitos de PET/FV, injetados com molde a 120 °C: PETF/FV983 extrusado nas extrusoras mono-rosca (a) e dupla-rosca (b); PETPc/FV983 (c) e PETF/FV952 (d), extrusados na mono-rosca

Os resultados mostram que para todos os compósitos o módulo relativo experimental está muito próximo do valor no qual, pelo modelo de Halpin-Tsai, as fibras estão orientadas no sentido longitudinal em relação à deformação aplicada. Tal comportamento sugere um alto nível de orientação das fibras nos corpos de prova moldados por injeção.

4.6.2 Resultados de Resistência à Flexão

As Figuras 26 e 27 mostram os resultados de resistência à flexão na ruptura e módulo de elasticidade na flexão respectivamente para os compósitos de PET/FV. A resistência à flexão, bem como o módulo de elasticidade, apresentam comportamentos semelhantes aos obtidos nos ensaios de tração. Os valores aumentam linearmente na medida em que se aumenta a concentração de FV para todos os tipos de mistura. De um modo geral, os resultados em cada teor de fibra apresentam valores muito próximos, independente do tipo de extrusora utilizado (MR ou DR), do tipo de PET ou do tipo de fibra de vidro.

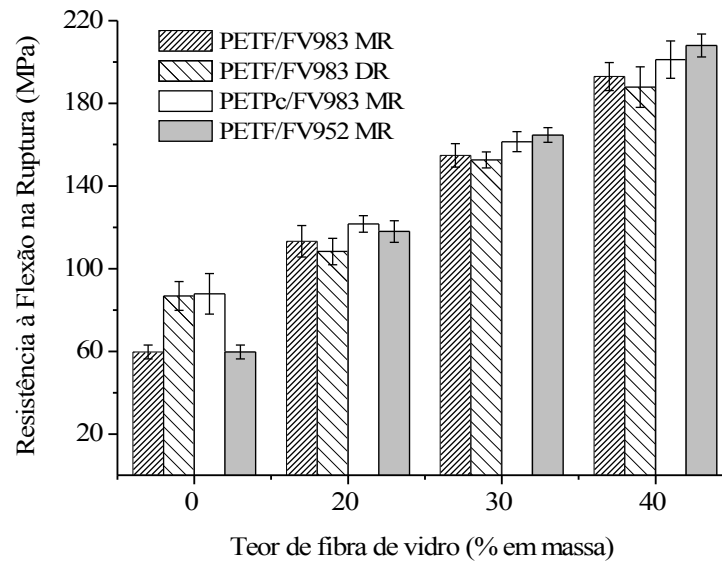


Figura 26: Resistência à flexão para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952)

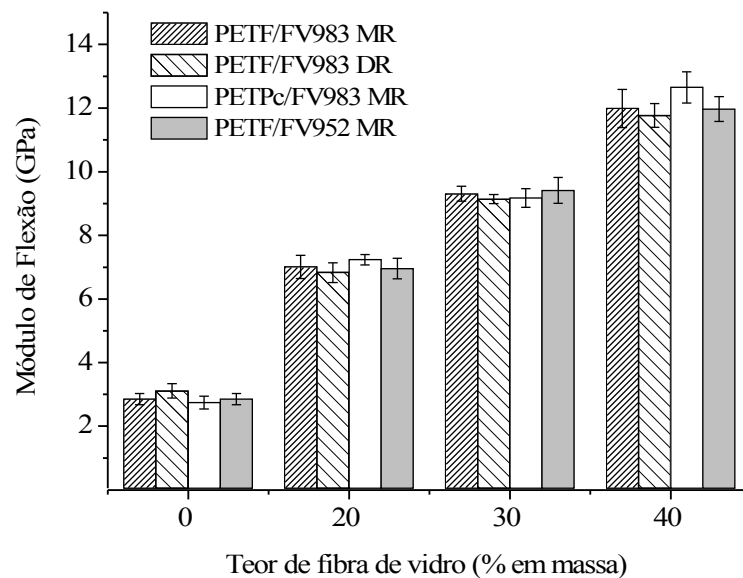


Figura 27: Módulo de elasticidade na flexão para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952)

Os resultados obtidos nos testes de flexão mostram a eficiência do reforço nos compósitos de PET com fibra de vidro em todos os sistemas testados. Esta performance mecânica está de acordo com a microestrutura (Figuras 21 e 22) e com a distribuição das fibras de vidro nos compósitos (Figuras 19 e 20), e também com a orientação longitudinal das fibras nos corpos de prova moldados por injeção, conforme foi visto na Figura 25.

4.6.3 Resultados de Resistência ao Impacto Izod

A Figura 28 mostra os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto Izod, com entalhe, para os compósitos de PET/FV.

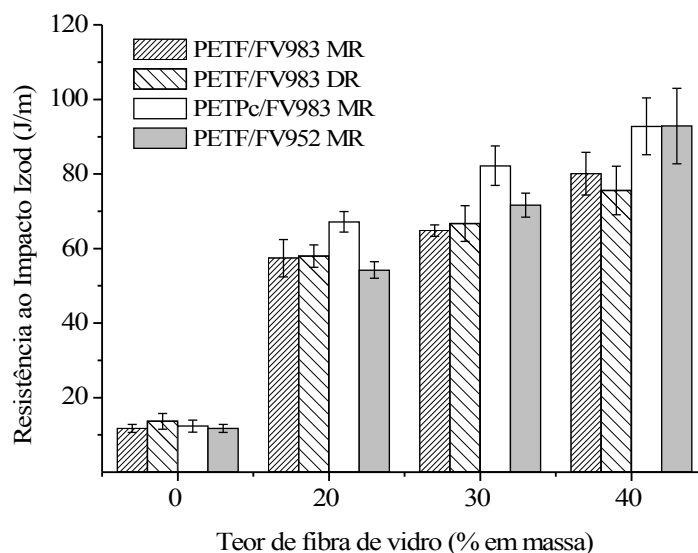


Figura 28: Resistência ao impacto Izod para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952)

A resistência ao impacto também aumentou com o teor de fibra de vidro. Observa-se que com 20% de fibra os compósitos apresentaram valores acima de 300% em relação ao PET sem fibra. Para os outros teores de fibra incorporados houve uma estabilidade nesta propriedade. Este comportamento pode ser explicado em função do mecanismo de enrijecimento da matriz polimérica quando se utilizam fibras curtas que, para a propriedade de impacto, é distinto quando comparado à teoria de reforço por tração. Para que ocorra um efetivo enrijecimento no material, fibras com comprimento abaixo do valor crítico são desejadas, pois estas fibras serão descoladas e arrancadas completamente para fora da matriz, permitindo uma deformação plástica após a falha ⁽³¹⁾. Deste modo, se há uma distribuição no comprimento das fibras, a presença de uma quantidade maior de fibras curtas provavelmente é a responsável pelo enrijecimento observado.

