



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

PI 02016664
PI 02016664

CARTA PATENTE N.º PI 0201666-4

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0201666-4

(22) Data do Depósito : 23/04/2002

(43) Data da Publicação do Pedido : 02/08/2005

(51) Classificação Internacional : C08J 11/06; C08L 25/04; C08L 23/04; C08L 23/10; C08K 3/40; C08K 7/02

(54) Título : “Compósito Termoplástico Reciclado Com ou Sem Reforço de Fibras e Seu Processo Produtivo”.

(73) Titular : Universidade Federal de Minas Gerais, CGC/CPF: 17217985000104. Endereço: Av. Antonio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil (BR/MG).

(72) Inventor : Antonio Ferreira Ávila, Professor Universitário. Endereço: Rua Iracy Manata 40/202, Buritis, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP: 30575060.; Marcos Vinícius Duarte. Endereço: Rua Vila Rica 789/602, Bairro da Graça, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.; Fabrício Gomes Jabbur. Endereço: Rua Artur Alvim, 349/105, Horto, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 08/10/2013, observadas as condições legais.

Expedida em : 8 de Outubro de 2013.

Assinado digitalmente por_
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

“COMPÓSITO TERMOPLÁSTICO RECICLADO COM OU SEM REFORÇO DE FIBRAS E SEU PROCESSO PRODUTIVO”

Refere-se a presente invenção a uma família de materiais compósitos termoplásticos reciclados com ou sem reforço de fibras na forma laminada ou não, e aos processos de fabricação destes materiais. A matriz destes compósitos é constituída por dois ou mais materiais reciclados, sem a adição de nenhuma quantidade de material virgem, ou mesmo, catalisadores, estabilizantes, antioxidantes ou co-polímeros. Os termoplásticos utilizados são geralmente oriundos de embalagens descartáveis, ou seja, Politereftalato de Etileno (PET), Polietileno de Alta e Baixa Densidade (PEAD e PEBD), Poliestireno (PS), Cloreto de Polivinila (PVC) e o Polipropileno (PP). Além destes termoplásticos, a matriz destes compósitos pode conter ou não, dependendo de sua formulação, em sua composição a adição de um elastomero, polibutadieno (PB), oriundo da reciclagem de pneus. O objetivo da adição do PB é a melhoria das propriedades de resistência ao impacto. O reforço da matriz termoplástica pode ser feito através das seguintes formas: (i) fibras longas arranjadas de forma a criar filamentos unidirecionais; (ii) na forma de fibras curtas dispostas aleatoriamente ou alinhadas na matriz termoplástica; (iii) na forma de tecidos e mantas. Estas disposições das fibras estão representadas de forma esquemática na **FIGURA 1**. Cada uma das lâminas pode ter orientações distintas e o empilhamento de várias lâminas forma o compósito laminado. As fibras para reforço podem ser de materiais orgânicos (sisal, juta, algodão) ou inorgânicos (vidro, aramido, carbono). Os tipos, o número de reciclagens e a proporção dos termoplásticos utilizados, a presença ou não de reforços de fibra e a seqüência de empilhamento das lâminas são os elementos utilizados para a caracterização de cada um dos indivíduos, da família de compósitos. A seqüência de empilhamento é um dos fatores que leva a classificação do compósito como simétrico ou anti-simétrico. As características da matriz e das fibras determinam o comportamento mecânico do compósito como ortotrópico, transversalmente isotrópico, quase-isotrópico, isotrópico ou anisotrópico. Note que o compósito ortotrópico é aquele possui três planos de simetria mutuamente perpendiculares como aqueles representados pelos eixos 1-2-3 (orientados no sistema de coordenadas local)

na **FIGURA 2** para uma única lâmina. O caso do compósito transversalmente isotrópico é aquele que possui isotropia em um dos planos mutuamente perpendiculares definidos pelos eixos 1,2, e 3. Já a **FIGURA 3** mostra de forma esquemática um laminado multidirecional de fibras contínuas e os eixos do sistema de orientação global.

A crescente utilização dos polímeros PET, PP, PS e PE na fabricação de embalagens descartáveis tornam imperativa a busca de alternativas para a reciclagem, reutilização ou reaproveitamento destes materiais, uma vez que sua degradação é bastante lenta. Os termoplásticos levam em média 450 anos para a sua completa degradação no meio ambiente. A isto deve ser adicionado o fato de no Brasil serem fabricadas mais de 300 mil toneladas de PET para embalagens descartáveis e menos de 15% é reciclado. Todo o material restante é descartado para os aterros sanitários. O compósito de termoplástico reciclado com ou sem reforço de fibras é, desta forma, uma opção para a reciclagem de tais materiais.

Até hoje, os compósitos de termoplásticos reciclados utilizam uma quantidade em peso de até 10% de material reciclado. No caso da nova família de compósitos, a totalidade da matriz termoplástica é de origem de material pós-consumido, ou seja, reciclada. Não há a utilização de qualquer reagente ou co-polímero na formação do compósito termoplástico reciclado. O processo de fabricação envolve apenas a reciclagem mecânica dos materiais. Os termoplásticos reciclados podem ser re-processados (re-reciclados) até quatro vezes, sem que haja uma degradação substancial de suas propriedades mecânicas (rigidez e resistência).

Em agosto de 2001 foi concedida, nos Estados Unidos, a *Muzzy et al.* uma patente intitulada *Fiber-reinforced recycled thermoplastic composites* (US Patent 6.271.270), que trata diretamente do tema da invenção aqui apresentada. No entanto, a patente de *Muzzy et al* utiliza apenas 10% de material polimérico reciclado e faz uso da adição de co-polímeros e estabilizantes. Já no caso da invenção aqui descrita, a matriz polimérica é na sua totalidade de material polimérico reciclado e não há a utilização de quaisquer tipos de aditivos ou estabilizantes. Tal fato faz com que os custos do

processo produtivo sejam menores na invenção apresentada quando comparados com os de *Muzzy et al.* Mais ainda, a fonte de polímeros reciclados de *Muzzy et al* é a reciclagem de carpetes, enquanto que na invenção aqui descrita a fonte de material reciclado é a reciclagem de vasilhames plásticos. A opção por garrafas e vasilhames plásticos abre mais o escopo da invenção aqui proposta, pois a produção mundial de vasilhames e garrafas plásticas é muito maior e mais vastamente difundida que a de carpetes.

