



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

MARINA ÁUREA DE OLIVEIRA MEDEIROS

**APROVEITAMENTO DO GLICEROL, CO-PRODUTO DO PROCESSO  
DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL, COM A RECICLAGEM DO PET  
(PÓS-USO) PARA FABRICAÇÃO DE BLENDA POLIÉSTERES/PET**

Salvador  
2012

**MARINA ÁUREA DE OLIVEIRA MEDEIROS**

**APROVEITAMENTO DA GLICERINA, CO-PRODUTO DO PROCESSO  
DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL, COM A RECICLAGEM DO PET  
(PÓS-USO) PARA FABRICAÇÃO DE BLENDS POLIÉSTERES/PET**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Nádia Mamede José

Salvador  
2012

---

M488 Medeiros, Marina Áurea de Oliveira.

Aproveitamento da glicerina, co-produto do processo de produção de biodiesel, com a reciclagem do PET (pós-uso) para fabricação de blendas poliésteres/PET / Marina Áurea de Oliveira Medeiros. – Salvador, 2012.

69 f. : il. color.

Orientadora: Profa. Dr<sup>a</sup>. Nádia Mamede José.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.  
Escola Politécnica, 2012.

1. Biodiesel. 2. Glicerol. 3. Tereftalato de etileno. 4. Poliésteres. I. José, Nádia Mamede. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 665.37

---

TERMO DE APROVAÇÃO

**MARINA ÁUREA DE OLIVEIRA MEDEIROS**

**APROVEITAMENTO DA GLICERINA, CO-PRODUTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL, COM A RECICLAGEM DO PET (PÓS-USO) PARA FABRICAÇÃO DE BLENDS POLIÉSTERES/PET**

**DISSERTAÇÃO APROVADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, PELA SEGUINTE BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof.<sup>a</sup>. Dra. Nádia Mamede José – Orientadora  
Doutora em Ciências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

---

Prof.<sup>o</sup>. Dr. Jaime Soares Boaventura Filho  
Doutor em Engenharia Química, University of Delaware (UD)  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

---

Prof.<sup>o</sup>. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki  
Doutor em Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)  
Universidade Federal de Sergipe (UFS)

Salvador, 26 de março de 2012.

## **DEDICATÓRIA**

A minha mãe Graça Medeiros, ao meu marido Luiz  
Dultra pela dedicação e confiança sempre presentes  
e a minha filha Fernanda pela alegria de todos os  
dias.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe, Graça Medeiros, e em especial a meu marido, Luiz Dultra por todo apoio e incentivo.

À minha orientadora Nádia Mamede José, pela orientação e esclarecimentos que contribuíram na elaboração e execução do trabalho.

Aos professores do Programa de Mestrado em Engenharia Química.

A todos os amigos do GECIM pela troca de conhecimentos e amizade.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

E a todos que, de uma forma ou de outra, tornaram possível a realização deste trabalho.

**Epígrafe**

*“O pensamento positivo é a alma do  
desejo!”*

*(Marina Medeiros)*

## RESUMO

A produção do biodiesel a partir de oleaginosas vem sendo incentivada pelo governo brasileiro, pois se trata de um combustível renovável e ecologicamente amigável. A utilização do glicerol, gerada como subproduto da produção do biodiesel, tem se tornado uma preocupação, pois corresponde a 30 %, em massa, do biodiesel produzido.

Do resíduo sólido urbano gerado, os materiais plásticos representam de 6 a 7% em peso (16 % em volume) e dificultam a compactação de aterros, prejudicando a decomposição dos materiais biologicamente degradáveis. Dentre os resíduos plásticos, o poli (tereftalato de etileno) (PET) é um dos materiais que se encontra em maior proporção volumétrica nos resíduos sólidos urbanos. Devido a vantagens de custo/benefício, esse polímero tem substituído vários outros termoplásticos em variadas aplicações.

Neste trabalho foram preparadas blendas poliméricas, a base de PET pós-consumo e poliésteres, por dois métodos de mistura (utilizando o reator ou um misturador Haake). Os poliésteres foram sintetizados a partir do glicerol e ácido fumárico. As propriedades físico-químicas dos materiais foram caracterizadas com as seguintes técnicas: FTIR, DRX, TGA, DSC e MEV.

A preparação dos materiais foi simples e viável. O método do misturador Haake foi mais eficiente, produzindo materiais mais homogêneos e com maior compatibilidade entre as fases.

Palavras-chaves: PET / Glicerol /Biodiesel /Poliéster



## ABSTRACT

The production of biodiesel from oilseeds has been encouraged by the Brazilian government, because it is a renewable and environmentally friendly fuel. The use of glycerol, generated as a by-product in biodiesel production, has become a concern, because it corresponds to 30% of the weight of biodiesel.

Regarding the solid waste generated, the plastics represent 6-7 wt% (16% by volume) and hinder the compression landfills, impairing the decomposition of biologically degradable material. Among the plastic waste, poly (ethylene terephthalate) (PET) is a material which has the higher proportion by volume in the waste. Due to advantages of cost / benefits, this polymer has replaced several other thermoplastics in many applications.

In this work, polymer blends were prepared, the base of post consumer PET and polyester mixture of two methods (using the Haake mixer or a reactor) the polyesters were synthesized from glycerol and fumaric acid. The physical-chemical properties of the materials were characterized with the following techniques: FTIR, XRD, TGA, DSC and SEM.

The preparation of the materials was simple and feasible. The method of Haake mixer was more efficient, producing a material more homogeneous and of greater compatibility between the phases.

*Keywords:* PET/Glycerol/Biodiesel/Polyester

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
3.1 BLENDA POLIMÉRICAS .....	18
3.2 POLIÉSTERES .....	19
3.3 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) [PET] .....	21
3.4 RECICLAGEM DO PET .....	23
3.5 BIODIESEL .....	27
3.6 GLICEROL .....	30
3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	33
<b>CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....</b>	<b>34</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1 METODOLOGIA .....</b>	<b>38</b>
4.1.1 Preparação de poliésteres a partir do glicerol e do ácido fumárico – Série POLFUM .....	39
Materiais .....	39
Preparação dos poliésteres .....	40
4.1.2 Preparação dos polímeros POLFUM + PET no reator .....	40
Materiais .....	40
Preparação dos polímeros no reator .....	41
4.1.3 Preparação de blendas poliméricas – POLFUM + PET no misturador HAAKE .....	41
<b>4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>42</b>
Análise termogravimétrica (TGA) .....	43
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	43
Difratometria de raios-X (DRX) .....	43
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	43
Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	43
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
<b>5.1 PREPARAÇÃO DE POLIÉSTERES A PARTIR DO GLICEROL E DO ÁCIDO FUMÁRICO – SÉRIE POLFUM .....</b>	<b>44</b>
5.1.1 .....	45
Análise Termogravimétrica (TGA) .....	45
5.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	46

5.1.3 Difractometria de raios-X (DRX).....	47
5.1.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) .....	49
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
<b>5.2 PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS A PARTIR DO GLICEROL, DO ÁCIDO FUMÁRICO E DO POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET) NO REATOR. ....</b>	<b>51</b>
5.2.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	51
5.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	52
5.2.3 Difractometria de raios-X (DRX).....	53
5.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	54
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
<b>5.3 PREPARAÇÃO DAS BLENDA DE POLIÉSTER/PET PÓS-CONSUMO NO MISTURADOR HAAKE.....</b>	<b>56</b>
5.3.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	56
5.3.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	57
5.3.3 Difractometria de raios-X (DRX).....	58
5.3.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) .....	59
5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
<b>5.4 ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DE BLENDA À BASE DE PET RECICLADO OBTIDAS POR DIFERENTES PROCESSOS DE MISTURA.....</b>	<b>61</b>
5.4.1 Análise Termogravimétrica .....	61
5.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	62
5.4.3 Difractometria de raios - X (DRX).....	62
5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	63
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>66</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Temperatura de transição vítrea de misturas poliméricas.....	19
Figura 2. Estrutura química do PET.....	22
Figura 3. Símbolos que indicam a reciclabilidade e identificam o polímero que constitui o produto.....	25
Figura 4. Flake de PET- pós consumo.....	27
Figura 5. Produção de Biodiesel.....	29
Figura 6. Esquema do ciclo produtivo de biocombustíveis.....	30
Figura 7. Estrutura química do glicerol.....	31
Figura 8. Reator de polimerização.....	40
Figura 8a Fotografia do Reômetro de Torque HAAKE Rheomix 600 p.....	42
Figura 9. Fotografias dos poliésteres da série POLFUM.....	44
Figura 10. Série POLFUM a) Curva de TGA.....	45
Figura 11. Curvas de DSC da série POLFUM.....	46
Figura 12. Curva de DSC do ácido fumárico.....	47
Figura 13. Difratoogramas de raios-X da a) série POLFUM e b) do Ácido Fumárico.....	48
Figura 14. Espectros de infravermelho da série POLFUM (a) e do ácido fumárico (b).....	50
Figura 15. Micrografia eletrônica de varredura da série POLFUM. (a) POLFUM 1:1; (b) POLFUM 1:1,5; (c) POLFUM 1:2. (200 X).....	51
Figura 16. Fotografias dos polímeros da série POLFUMxPETy – R 30 %PET, 50 % PET, 70 % PET.....	51
Figura 17. Curvas de a) TGA e b) DTG dos polímeros da série POLFUMxPETy - R, c) TGA do POLFUM 1:1,5 e PET e d) DTG do POLFUM 1:1,5 e PET.....	52
Figura 18. a) Curvas de DSC dos polímeros a) da série POLFUMxPETy, b) do POLFUM 1:1,5 e c) PET.....	53
Figura 19. Difratoogramas de raios-X dos polímeros a) da série POLFUMxPETy - R, b) do ácido fumárico c) do PET, POLFUM 1:1,5.....	54

Figura 20. . Espectros de infravermelho dos polímeros da série POLFUMxPETy - R e do ácido fumárico .....	55
Figura 21. Micrografia eletrônica de varredura dos polímeros (a) da série POLFUMxPETy –R (500 X) e (b) do PET (450 X).....	56
Figura 22. Fotografias das blendas da série POLFUMxPETy-H com 30 % PET, 50 % PET e 70 % PET .....	56
Figura 23. Série POLFUM/PET–H no Haake a) Curvas de TGA da b) Curva DTG c) Curva de TGA do POLFUM 1:1,5 e do PET .....	57
Figura 24. Curvas de DSC das blendas a) POLFUMxPETy-H, b) POLFUM 1:15, e c) do PET .....	58
Figura 25. Difratoogramas de raios-X das blendas a) da série POLFUMxPETy-H e b) do PET .....	59
Figura 26. Espectros infravermelhos das blendas da série HAAKE a) POLFUM70PET30-H, b) POLFUM50PET50-H, c) POLFUM30PET70-H.....	60
Figura 27. . Micrografias eletrônicas de varredura das blendas POLFUMxPETy – H (500 X). .....	60
Figura 28. Curvas de TGA e DTG a) blendas 50 % PET dos métodos do reator e do Haake b) blendas 70 % PET dos métodos do reator e do Haake .....	61
Figura 29. Curvas de DSC a) blendas 50 % PET dos métodos do reator e do Haake b) blendas 70 % PET dos métodos do reator e do Haake. c) PET. ....	62
Figura 30. Difratoogramas de raios-X (DRX) a) blendas 50 % PET dos métodos do reator e do Haake b) blendas 70 % PET dos métodos do reator e do Haake. c) PET e do POLFUM .....	63
Figura 31. Micrografias eletrônicas de varredura das blendas a) 50 % de PET preparada no reator, 1000 X b) 50 % de PET preparada no Haake, 1000 X, c) 70 % de PET preparada no reator 2000 X e d) 70 % de PET preparada no Haake 2000 X.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades Físicas do Glicerol .....	31
Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos materiais utilizados. ....	39
Tabela 3. Razões molares dos poliésteres .....	40
Tabela 4. Série POLFUM x PETy– R .....	41
Tabela 5. Série POLFUM x PETy – H.....	42
Tabela 6. Dados da termogravimetria da série POLFUM .....	46
Tabela 7. Número de onda e os fenômenos correspondentes.....	50
Tabela 8. Dados termogravimétricos da série POLMFUM x PETy – R.....	52
Tabela 9. Número de onda e os fenômenos correspondentes.....	55
Tabela 10. Dados termogravimétricos da série POLMFUMxPETy - H .....	57

## 1. INTRODUÇÃO

As blendagens poliméricas têm se tornado um dos mais interessantes métodos para obtenção de novos materiais com propriedades favoráveis em relação à síntese de novos polímeros. Algumas destas propriedades podem ser obtidas pela mistura de diferentes polímeros e geralmente são superiores em comparação com as dos componentes individuais. As misturas poliméricas são importantes materiais que se destacam pela ampla faixa da razão custo/benefício (HE *et al.*, 2005; ITO *et al.*, 2004).

As propriedades finais de blendas (misturas poliméricas) dependem dos componentes (natureza física e química dos polímeros), mas também do processamento das mesmas (CABRAL, 2001; CASSÚ, 2000). Blendas podem ser preparadas a partir da mistura de soluções poliméricas, por diferentes técnicas de extrusão (rosca simples ou dupla rosca), entre outras. Um processo interessante para a preparação de blendas é o da polimerização *in situ* (CASSÚ, 2000). Neste caso, o polímero A pode ser misturado a monômeros, ocorrendo a formação do polímero B, e a sua mistura concomitante com o polímero A. Esse processo pode levar a uma mistura bastante homogênea dos polímeros A e B, porém necessita de uma etapa de otimização, uma vez que a presença do polímero A pode afetar a cinética de formação do polímero B (CASSÚ, 2000). Blendas poliméricas também são importantes no tocante à reciclagem de polímeros. Após o consumo, as propriedades dos polímeros podem deteriorar-se, o que pode ser contornado pela adição de um segundo componente. A mistura de polímeros na forma de blendas é um método simples, rápido e econômico. Além disso, esse método possibilita a adequação das propriedades para uma determinada aplicação, apenas com a mudança da composição da mistura (LOPES, 2003).

A geração de resíduos domésticos produzidos em todo mundo aumentou três vezes mais que a população nos últimos 30 anos (CANELLAS-SCANELLAS, 2006).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), o aumento da geração de resíduos é devido ao crescimento populacional, à urbanização, ao estilo de vida moderno, à industrialização e ao crescimento da geração de excedente de renda e, por consequência, de consumo. Do resíduo sólido urbano gerado, os materiais plásticos representam de 6 a 7% em massa (16% em volume) e dificultam a compactação de aterros, prejudicando a decomposição dos materiais biologicamente degradáveis (ABIPET, 2005).

Assim, a recuperação e a reciclagem de materiais plásticos passaram a ser consideradas metas prioritárias na política de gestão de resíduos, podendo ocasionar economia de energia, geração de empregos e aumento da vida útil dos aterros (BRUSADINI, 2003).

Dentre os resíduos plásticos o poli(tereftalato de etileno) (PET) é um dos materiais que se encontra em maior proporção volumétrica nos resíduos sólidos urbanos. É importante observar que, até meados da década de 80, o PET encontrava mercado quase exclusivamente em aplicações de engenharia. A partir de então, devido a vantagens que combina baixo custo de síntese, boas propriedades mecânicas, estabilidade térmica, baixa permeabilidade a gases, como CO<sub>2</sub>, esse polímero tem continuamente substituído vários termoplásticos em inúmeras aplicações industriais (KINT, 1999).

O PET é um material termoplástico sendo inócuo para o ser humano. Mas, ao ser descartado torna-se um agente nocivo ao meio ambiente, tanto pela grande quantidade presente no lixo, como pela sua alta resistência a agentes biológicos e atmosféricos (KINT, 1999).

A produção do biodiesel a partir de oleaginosas vem sendo incentivado pelo governo brasileiro, pois se trata de um combustível renovável e ecologicamente amigável (TEIXEIRA, 2008). No Brasil, a Lei 11.097/05 define biodiesel como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa



substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. A concentração de biodiesel presente na mistura biodiesel/diesel é informada por meio de uma nomenclatura específica, definida por BX, em que B refere-se ao biodiesel e X à percentagem em volume do biodiesel. Assim B5, B20 e B100 referem-se às misturas de biodiesel/diesel contendo 5, 20 e 100 % de biodiesel, respectivamente (SOARES, 2008).

A Lei 11.097, sancionada em 13 de janeiro de 2005, obrigou a mistura de 2 % de biodiesel ao diesel (TEIXEIRA, 2008) e estipulou prazo de três anos para a mistura se tornar obrigatória e oito anos para o percentual aumentar para 5 %. Entretanto, em janeiro de 2010 devido ao sucesso do programa, foi antecipado o aumento de 5 % de biodiesel na mistura. No entanto a destinação do glicerol gerado como co-produto na produção do biodiesel constitui uma preocupação, pois corresponde a 30 % em massa do biodiesel produzido. A adição de 2 % de biodiesel para veículos movidos a diesel gerou um excedente de 60 a 80 mil toneladas anuais de glicerol no Brasil. Essa quantidade aumentou com a adição obrigatória de 5 % de biosiedel no diesel, o B5. Esta crescente produção de biodiesel em diversos países do mundo vai gerar um volume de glicerol superior a 500 milhões de toneladas nos próximos anos. Por esta razão, é crescente a preocupação de se procurar novas aplicações para esse produto.

O glicerol vem sendo utilizado como precursor de novos materiais poliméricos. A reação entre glicerol e triglicerídeos naturais ou outros monômeros possibilita a produção de polímeros, como resinas de poliéster (MOSIEWICKI, 2007) ou resinas epóxi (KOBAYASHII, 2007). A reação entre glicerol e anidrido maléico viabiliza a preparação de resinas alquídicas (LIN, 2008). Novos poliésteres vêm sendo obtidos a partir da reação entre ácido adípico e glicerol (BRIOUDE et al, 2007), ácido ftálico e glicerol (GUIMARÃES et al, 2007) e ácido tereftálico e glicerol (SANTOS et al, 2008).