4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Todos os compósitos moldados por injeção foram analisados em DSC para verificação do grau de cristalinidade. A temperatura de molde estabelecida foi de 120 °C a fim de se obter um grau de cristalinidade acima de 30% conforme visto no item 4.2. De acordo com o item 3.3.7, um ensaio em DSC de uma mesma amostra de PET preparada de maneiras diferentes foi realizado e os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Grau de cristalinidade de amostras injetadas de PET *flake*, preparadas de diferentes formas

Método	Amostra	Grau de Cristalinidade (%)
1	PET <i>flake</i> – pó	16
2	PET <i>flake</i> – escamas	16
3	PET <i>flake</i> – filme	17

Analisando-se os dados da tabela, verifica-se que a preparação das amostras não influenciou nos resultados do grau de cristalinidade. Os compósitos descritos a seguir foram preparados de acordo com o método 3, descrito no item 3.3.7.

Na Figura 29 estão mostrados os resultados calculados para o grau de cristalinidade de todos os compósitos estudados. Pode-se verificar que o grau de cristalinidade manteve-se acima de 30% para todas as misturas e com adição de fibra houve um pequeno aumento em relação ao PET sem fibra, sugerindo que a fibra pode estar agindo como agente nucleante, embora a variação do teor de fibra não tenha mostrado influência no resultado de DSC.

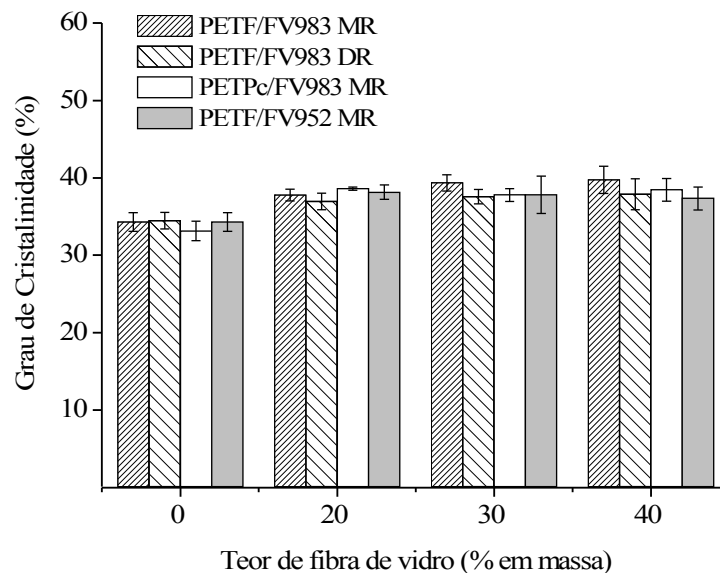


Figura 29: Grau de cristalinidade para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, amostras injetadas com molde a 120 °C

Na Figura 30 são mostrados os termogramas dos compósitos nos quais se observa que não houve recristalização do material durante o aquecimento no ensaio de DSC, indicando

que a temperatura do molde atuou efetivamente para promover a cristalização do PET ainda no processo de injeção.