A adição de co-polímeros e estabilizantes não só faz com que alterações físico-químicas se processem, mas também causam mudanças na morfologia e microestrutura do compósito. A adição destes materiais pode trazer uma melhoria nas propriedades mecânicas, mas nem sempre. Segundo *Dintcheva et al.* (*Polymer Degradation and Stabilization*, 1997, v. 57, p. 191), a adição de antioxidantes e de materiais inertes utilizados como carga nos termoplásticos causam variações pouco significativas na rigidez (módulo de elasticidade), mas observou-se um crescimento, de até 100 %, da elongação do material não estabilizado. *Ha et al.* (*Polymers for Advanced Technologies*, 1996 v. 7, p. 483) demonstraram que a utilização co-polímeros em blendas recicladas muitas vezes pode ter efeitos adversos, ou seja, as propriedades mecânicas, tais como resistência mecânica, rigidez e elongação, não apresentam aumento substancial. O que levanta a questão da relação custo/benefício da adição destes co-polímeros e estabilizantes. *Guo e Merrington* (*Proceedings of the 3rd SPE Annual Recycling Conference*, p. 145) após ter estudado a adição de co-polímeros a materiais, tais como PP, PEAD, PEBD, PS e PVC observaram que no caso de materiais reciclados a relação custo/benefício é desfavorável.

Todos os trabalhos acima mencionados fazem uso de agentes químicos que modificam a estrutura do material reciclado como uma forma de melhorar suas características mecânicas. Esta adição nem sempre traz bons resultados dos pontos de vista técnico e econômico. No entanto, a invenção aqui delineada, lança mão de modificações ao nível de microestrutura e com isto faz com que as propriedades mecânicas sejam melhoradas sem o uso de estabilizantes ou agentes químicos. Estas modificações micro-estruturais são

realizadas através do processo de extrusão seguido de um processo de trituração e por uma compressão a quente. Entre estes três processos existe um período de resfriamento do material onde há uma acomodação micro-estrutural. Assim, é possível obter propriedades superiores sem a adição de componentes químicos e a um custo mais baixo. Apenas a título de exemplificação são mostradas nas **FIGURAS 4 e 5**, as modificações ocorridas na microestrutura de um compósito reciclado de termoplástico bifásico (PET e PEAD) sem reforço criado pelos autores deste pedido de patente. Estas alterações micro-estruturais fazem que as propriedades mecânicas sejam completamente alteradas. Note que as **FIGURAS 4 e 5** foram obtidas através de microscopia ótica e com um aumento de 200 vezes.

O processo de fabricação consiste na lavagem e redução dos vasilhames e garrafas plásticas em flocos com dimensões médias entre 1 e 10 mm de comprimento. Este material reciclado é então pesado e misturado. As proporções, em peso, das misturas podem variar entre 20/80 e 60/40 no caso de blendas binárias, enquanto que para blendas ternárias as proporções, em peso, podem variar entre de 10/30/60 até 60/10/30 ou 30/60/10 . No processo de extrusão da blenda, as temperaturas estão entre 160 C e 200 C e o tempo de residência na extrusora é entre 30 e 120 segundos. Note que, no caso de temperaturas acima de 200 C os termoplásticos formadores do compósito passam a se degradar, enquanto que para temperaturas inferiores a 160 C não há uma adesão perfeita entre os componentes do compósito. Já o tempo de residência foi estabelecido levando-se em consideração a troca de calor entre as unidades de aquecimento e o material, a energia absorvida pelos componentes do compósito e a mudança de fase dos componentes do compósito. Em outras palavras, um tempo de residência abaixo de 30 segundos faz com que o material na saída da extrusora não esteja totalmente homogêneo, ou seja, apresente regiões pastosas e sólidas sem adesão. Um tempo muito alto faz com que o material na saída apresente-se na forma liquefeita. Uma vez realizada a etapa de homogeneização através da extrusão o material resultante é novamente triturado onde as dimensões médias estão entre 0.001 e 5 mm. O material granulado é separado de acordo com a

granulometria. O passo seguinte é a compressão à quente. A faixa de temperatura de operação na compressão à quente é definida entre 150 C e 190 C, enquanto que as cargas aplicadas estão entre 0,5 e 10 toneladas e o tempo de permanência de pelo menos uma hora. Note que, cargas superiores a 10 toneladas geram um escoamento forçado do material para fora da matriz. O reforço com fibras longas e tecidos é adicionado à blenda durante o processo de compressão à quente. Já no caso de reforço com fibras curtas o processo é realizado ainda durante a extrusão. Ou seja, as fibras curtas são extrudadas ao mesmo tempo em que os componentes da blenda. Após o resfriamento ao ar ou através de um trocador de calor por um período de pelo menos uma hora o compósito é então retirado do molde. O resultado final sem ou com reforço de fibras é um compósito de matriz polimérica reciclado, onde os processos de fabricação são apenas termomecânicos.

No caso de compósitos laminados a orientação das fibras, unidirecionais ou tecido, é feita antes do processo de compressão a quente. A fração volumétrica, em peso, de fibra em relação a matriz (blenda) reciclada varia de 0 a 60 %. A ausência de reforço de fibra é caracterizada com a fração volumétrica igual a 0 % enquanto que a adição de fibra caracteriza o compósito como reforçado. A seqüência de empilhamento e a orientação de cada uma das lâminas determina se o compósito será ortotrópico, transversalmente isotrópico ou quase-isotrópico.

A família de compósitos laminados termoplásticos reciclados tem aplicações as mais variadas possíveis, mas a sua aplicação preferencial será nas áreas de engenharia mecânica e civil. A título de exemplificação pode-se mencionar a utilização destes compósitos na fabricação de placas para formas de concreto, postes para escoramento de lages, substituição de madeirame dos telhados, fabricação de telhas e de placas para substituição de pisos e azulejos. Outra possível utilização destes materiais laminados é a fabricação de tubos para galerias pluviais e coletores solares. Já na indústria mecânica, os compósitos laminados termoplásticos reciclados podem ser utilizados na fabricação de eixos, engrenagens e feixes de molas de lâminas. A título de ilustração dos produtos passíveis de fabricação com os compósitos

termoplásticos reciclados, os autores deste pedido de patente fabricaram e testaram placas para substituição de pisos e azulejos, e engrenagens. Estes produtos são mostrados nas **FIGURAS 6 e 7**, respectivamente.