No presente trabalho, o PET pós-consumo foi misturado a poliéster derivado do glicerol e do ácido fumárico (POLFUM) utilizando dois processos:

- ✓ Mistura do POLFUM/PET pós-consumo em um misturador do tipo Haake.
- ✓ Reação entre glicerol e ácido fumárico na presença do PET.

A motivação para a realização deste trabalho foi a utilização do PET pós-consumo, contribuindo para a diminuição do lixo urbano, bem como o uso do glicerol (co-produto na produção do biodiesel) para a síntese do POLFUM, a fim de viabilizar economicamente a produção desse novo combustível. As propriedades finais das blendas (comportamento térmico, miscibilidade e cristalinidade) foram comparadas e discutidas em função dos diferentes métodos de preparação.

Na seção de “Revisão Bibliográfica”, apresentam-se as definições e esclarecimentos dos principais assuntos envolvidos na elaboração e execução desta Dissertação. Na “Metodologia”, estão descritas as etapas de preparação dos poliésteres e blendas, bem como as técnicas de caracterização dos materiais utilizados seguido por Resultados, Discussão e Conclusões.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar misturas poliméricas à base de poliéster/PET pós-consumo por dois métodos diferentes, e caracterizar as propriedades físico-químicas destes materiais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

#### *Síntese dos materiais*

- ✓ Sintetizar homopolímeros a partir da reação do glicerol e ácido fumárico em 3 diferentes proporções.
- ✓ Preparar misturas poliméricas poliéster/PET pós-consumo com o homopolímero que apresentar melhor propriedade, utilizando o método do reator.
- ✓ Preparar misturas poliméricas de poliéster/PET pós-consumo com o homopolímero que apresentar melhor propriedade, utilizando o misturador Haake.
- ✓ Estudar a influência da proporção poliéster/PET pós-consumo sobre as propriedades das misturas poliméricas.
- ✓ Comparar a influência dos dois métodos nas propriedades finais dos materiais.

*Caracterização dos materiais com ensaios físico-químicos: TGA, DSC, FTIR, DRX, MEV.*

- ✓ Caracterizar os homopolímeros preparados;
- ✓ Caracterizar as blendas poliméricas preparadas no reator;
- ✓ Caracterizar as blendas preparadas no misturador Haake.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BLENDS POLIMÉRICAS

As blends poliméricas têm se tornado um dos mais interessantes métodos para obtenção de novos materiais com propriedades específicas favoráveis em relação à síntese de novos polímeros. Algumas destas propriedades podem ser combinadas pela mistura de diferentes polímeros e, geralmente, são melhoradas em comparação com as dos componentes individuais. As misturas poliméricas são importantes materiais que se destacam pela ampla faixa de razão custo/benefício (HE *et al*, 2005; ITO *et al*, 2004). Além disso, a preparação de blends poliméricas constitui uma alternativa para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, geralmente, não são encontradas em um único material (ARAÚJO *et al*, 2003).

Blends poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química entre eles (ORÉFICE *et al*, 2004). Quando se trata de mistura de polímeros, a massa pode se apresentar como um sistema homogêneo, unifásico, ou como um sistema heterogêneo, multifásico, e as propriedades dependem da composição do sistema, da compatibilidade de seus componentes, do processamento e da morfologia apresentada pelas fases (CABRAL *et al*, 2000). A Figura 1 exemplifica o deslocamento das temperaturas de transição vítrea de misturas miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis.

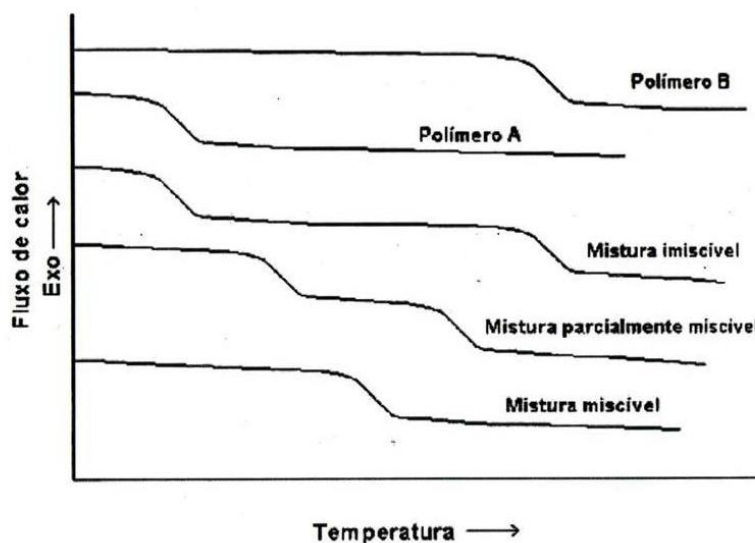


Figura 1. Temperatura de transição vítrea de misturas poliméricas

Neste trabalho a obtenção das blendas poliméricas do tipo Haake foi feita por meio da técnica de mistura mecânica, que consiste na mistura de polímeros através da fusão e posterior moldagem dos mesmos. Esta técnica baseia-se na termodinâmica e nas condições reológicas do sistema durante o processo de fusão e mistura. Além disso, a morfologia da blenda depende, sobretudo, do grau de mistura e da taxa de resfriamento, sendo de extrema importância, pois apresenta influência direta nas propriedades finais do material obtido (CAMARGO, 2003).

Suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas para uma vasta gama de aplicações, proporcionando desempenho desejável para o produto final (ITO *et al*, 2004). As principais aplicações das blendas poliméricas encontram-se na indústria automotiva, de embalagens e eletro-eletrônica.

### 3.2 POLIÉSTERES

Desde o início do século dezenove tem-se conhecimento de que o aquecimento de poliácidos e glicerol resulta em resinas compostas. Em 1910 – 1920, a *General Electric*

*Company* iniciou uma pesquisa da reação química de anidrido ftálico e glicerol e desenvolveu a tecnologia de resinas alquídicas, que são essencialmente anidridos ftálicos, glicerol e gorduras ácidas de monocarboxílicos insaturados. Estas resinas são solúveis em aromáticos ou hidrocarbonetos alifáticos e são ainda usadas em revestimentos, vernizes e tintas (FRADET & TESSIER, 2003).

Nesta classe, a ligação característica é a ligação éster  $-\text{CO}-\text{O}-$ , podendo gerar cadeias saturadas ou insaturadas, dependendo do tipo de matriz inicial empregado (CANEVAROLO, 2002). Todavia, os poliésteres modernos tiveram início em 1930 quando Carothers provou a teoria molecular de Staudinger através de estudos experimentais das reações entre ácidos alifáticos di-básicos e dióis, estabelecendo a relação entre o grau de polimerização, conversão, funcionalidade e ponto de gel. Ao final dos anos 30, quando Carothers e Flory estudavam os poliésteres alifáticos, surgiu um novo tipo de resina termorrígida, baseada em poliésteres insaturados. Os poliésteres insaturados são sintetizados pela reação das misturas de ácidos di-básicos saturados e insaturados ou anidridos com 1,2-dióis alifáticos (FRADET & TESSIER, 2003).

Os poliésteres obtidos usando-se ácidos dicarboxílicos alifáticos apresentam propriedades elásticas; enquanto, os poliésteres preparados usando-se ácidos dicarboxílicos aromáticos tornam o material quebradiço, inviabilizando nos dois casos a confecção de filmes. Polióis poliésteres a base de ácido adípico  $[\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}]$  são usados em aplicações nas quais se queira flexibilidade, como nas espumas flexíveis, solados, elastômeros vazados, adesivos e revestimentos macios. Quando se utilizam monômeros bifuncionais (diácidos e dióis) obtêm-se poliadipatosdióis lineares usados em elastômeros, e quando são usados diácidos, dióis e um pequeno teor de trióis (trimetilol propano, glicerina) obtêm-se cadeias ramificadas, usadas nas espumas flexíveis. Os polióis poliésteres aromáticos normalmente são derivados dos ácidos ftálicos, e introduzem rigidez na cadeia polimérica,

sendo empregados nas espumas rígidas de poliisocianurato (PIR), e em tintas de alto desempenho (VILAR, 2008).

### **3.3 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) [PET]**

O poli (tereftalato de etileno), PET (Figura 2), é um poliéster termoplástico muito versátil, com utilidades que vão desde fibras têxteis, embalagens, fitas de áudio e vídeo, filmes fotográficos a polímero de engenharia (ASSIS, 2004).

Surgiu em 1941 para uso em fibras sintéticas e, em meados da década de 1960, começou a ser usado para a produção de filmes. No começo da década de 1970, com a técnica de bi-orientação em garrafas, o PET ganhou grande expressão no mercado de garrafas para embalagens. A primeira garrafa PET surgiu em 1973 e quatro anos depois, 1977, aconteceu a primeira reciclagem, utilizando a reciclagem mecânica (ASSIS, 2004) .

A descoberta das embalagens PET, que fizeram sua estréia mundial nos anos 70, foi desencadeado a partir do desenvolvimento de tecnologias de transformação que permitiram sua produção em larga escala e a baixo custo. Os grandes fabricantes passaram, então, a substituir as embalagens tradicionais pelas práticas embalagens de PET. Com seu conjunto de vantagens – transparentes, leves, inquebráveis, de *designs* diferenciados – as embalagens PET rapidamente conquistaram a indústria e os consumidores (ARNALDO-PAPUMM 2008).

No Brasil, a novidade chegou na década de 90. Sendo que o crescimento foi tão expressivo que a produção nacional de PET saltou de 70 mil toneladas em 1994 para aproximadamente 374 mil toneladas em 2005. De modo que, a tendência de adoção do PET em substituição a outros materiais se manteve. Essa substituição foi comprovada pela expansão da demanda mundial, calculada em 2008 em mais de 7 milhões de toneladas/ano (ARNALDO- PAPUMM 2008).

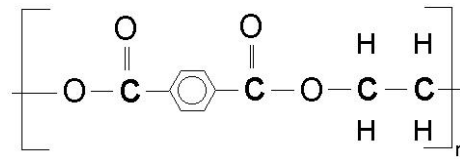


Figura 2.Estrutura química do PET.

Principais propriedades:

- Boa resistência mecânica, térmica e química;
- Boas propriedades de barreira: absorção de oxigênio é de 10 a 20 vezes menor que nos plásticos “*commodities*”;
- Fácil reciclabilidade.

Trata-se de um polímero de engenharia que, graças ao contínuo aperfeiçoamento de seu processo de fabricação e à enorme aceitação na fabricação de garrafas de refrigerante, acabou mudando de *status*: passou de plástico de engenharia para *commodity*. A sigla PET tem sido utilizada internacionalmente para designar esta resina, que também pode ser identificada nas embalagens pelo símbolo característico de identificação de plásticos, sendo o PET identificado com o número 1. O PET é um termoplástico que pode ser reduzido a fibras (como o *dácron*) e filmes.

Aplicações:

Como garrafas para bebidas carbonatadas, óleos vegetais, produtos de limpeza, etc.;

Na forma de fibras, sob a marca Tergal® (ICI) ou Dracon® (*Du Pont*), apresentam excelente resistência mecânica e ao amassamento, bem como lavagem e secagem rápida.



Na forma de películas transparentes e altamente resistentes, sob a marca Mylar®, mas caras, sendo usadas em aplicações especiais, isolamento de capacitores, películas cinematográficas, fitas magnéticas, filmes e placas para radiografia.

Resina para moldagem com reforço de 30% de fibra de vidro, sob a marca *Rynite® (Du Pont)*, usada na fabricação de carcaças de bombas, carburadores, componentes elétricos de carros, etc. (PEREIRA, 2009).

As garrafas de PET são leves, possuem alta resistência mecânica e química, além de terem excelentes propriedades de barreira a gases e odores. Também possuem características estéticas interessantes como a transparência, o brilho e a superfície lisa (ASSIS, 2004). Essas características fizeram aumentar o consumo dessas garrafas para embalagens de óleos vegetais, água, produtos de limpeza, cosméticos e, principalmente, bebidas carbonatadas. Porém, devido ao seu curto tempo de utilização e ao grande volume que ocupam nos aterros sanitários, as garrafas causam preocupação ambiental e despertam grande interesse quanto à sua reciclagem (ASSIS, 2004).

### **3.4 RECICLAGEM DO PET**

Os polímeros são considerados os grandes poluidores ambientais, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Além disto, os resíduos poliméricos quando descartados em lugares inadequados, como lixões, rios, encostas, etc., causam um impacto ainda maior ao meio ambiente. Portanto, a reciclagem de forma sistemática é uma das soluções mais viáveis para minimizar o impacto causado pelos polímeros ao meio ambiente (SPINACÉ, 2005).

A Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA) define reciclagem como “a coleta, processamento, comercialização e uso de materiais considerados lixo”. A definição encontrada nos dicionários traz a reciclagem como “o processo pela qual passa um

mesmo material já utilizado para fazer o mesmo produto ou um produto equivalente”. Assim, segundo estas definições, a reciclagem consiste em um processo de transformações de materiais, previamente separados, de forma a possibilitar a sua recuperação. Estes materiais podem ter duas origens: rejeitos de processo industrial ou produto pós-consumo (PIVA, 2004).

As indústrias que realizam o reprocessamento do polímero, retornando-o à linha de produção, ganham em competitividade e produtividade. Atualmente, a reciclagem de resíduos de origem industrial é realizada em um grande número de empresas. Esta prática se estabelece à medida que novas tecnologias são desenvolvidas, além de equipamentos de controle ambiental, que acarretam redução paralela de gastos de energia pela diminuição da geração desses resíduos, tornando o produto mais competitivo (PIVA, 2004).

Quanto aos produtos descartados pela sociedade ou resíduos urbanos, pode-se dizer que eles têm sido reaproveitados em um volume acima do que se imagina. Essa reciclagem, conhecida como pós-consumo, é realizada tanto de maneira formal como informal. O reaproveitamento de resíduos de maneira informal é realizado por coletores, individualmente ou agrupados em cooperativas. Quando a reciclagem não é possível, o resíduo passa por tratamento prévio ao seu descarte final ou, em casos extremos, é descartado diretamente no solo (PIVA, 2004).

Vários aspectos motivam a reciclagem dos resíduos poliméricos contidos nos resíduos sólidos urbanos, a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos com disposição final do resíduo, a economia com a recuperação de áreas impactadas pelo mau acondicionamento dos resíduos, o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a redução de gastos com a limpeza e a saúde pública e a geração de emprego e renda (SPINACÉ, 2005).

O PET é identificado para fins de reciclagem, segundo o sistema de identificação sugerido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) pela norma NBR -13230- Simbologias Indicadas na Reciclabilidade e Identificação de Plásticos, de acordo com o sistema apresentado na Figura 3. O sistema de símbolos foi desenvolvido para auxiliar na identificação e separação manual de plásticos (PIVA, 2004).

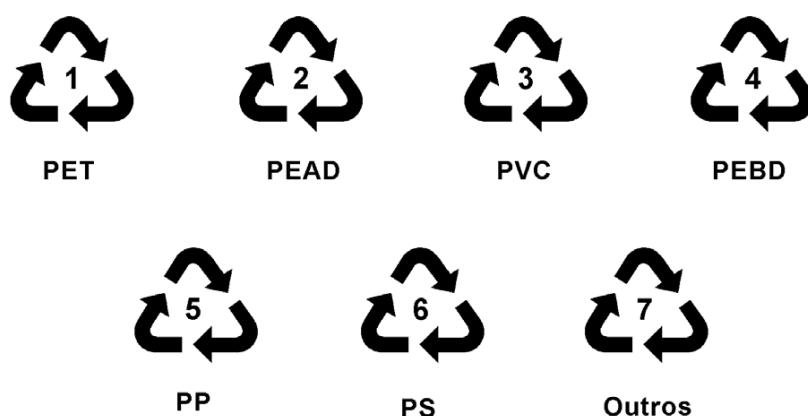


Figura 3. Símbolos que indicam a reciclabilidade e identificam o polímero que constitui o produto.

O PET chegou ao Brasil em 1988; a partir de 1993 começou a despertar o interesse do mercado de embalagens. O país reciclou 230 mil toneladas em 2007, menos apenas que o Japão. Em 2008, 53,5 % do material volta à indústria, e a demanda está crescendo entre empresas do setor têxtil, de embalagens e materiais para construção. De 1996 até 2008, o reúso do material cresce a taxas médias de 18 % ao ano. As taxas de reciclagem do PET no Brasil já superam a marca de 45 % – um patamar que pode ser considerado excelente, levando-se em conta o tempo que o país iniciou essa atividade e a deficiente logística brasileira para resgatar materiais recicláveis. Mas, há oportunidades para avançar mais, por exemplo, por meio do incremento dos sistemas de coleta seletiva (ARNALDO-PAPUMM, 2008).

Desde então, tanto a produção, como a reciclagem e o índice de reciclagem dessas embalagens só têm aumentado.

O PET, por ser um polímero de condensação, assim como os poliuretanos e as poliamidas, é mais facilmente despolimerizado por solvólise do que pela despolimerização térmica, ou catalítica, mais utilizadas em polímeros de adição.

A reciclagem química (solvólise) do PET foi dividida em metanólise, hidrólise, glicólise, aminólise e amonólise por Paszum e Spychaj (PASZUM E SPYCHAJ apud ASSIS, 2004). A glicólise consiste na despolimerização do PET por um glicol ou mistura de glicóis.