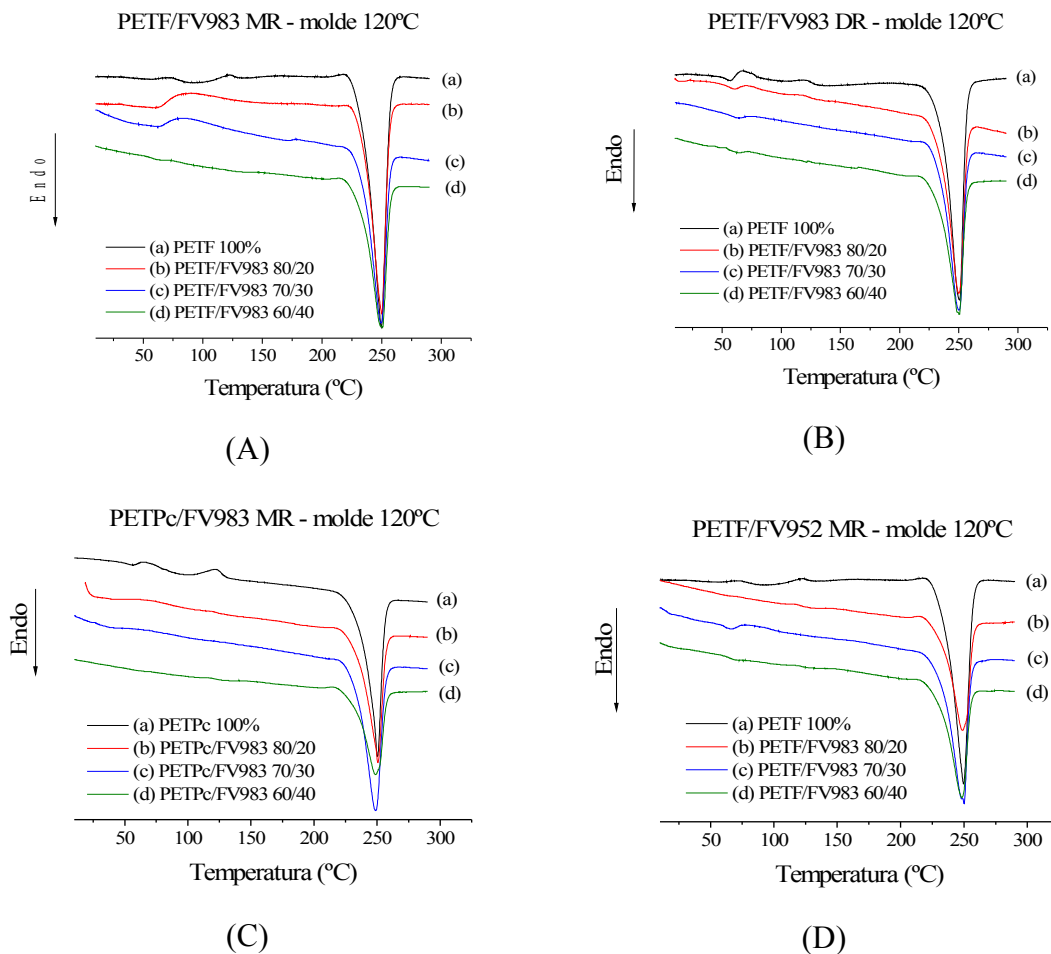


Figura 30: Termogramas de aquecimento para os compósitos de PET/FV, injetados com molde a 120 °C: PETF/FV983 extrusado nas extrusoras mono-rosca (A) e dupla-rosca (B); PETPc/FV983 (C) e PETF/FV952 (D), extrusados na mono-rosca

Os resultados mostram que todos os compósitos de PET/FV injetados com o molde a uma temperatura de 120 °C apresentaram picos de fusão bem definidos (em torno de 250 °C) e observa-se a ausência do pico de cristalização abaixo de 130 °C, como observado nas

amostras de PET injetadas em temperaturas do molde menores que 120 °C (Figura 16, item 4.2).

4.8. Temperatura de Distorção Térmica – HDT

A temperatura de distorção térmica também foi avaliada para todos os compósitos e está sendo ilustrada na Figura 31.

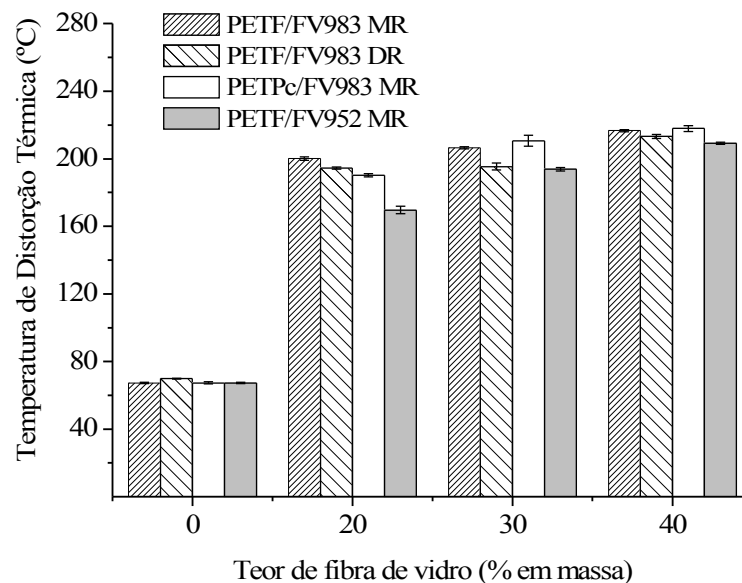


Figura 31: Temperatura de distorção térmica (HDT) para os compósitos de PET/FV, com teores de FV de 0, 20, 30 e 40%, em amostras injetadas com molde a 120 °C. Comparativo entre diferentes processos de extrusão (MR e DR), diferentes tipos de PET (PETF e PETPc) e diferentes tipos de fibra (FV983 e FV952).

Os resultados de HDT mostram um comportamento semelhante ao resultado de resistência ao impacto, ou seja, há um aumento significativo na temperatura de distorção térmica do material compósito em relação ao PET sem fibra de vidro, porém o aumento não é

muito grande entre os diferentes teores de fibra. A elevada resistência térmica do PET, além da rigidez da cadeia polimérica, estão relacionadas com a presença do anel benzênico e a cristalinidade⁽⁵⁾. No caso do PET, a T_g é em torno de 70 a 80 °C e pode-se observar na Figura 31 que o valor de HDT obtido para o material sem fibra ficou próximo a 70 °C. Já para o PET com reforço os resultados de HDT apresentaram valores em torno de 200 °C.

4.9 Influência da Temperatura do Molde de Injeção nas Propriedades Mecânicas e Térmicas

Como testes preliminares desta Dissertação a obtenção de corpos de prova por injeção foi realizada com o molde mantido a uma temperatura de 10 °C (± 2 °C). Os compósitos PETF/FV983 MR injetados foram avaliados em relação às propriedades mecânicas de resistência ao impacto e módulo de flexão e propriedades térmicas como HDT e grau de cristalinidade. Na Figura 32 são mostrados os resultados do módulo de flexão (a) e de resistência ao impacto (b) dos compósitos PETF/FV983, extrusados em mono-rosca e injetados com o molde a temperaturas de 10 °C e 120 °C.