Observe que os compósitos termoplásticos reciclados descritos anteriormente apresentam limite de resistência, por compressão, entre 20 e 40 MPa, enquanto que a carga máxima de ruptura por compressão se encontra entre 15 e 30 KN. Já o módulo de elasticidade dos compósitos termoplásticos descritos variam entre 1,1 e 2,2 GPa. Note que os valores de módulos de elasticidade apresentados por *Dintcheva et al.* (Polymer Degradation and Stabilization, v. 57, p. 191) apresentam valores entre 2,2 e 2,8 GPa. Deve-se, no entanto, salientar que os compósitos desenvolvidos por *Dintcheva et al.* apresentam em sua composição a adição de um co-polímero, o EVA, e a adição de polietileno virgem. Já o compósito descrito neste relatório não utiliza qualquer tipo de aditivo, co-polímero ou estabilizante e a totalidade dos seus componentes tem origem em materiais reciclados. Desta forma, a relação custo-benefício é mais favorável ao compósito termoplástico reciclado aqui descrito, já que o alto custo de aditivos e co-polímeros encarece o produto final. Deve-se salientar que, segundo o CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem), uma organização não governamental, o custo de termoplásticos reciclados nas grandes cidades brasileiras está em torno de R\$0,20/quilo, enquanto que os aditivos e co-polímeros podem chegar a valores de R\$2,00/quilo ou mais. Mesmo a adição de 10 % do co-polímero, em peso, aos termoplásticos reciclados já faria com que o custo final do produto, levando-se em consideração apenas os materiais envolvidos, já passasse a ser o dobro do totalmente reciclado e sem nenhuma adição. Outro problema evidenciado é o fato destes aditivos e co-polímeros serem específicos, ou seja devem ser desenvolvidos para cada caso em particular.

Para ilustrar mais completamente a natureza da invenção é apresentado o exemplo de um compósito binário, sem reforço de fibra, onde as proporções em peso dos seus componentes PET e PEAD são 80/20, 70/30 e 60/40. As **FIGURAS 8, 9 e 10** mostram as curvas de tensão versus deformação, obtidas via ensaio de compressão, para os compósitos com as proporções 80/20,

70/30 e 60/40, respectivamente. As **FIGURAS 11, 12 e 13** representam análises através de microscopia eletrônica de varredura das variações das microestruturas resultantes. Note que, nas **FIGURAS 11 e 12** a micro-estrutura é tipicamente esferoidal, enquanto no caso da **FIGURA 13** observa-se uma micro-estrutura lamelar. Isto mostra que o processo de fabricação proposto nesta patente afeta de forma significativa a micro-estrutura do compósito e esta modificação micro-estrutural é a causadora das alterações nas propriedades mecânicas, rigidez e resistência mecânica, dos compósitos.

Embora a melhor maneira evidenciada pelos inventores para a realização da presente invenção tenha sido demonstrada e descrita aqui, fica claro para aqueles conhecedores da técnica que modificações adequadas, variações e equivalências podem ser realizadas sem se desviar do escopo da invenção, esse escopo sendo limitado unicamente pelos termos das reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Compósito termoplástico reciclado, com ou sem reforço de fibras, **caracterizado pela** matriz polimérica oriunda totalmente da utilização de combinações binárias ou ternárias de termoplásticos de embalagens descartáveis, recicladas termo-mecanicamente, com a presença ou não de reforço de fibras orgânicas (sisal, juta e algodão) ou inorgânicas (vidro, aramido e carbono) arrançadas de forma aleatória, alinhadas ou de tecedura e na forma de laminados ou não, com limite de resistência por compressão entre 20 e 40 MPa, carga máxima de ruptura por compressão entre 15 e 30 KN, e módulo de elasticidade entre 1,1 e 2,2 GPa .
2. Compósito termoplástico reciclado, com ou sem reforço de fibras, conforme reivindicação 1, e **caracterizado pela** combinação de pelo menos dois tipos de termoplásticos, a saber, Politereftalato de Etileno (PET), Polietileno de Alta e Baixa Densidade (PEAD e PEBD), Poliestireno (PS) com ou sem adição de um elastomero (polibutadieno, PB), Cloreto de Polivinila (PVC) e o Polipropileno (PP), em uma proporção em peso que varia de 20/80 até 40/60 no caso de combinações binárias, enquanto que para blends ternárias as proporções em peso, variam entre de 10/30/60 até 60/10/30 ou 30/60/10.
3. Compósito termoplástico reciclado, com ou sem reforço de fibras, conforme reivindicações 1 e 2, e **caracterizado pelo** reforço de fibra cuja proporção em peso em relação ao peso total do compósito está entre 0 e 60%; mais ainda, a orientação destas fibras e a sua seqüência de empilhamento determinam a classificação do compósito segundo uma das seguintes categorias, ortotrópico, transversalmente isotrópico, quase-isotrópico, isotrópico ou anisotrópico.
4. Processo produtivo do compósito termoplástico reciclado, com ou sem reforço de fibras, conforme reivindicações 1, 2 e 3, e **caracterizado pelo** processo de fabricação, onde as etapas de lavagem, trituração, separação por granulometria, mistura, extrusão, adição de fibras curtas e partículas (caso de compósitos reforçados por fibras curtas e particulados), nova etapa de trituração e separação por granulometria, aplicação de reforço de fibra (no caso do compósito reforçado por fibras longas na forma de tecido, e/ou manta, e/ou filamentos unidirecionais) e compressão à quente são realizadas.

5. Processo produtivo do compósito termoplástico reciclado, com ou sem reforço de fibras, conforme reivindicações 1, 2, 3 e 4, e **caracterizado pelo** processo de fabricação descrito na reivindicação 4, onde as temperaturas de extrusão variam entre 160 C e 200 C, o tempo de residência na extrusora
- 5 entre 30 e 120 segundos.
6. Processo produtivo do compósito termoplástico reciclado, com ou sem reforço de fibras, conforme reivindicações 1, 2, 3, 4 e 5, e **caracterizado pelo** processo de fabricação descrito nas reivindicações 4 e 5, após extrudado é novamente triturado para que as dimensões de sua seção transversal estejam
- 10 entre 0.001 mm e 5 mm é em seguida conformado mecanicamente através de compressão à quente, onde a temperatura de aquecimento varia entre 150 C e 190 C a uma carga entre 0.5 e 10 toneladas-força por um tempo de no mínimo uma hora.