Quando a glicólise do PET com o etileno glicol (EG) ocorre de maneira total, produz-se o tereftalato de bis (hidroxietila) – BHET, monômero necessário para a produção do PET. A glicólise também pode ocorrer de maneira parcial, produzindo assim, oligômeros que são utilizadas na preparação de resinas poliésteres insaturadas, resinas alquídicas e poliuretanos (ASSIS, 2004).

O glicol mais citado na literatura é o etileno glicol. Há trabalhos que utilizam também o propileno glicol, dietileno glicol, dipropilenoglicol (PASZUM E SPYCHAJ apud ASSIS, 2004). Com a alteração do glicol utilizado na glicólise, mudam-se também as características do PET, o que abre caminhos para produzir produtos bem diferentes do PET (ASSIS, 2004).

**Tipos de processos de reciclagem.** Processos de reciclagem de plásticos podem ser classificados em uma variedade de modelos. Uma categorização muito utilizada diferencia entre primária, secundária, terciária e reciclagem quaternária. A reciclagem primária, também conhecida como reciclagem mecânica, consiste na combinação de um ou mais processos operacionais para o reaproveitamento do material descartado da própria indústria, transformando-o em grânulos para a fabricação de outros produtos. Já a reciclagem secundária, difere da primária em relação ao material descartado, que neste caso passa a ser resíduo pós-consumo (Figura 4). A reciclagem química, também conhecida como terciária, consiste em um processo tecnológico em que se realiza a conversão do resíduo plástico em

matérias-primas petroquímicas básicas. A reciclagem quaternária ou energética consiste em um processo tecnológico de recuperação de energia contida nos resíduos plásticos, através de incineradores com queima dos resíduos a altíssima temperatura (PIVA, 2004).



Figura 4. Flake de PET- pós consumo

A reciclagem mecânica é a mais utilizada no Brasil devido a vários fatores como custo de mão-de-obra, baixo investimento para instalação de uma planta de reciclagem, grande volume de polímero pós-consumo, etc., ao contrário dos países da Europa e do Japão que utilizam majoritariamente as reciclagens químicas ou energéticas (SPINACÉ, 2005).

### **3.5 BIODIESEL**

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Como essas fontes são não renováveis devendo se esgotar no futuro, a busca por fontes alternativas de energia é de vital importância (NASCIMENTO et al, 2001). Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão 2-4 (FERRARI, 2005), por serem obtidos de fontes renováveis, atrativo para o meio ambiente, podendo ser produzidos em muitos países (BENAZZI, 2006 apud MALCATA, 1990) e pelo fato do seu desenvolvimento permitir redução da dependência de importação de petróleo (FERRARI, 2005).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), define o biodiesel como sendo “um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil” (BRASIL, 2004). Já na *Environment Protection Agency – EPA –USA*, o biodiesel é um combustível ou um aditivo para combustíveis e pode ser usado puro a 100 % (B100), em mistura com o diesel de petróleo (B20), ou em uma proporção baixa como aditivo de 1 a 5 %.

Como combustível o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, HC, CO e CO<sub>2</sub>; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (FERRARI, 2005).

Existem no Brasil inúmeras espécies vegetais (oleaginosas) que podem ser utilizadas para a produção do biodiesel, tais como mamona, soja, algodão, girassol, dendê, amendoim, babaçu, pequi, pinhão-manso, nabo forrageiro entre outras. Os óleos e as gorduras residuais (OGR), aqueles oriundos de frituras, também podem ser utilizados na produção do biodiesel (REDE BAIANA DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 2008).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (BIODIESEL, 2010). Desde o início do PNPB, a demanda de biodiesel no Brasil vem crescendo ano a ano, principalmente com a obrigatoriedade da mistura obrigatória em 2008 (B2), momento em que se iniciaram os Leilões de Biodiesel promovidos pela ANP e com o adiantamento do

programa com a implantação do B5 em 2010 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2011), conforme pode ser observado na Figura 5.

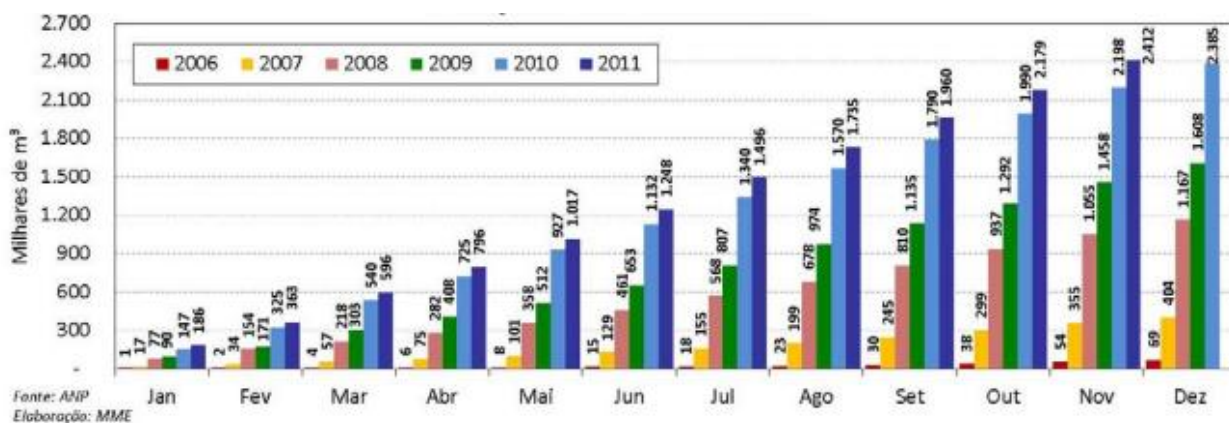


Figura 5. Produção de Biodiesel

Através disto espera-se um aumento na oferta do glicerol, que é um dos produtos da reação de transesterificação de óleos vegetais e animais, na produção do biodiesel. Estes cenários indicam que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerol, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva (SUÊNIA, 2006).

O Hbio é um processo desenvolvido pela Petrobras que incorpora óleo vegetal junto com as frações de diesel na alimentação das colunas de hidroconversão (HDT) de algumas refinarias de petróleo (Figura 6). As HDT's são necessárias para a remoção do enxofre do óleo diesel. Quando são alimentadas junto com óleo vegetal, acontece uma quebra molecular, além da hidrogenação do produto, resultando em hidrocarbonetos parafínicos, que são similares ao diesel de petróleo.

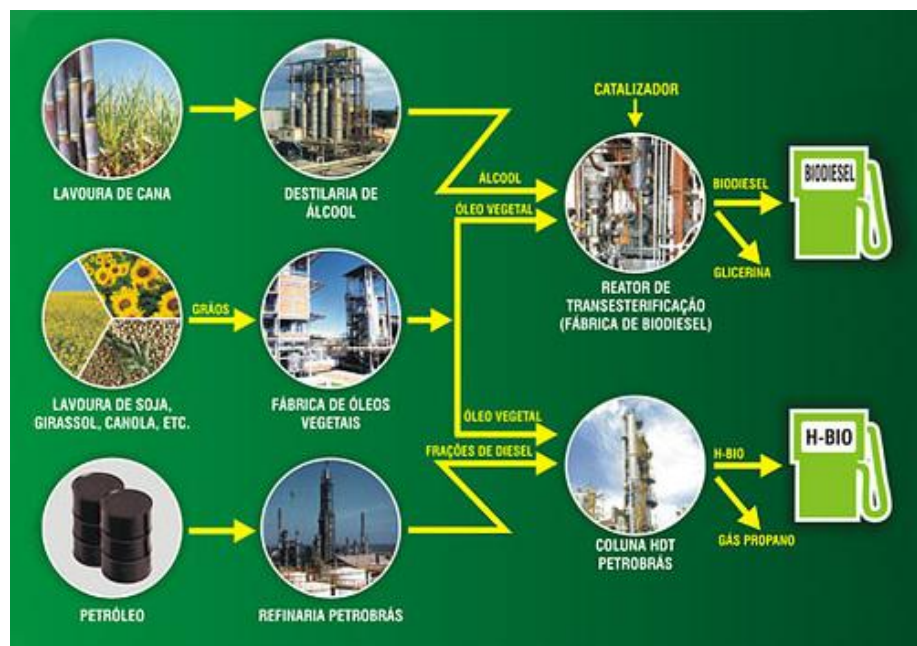


Figura 6. Esquema do ciclo produtivo de biocombustíveis.

Uma das vantagens neste processo em relação à transesterificação é a de que no processo Hbio não se produz glicerina. Neste processo, 100 litros de óleo vegetal são transformados em 96 litros de diesel e em 2,2 m<sup>3</sup> de propano (gás liquefeito de petróleo). É importante ressaltar que o Hbio não concorrerá com o biodiesel, embora possua um potencial de crescimento maior. Toda a produção de diesel da Petrobrás, incluindo o Hbio, receberá a adição do biodiesel nas proporções do programa brasileiro já estabelecido (COAMO, 2006).

### 3.6 GLICEROL

O glicerol é o nome comum do composto orgânico 1,2,3-propanotriol (Figura 7), descoberto por Carl W. Scheele em 1779 durante a separação de PbO preparada com óleo de oliva. Os seus sinônimos são glicerina, trihidroxipropano, glicil álcool, gliceril e 1,2,3-trihidroxipropano. Na natureza, o glicerol existe em vegetais, como soja, mamona, babaçu, girassol, palma, algodão, coco, dendê ou pinhão manso, e em alguns animais em formas combinadas de glicerina com ácidos graxos (LAGES, SILVA-GRAÇA, LUCAS, 1999).



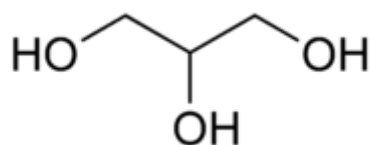


Figura 7. Estrutura química do glicerol.

O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados normalmente contendo mais de 95% de glicerol. Vários níveis de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e traço de impurezas (APPLEBY, 2004; MORRISON, 1994).

O glicerol na sua forma pura apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio. Na Tabela 1 encontram-se as propriedades físicas do glicerol (RIVALDI, 2007).

Tabela 1. Propriedades Físicas do Glicerol (APPLEBY, 2004)

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
Ponto de fusão (° C)	18,17
Ponto de ebulição (° C)	
0,53 kPa	14,9
1,33 kPa	166,1
13,33 kPa	222,4
101,33 kPa	290
Densidade específica, 25/25° C	1,2620
Pressão de vapor (Pa)	
50° C	0,33
100° C	526
150° C	573
200° C	6100
Viscosidade (20° C, mPa.s)	1499
Calor de vaporização (J/mol)	
55° C	88,12
95° C	76,02
Calor de formação (kJ/mol)	667,8
Solubilidade	
Completamente	Água e Álcool
Pouco solúvel	Éter, Dioxano
Insolúvel	Hidrocarboneto

Há muitos usos para o glicerol, com grande quantidade indo para a fabricação de medicamentos e produtos de higiene oral, incluindo creme dental e enxaguante bucal. O uso em alimentos, medicamentos e cosméticos tem crescido, embora o uso de resinas alquídicas tenha diminuído consideravelmente. O glicerol tem também um importante papel no processamento do tabaco, pois este ajuda a manter a umidade prevenindo o ressecamento deste produto; além disto, pode ser utilizado como solvente de muitos compostos (APPLEBY, 2004; ARRUDA *et al*, 2007).

Até recentemente, a produção comercial e o consumo de glicerol eram geralmente considerados uma medida precisa da atividade industrial, pelo fato deste participar de um grande número de processos industriais. No passado, tendia a subir em períodos de prosperidade e caía em épocas de recessão. Com o advento da indústria do biodiesel, o principal co-produto da produção é o glicerol cru, com cerca de 10 % em massa do óleo vegetal processado. Assim, o mercado tem reagido fortemente ao aumento da disponibilidade de glicerol, apesar da produção mundial de biodiesel ainda ser limitada, o preço do glicerol tem diminuído rapidamente. Com a tendência de aumento da produção de biodiesel, cria-se conseqüentemente uma oferta excessiva de glicerol e, por sua vez, o surgimento de novos produtos, especialmente os polímeros (APPLEBY, 2004; KARINEN & KRAUSE, 2006; ZHOU *et al*, 2008).

Um uso importante do glicerol na área polimérica se dá como bloco construtivo fundamental de poliésteres para a produção de polímeros uretânicos, devido a sua reatividade polifuncional (ARRUDA *et al*, 2007). Neste uso, é o iniciador sobre o qual o óxido de propileno, sozinho ou com óxido de etileno, é adicionado para produzir polímeros trifuncionais, os quais sob reação com diisocianatos produzem espumas uretânicas flexíveis. Os poliésteres à base de glicerol também têm seu uso, em espumas rígidas de uretano (APPLEBY, 2004).

### 3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, à temperatura em que começam a se decompor, e acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição.

Pequenas variações de massa podem não ser observadas pela curva de TG. Fazendo-se a termogravimetria da derivada (DTG) a partir das curvas de TG, que corresponde à derivada da variação de massa em relação ao tempo (A) (Equação 1) ou temperatura (B) (Equação 2). A DTG também permite definir com maior precisão as temperaturas onde ocorrem perdas de massa mais significativas. (CANEVAROLO, 2003 e LUCAS *et al*, 2001 apud FERRETO, 2006).

$$f(T \text{ ou } t)dt$$

$$dm = (A)(1)$$

$$f(T \text{ ou } t)dT$$

$$dm = (B)(2)$$

As curvas de DTG evidenciam as inflexões da TG e, portanto, sutis variações da massa são realçadas. Através da análise termogravimétrica são obtidos vários fatores importantes para as caracterizações dos polímeros. A temperatura de fusão ( $T_f$ ) é a temperatura mais alta na qual os cristais poliméricos existiriam. É conhecida como primeira ordem, pois após a  $T_f$  ocorre mudança no estado físico da matéria. A temperatura de transição

vítrea ( $T_g$ ) é definida como a temperatura abaixo da qual o movimento dos segmentos de cadeia é bloqueado. Desta forma, à temperatura acima da temperatura vítrea existirá energia suficiente para permitir movimentos e ondulações nas cadeias do polímero. Abaixo da  $T_g$ , as moléculas estão virtualmente bloqueadas nas suas posições, tornando o material com propriedades vítreas. O conhecimento da  $T_g$  é importante tanto para aplicação correta do material, como para se efetuar controles de temperatura em etapas de conformação. (PIVA, 2004)

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

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de um material em função da temperatura. A técnica de DSC mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, ambos submetidos à mesma programação controlada de temperatura, de modo que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas uma em relação à outra (PILLMEYER JUNIOR, 1984 apud FERRARI, 2006 ).

No DSC por fluxo de calor a amostra e a referência são aquecidas na mesma fonte e a diferença de temperatura é medida. Este sinal é convertido posteriormente à diferença de potência. Este aparelho adota a convenção da DTA (Análise Térmica Diferencial) na qual, se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência for positiva (parte superior da linha de base) significa liberação de calor pela amostra e se a diferença de temperatura for negativa (parte inferior da linha base) significa absorção de calor pela amostra. Por esta técnica podem-se medir além da temperatura de transição vítrea, as temperaturas de fusão, de cristalização, oxidação e os valores de entalpia em cada processo (BROWN, 1988 apud FERRETO, 2006 ).

### **Difratometria de raios-X (DRX)**

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua como centro de emissão de raios X. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arrançados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou em uma mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , em que  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) (KAHN, 2010).

### **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) é umas das técnicas mais importantes para a determinação da estrutura molecular de compostos orgânicos (SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000 apud FERRETO, 2006).

Considerando-se que as moléculas não são estruturas rígidas, os átomos que a constituem vibram em torno de suas posições de equilíbrio, com frequência da ordem de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz ou 0,01 a 0,1 $\hat{\text{A}}$ , a mesma da radiação infravermelha. Dessa forma, haverá interação da referida radiação com as vibrações atômicas da molécula, chamadas vibrações moleculares (LOPES, 1993 apud FERRETO, 2006).

Ao iluminar um conjunto de moléculas com radiação infravermelha de frequência apropriada, ocorre uma absorção de energia da radiação por parte da molécula. O registro gráfico da percentagem de radiação absorvida (ou transmitida) por uma amostra da substância, em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é o que se chama de espectro do infravermelho (LOPES, 1993 apud FERRETO, 2006). A região do espectro em que aparece uma absorção de radiação se chama banda de absorção.

Na espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utiliza-se um interferômetro para coletar os dados, ao invés do monocromador usado nos espectrômetros dispersivos convencionais. A radiação contendo todos os comprimentos de onda é separada em dois feixes, um deles percorrendo uma distância fixa e outro uma distância variável (espelho móvel). A transformada de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo infravermelho (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000 apud FERRETO, 2006). As vantagens do espectrômetro FTIR em relação aos convencionais são uma melhora significativa na razão sinal/ruído por unidade de tempo, um maior ganho de energia, maior velocidade e precisão no espectro obtido (MÚSICO, 1995 apud FERRETO, 2006).

Um dos aspectos mais importantes a se considerar no espectro IR é que a absorção, ou a ausência desta, permite estabelecer se determinados grupos funcionais estão presentes ou ausentes no composto (WILLARD *et al*, 1979 apud FERRETO, 2006).

### **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A imagem microscópica é caracterizada por três parâmetros: aumento, resolução e contraste. Define-se o aumento linear para uma lente ou um sistema óptico como a relação entre o tamanho da imagem e a do objeto  $M=II'/OO'$ . A resolução de um sistema óptico quantifica a sua capacidade de separar individualmente detalhes adjacentes de uma imagem. O limite de resolução ( $\delta$ ) é a menor distância entre dois pontos que ainda podem ser distinguidos; O poder de resolução é o inverso desta medida. Para que haja formação de uma boa imagem precisa-se também de contraste; denomina-se de contraste a capacidade de distinguir traços característicos da estrutura sobre o plano de fundo.