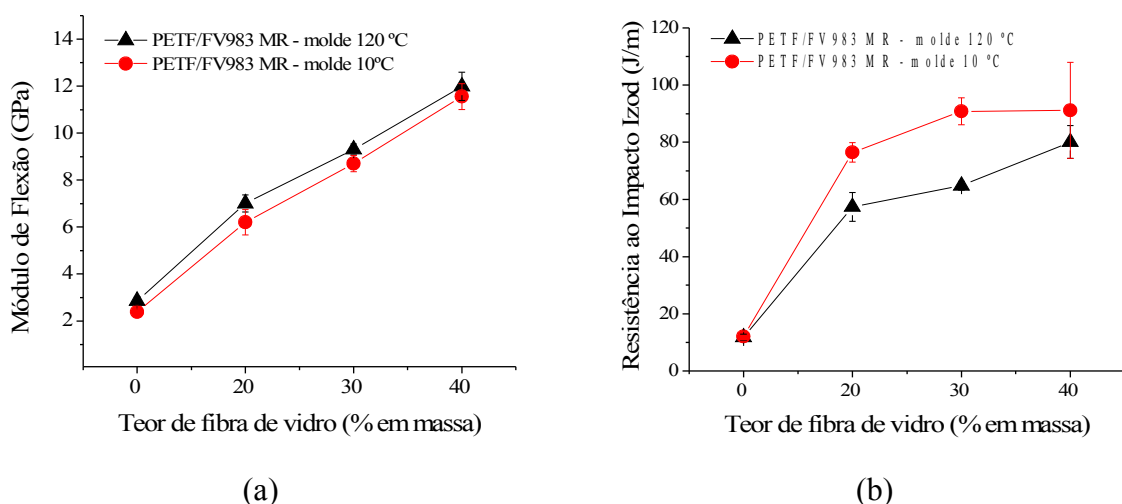


Figura 32: Comparativo das propriedades mecânicas para os compósitos de PETF/FV983 injetados em diferentes temperaturas do molde: (a) módulo de flexão e (b) resistência ao impacto Izod

Em relação ao impacto, os compósitos injetados com o molde a 10 °C apresentaram resistência superior. Este comportamento demonstra a influência do grau de cristalinidade do PET na performance mecânica dos compósitos, o que será discutido a seguir com os resultados de DSC. Para o módulo de flexão, os compósitos injetados com o molde a 120 °C não apresentaram valores significativamente superiores em relação aos compósitos injetados com o molde a 10 °C e a 120 °C.

Na Figura 33 estão mostrados os resultados de HDT e o grau de cristalinidade. Analisando-se a figura, pode-se verificar uma redução drástica nas propriedades térmicas para os compósitos de PETF/FV injetados com o molde a 10 °C. Para o HDT, Figura 33 (a), observa-se que há um sinergismo desta propriedade na presença da fibra de vidro, ou seja, o aumento do grau de cristalinidade provoca um aumento percentual para o PET sem fibra muito inferior quando comparado ao PET reforçado com fibra de vidro.

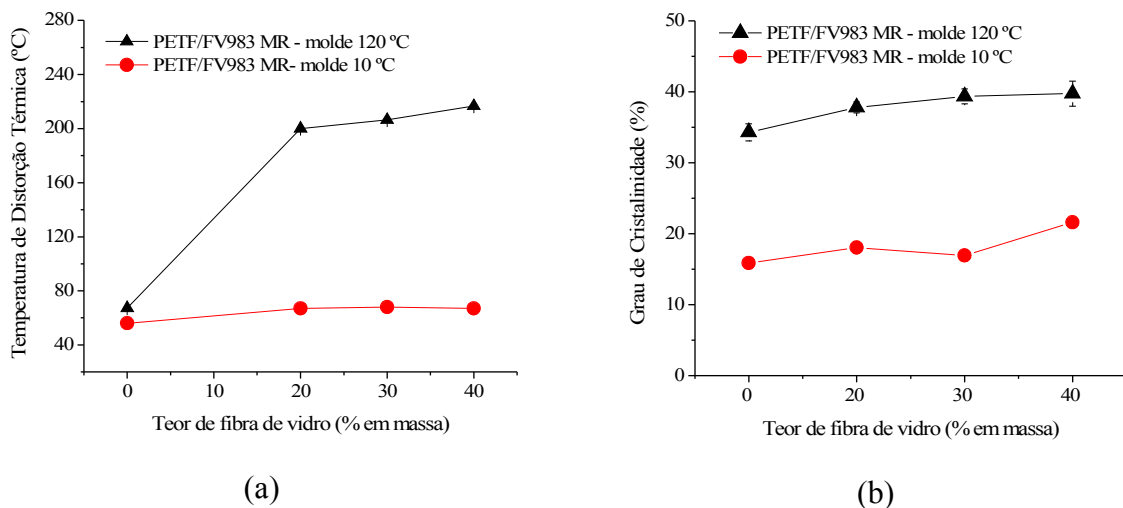


Figura 33: Comparativo das propriedades térmicas para os compósitos de PETF/FV983 injetados em diferentes temperaturas do molde: (a) temperatura de distorção térmica - HDT e (b) grau de cristalinidade

Na Figura 33 (b) observa-se que o grau de cristalinidade aumentou significativamente nos materiais injetados com o molde a 120 °C enquanto que para os materiais injetados com o molde a 10 °C, o processo de formação dos cristais não ocorreu da mesma forma devido ao resfriamento brusco do material (*quenching*).

A Figura 34 mostra os termogramas destes compósitos, onde se verifica a presença dos picos de cristalização para os materiais injetados com o molde a 10 °C.

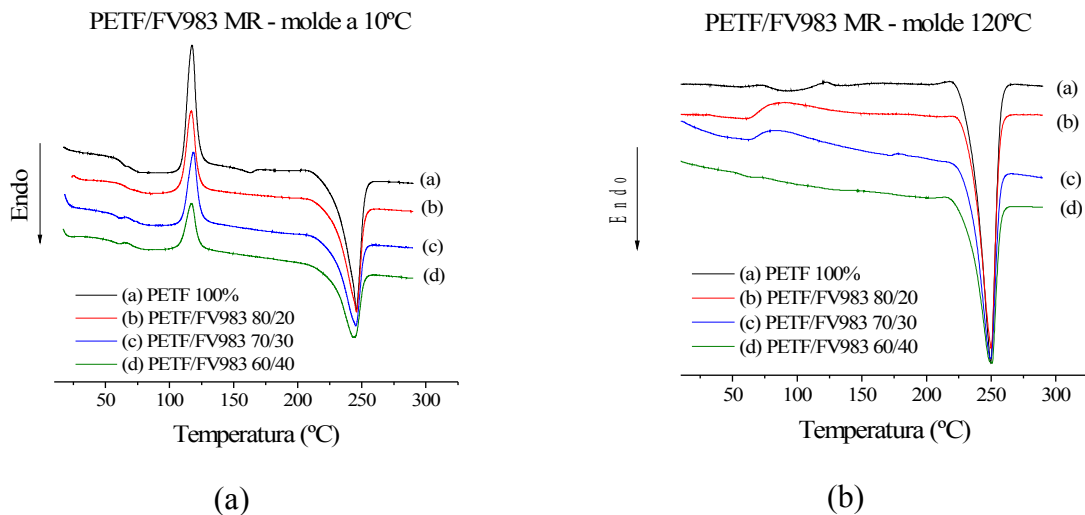


Figura 34: Termogramas de aquecimento para os compósitos de PETF/FV983, extrusados na mono-rosca: (a) molde de injeção a 10 °C e (b) molde de injeção a 120 °C