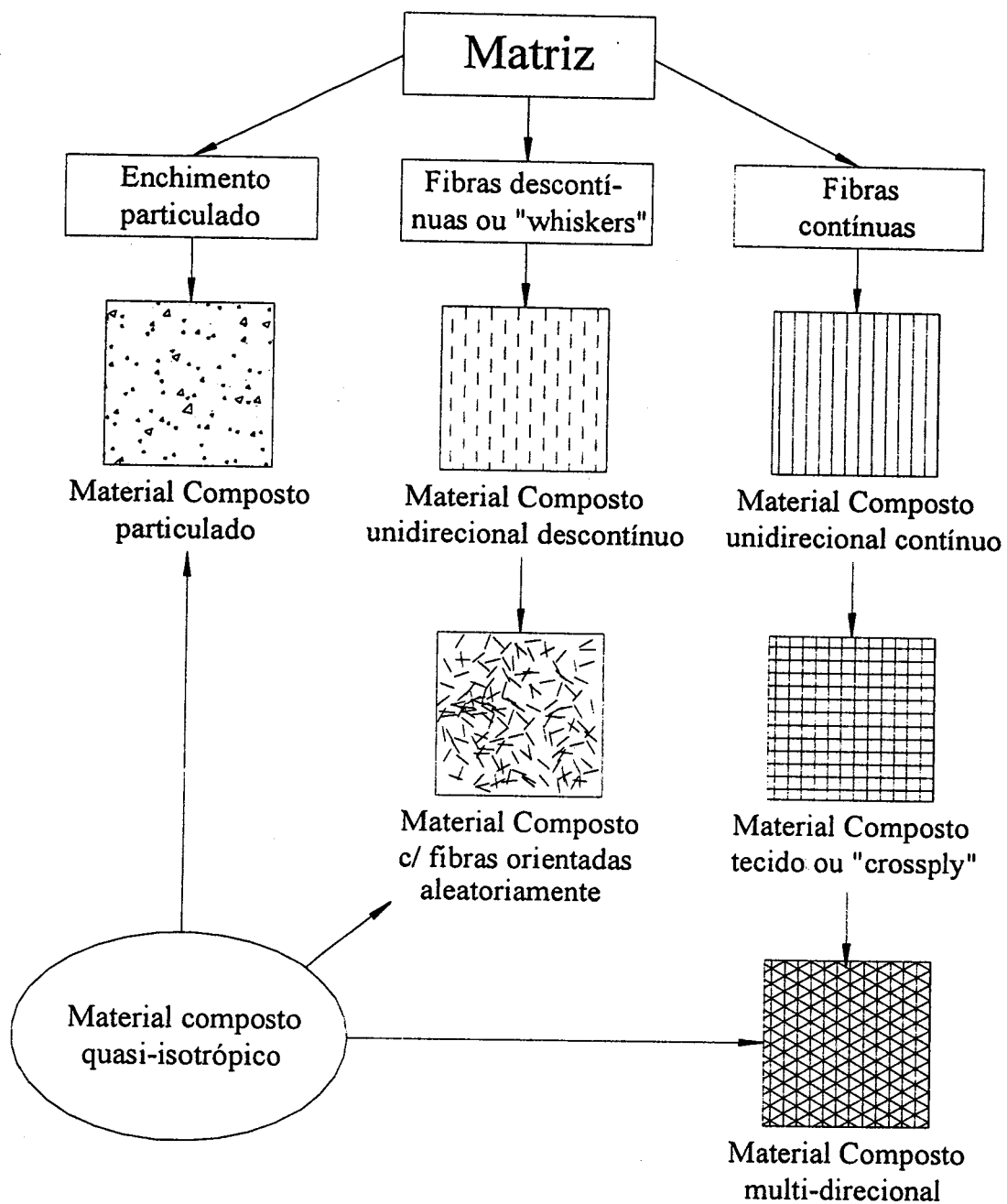


FIG. 1

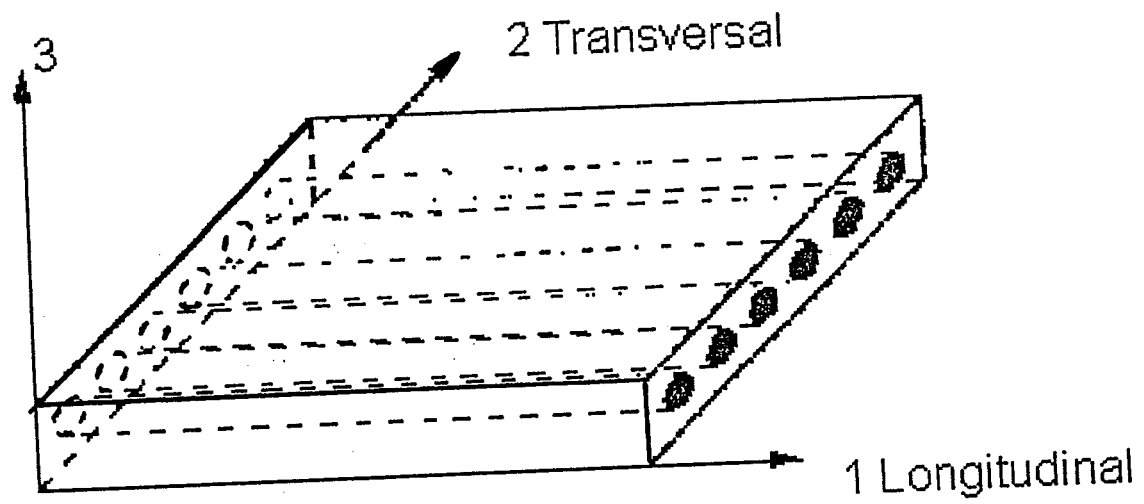


FIG. 2

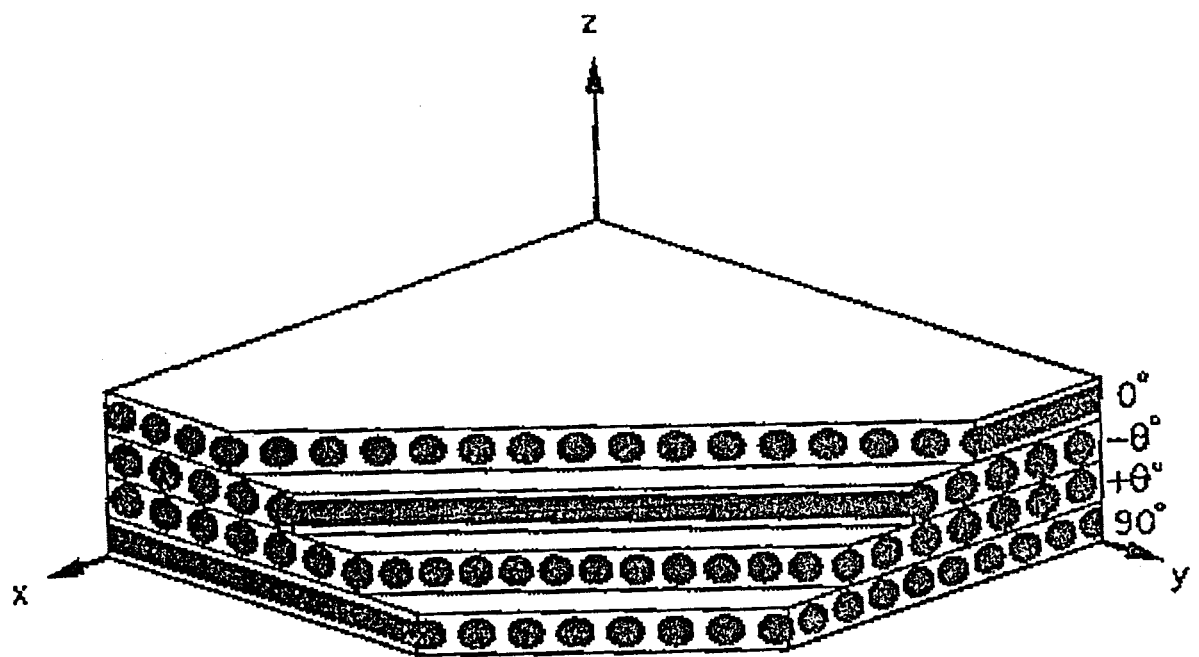


FIG. 3

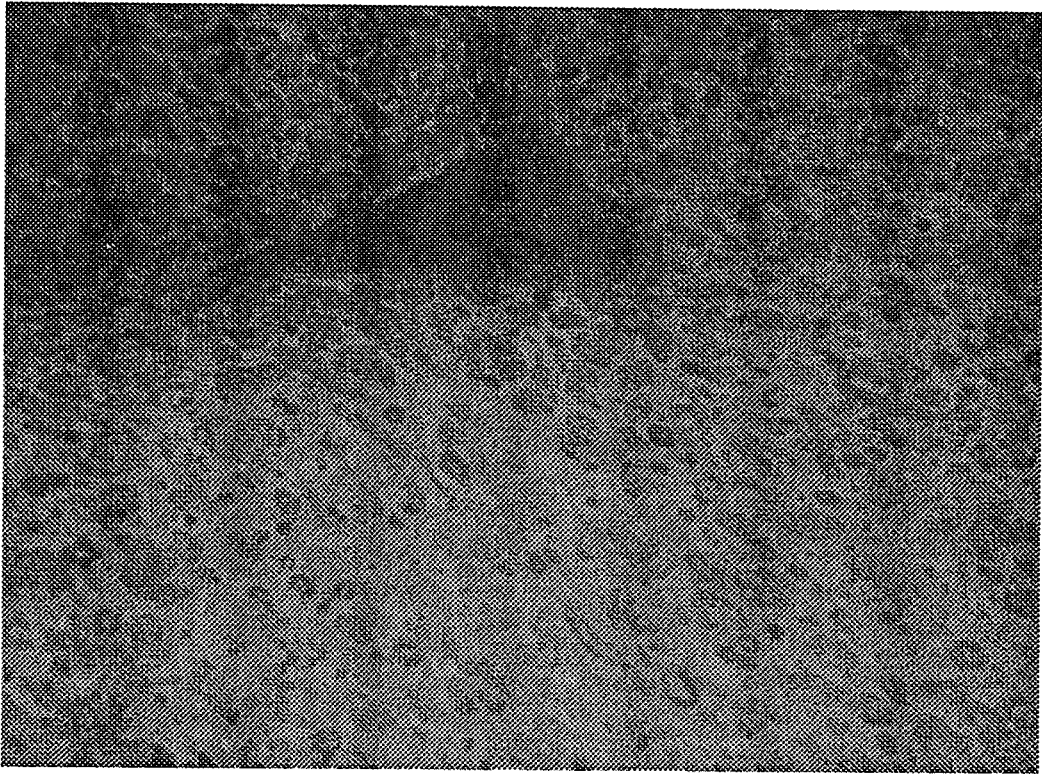


FIG. 4

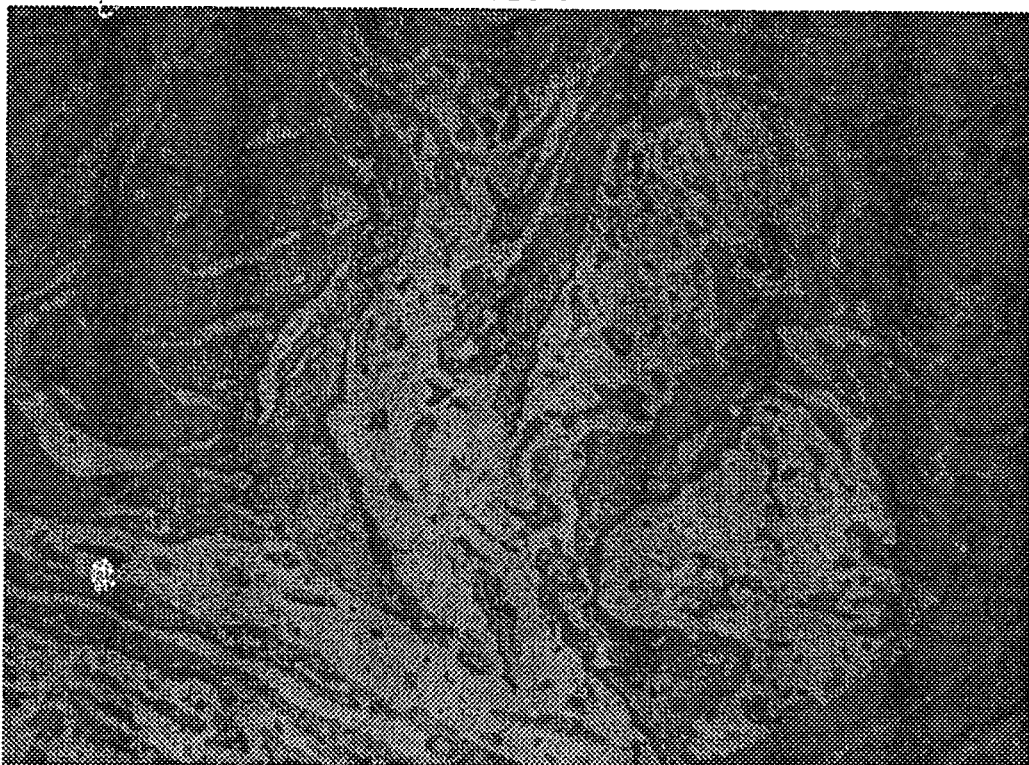


FIG. 5

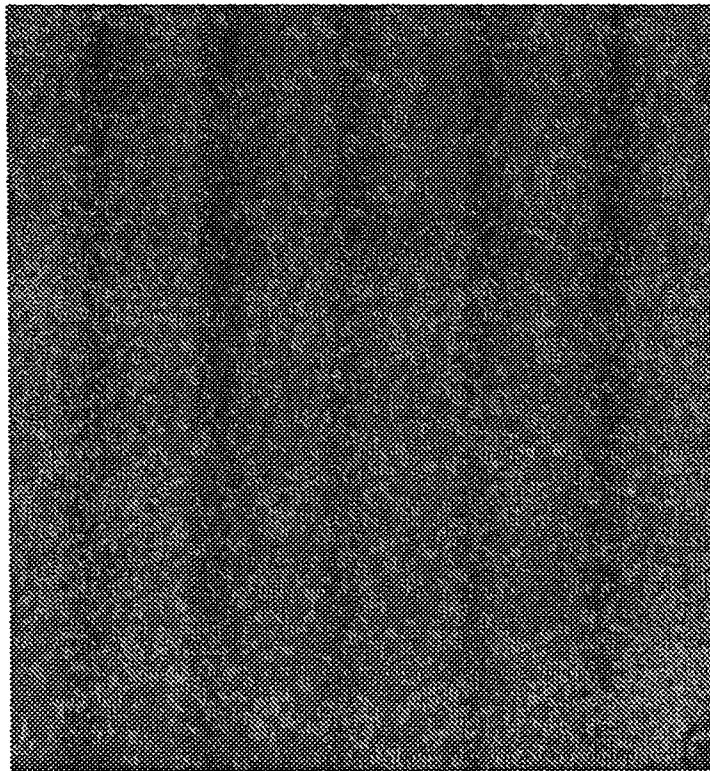