O MEV tem sua maior aplicação no exame de superfícies rugosas (contraste topográfico) e seus principais atributos é a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução; fácil interpretação das imagens, com aparência tridimensional; aquisição de sinal digital. Estas propriedades possibilitam o processamento dos sinais, manipulação e processamento das imagens. Com o auxílio de acessório de micro-sonda, é possível a microanálise de elementos presentes na amostra (MANHEIMER, 2002).

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta a metodologia analítica empregada, bem como as matérias-primas, reagentes e equipamentos utilizados no desenvolvimento experimental.

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Pesquisa do GECIM – Grupo de Energia e Ciências dos Materiais – no Instituto de Química na Universidade Federal da Bahia.

### 4.1 METODOLOGIA

A preparação de poliésteres produzidos a partir da reação de ácidos dicarboxílicos e glicerol já foram relatados na literatura. STUMBÉ & BRUCHMANN (2004) prepararam poliésteres usando ácido adípico. Preparações de poliésteres a partir da reação do glicerol e diferentes ácidos carboxílicos, em diferentes proporções molares, já vêm sendo estudadas no nosso grupo. Foram utilizados ácido adípico (BRIOUDE *et al*, 2007), ácido ftálico (GUIMARÃES *et al*, 2007) e ácido tereftálico (SANTOS *et al*, 2008), produzindo os polímeros das séries POLA, POLF e POLT, respectivamente, cujas propriedades mecânicas são bastante diferenciadas.

Neste trabalho foi preparada uma série de polímeros a partir do glicerol na presença do ácido dicarboxílico, o ácido fumárico, em diferentes proporções, que deram origem à série POLFUM. A partir do POLFUM foram elaboradas blendas em dois tipos diferentes de mistura, uma usando o reator de polimerização e outra o misturador HAAKE, com o acréscimo do PET pós-consumo em três diferentes proporções com o objetivo de observar suas propriedades e possíveis aplicações. Na tabela 2 encontram-se as principais propriedades físico-químicas dos materiais utilizados neste trabalho.



Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos materiais utilizados.

<b>Propriedades Físico Químicas</b>	<b>Ácido Fumárico</b>	<b>Glicerol</b>	<b>PET</b>
<i>Fórmula Molecular</i>	$C_4H_4O_4$	$C_3H_8O_3$	$(C_{10}H_8O_4)_n$
<i>Massa Molecular</i>	116,7	92,1	Variável, depende do tamanho da cadeia.
<i>Aparência</i>	Sólido, branco, inodoro	Líquido, incolor a amarelado, odor característico	Sólido, branco opaco, inodoro
<i>Ponto de Fusão</i>	287°C	18°C	>247°C
<i>Ponto de Ebulição</i>	290°C	290°C	Não se aplica
<i>Densidade</i>	1,635	1,26	1,30 a 1,40
<i>Solubilidade</i>	Solúvel: Água: 0,63% em peso Etanol: 9,8% Insolúvel em benzeno, clorofórmio.	Solúvel em água e álcool e insolúvel em clorofórmio.	Insolúvel em água, álcool, ácido, solventes clorados

Fonte: FISPQ dos materiais

#### 4.1.1 Preparação de poliésteres a partir do glicerol e do ácido fumárico – Série

##### POLFUM

##### Materiais

- Ácido Fumárico, Labsynth;
- Glicerol P. A., Labsynth;
- Dibutildilaurato de estanho, Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

### Preparação dos poliésteres

O poliéster foi preparado em um reator, béquer de vidro de 400 ml com uma tampa de teflon com encaixe para termômetro (Figura 8), adicionando-se glicerol e ácido fumárico em 3 diferentes proporções molares (1:1; 1:1,5; 1:2), usando 0,15 % em peso do dibutildilaurato de estanho como catalisador. A mistura foi aquecida à temperatura próxima a 240 °C sob agitação e após ser polimerizada foi transferida para moldes de teflon e secos em estufa a vácuo. Essa série de poliésteres foi denominada de POLFUM, conforme visto na Tabela 3.

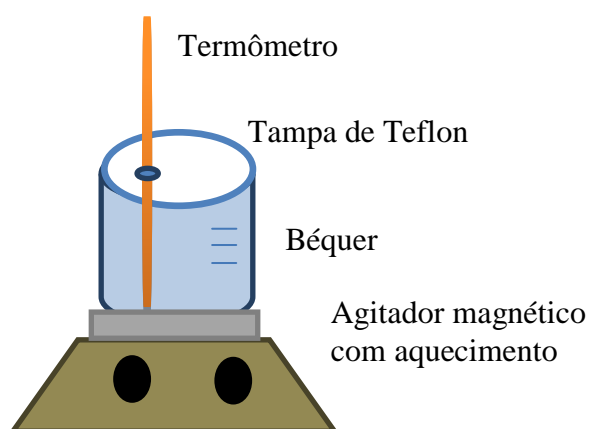


Figura 8. Reator de polimerização

Tabela 3. Razões molares dos poliésteres

Amostra	Razão molar (glicerol/ácido fumárico)
POLFUM (1:1)	1: 1
POLFUM (1:1,5)	1: 1,5
POLFUM (1:2)	1: 2,0

#### 4.1.2 Preparação dos polímeros POLFUM + PET no reator

##### Materiais

Para a preparação dos polímeros no reator foram utilizados:

- Ácido Fumárico, Labsynth;
- Glicerol P. A., Labsynth;
- Dibutildilaurato de estanho (DBTL), Sigma-AldrichChemieGmbH.
- PET Pós-Consumo;

### Preparação dos polímeros no reator

Foram preparados polímeros de POLFUM da relação estequiométrica de 1:1,5 com PET nas seguintes proporções de 30, 50 e 70 %. A preparação dos materiais para a composição dos novos polímeros foi realizado em um reator adicionando-se glicerol e ácido fumárico na proporção molar desejada usando 0,15 % em peso do dibutildilautato de estanho como catalisador. Após a homogeneização dos materiais foi colocado o PET. Em seguida, a mistura foi aquecida próxima a 260 °C, sob agitação, e após polimerizar foi transferida para moldes de teflon e secos em estufa a vácuo. Esta série foi denominada de POLFUM x PETy - R, conforme visto na Tabela 4, em que x refere-se a percentagem de POLFUM, y a percentagem de PET e R ao reator.

Tabela 4. Série POLFUM x PETy- R

AMOSTRA	POLFUM 1:1,5 (%)	PET (%)
POLFUM30PET70 -R	30	70
POLFUM50PET50 -R	50	50
POLFUM70PET30 -R	70	30

#### 4.1.3 Preparação de blendas poliméricas – POLFUM + PET no misturador HAAKE

##### Materiais

Para a preparação das blendas foram utilizados:

- Polímeros da relação estequiométrica (1:1,5) da série POLFUM;
- PET pós-consumo;

##### Preparação das blendas poliméricas no misturador Haake

Foi utilizado o mesmo procedimento na preparação das blendas descrito anteriormente, sendo que neste caso a mistura ocorreu em um reômetro de torque HAAKE Rheomix 600 p (Figura 8a), em câmara de mistura com volume de 69 cm<sup>3</sup>, sob atmosfera de nitrogênio, temperatura constante de 250 °C nas paredes da câmara, rotores do tipo "roller" a uma rotação de 40,0 rpm durante 10 minutos.

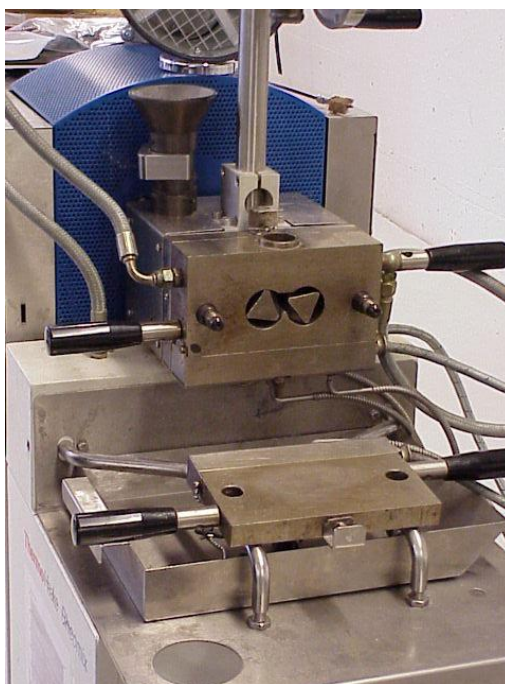


Figura 8a 1. Fotografia do Reômetro de Torque HAAKE Rheomix 600 p

Essa série de blendas foi denominada de POLFUM x PETy - H, conforme a Tabela 5.

Tabela 5. Série POLFUM x PETy – H

AMOSTRA	POLFUM 1:1,5 (%)	PET (%)
POLFUM30PET70 -H	30	70
POLFUM50PET50 -H	50	50
POLFUM70PET30 -H	70	30

## 4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais poliméricos (poliéster e blendas) foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Análise Termogravimétrica, Calorimetrias Diferencial de Varredura, Difratomia de Raios-X, Espectroscopia de Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura.

### **Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada em uma termobalança marca Metler-Toledo, Modelo TGSDTA 851, entre 25 °C a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo de nitrogênio.

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

Os comportamentos térmicos das amostras foram avaliados em um calorímetro marca Shimadzu, modelo DSC-60, entre 25 °C e 600 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

### **Difratometria de raios-X (DRX)**

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios-X, marca Shimadzu, modelo XRD-6000, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,548 \text{ \AA}$ ), tensão de 30 kV, e corrente de 20 mA, utilizando-se as amostras sob a forma de filme.

### **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia de infravermelho foi empregada na caracterização estrutural dos materiais, através das amostras utilizando-se um espectrômetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One, de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

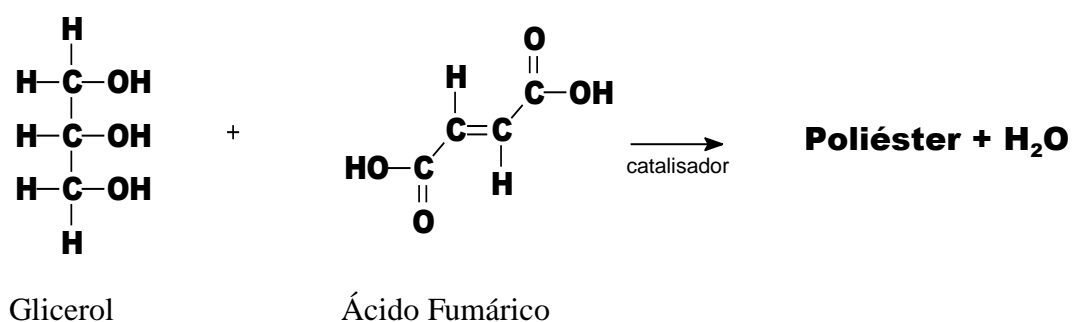
### **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise morfológica dos materiais foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio da marca Shimadzu, Modelo SS-550, com aceleração de voltagem de 7 kV, nas superfícies das amostras, recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando-se um metalizador.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PREPARAÇÃO DE POLIÉSTERES A PARTIR DO GLICEROL E DO ÁCIDO FUMÁRICO – SÉRIE POLFUM

Os poliésteres resultantes da reação de policondensação (Esquema 1) nas três proporções estudadas, POLFUM 1:1 (excesso de glicerol), POLFUM 1:1,5 (proporção estequiométrica) e POLFUM 1:2 (excesso de ácido fumárico), estão representados na Figura 9.



Esquema 1 – Reação do glicerol com o ácido fumárico.

Os POLFUMS apresentam coloração e aspecto diferentes entre eles, onde a proporção de 1:1 é amarelada e mais pegajosa, enquanto que o POLFUM de 1:2 é mais esbranquiçado e mais seca já o POLFUM 1:1,5 tem aspecto intermediário.

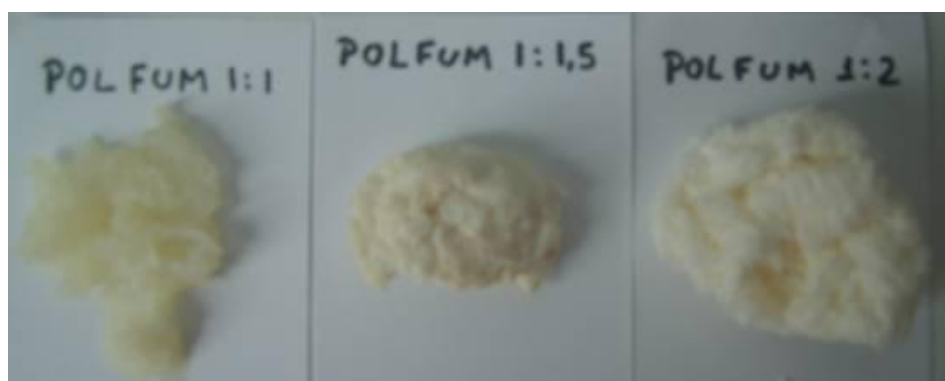


Figura 9. Fotografias dos poliésteres da série POLFUM

### 5.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a resistência térmica dos poliésteres. Na Figura 10 apresentam-se os perfis da TGA das amostras da série POLFUM nas três proporções estudadas. Nesta figura é possível observar que as curvas termogravimétricas apresentam três eventos térmicos. O primeiro evento de 25 a 120 °C é atribuído a evaporação da água produzida na reação de polimerização. O segundo de 170 a 270 °C, mais evidente nos poliésteres com maior concentração de ácido fumárico em relação ao glicerol, é atribuído à sublimação do ácido não reagido (TEMESVÁRI *et al*, 1971) que acontece em 210 °C. Já o terceiro evento, de 320 a 500 °C deve-se à decomposição do polímero. É válido ressaltar que este polímero apresenta estabilidade térmica comparável a resinas alquídicas derivadas do glicerol e anidrido maléico descritas na literatura (LIN, 2008). Portanto, os polímeros da série POLFUM apresentam potencial tecnológico como aditivos em revestimentos (*coatings*) e/ou em formulações de resinas de poliéster insaturado ou poliuretanos, devido à estabilidade térmica destes polímeros. Os principais dados termogravimétricos relacionados aos gráficos abaixo, encontra-se na Tabela 6.

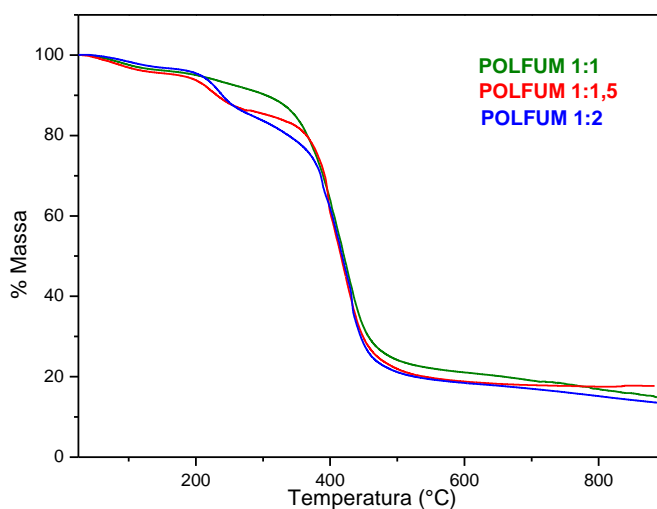


Figura 10. Série POLFUM a) Curva de TGA.

Tabela 6. Dados da termogravimetria da série POLFUM

	POLFUM 1:1	POLFUM 1:1,5	POLFUM 1:2
Tmax (°C)	419	420	421
% Resíduo	19,0	18,0	17,0

### 5.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os resultados da calorimetria exploratória diferencial das amostras POLFUM (Figura 11) apresentam dois eventos térmicos: um endotérmico de 25 a 130 °C, atribuído a evaporação da água, e outro exotérmico de 300 a 450 °C, devido à degradação do poliéster, seguido da formação de substâncias decorrentes dessa decomposição. Além disso, os poliésteres POLFUM 1:1,5 e 1:2 apresentam mais um evento endotérmico em 180 a 240 °C, relacionado à sublimação do ácido fumárico não reagido. Esses resultados estão de acordo com os resultados apresentados no TGA.

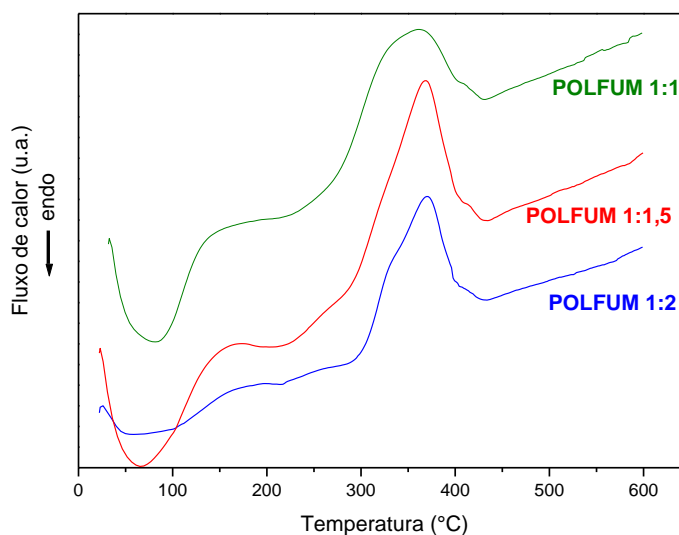


Figura 11. Curvas de DSC da série POLFUM



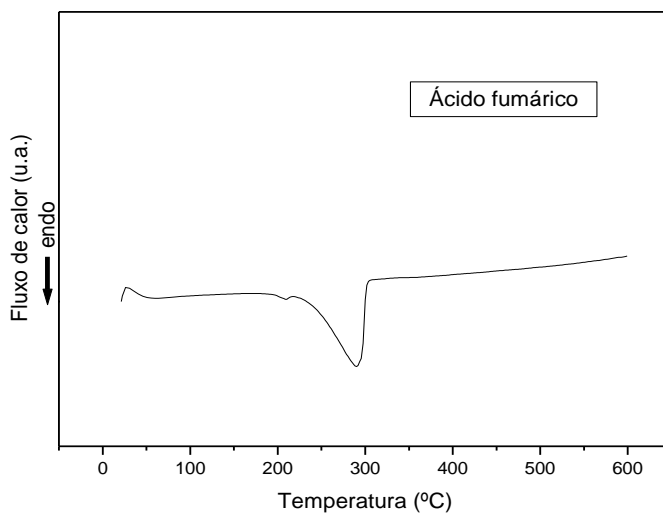


Figura 12. Curva de DSC do ácido fumárico.