O comportamento das propriedades em função do grau de cristalinidade do PET pode ser explicado baseado no comportamento individual das fases amorfa e cristalina do PET semicristalino. Graus de cristalinidade elevados resultam em um grande número de cadeias densamente empacotadas o que dificulta o movimento molecular e restringe a deformação plástica. Por esta razão, um aumento na rigidez, mas uma redução na tenacidade é esperada com o aumento da temperatura do molde de injeção.

Em relação à temperatura de amolecimento, a fase amorfa do PET torna-se viscosa em temperatura próxima a da T_g (70 °C), enquanto que a fase cristalina é desorganizada em temperaturas próximas a temperatura de fusão (em torno de 255 °C). Então, dependendo das frações relativas das fases cristalina e amorfa, o comportamento do HDT será determinado por uma destas microestruturas. Arencon & Velasco (2002) apresentaram um efeito similar do grau de cristalinidade no módulo e na temperatura de amolecimento (VICAT) em compósitos de PET reforçado com fibras de vidro ⁽³⁶⁾. Por outro lado, a relação entre, a resistência ao impacto e o grau de cristalinidade, tem sido explorada usando PET puro ⁽⁴⁰⁾, mas uma

extensão deste estudo em compósitos de PET contendo fibra de vidro foi realizada nesta dissertação ⁽⁵⁴⁾.

4.10 Resultados de Difração de Raios X

Análises de difração de raios X a altos ângulos (WAXS) foram realizadas nos compósitos injetados a fim de verificar a estrutura cristalina do material. Primeiramente foram realizadas análises do PET *flake* (PETF), sem fibra de vidro, em materiais injetados a diferentes temperaturas do molde, conforme mostra a Figura 35.

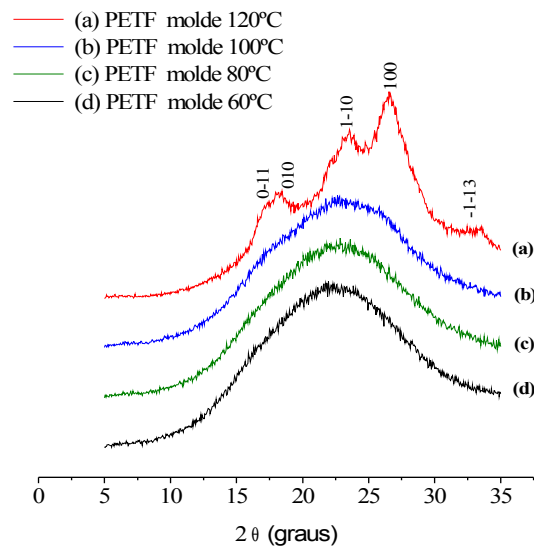


Figura 35: Curvas de WAXS para PET *flake* injetado em diferentes temperaturas do molde: (a) molde 120 °C; (b) molde 100 °C; (c) molde 80 °C; (d) molde 60 °C

As curvas correspondentes ao PET *flake* injetado com o molde a 60 °C, 80 °C e 100 °C (b, c, d) apresentam ausência de picos cristalinos e qualquer tipo de ordenação sendo formadas apenas por um halo amorfo. A curva correspondente ao PET *flake* injetado com molde a 120 °C, apresenta indícios de cristalinidade, porém um certo grau de imperfeições é observado, ou seja, os picos não estão bem definidos.

Na Figura 36, estão ilustradas as curvas para o PET *flake* extrusado na mono-roasca, o PET *flake* extrusado na dupla-roasca e o PET pós-condensado extrusado na mono-roasca, todos injetados a uma temperatura de molde de 120 °C.

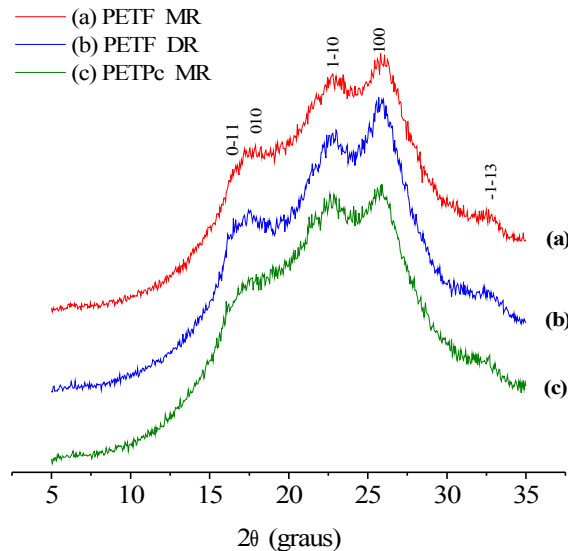


Figura 36: Curvas de WAXS para PET sem fibra de vidro, injetado com molde a uma temperatura 120 °C: (a) PET *flake* extrusado MR; (b) PET *flake* extrusado DR; (c) PET pós-condensado extrusado na MR

Analisando a Figura 36 observa-se que o PET *flake* extrusado tanto na MR como na DR bem como o PET pós-condensado, também extrusado na MR, apresentam o mesmo comportamento nas análises de WAXS. As curvas mostram os picos característicos do PET, porém com muitas imperfeições aparentes.