FIG.6

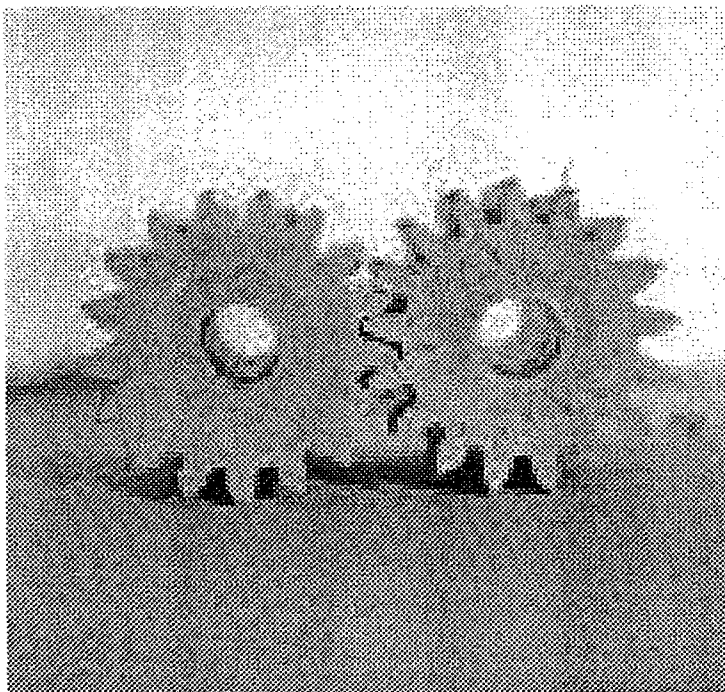


FIG. 7

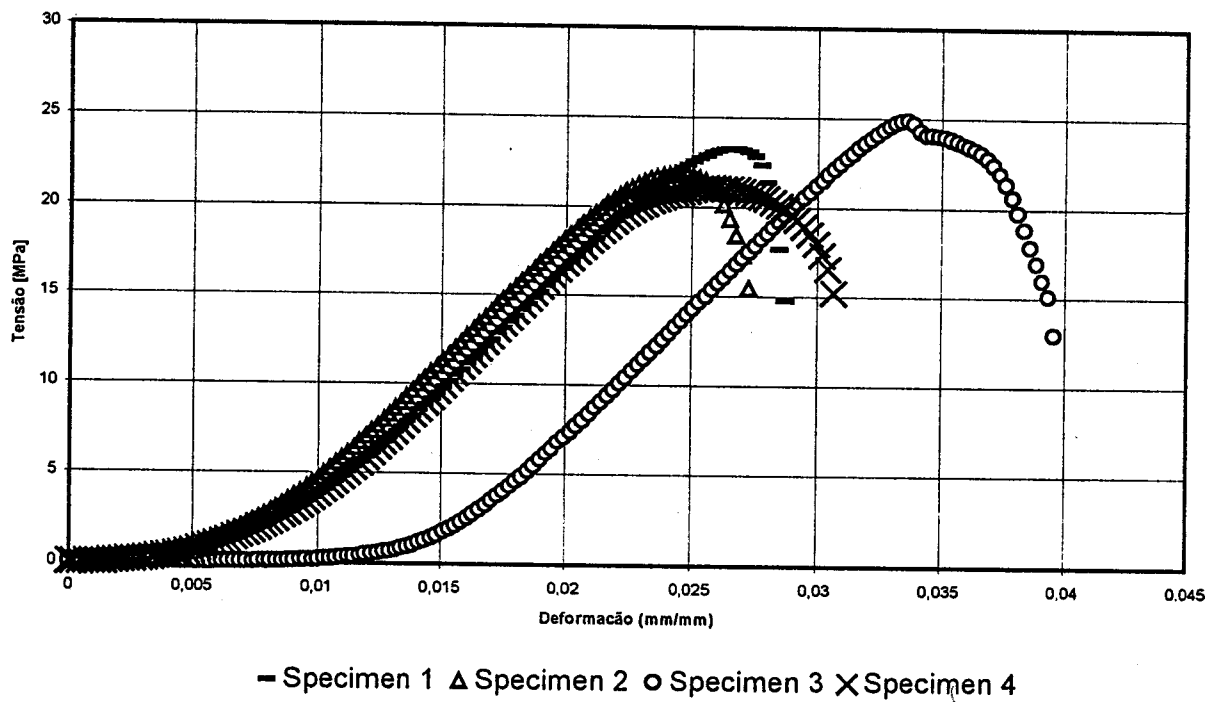


FIG. 8

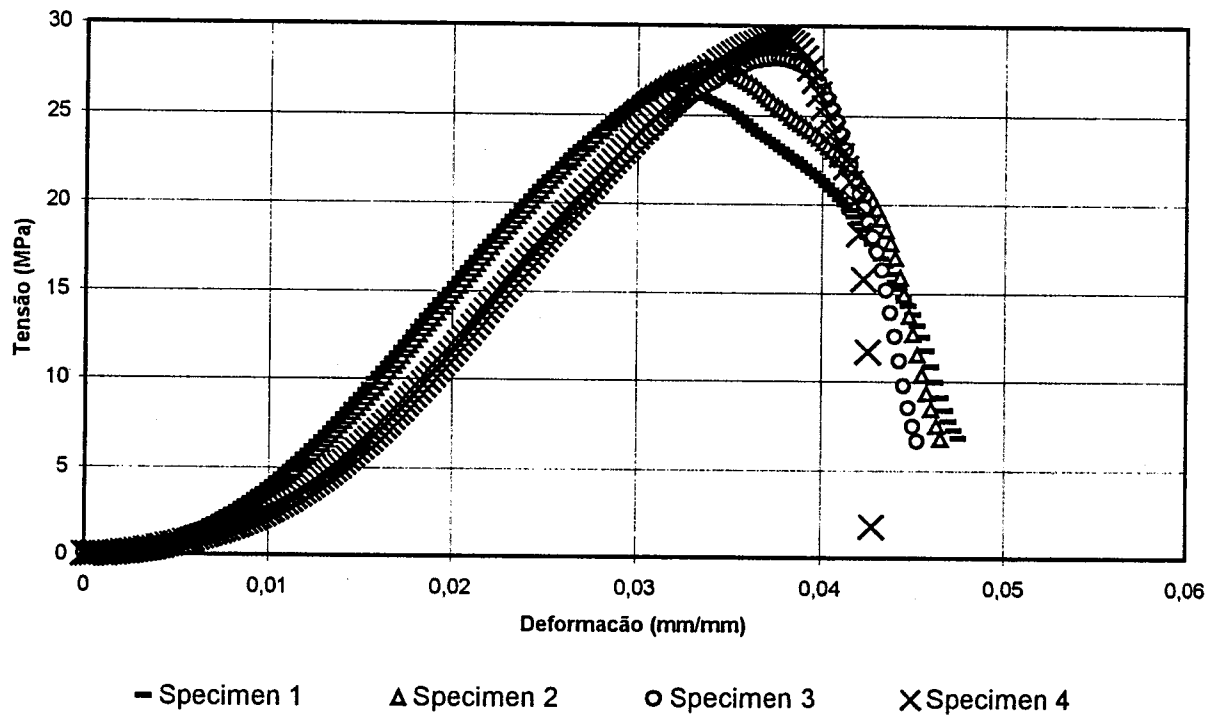


FIG. 9

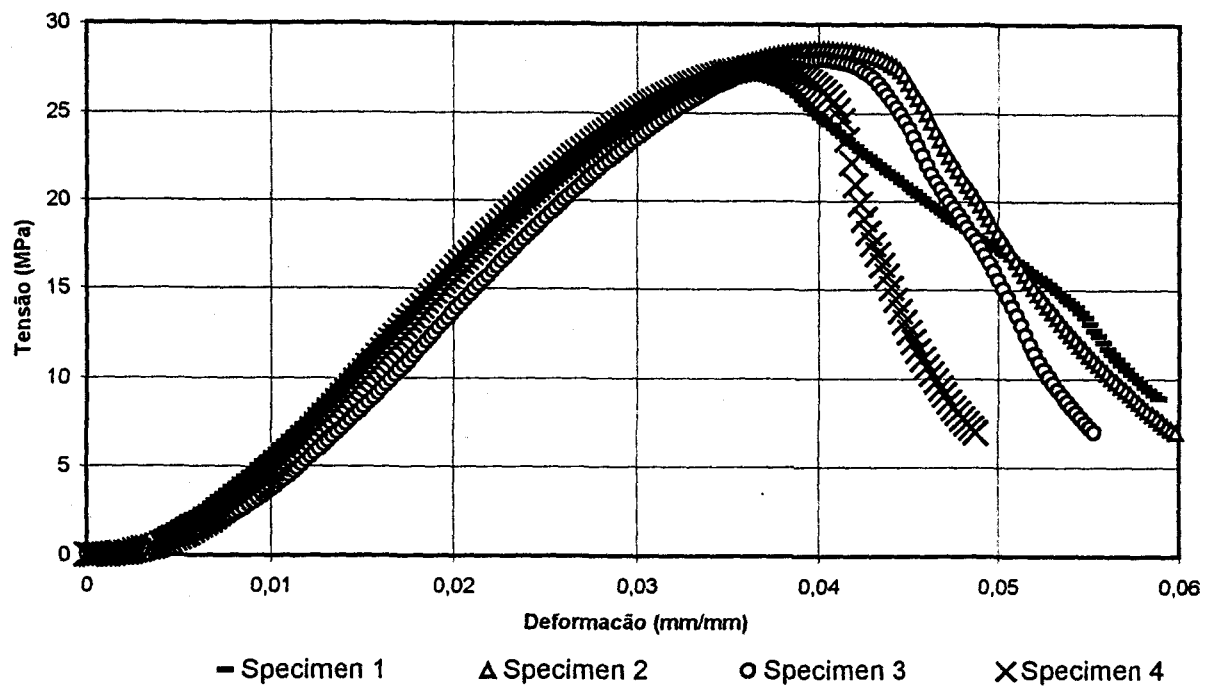


FIG. 10

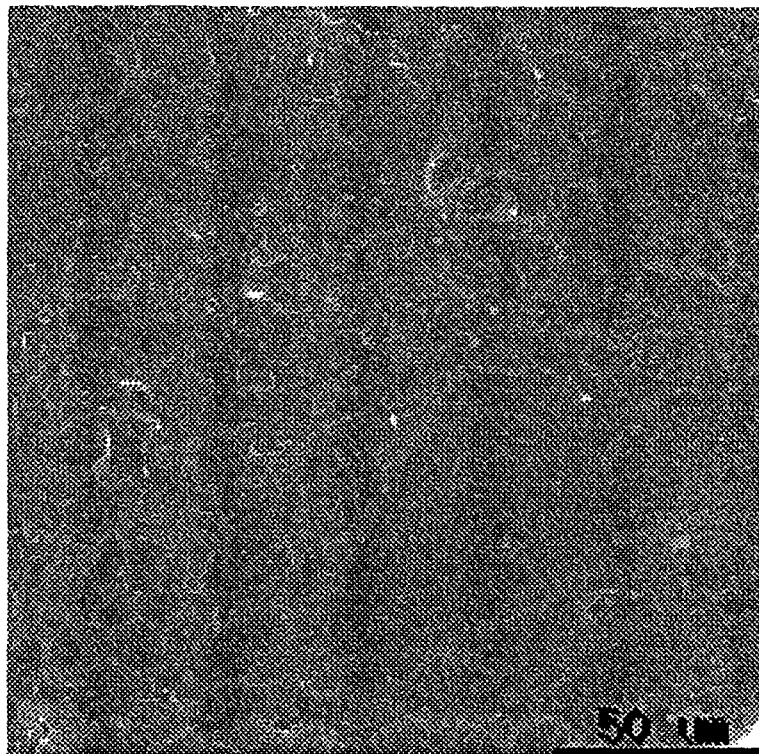


FIG. 11

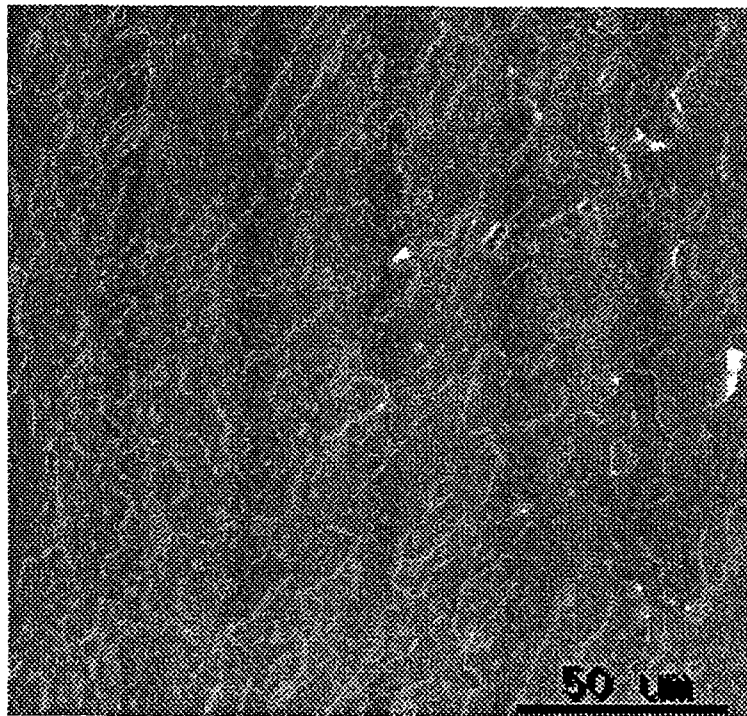