### 5.1.3 Difractometria de raios-X (DRX)

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios-X para a série POLFUM (Figura 13a) e o ácido fumárico (Figura 13b). Os difratogramas de raios-X do poliéster POLFUM apresentam caráter tipicamente amorfo com halo em  $2\theta$  igual a  $20^\circ$ . O POLFUM 1:2 apresenta um pico cristalino em  $2\theta$  igual a  $28^\circ$  associado ao ácido fumárico não reagido, os demais picos cristalinos associado ao ácido encontram-se sobrepostos pelo halo amorfo do poliéster.

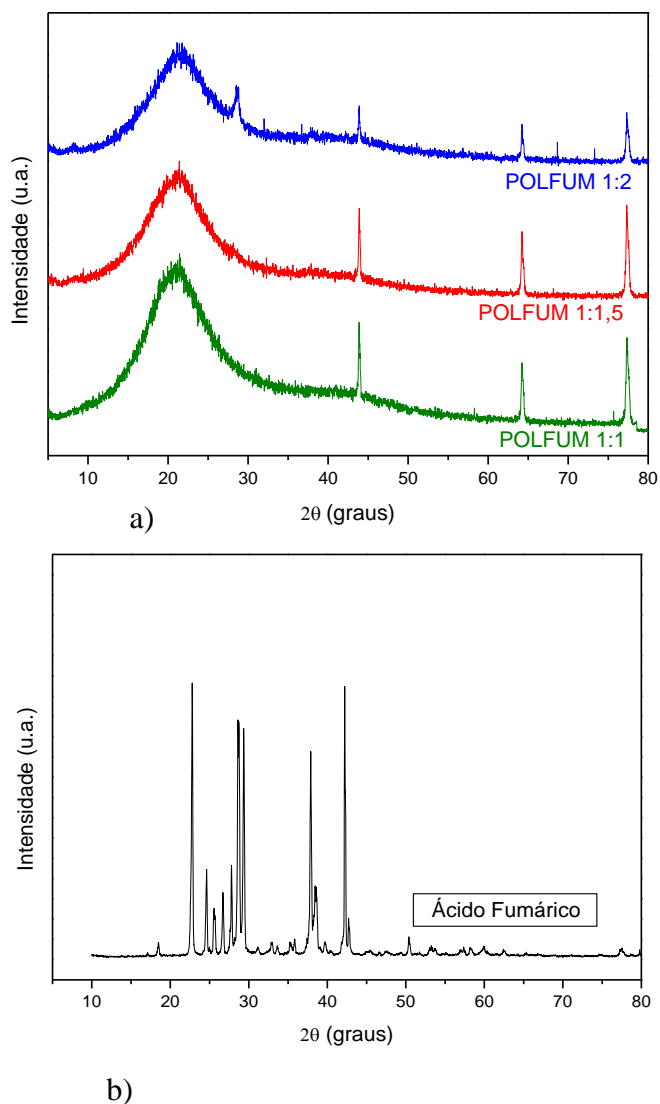
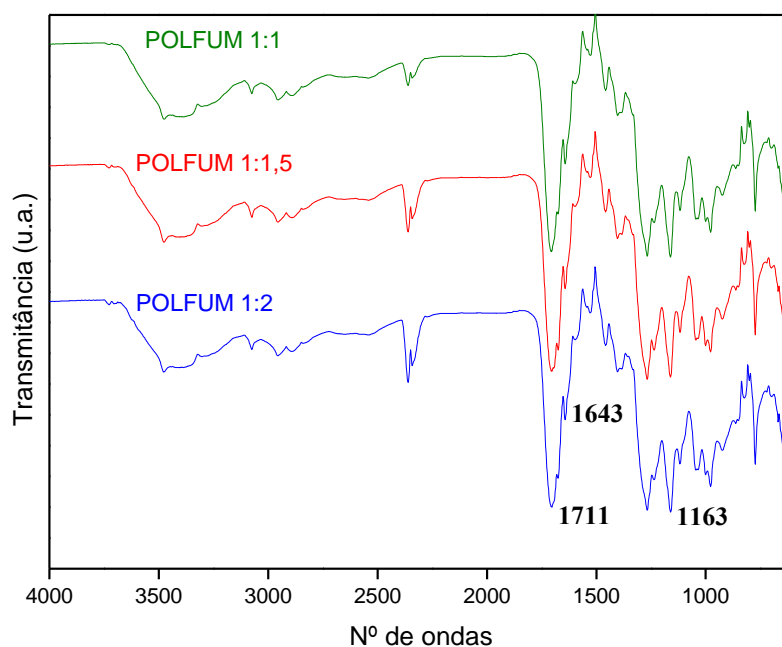


Figura 13. Difratomogramas de raios-X da a) série POLFUM e b) do Ácido Fumárico

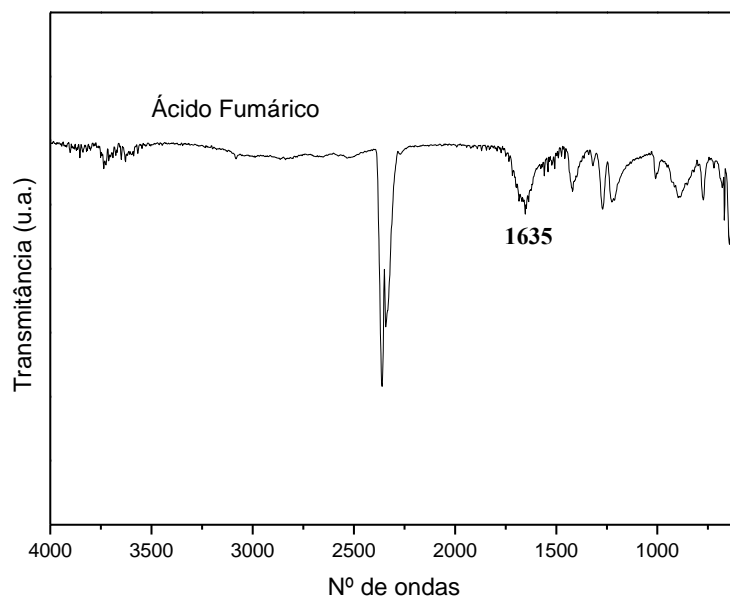
TSUTSUMI *et al* (1994) relatam que materiais preparados a partir dos ácidos dicarboxílicos alifáticos apresentam picos mais definidos, comparados com os materiais preparados a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, isso ocorre porque as cadeias mais longas e flexíveis permitem a formação de redes com maior ordem estrutural.

### 5.1.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 14 evidencia os espectros de absorção na região do infravermelho para a série POLFUM (Figura 14a) e o ácido fumárico (Figura 14b). Os espectros de infravermelho para a série POLFUM (Figura 14a) mostram bandas de absorção em 1210 a 1163  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes à formação do grupo éster, evidenciando a formação dos poliésteres. Pode-se observar também a presença de bandas de absorção atribuídas a ligações duplas de alcenos (1675 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) e a terminações de ácidos carboxílicos (1720 a 1705  $\text{cm}^{-1}$ ) relacionadas ao ácido fumárico. Observou-se que com o aumento da concentração do ácido houve um aumento na intensidade das bandas referentes ao mesmo. A Tabela 7 mostra um resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho.



(a)



(b)

Figura 14. Espectros de infravermelho da série POLFUM (a) e do ácido fumárico (b).

Tabela 7. Número de onda e os fenômenos correspondentes.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Estiramento da ligação
3300 a 2500	O-H Ácido Carboxílico
1720 a 1705	C=O Ácido Carboxílico
1711	C=O Éster
1675 a 1600	C=C Alceno
1210 a 1163	C-O Éster

### 5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micrografia da série POLFUM está representada na Figura 15. O material POLFUM 1:1 possui uma superfície lisa associada ao poliéster produzido. Nos materiais POLFUM 1:1,5 e POLFUM 1:2 observaram-se regiões de aspecto rugoso atribuído a aglomerados de ácido fumárico não reagido, estando mais presente no POLFUM 1:2, que apresenta maior proporção de ácido fumárico.

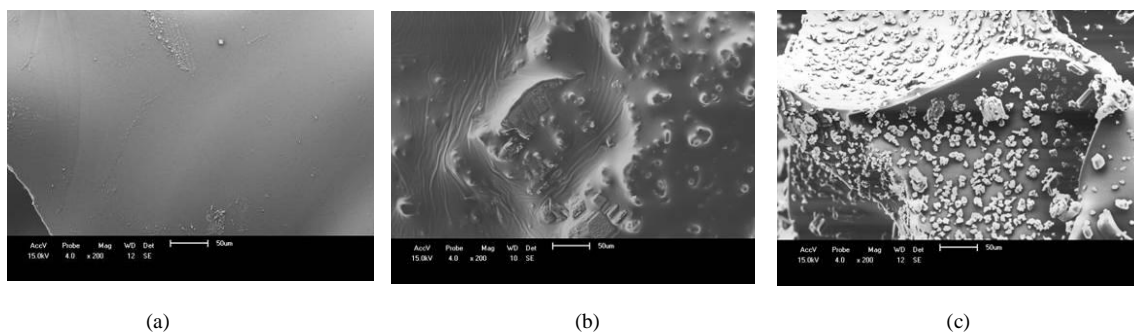


Figura 15. Micrografia eletrônica de varredura da série POLFUM. (a) POLFUM 1:1; (b) POLFUM 1:1,5; (c) POLFUM 1:2. (200 X).

## 5.2 PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS A PARTIR DO GLICEROL, DO ÁCIDO FUMÁRICO E DO POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET) NO REATOR.

Os polímeros que foram preparados no reator de polimerização estão representados na Figura 16. O POLFUM70PET30 - R e POLFUM50PET50 - R tem coloração amarelada devido a maior concentração de glicerol e aparenta ser mais resistente, enquanto que o POLFUM30PET70 - R tem coloração mais esbranquiçada, relacionado a maior quantidade de PET na mistura e mais quebradiço.



Figura 16. Fotografias dos polímeros da série POLFUMxPETY – R 30 %PET, 50 % PET, 70 % PET.

### 5.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos polímeros analisados através das curvas termogravimétricas mostradas nas Figuras 17a e 17b, apresentam perfis intermediários aos dois componentes POLFUM 1:1,5 e PET (Figuras 17c e 17d), proporcional à concentração dos mesmos. Com o aumento da concentração do PET a estabilidade térmica aumenta, como era esperado, já que o PET apresenta uma velocidade máxima de decomposição maior que a do POLFUM 1:1,5 (Figuras 17c e 17d e Tabela 8).

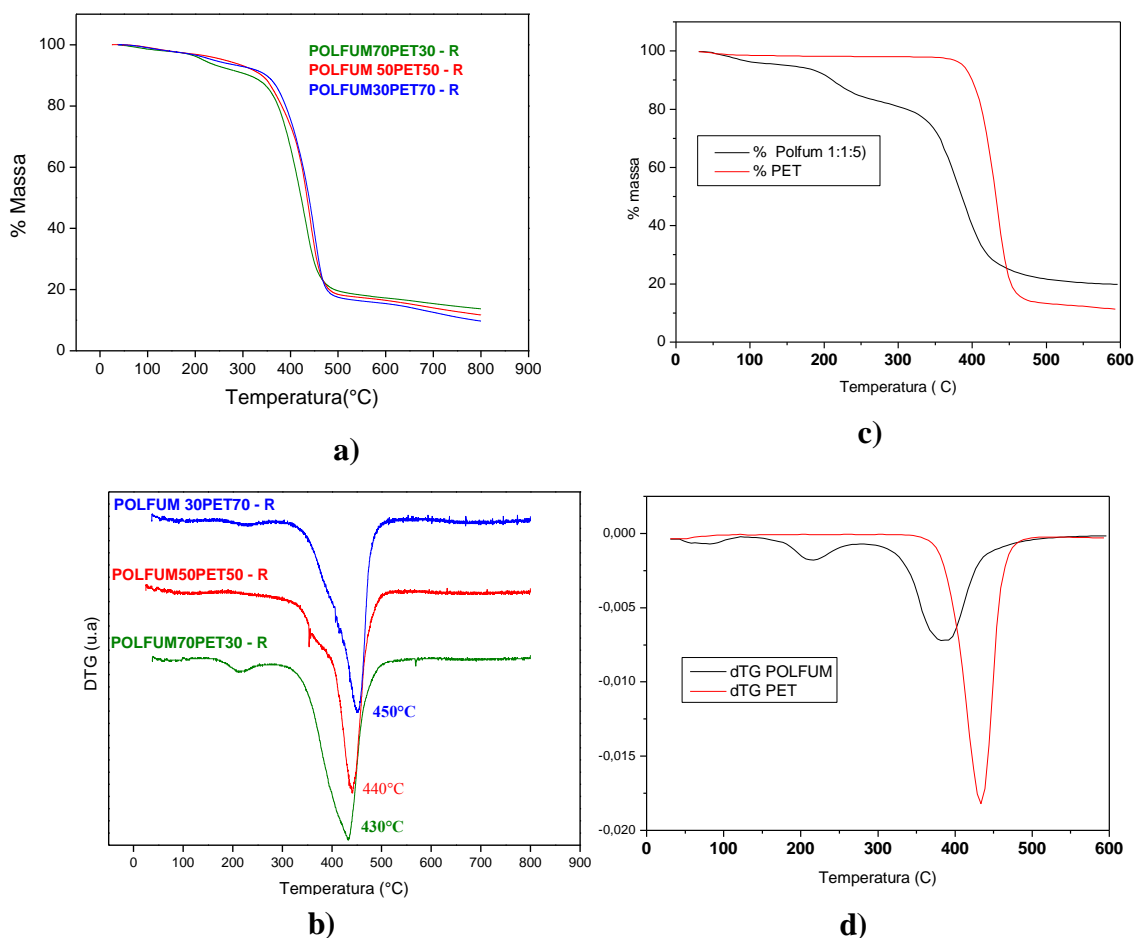


Figura 17. Curvas de a) TGA e b) DTG dos polímeros da série POLFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub> - R, c) TGA do POLFUM 1:1,5 e PET e d) DTG do POLFUM 1:1,5 e PET.

Tabela 8. Dados termogravimétricos da série POLMFUM x PET<sub>y</sub> – R

	POLFUM70PET30 - R	POLFUM50PET50 - R	POLFUM30PET70 - R
Ti (°C)	217,4	262	238,3
Tmax (°C)	430	440	450
% Resíduo	13,7	11,7	9,7

### 5.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas da calorimetria exploratória diferencial dos polímeros da série POLFUM x PET<sub>y</sub> -R (Figura 18a) apresentam quatro principais eventos térmicos: um endotérmico entre 25 a 130°C, atribuído á evaporação da água, outro endotérmico em aproximadamente 250°C, atribuído à fusão do PET, outro exotérmico entre 300 a 450°C, devido á degradação do POLFUM 1:1,5, seguido da formação de substâncias decorrentes

dessa decomposição e, por último, em aproximadamente 450°C, um evento endotérmico atribuído à decomposição do PET, como pode ser visto nas Figuras 18b e 18c, respectivamente.