A Figura 37, gráficos A, B, C e D, correspondem às curvas de WAXS das amostras injetadas com molde a 120 °C dos compósitos de PET com fibra de vidro estudados neste trabalho. Pode-se observar que o comportamento foi semelhante para todos os tipos de compósitos, ou seja, tanto para os mesmos teores de fibra, variando o processamento de extrusão (MR ou DR), variando o tipo de PET (*flake* ou pós-condensado), ou ainda variando o tipo de fibra (FV983 ou FV952). As curvas apresentam picos cristalinos pouco definidos

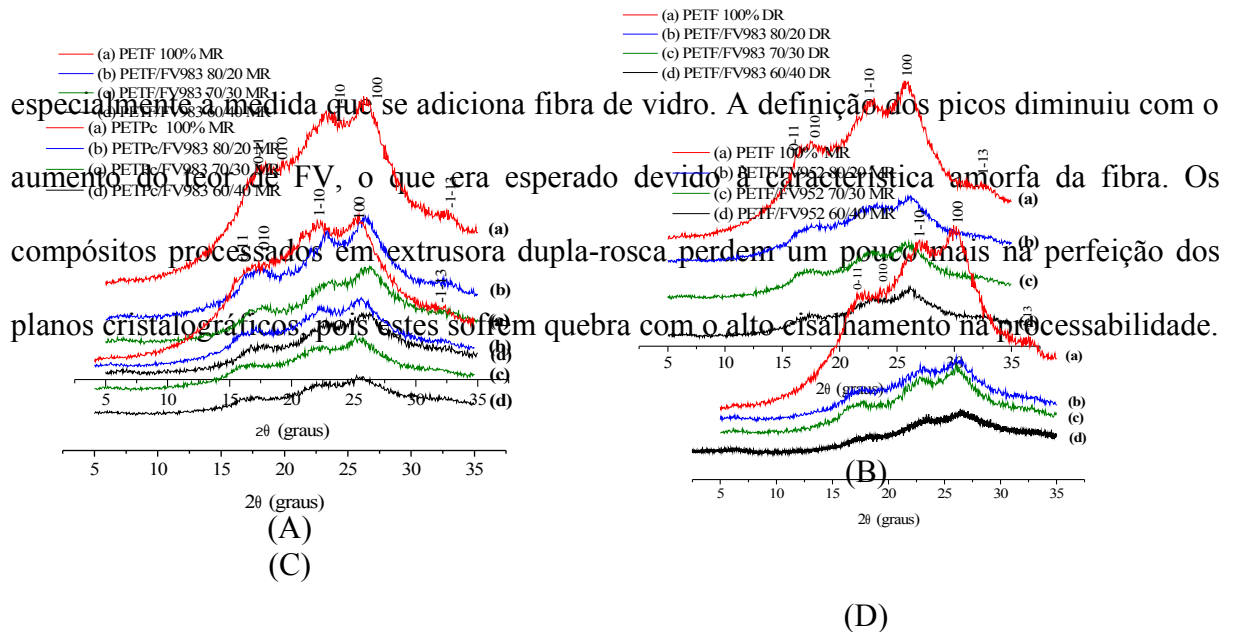


Figura 37: Curvas de WAXS para os compósitos de PET com diferentes teores de FV, injetados com molde a uma temperatura de 120 °C: (A) PETF/FV983 extrusado MR; (b) PETF/FV983 extrusado DR; (C) PET Pc/FV983 extrusado na MR e (D) PETF/FV952 extrusado MR

Pelo exposto, pode-se constatar que as amostras de PET sem fibra, injetado com a temperatura do molde em 120 °C, apresentaram um comportamento semelhante ao descrito por Sirelli (2004), relatado no item 2.1.2 da Revisão Bibliográfica, ilustrado na Figura 6, curvas (a) e (b). As amostras apresentadas na Figura 36, bem como todas as amostras (a) da Figura 37, apresentam os picos característicos do PET, porém com pouca definição, caracterizando uma amostra de médio grau de cristalinidade, conforme visto na Figura 5 (b), do item 2.1.2, que representa uma curva típica de WAXS de PET. Com a adição de fibra de vidro, observa-se que a indefinição dos picos aumenta, Figura 37 (b), (c) e (d), indicando que há um aumento na desorganização das cadeias.

Os resultados do grau de cristalinidade obtidos conforme a Equação 16, descrita no item (3.3.8), para os compósitos injetados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Grau de cristalinidade dos compósitos de PET/FV obtidos por difração de raios X a altos ângulos (WAXS), injetados com o molde a 120 °C

Amostra	Grau de Cristalinidade X_c (%)
PETF/FV983 100/0 MR	23
PETF/FV983 80/20 MR	28
PETF/FV983 70/30 MR	26
PETF/FV983 60/40 MR	23

PETF/FV983 80/20 DR	24
PETF/FV983 70/30 DR	19
PETF/FV983 60/40 DR	16
PETPc/FV983 100/0 MR	24
PETPc/FV983 80/20 MR	24
PETPc/FV983 70/30 MR	22
PETPc/FV983 60/40 MR	21
PETF/FV952 80/20 MR	20
PETF/FV952 70/30 MR	20
PETF/FV952 60/40 MR	21

De um modo geral, nos compósitos de PETF/FV983 MR e DR e nos compósitos de PETPc/FV983 observa-se que com o aumento do teor de fibra de vidro, há uma redução no grau de cristalinidade. Porém, considerando-se que o método apresenta uma margem de erro de 7%, pode-se dizer que não houve uma alteração significativa na cristalinidade. Nos compósitos de PETF/FV952, o grau de cristalinidade diminuiu em relação ao PETF sem fibra, porém não apresentou alteração entre os diferentes teores de fibra. Para as amostras de PET *flake* injetado com o molde em temperaturas de 60, 80 e 100 °C, não foi possível calcular o grau de cristalinidade por WAXS, pois as curvas apresentaram apenas um halo amorfo, com ausência de picos cristalinos, conforme mostra a Figura 35, curvas (b), (c) e (d). No ensaio de DSC foi possível calcular o grau de cristalinidade destas amostras, porém todas apresentaram um pico característico de cristalização antes da fusão, caracterizando a fase amorfa, como foi discutido no item 4.2. A diferença entre as técnicas neste caso, é que pela análise de WAXS analisa-se o compósito como um todo (PET/FV), enquanto que, por DSC o material é fundido, e através do calor de cristalização e fusão obtidos é possível calcular o grau de cristalinidade, levando-se em consideração apenas a fração mássica de PET. Em função disso pode-se justificar também a diferença no grau de cristalinidade dos compósitos de PET/FV quando medido por DSC, cujo valor obtido ficou em torno de 35%, e WAXS cujo valor médio foi de 22%.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado reforçado com fibra de vidro nos teores de 20, 30 e 40%, em dois tipos de extrusora: dupla-rosca co-rotacional e mono-rosca com um perfil de parafuso com filetes duplos. Dois tipos de PET reciclado foram escolhidos neste estudo: PET *flake* (PETF) e PET pós-condensado (PETPc), e dois tipos de fibras foram também selecionados, com tratamentos superficiais diferenciados para o desenvolvimento dos compósitos. De maneira geral os resultados obtidos permitem concluir que:

- A extrusora mono-rosca produziu compósitos com propriedades similares aos processados na dupla-rosca. A diferença entre os resultados está relacionada com a maneira como foi adicionada a fibra que, neste caso, ocorreu no início do processo, o que levou a tamanhos menores no comprimento médio final das fibras. Os resultados mostraram que com a utilização de uma rosca apropriada ao processamento de PET com fibra de vidro é possível produzir estes compósitos obtendo boas propriedades e com a vantagem de ser possível optar por uma extrusora com menor custo quando comparada a uma extrusora dupla-rosca.
- As características dos compósitos desenvolvidos foram melhoradas pelo controle de temperatura do molde de injeção, mantida a 120 °C, após testes preliminares a diferentes temperaturas. Temperaturas acima de 120 °C não foram viáveis no equipamento usado e nas condições estabelecidas de processo.

- A cristalinidade obtida nos corpos de prova moldados por injeção com o molde a uma temperatura de 120 °C, aliada à presença da fibra de vidro, leva a um aumento na temperatura de distorção térmica (HDT).
- Em todos os compósitos injetados as fibras estão orientadas no sentido longitudinal em relação à deformação. Esta afirmativa foi constatada através da determinação do comprimento ponderal médio das fibras por análise óptica, e dos resultados experimentais do módulo de tração dos compósitos, cujos dados foram usados para os cálculos do módulo relativo, segundo modelo de Halpin-Tsai.
- A microscopia eletrônica de varredura corrobora os resultados obtidos, isto é, há sempre uma melhoria na distribuição e dispersão das fibras com menores vazios à medida que aumenta o teor de fibras.
- A massa molar da matriz polimérica teve uma pequena influência na performance das propriedades analisadas.
- O tratamento superficial da fibra de vidro com amino silano que é mais tradicional, levou a obtenção de propriedades comparáveis as dos compósitos obtidos com fibras tratadas com epóxi silanos, extrusados na mono-roscas.
- As análises de raios X mostraram que com o aumento da quantidade de fibra os compósitos perdem em definição dos picos cristalinos o que está associado à característica amorfa da fibra. Os resultados de WAXS corroboram os resultados obtidos nas análises de DSC, ou seja, a formação da fase cristalina na matriz polimérica foi influenciada principalmente pela temperatura de processamento do molde de injeção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões são dadas para a continuidade do trabalho:

- Aumentar o teor de fibra para identificar o limite máximo de incorporação a matriz de PET;
- Estudar o envelhecimento acelerado para prever o tempo de vida útil dos compósitos;
- Estudar o mecanismo de cristalização do PET em presença de fibras de vidro com diferentes tamanhos e diferentes teores;
- Estudar aplicações técnicas a nível comercial.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET. Disponível em: <http://www.abepet.com.br/reciclagem.php>, ultima consulta em março-2007.
2. Pereira, R.C.C.; Machado, A. H.; Silva, G.G. Química Nova, Disponível em: <http://sbqensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/143/v15a01.pdf>, ultima consulta em dezembro-2006.
3. Awaja, F.; Pavel, D. Recycling of PET, European Polymer Journal 2005, 41, 1453-1477.
4. Zhao, J.; Xiao, H.; Qiu, G.; Zhang, Y.; Huang N.; Tang, Z. Solid-State Polycondensation of Poly(Ethylene Terephthalate) Modified with Isophthalic Acid: Kinetics and Simulation, Polymer 2005, 1-8.
5. Giraldi, A. L. F. M. Desenvolvimento e Caracterização Termo-Mecânica de Compósitos de PET Reciclado com Fibra de Vidro, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
6. Giraldi, A. L. F.; Jesus, R. C.; Mei, L. H. I. The Influence of Extrusion Variables on the Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of Recycled PET Composites, Journal of Materials Processing Technology 2005, 162-163, 90.
7. Barboza, A. P., Influência de Compatibilizantes Interfaciais nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de PET Reciclado/Fibra de Vidro, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
8. Giraldi, A. L. F., Bartoli, J. R., Velasco, J. I., Mei, L. H. I. Glass Fibre Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Composites: Mechanical and Thermal Properties, Polymer Testing 2005, 24 , 507-512.
9. Zattera, A. J. Caracterização de Misturas de Resíduos de EVA do Setor Coureiro-Calçadista e de Polietileno Pós-consumo Preparadas com Misturador Tipo Drais, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
10. Ehrig, R. J. Plastics Recycling, Products and Processes, Hanser Publishers, New York, 1992.