Fig. 12

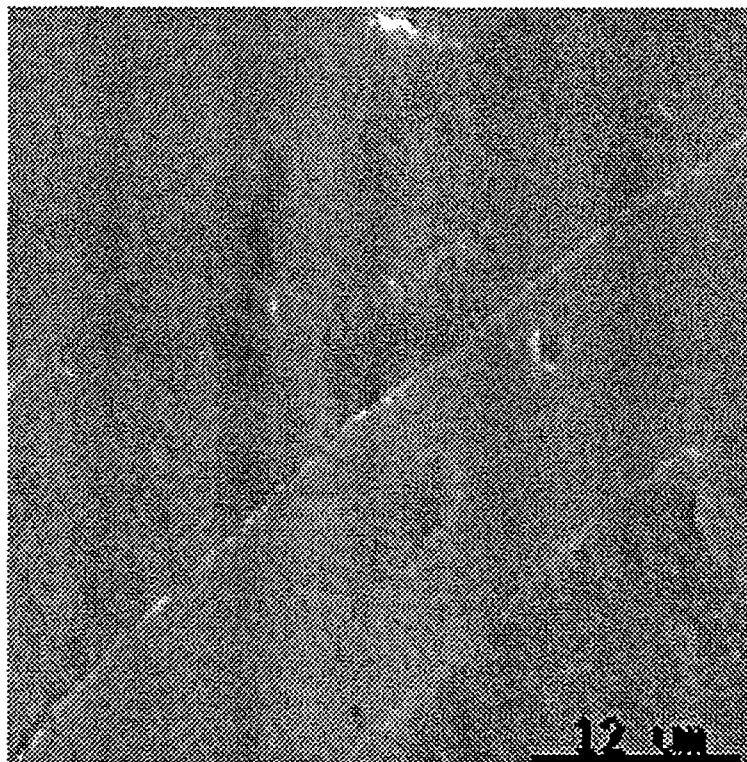


FIG. 13

RESUMO

"COMPÓSITO TERMOPLÁSTICO RECICLADO COM OU SEM REFORÇO DE FIBRAS E SEU PROCESSO PRODUTIVO".

5 A criação de uma família de materiais compósitos de termoplásticos, Politereftalato de Etileno (PET), Polietileno (PE), Poliestireno (PS) e Polipropileno (PP), obtidos a partir de embalagens descartáveis e reforçados ou não com fibras inorgânicas ou orgânicas, promovendo sua utilização na construção civil e mecânica.

10 A reciclagem destes termoplásticos é puramente mecânica não envolvendo, portanto, reagentes químicos ou co-polímeros. A fabricação destes compósitos envolve a extrusão dos referidos materiais, a fim de promover a homogeneização da blenda. Logo após, o produto da extrusão é então, triturado, separado de acordo com a granulometria e logo em seguida prensado à quente na sua forma final.