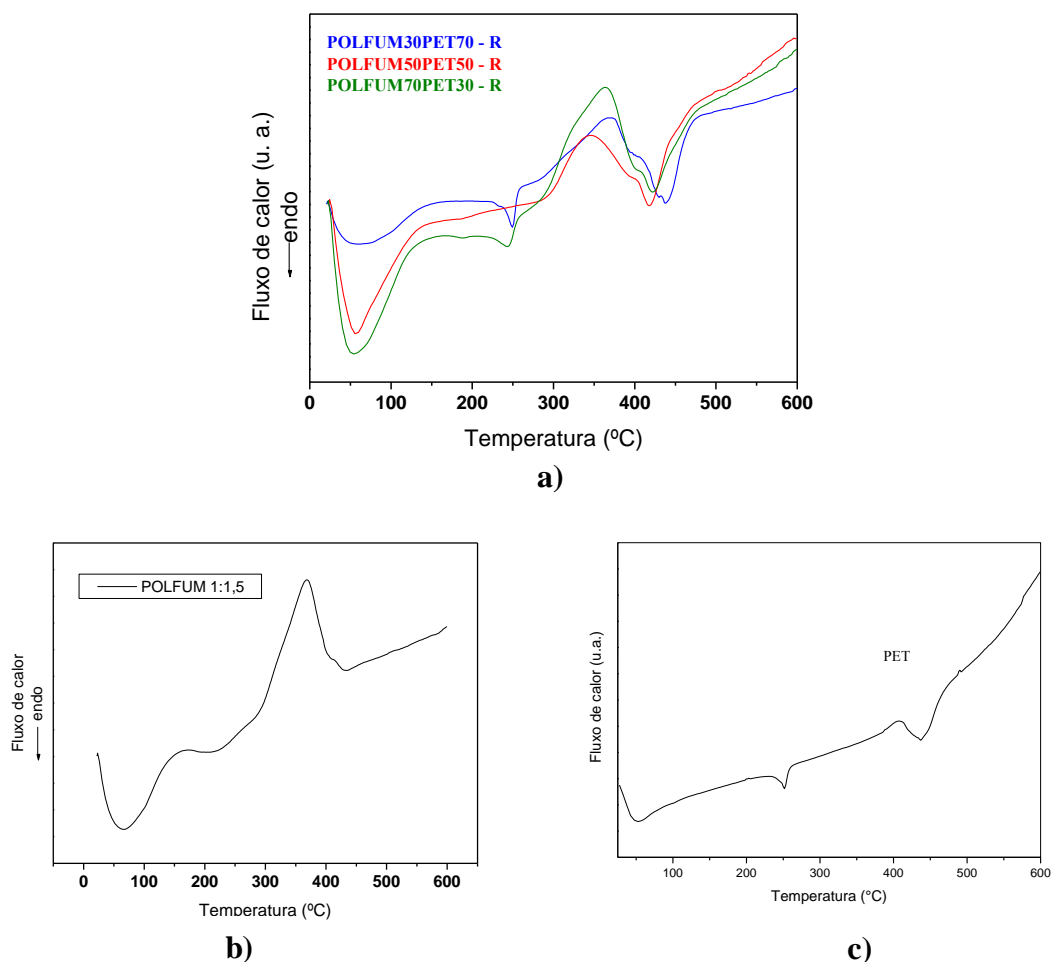


Figura 18. a) Curvas de DSC dos polímeros a) da série POLFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub>, b) do POLFUM 1:1,5 e c) PET

### 5.2.3 Difractometria de raios-X (DRX)

As Figuras mostram os difratogramas de raios-X dos polímeros da série POLFUM/PET-R (Figura 19a), do ácido fumárico, do PET e do POLFUM 1:1,5 (Figura 19b). Os polímeros apresentam caráter tipicamente amorfo com halo em  $2\theta$  igual a  $20^\circ$ . O polímero com 70 % de PET apresenta picos cristalinos associados ao comportamento semicristalino do PET e também ao ácido fumárico não reagido.

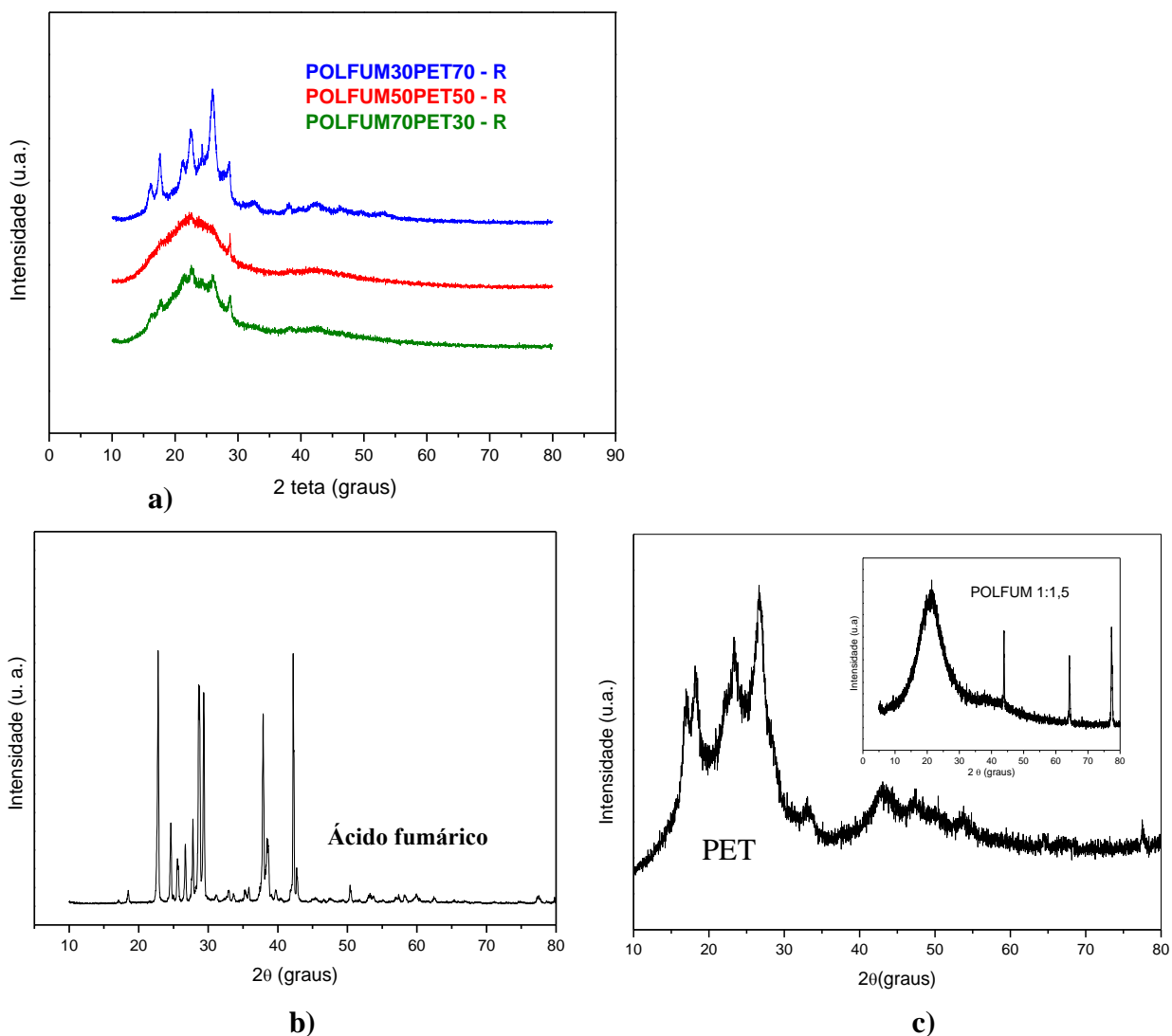


Figura 19. Difratogramas de raios-X dos polímeros a) da série POLFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub> - R, b) do ácido fumárico c) do PET, POLFUM 1:1,5

### 5.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos polímeros da série POLFUM x PET<sub>y</sub> - R e do ácido fumárico são mostrados na Figura 20. É possível observar a presença de bandas de absorção atribuídas a terminações de ácido carboxílico relacionadas ao ácido fumárico em  $1720\text{ cm}^{-1}$  que se sobrepõe à banda de éster ( $1711\text{ cm}^{-1}$ ) (Tabela 9). Entretanto, não foi possível, com essa técnica, observar se ocorreu ligação química entre os dois constituintes.



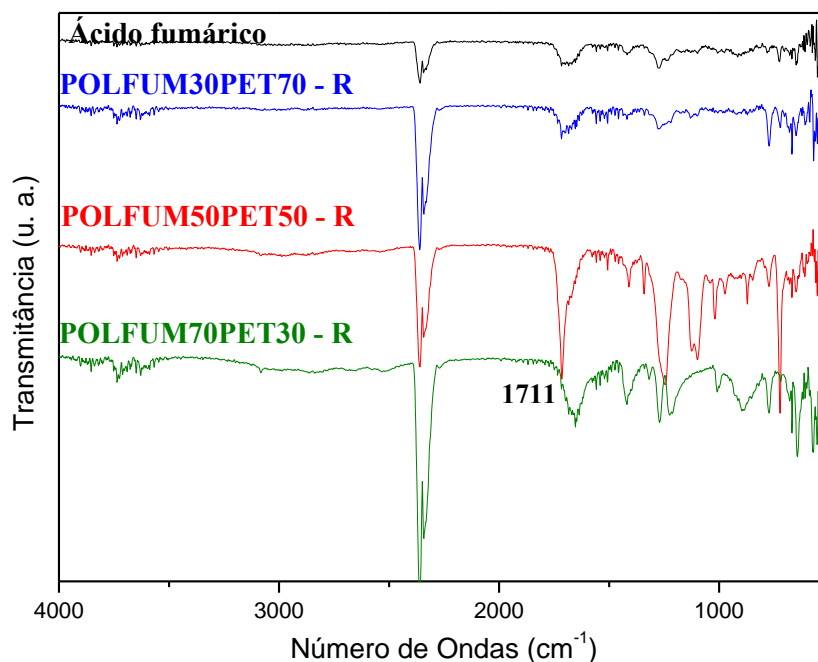


Figura 20. . Espectros de infravermelho dos polímeros da série POLFUMxPETy - R e do ácido fumárico

Tabela 9. Número de onda e os fenômenos correspondentes

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Estiramento de ligação
3300 a 2500	O-H Ácido Carboxílico
1720 a 1705	C=O Ácido Carboxílico
1711	C=O Éster
1675 a 1600	C=C Alceno
1210 a 1163	C-O Éster

### 5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura da série POLFUMxPETy – R são mostradas na Figura 21a e a do PET na Figura 21b. A amostra com 70% de PET apresenta uma superfície predominantemente lisa característica do PET, enquanto a amostra com iguais quantidades dos dois constituintes apresenta regiões lisas e rugosas. A amostra com 70% do POLFUM apresenta predominância de regiões rugosas características deste material.

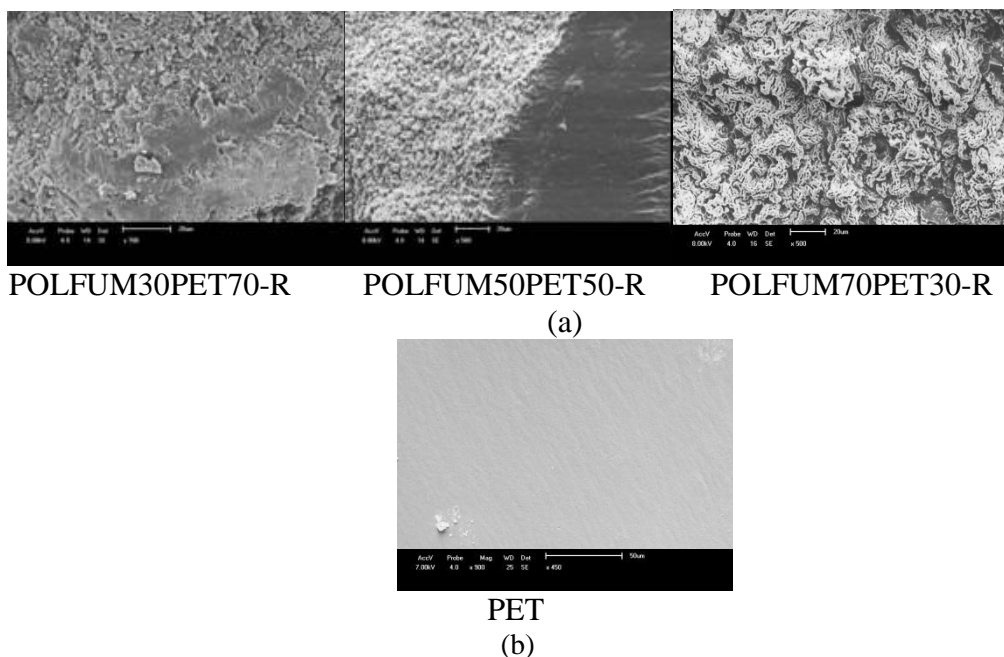


Figura 21. Micrografia eletrônica de varredura dos polímeros (a) da série POLFUMxPETy –R (500 X) e (b) do PET (450 X).

### 5.3 PREPARAÇÃO DAS BLENDS DE POLIÉSTER/PET PÓS-CONSUMO NO MISTURADOR HAAKE

As blends foram preparadas misturando-se os dois constituintes (poliéster/PET) em um misturador automático modelo Haake nas seguintes percentagens (POLFUM 1:1,5/PET) em massa: 30/70 %; 50/50 % e 70/30 %. A Figura 22 mostra as fotografias das amostras da série das blends POLFUM x PETy –H.

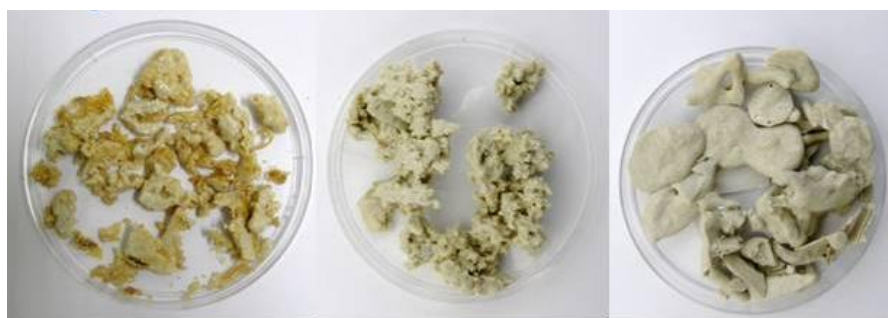


Figura 22. Fotografias das blends da série POLFUMxPETy-H com 30 % PET, 50 % PET e 70 % PET

#### 5.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica da série de misturas preparadas no misturador Haake mostrou um comportamento análogo ao da série preparada no reator, com perfis intermediários aos dois

componentes POLFUM 1:1,5 e PET, sendo proporcional à concentração dos mesmos, como pode ser visto na Figura 23 e Tabela 10.

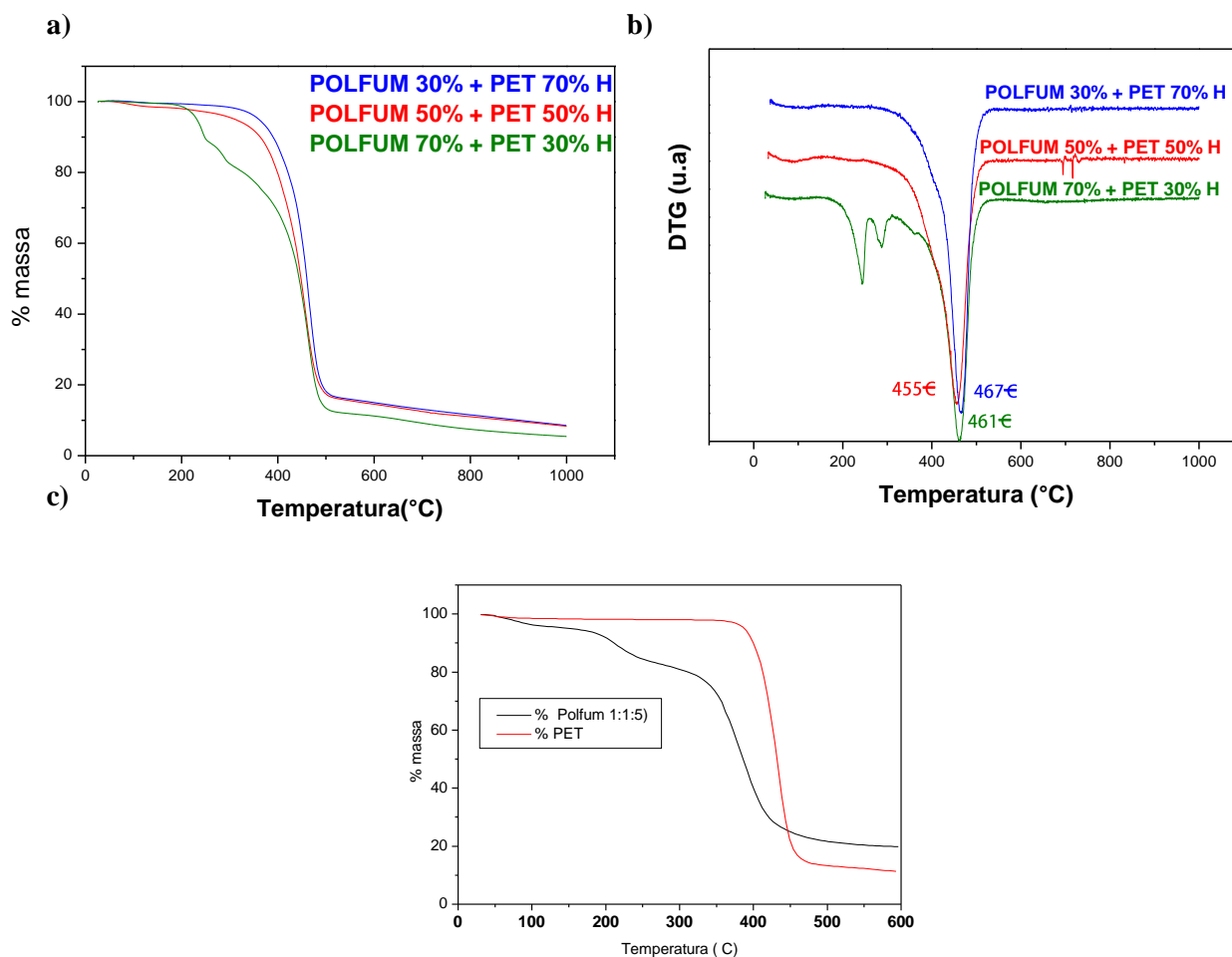


Figura 23. Série POLFUM/PET-H no Haake a) Curvas de TGA da b) Curva DTG c) Curva de TGA do POLFUM 1:1,5 e do PET

Tabela 10. Dados termogravimétricos da série POLMFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub> - H

	POLFUM70PET30 - H	POLFUM50PET50 - H	POLFUM30PET70 - H
T <sub>i</sub> (°C)	359,4	252,9	321,5
T <sub>max</sub> (°C)	461	455	467
% Resíduo	15,4	16,0	13,6

### 5.3.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 24a mostra as curvas da calorimetria exploratória diferencial das blendas da série POLFUM x PET<sub>y</sub>-H. Os eventos de fusão e decomposição do PET não foram

deslocados, aparecendo em 250 e 450°C, como pode ser observado na curva do DSC do PET puro (Figura 24 c). O evento exotérmico entre 300 a 450°C, associado à degradação do POLFUM 1:1,5, seguido da formação de substâncias decorrentes da sua decomposição, sofre um pequeno deslocamento indicando uma possível interação entre as fases.