11. Mano, E. B.; Mendes, L. C. Introdução a Polímeros, Editora Edgard Blücher Ltda, Rio de Janeiro, 2^o ed, 1999.
12. Lee, D.; Shin I. Effects of Vacuum, Mold Temperature and Cooling Rate of Mechanical Properties of Press Consolidated Glass Fiber/PET Composite, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2002, 33, 1107-1114.
13. Canevarolo, S.V. Ciência dos Polímeros, 2^o ed, editora Artliber, São Carlos – SP, 2004.
14. Callister, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução, 5^o ed, editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, 2002.
15. Xanthos M. Reactive Extrusion: Principles and Practice, Hanser Publishers, distributed by Oxford University Press, 1992.
16. Nascimento, C. R. Estrutura e Propriedades de PET Reciclado pelo Processo de Pós-condensação no Estado Sólido Modificado, Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
17. Canevarolo, S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros, 1^o ed, São Paulo – SP, 2004.
18. Sirelli, L. Estudo do Comportamento Térmico de Cristais de Poli(Tereftalato de Etileno) por Difração de Raios-X a Altos Ângulos, Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
19. Kakudo, M.; Kasai, N. X-Ray Diffraction by Polymer, Kodansha Scientific Books, New York, 1972.
20. Alexander, L. E. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Robert e Krieger Publishing Company Huntington, New York, 1979.
21. Cakmak, M.; Spruiell, J. E.; White, J. L. Small Angle and Angle X-Ray Pole Figure Studies on Simultaneous Biaxially Stretched Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Films, Polymer Engineering and Science 1987, 27, 893-905
22. Murthy, N. S.; Minor, H. General Procedure for Evaluating Amorphous Scattering and Crystallinity from X-Ray Diffraction Scans of Semicrystalline Polymers, Polymer 1990, 31, 996-1002.
23. Spinacé, M. A. S. Poli(tereftalato de etileno): Reprocessamento por Extrusão e Metodologias de Caracterização, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
24. De Paoli, M. A.; Spinacé, M. A. Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate) After Multiple Processing Cycles, Journal of Applied Polymer Science 2001, 80, 20-25.
25. CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem, Fichas Técnicas. Disponível em: <http://www.cempre.org.br>, ultima consulta em julho-2007.

26. Santos, A. S. F. J.; Agnelli, A. M.; Manrich, S. Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2004, 14, nº 5, 307-312.
27. Spinacé, M. A.; De Paoli M. A. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros, *Química Nova* 2005, 28, nº 1, 65-72.
28. Pampa-Quispe, N. B.; Barreiros, N. T.; Pereira, R. C.; Bártoli, J. R. Formulação e Propriedades de Compostos a Base de PET Reciclado Reforçado e Aditivado, *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia – MG, 2005, 1179-1180.*
29. Murphy, J. *Reinforced Plastics Handbook*, 2ª Edição, Elsevier Advanced Technology, 1998.
30. Ferro, O. A. G. Anisotropia Mecânica em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibras de Vidro e Carbonato de Cálcio, *Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2001.*
31. Folkes, M.J. *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*, Research Studies Press: New York, 1985
32. Charrier, J. M. *Polymeric Materials and Processing*, Hanser Publishers, New York, 1990.
33. Frollini, E.; Leão, A.; Mattoso, L. H. C. *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*, IQSC/USP, UNESP, EMBRAPA, 2000.
34. Félix, A. H. O. *Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro Utilizando Viniltrióxido de Silício como Agente de Adesão*, *Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.*
35. Cantwell, W. J. The Factor e Behavior of Glass Fiber/Recycled PET Composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1999, 18, 373-387.
36. Arencon, D; Velasco, J.I. The Influence of Injection-Molding Variables and Nucleating Additives on Thermal and Mechanical Properties of Short Glass Fiber/PET Composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 2002, 15, 317-336.
37. Barboza, A. P.; Sousa , J. A., Mechanical Properties of Ternary Composites of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with Glass Fiber and Poly(Ethylene-Methyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate) Elastomer, *Americas Regional Meeting Proceedings, PPS 2004, 54-56.*
38. Pegoretti, A.; Penati, A. Recycle Poly(Ethylene Terephthalate) and is Short Glass Fibres Composites: Effects of Hygrothermal Aging on the Thermo-Mechanical Behaviour, *Polymer* 2004, 45, 7995-8004.
39. Kwok, K. W.; Choy, C. L. Elastic Moduli of Injection-Molded Short-Glass-Fiber-Reinforced Poly(Ethylene Terephthalate), *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1997, 16, 290-305.

40. Torres, N.; Robin, J. J.; Boutevin, B. Study of Thermal and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Before and After Injection Molding, *European Polymer Journal* 2000, 36, 2075-2080.
41. Manrich, S. *Processamento de Termoplásticos*, 1º ed, editora Artliber, São Paulo – SP, 2005.
42. Griskey, Y R.G. *Polymer Processes: Extrusion in Polymer Process Engineering*, Chapman & Hall, Nova Iorque, 1995.
43. Stevens, M. J.; Covas, J. A . *Extruder – Principles and Operation*, 2º ed, 1995.
44. White, J. L. *Twin Screw Extrusion*, Hanser Publishers, New York, 1990.
45. Griff, A. L. *Plastics Extrusion Operating Manual*, Edison Tech. Services, Bethesda, Maryland-EUA, 1995.
46. Mancini, S. D.; Matos, I. G.; Almeida, R. F. Determinação da Viscosidade Intrínseca do Poli(Tereftalato de Etileno) de Embalagens, *Polímeros* 2004, 14.
47. Hull, D.; Clyne, T.W. *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, 1996.
48. Saint-Gobain Vetrotex, Ficha Técnica. Disponível em: http://www.vetrotex.com.br/portugues/products_thermoplastic_chopped.htm, ultima consulta em junho-2007.
49. Kelly, A.; Tyson, W.R. *Journal Mechanical Physics Solids* 1965, 13, 329.
50. Halpin, J. C.; Kardos, J.L. *Polymer Engineering and Science* 1976, 16, 344.
51. Viana, J. C; Alves, N. M.; Mano, J. F. Morphology and Mechanical Properties of Injection Molded Poly(Ethylene Terephthalate), *Polymer Engineering and Science* 2004, 44, 2174-2184.
52. Chawla, K. K. *Composite Materials Science and Engineering*, 2º ed, Springer-Verlag: New York, 1998.
53. Luethia, B.; Rebera, R.; Mayera, J.; Wintermantela, E.; Janczak-Ruschb, J.; Rohrb, L. *Composite Part A* 1988, 29 (A), 1553.
54. Mondadori, N. M. L.; Nunes, R.C.R; Zattera, A J.; Oliveira, R. V. B; Canto, L. B. Relationship Between Processing Method and Microstructural and Mechanical Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Short Glass Fiber Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, submission Jul 2007.

ANEXO A – Configuração da extrusora dupla-rosca