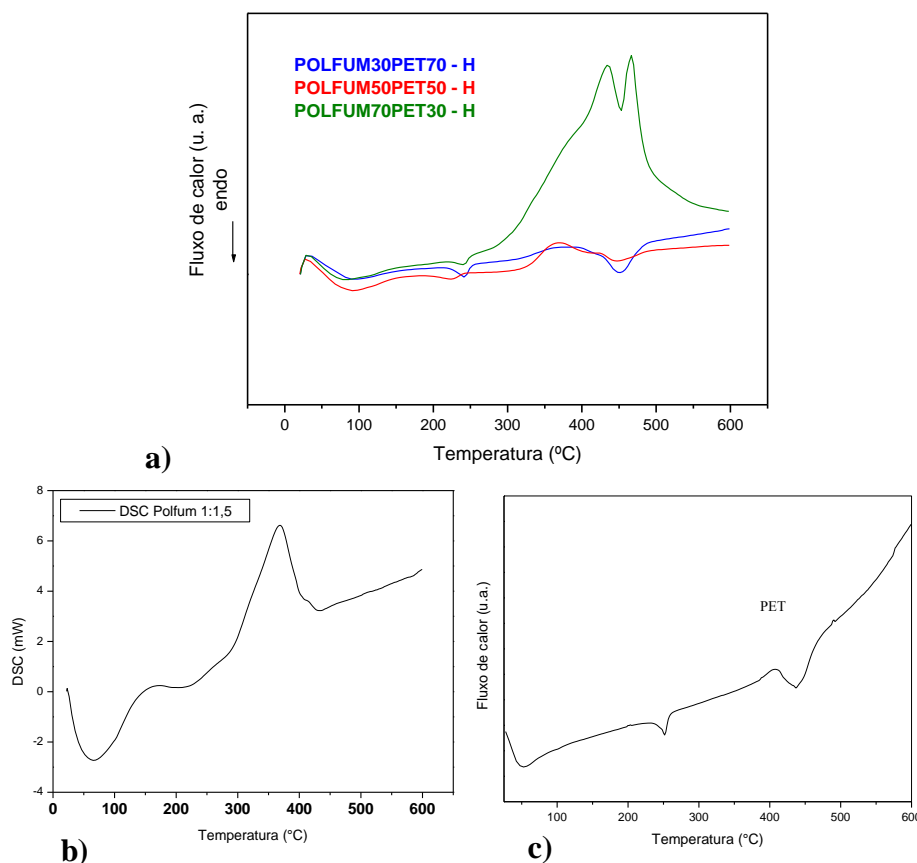


Figura 24. Curvas de DSC das blendas a) POLFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub>-H, b) POLFUM 1:1,5, e c) do PET

### 5.3.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X da série POLFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub>-H apresentam caráter tipicamente amorfo com halo em  $2\theta$  igual a  $22^\circ$ . O POLFUM 70 % de PET apresenta alguns picos cristalinos associados ao ácido fumárico não reagido. Os demais picos cristalinos associados ao ácido encontram-se sobrepostos pelo halo amorfo do poliéster.

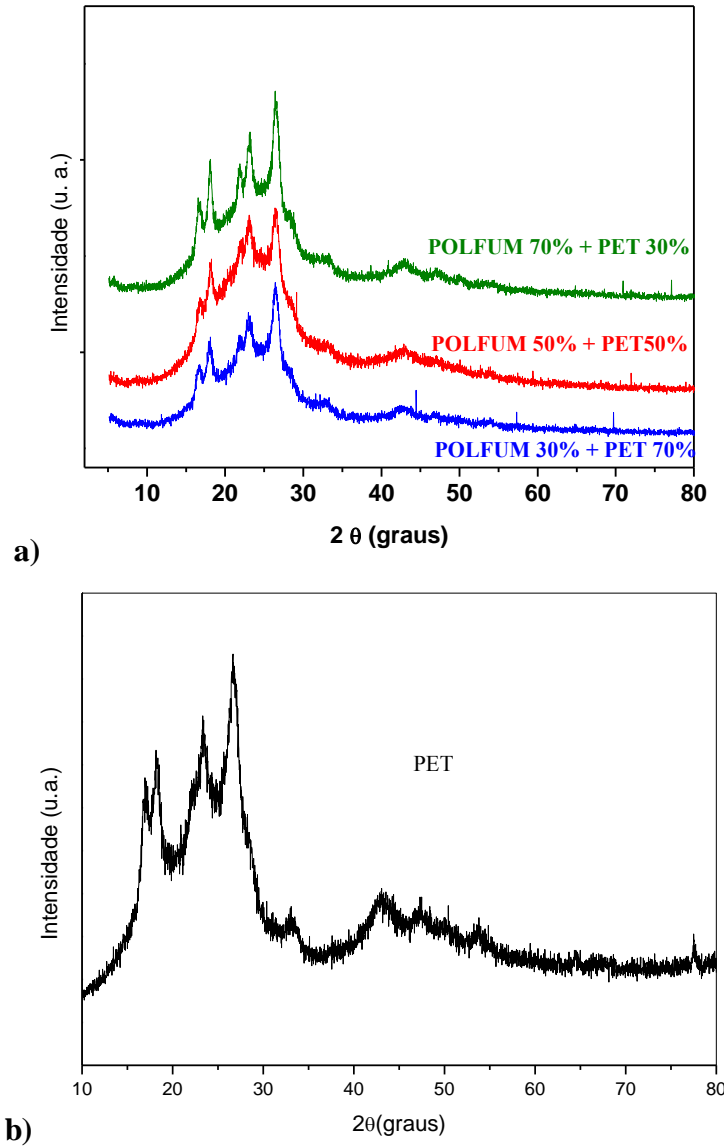


Figura 25. Difratoogramas de raios-X das blendas a) da série POLFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub>-H e b) do PET

### 5.3.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho das blendas da série POLFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub>-H são mostrados na Figura 26. Não foi possível, com essa técnica, observar se ocorreu ligação química entre os dois constituintes.

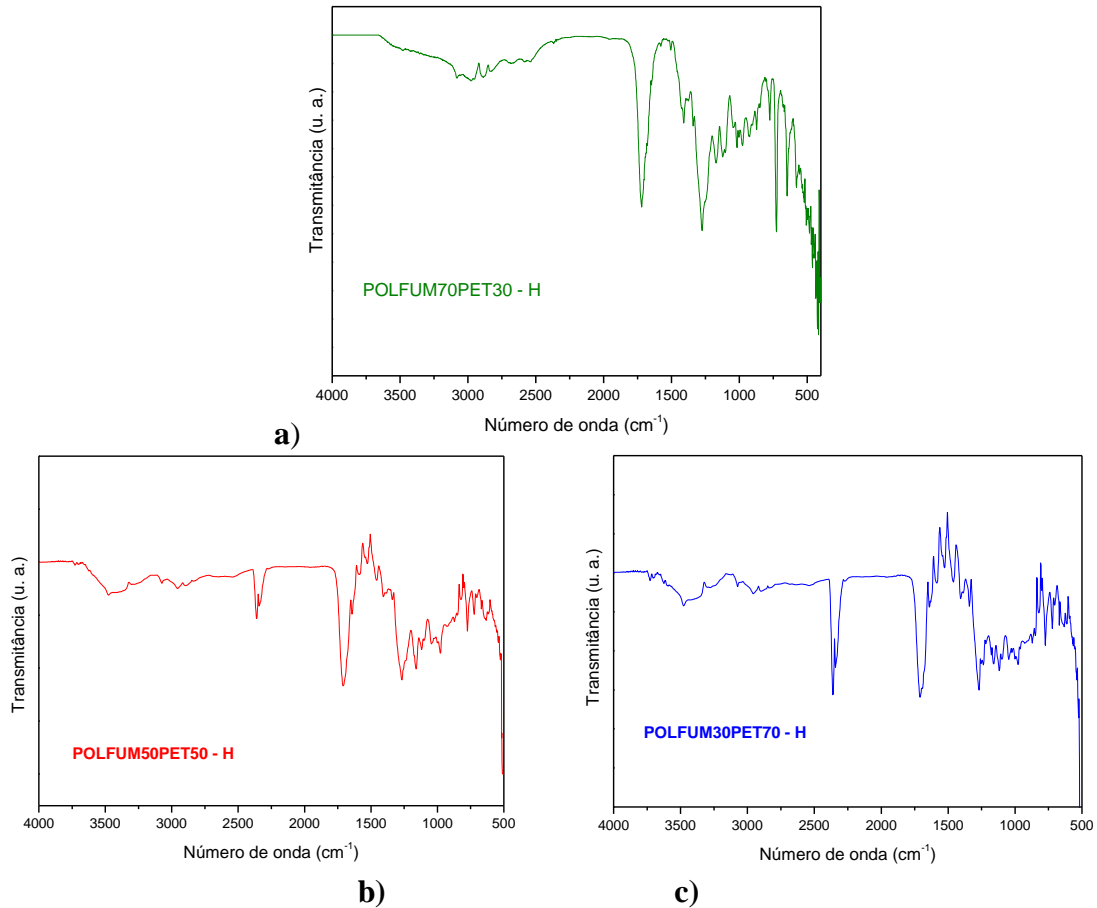
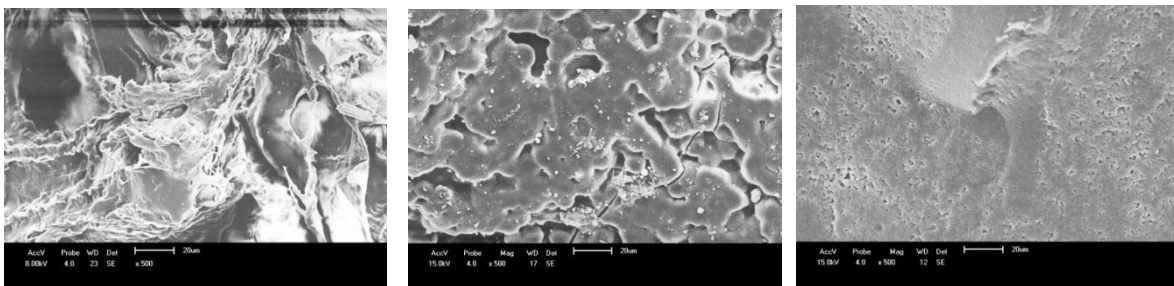


Figura 26. Espectros infravermelhos das blendas da série HAAKE a) POLFUM70PET30-H, b) POLFUM50PET50-H, c) POLFUM30PET70-H.

### 5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura das blendas POLFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub> - H com ampliação de 500 X são mostradas na Figura 27. A amostra com 70 % de PET apresenta uma superfície predominantemente lisa característica do PET.



POLFUM30PET70-H

POLFUM50PET50-H

POLFUM70PET30-H

Figura 27. . Micrografias eletrônicas de varredura das blendas POLFUM<sub>x</sub>PET<sub>y</sub> - H (500 X).

## 5.4 ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DE BLENDA À BASE DE PET RECICLADO OBTIDAS POR DIFERENTES PROCESSOS DE MISTURA

O PET pós-consumo foi misturado ao poliéster POLFUM, derivado do glicerol e do ácido fumárico, por dois processos:

- Reação entre glicerol e ácido fumárico na presença do PET.
- Mistura dos dois poliésteres em um misturador do tipo Haake.

As propriedades finais das blendas (comportamento térmico, miscibilidade e cristalinidade) foram comparadas e discutidas em função dos diferentes métodos de preparação.

### 5.4.1 Análise Termogravimétrica

As curvas da análise termogravimétrica e DTG das blendas preparadas pelos dois métodos para as composições POLFUM/PET 50 % / 50 % e 30 % / 70 % são mostradas nas Figuras 28a e 28b, respectivamente. Para as duas composições estudadas o processo de decomposição ocorre a temperaturas menos elevadas para as misturas preparadas no reator (Figura 28a), com velocidade máxima de degradação em 441 °C, para a blenda com 50 % de PET, e 450 °C, para a blenda com 70 % de PET (Figura 28b).

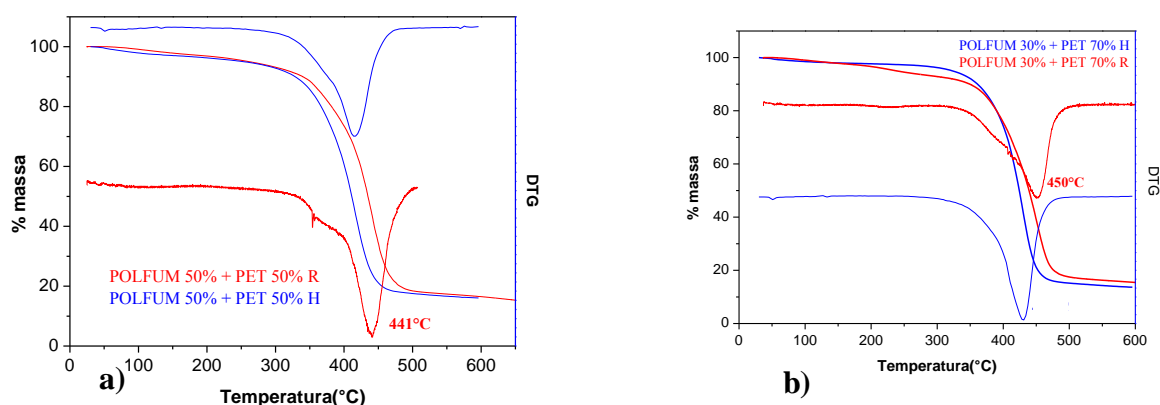


Figura 28. Curvas de TGA e DTG a) blendas 50 % PET dos métodos do reator e do Haake b) blendas 70 % PET dos métodos do reator e do Haake

### 5.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC ilustradas nas Figuras 29a e 29b para as blendas preparadas pelos dois métodos evidenciaram a presença da temperatura de fusão do PET, mais deslocada para valores menores. A  $T_m$  do PET foi determinada na curva mostrada na Figura 29c em 251°C. Esse deslocamento foi mais evidente para a blenda na proporção 50 % / 50 %, preparada pelo método Haake, com uma variação na  $T_m$  de 27 °C. Esse fato é um indicativo de maior compatibilidade entre as fases nesse material. Também é possível observar que para uma mesma composição o método de preparação pelo Haake mostrou menores valores da  $T_m$ . Entretanto, na blenda preparada pelo método do reator na proporção 50 % / 50 %, a fusão torna-se pouco nítida indicando uma modificação na cristalinidade do PET.

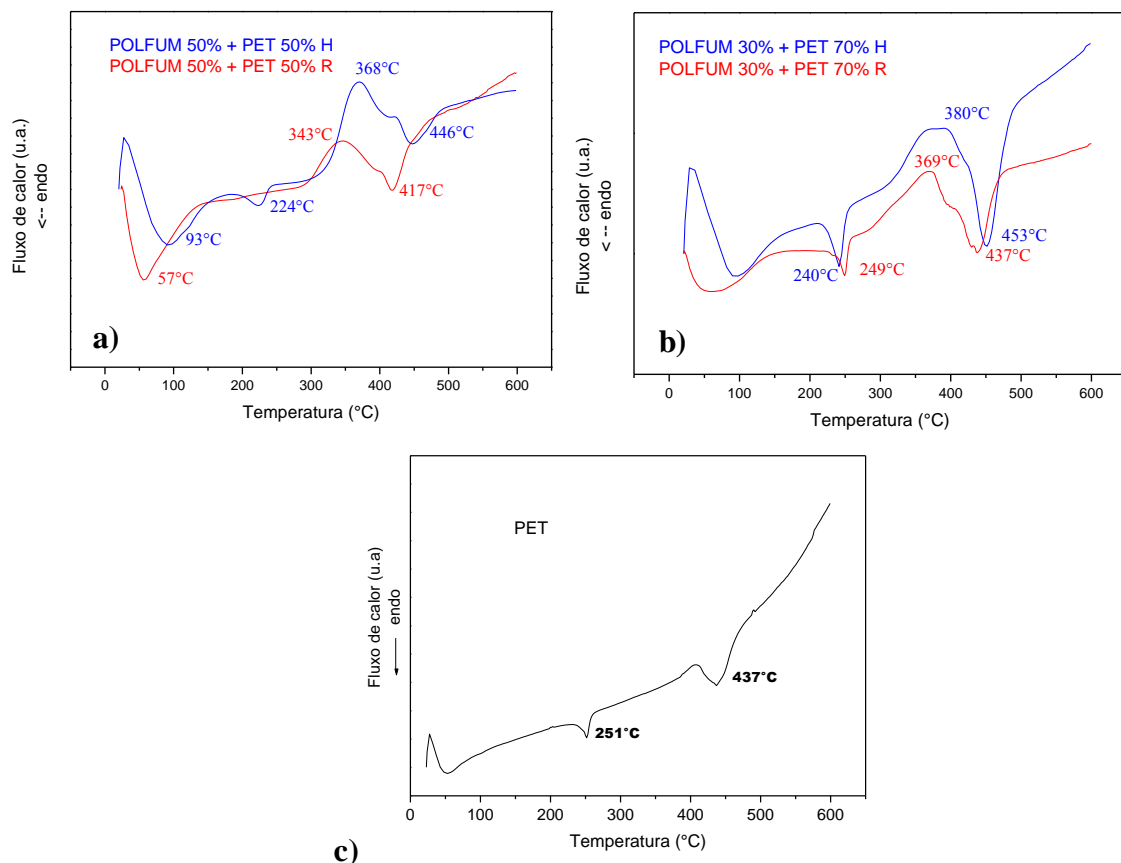


Figura 29. Curvas de DSC a) blendas 50 % PET dos métodos do reator e do Haake b) blendas 70 % PET dos métodos do reator e do Haake. c) PET.

### 5.4.3 Difractometria de raios - X (DRX)

Os difratogramas de raios-X mostrados nas Figuras 30a e 30b evidenciam um comportamento semicristalino característico do PET (Figura 30c), mais pronunciado nas blendas com maior teor desse componente. A mistura na proporção 50 % / 50 % preparada no



reator apresentou um comportamento tipicamente amorfo reforçando o que foi observado na análise de DSC. Comparando as blendas com a mesma composição, observou-se que os materiais preparados pelo método Haake produziu materiais mais cristalinos. No caso dos materiais preparados usando o reator, existe sempre a possibilidade de rearranjos de cadeia do PET, através da transesterificação pelo glicerol. Neste caso, há a formação de poli (tereftalato de glicerila), o que contribui para um decréscimo do grau de cristalinidade, que foi observado na composição 50 % /50 %.

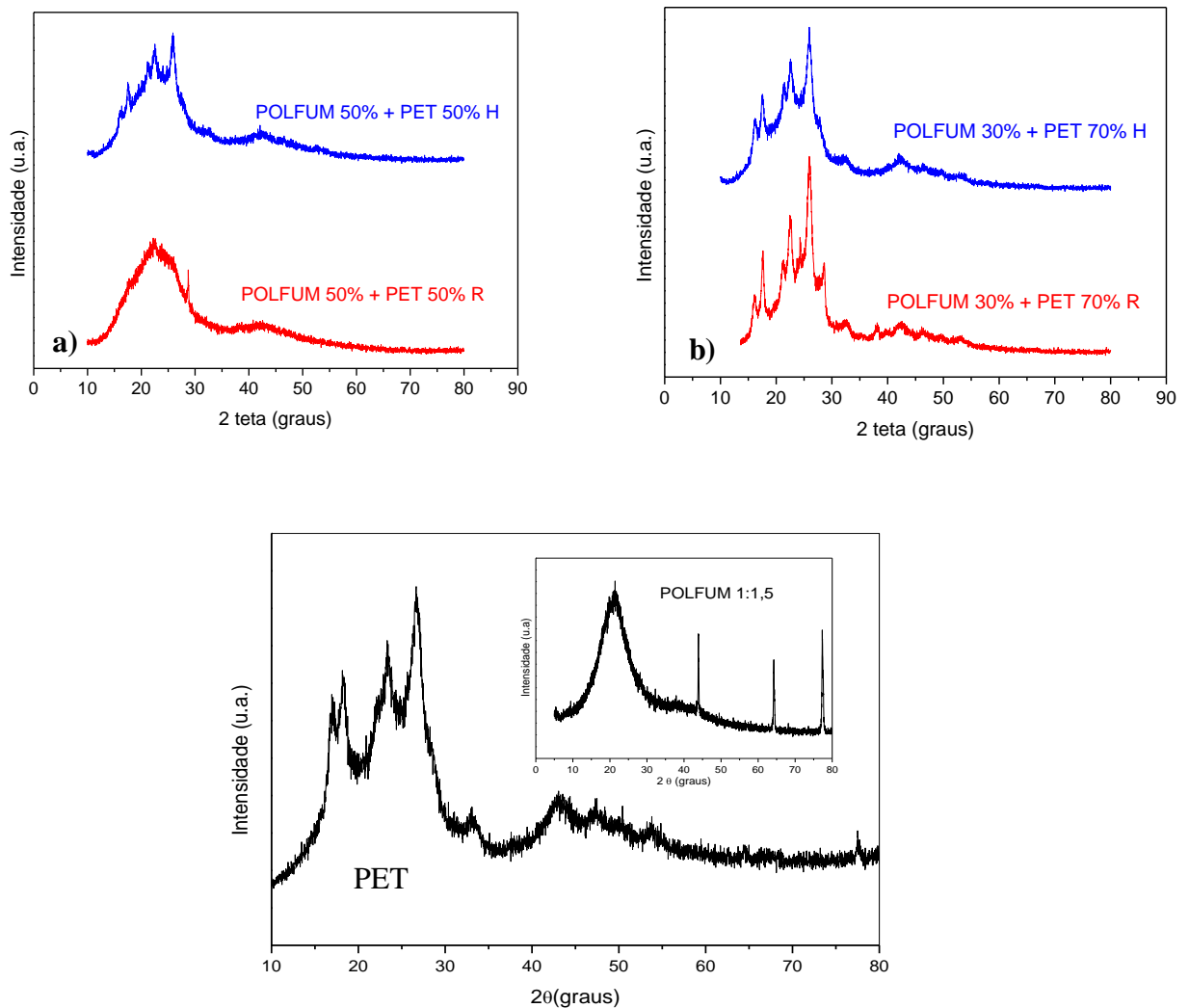


Figura 30. Difratogramas de raios-X (DRX) a) blendas 50 % PET dos métodos do reator e do Haake b) blendas 70 % PET dos métodos do reator e do Haake. c) PET e do POLFUM

#### 5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura das blendas preparadas pelos dois processos de mistura são mostradas na Figura 31. As blendas preparadas usando o misturador

Haake apresentaram uma superfície lisa e homogênea, mais evidente na blenda 50 % / 50 %, confirmando o que foi observado no DSC, indicando uma maior compatibilidade entre as fases. Enquanto as blends preparadas no reator apresentaram separação de fases bem evidente nas ampliações observadas.

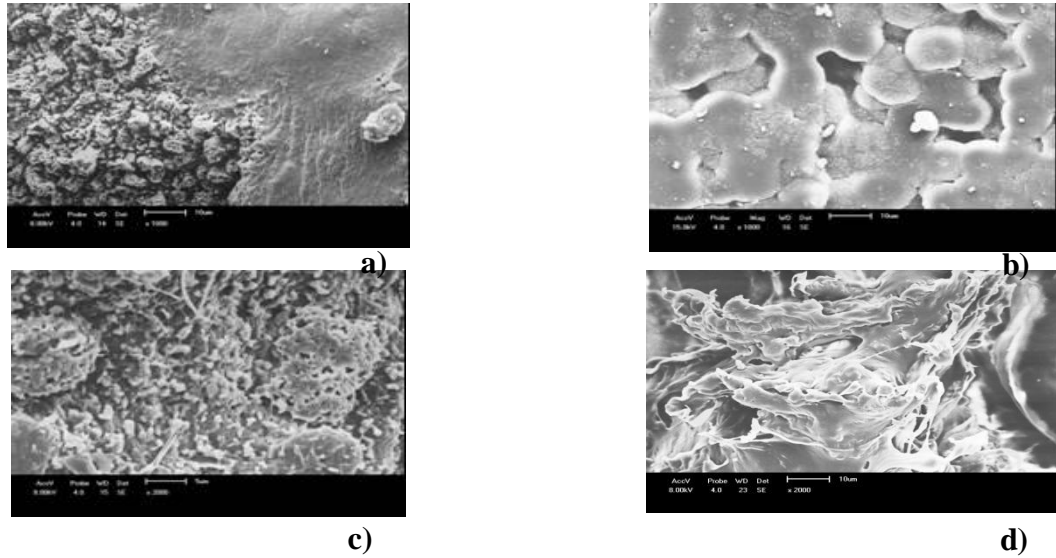


Figura 31. Micrografias eletrônicas de varredura das blends a) 50 % de PET preparada no reator, 1000 X b) 50 % de PET preparada no Haake, 1000 X, c) 70 % de PET preparada no reator 2000 X e d) 70 % de PET preparada no Haake 2000 X.

## 6. CONCLUSÕES

A síntese de polímeros derivados da reação do glicerol com o ácido fumárico mostrou-se viável pela simplicidade e facilidade da polimerização e estabilidade térmica dos materiais. A mistura do poliéster sintetizado com o PET pós-consumo mostrou que esses materiais são parcialmente miscíveis, o que foi observado pelas análises de calorimetria diferencial de varredura. Foram utilizadas duas técnicas de mistura e foi observado que a mistura utilizando o misturador Haake mostrou-se mais eficiente, produzindo materiais mais homogêneos e com melhor incorporação dos monômeros precursores.

Os maiores deslocamentos da  $T_m$  do PET nas blendas preparadas no Haake indicam maior miscibilidade entre as fases nesses materiais. Esse efeito foi mais evidente para a composição 50% / 50%. As blendas preparadas pelo método Haake apresentaram maior estabilidade térmica observada nas análises de TGA. Os processos de mistura estudados neste trabalho influenciaram nas propriedades finais das blendas.

A utilização dos subprodutos da produção do biodiesel para a preparação de novos materiais tem sido estimulada devido à grande quantidade de glicerol gerado além da utilização de material reciclado como o PET pós-consumo e esses novos materiais preparados e caracterizados nesse trabalho são uma colaboração nesse sentido.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudo das propriedades mecânicas dos poliésteres para melhor avaliação das possíveis aplicações desse novo material.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APPLEBY, D. B. The Biodiesel Handbook, Cap. 11, p. 255-267, 2004.

ARAÚJO, E. M.; JÚNIOR, E. H.; CARVALHO, A. J. F. Compatibilização de blendas de poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento reológico e propriedades mecânicas das blendas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 3, p. 205-211, 2003.

ARNALDO / PAPUMM. Pequenas atitudes para um mundo melhor, 2008. Disponível em: <[http://papumm.blogspot.com/2008\\_11\\_01\\_archive.html](http://papumm.blogspot.com/2008_11_01_archive.html)>, acessado em 10/10/2010.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*, n. 26, p. 56-62, 2007.

ASSIS, R. Adesivos poliuretânicos derivados de PET reciclado: síntese, caracterização e aplicação. 2004. Dissertação de Mestrado, Campinas-SP.

ASSOCIAÇÃO Brasileira das Indústrias de PET (ABIPET): Censo 2005.

BENAZZI, T. L. Estudo do comportamento de fases de sistemas contendo glicerol e óleo de oliva em propano na presença de surfactante. 2006. Dissertação de Mestrado, Erechim, RS.

BRASIL, LEI Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispões sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; Conversão da MPv nº 214, de 2005.

BRIOUDE, M. M. et al; Preparação e caracterização de poliésteres alifáticos a partir do glicerol, co-produto da produção do biodiesel e ácido adípico. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais, 2006, Foz do Iguaçu. Anais do 17º CBECIMAT, 2006. v. unico.

BRIOUDE, M. M. et al; Synthesis and characterization of aliphatic polyesters from glycerol, by-product of biodiesel production, and adipic acid. *Materials Research*, v. 10, p. 335-339, 2007.

BRUSADINI, M. B. Análise de instrumentos econômicos relativos aos serviços de resíduos urbanos. 2003. Dissertação de mestrado – São Carlos.

CABRAL, J. T. et al. Phase separation of polymer blend TMPC/PS: dependence on blending method. *Physica B*, 276-278, p. 408-409, 2000.

CABRAL, L. C. Tese de doutorado: Blendas de Poli(Metacrilato de metila) (PMMA) e Poetileno Linear de Baixa Densidade (PELBD). Instituto de Química, UNICAMP 2001.

CAMARGO, F. A. Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. UNICAMP, 2003.

CANELLAS-SCANELLAS, S. S. Reciclagem de PET, visando a substituição de agregados miúdos em argamassa. 2006. Dissertação de mestrado – Lisboa, Portugal.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos polímeros. Artliber Editora, São Carlos - SP, 2002.

CASSÚ, S.N. Tese de doutorado: Blendas de Poliestireno e Poliuretanas: Compatibilização in Situ e Caracterização. Instituto de Química, UNICAMP 2000.

COAMO Agroindustrial Cooperativa, Edição 357, Campo Mourão – PR, 2006. Disponível em <http://www.coamo.com.br/jornalcoamo/dez06/agroenergia.html>, acessado em 04/09/2010.

FELIZARDO, P.M.G.; Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura. QUERCUS, Centro de Informação de Resíduos, 2003.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, v. 28, No.1, p. 19-23, 2005.

FERRETO, H.F.R. Estudo da síntese de copolímero olefínico à base de politetrafluoretileno (PTFE) por meio de enxertia induzida por radiação gama. 2006. Tese de Doutorado, São Paulo- SP.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS, Glicerina; Labsynth, 2009. Disponível em <<http://www.labsynth.com.br>>, acessado em 04/09/2010.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS, Ácido Fumárico, Elekeiroz, 2006. Disponível em <<http://www.elekeiroz.com.br>>, acessado em 04/09/2010.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS, Politereftalato de etileno, Grupo Mossi e Ghisolfi, 2006. Disponível em <<http://www.alya.com.br/site/alya/pt/sustentabilidade/certificacoes/certificacoes.aspx>>, acessado em 04/09/2010.

FRADET, A.; TESSIER, M. Synthetic methods in step-growth polymers. Cap. 2, p. 17-134, 2003.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; Journal of Bioscience and Engineering 2001, 92(5), 405-416.

GUIMARAES, D. H. et al. Preparação e caracterização de poliésteres aromáticos a partir do glicerol, co-produto da produção de biodiesel. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais, 2006, Foz do Iguaçu. Anais do 17º CBECIMAT, 2006. v. único

GUIMARÃES, D. H., et al. Synthesis and Characterization of Polyesters derived from Glycerol and Phthalic Acid. *Materials Research*, n° 3, v. 10, p. 257-260, Aug 2007.

HE, B., et al. Fast determination of phaseinversion in polymer blends using ultrasonic technique. *Polymer*, 46, p. 7624-7631, 2005.

ITO, E. N., et al. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, v. 14, n. 2, p. 83-92, 2004.

JOSÉ, N. M., et al. Síntese e caracterização de poliésteres a partir do glicerol, co-produto da produção do biodiesel e de ácidos dicarboxílicos. In: 9º Congresso Brasileiro de polímeros - CBPOL, 2007, Campina Grande. *Anais do 9º CBPOL*, 2007. v. 1.

JOSÉ, N. M., et al. Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol and phthalic acid. *Materials Research*, v. 10, p. 257-260, 2007

KAHN, H., Difração de Raios X, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, disponível em [http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf) acessada em 25 de outubro de 2010.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, Q. O. I. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General* 306, p. 128-133, 2006.

KINT, D.; MUNÕZ- GUERRA, S. A Review on the Potencial Biodegradability of Polyethylene terephthalate, *Polym.Int*, v.48, p. 346-352, 1999.

KOBAYASHI, S.; UYAMA, H.; TSUJIMOTO, T.; *Polymer Preprints* 2007, 48(2), 830-831.

LAGES, F.; SILVA-GRAÇA, M.; LUCAS, C.; *Microbiology*, 45, 2577, 1999.

LIN, C. C. Recycling Technology of Poly (ethylene terephthalate) Materials. *Macromolecular Symposia*, Institute for Science Information, p. 129-135, 1998.

LIN, G., et al. *Polymeric Materials: Science and Engineering* 2008, 99, 500-501.

LOPES, C.M.A.; Tese de doutorado: Blendas de Poli (tereftalato de etileno) e polietileno contendo alumínio: Um material proveniente da reciclagem de embalagens. Instituto de Química, UNICAMP 2003.

MA, F.; HANNA, M. A.; *Bioresource Technology* 1999, 70, 1-15.

MANHEIMER, W.A. *Microscopia dos Materiais – Uma Introdução*, Editora E-papers, Rio de Janeiro, 2002.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, Edição N° 47, 2011

MORRISON, L. R. Glycerol. Encyclopedia of Chemical Technology. New York, Wiley, p. 921-932, 1994.

MOSIEWICKI, M. A.; BORRAJO, J.; ARANGUREN, M. I.; Polymer International 2007, 56(6), 779-786.

NASCIMENTO, M.G.; COSTA NETO, P.R.; MAZZUCO, L.M. Biotransformação de óleos e gorduras. Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, ano 3, nº 19, 2001

PEREIRA, F.S.G. Polímeros Fundamentos Científicos e Tecnológicos. Recife-PE, IFPE, 2009.

PIVA, A.M.; WIEBECK, H. Reciclagem do plástico. São Paulo, Editora Artliber, 2004.

REDE BAIANA DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 2008. Disponível em < <http://www.rbb.ba.gov.br>>, acessado em 24/10/11.

RIVALDI, J.D., et al. Glicerol de biodiesel. Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento N.37 p.44-51, 2007.

SANTOS, D.K.M., et al. Síntese e caracterização de poliésteres aromáticos, 18º CBECiMat, Portode Galinhas –PE, 2008

SOARES, N.A.G. Dissertação de Mestrado. Fibras ópticas corroídas para controle de qualidade de biodiesel. Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2008.

STUMBÉ, J. F.; BRUCHMANN, B. Hyperbranched polyesters based on adipic acid and glycerol. Macromolecular Rapid Communications, 25, p. 921-924, 2004.

SUÊNIA, H. Revista Ciência em Rede, p. 1-19, 2006.

TEMESVÁRI, I.; LIPTAY, G.; PUNGOR, E.; Journal of Thermal Analysis, Vol.3, 1971, p. 293-295.

TSUTSUMI, N.; KIYOTSUKURI, T.; KANABOSHI, M. Network polyester films from glycerol and dicarboxylic acids. Polymer International, v. 33, n. 1, p. 1-8, 1994.

ORÉFICE, R. L., VASCONCELOS, W. L., MORAES, M. A. S. Estabilidade de fases em blendas de policarbonato-poliestireno avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 2, p. 129-133, 2004.

ZHOU, C., et al. Chemo selective and catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chem. Soc. Rev., n. 37, p. 527–549, 2008.