

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
TECNOLOGIAS DE RECICLAGEM DE POLÍMEROS**

CASSIO ALESSANDRO DE BOLBA

TENACIFICAÇÃO DE PET RECICLADO COM EPDM

Porto Alegre

2018

CASSIO ALESSANDRO DE BOLBA

TENACIFICAÇÃO DE PET RECICLADO COM EPDM

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2018

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a Dr^a Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Alessandra Fiorini Baldissera

Daiane Tomacheski

Edson Luiz Francisquetti

Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

“De cada um, de acordo com suas
habilidades, a cada um, de acordo
com suas necessidades.”

DEDICATÓRIA

Dedico esta conquista a todos aqueles que acreditam em meus sonhos, em especial à minha família e amigos.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a aqueles que cotribuíram de uma forma ou outra, indiretamente, para que eu pudesse concluir este trabalho, em especial meu pai, Paulo Alves de Bolba, e a minha mãe, Clélia Cecília de Bolba, os quais prestaram suporte indispensável durante esta jornada.

Expresso também, a minha gratidão e admiração pela Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campones Santana, por ter aberto as portas do LAPOL, me recebido como orientando, ter me guiado pelos caminhos das incertezas durante a pesquisa, e por ter se tornado uma pessoa que marcou a minha passagem pelo laboratório.

Agradeço também aos colegas do LAPOL, Andrea Bercini, Luana Luz, Bruno Bergel, Vinicus Cabreira, Caroline Barbosa, Ana Kelly Catellan, Rafaela Graff, Adriana Moura, Gabrielle Ritter, Silvio Euzébio, Giordano Bernardes e demais, que me deram suporte, me ensinaram a aplicar os mais diferentes ensaios, usar outros equipamentos do laboratório, por vezes até realizando os ensaios em meu lugar, e por sempre estarem dispostos.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa De Pós-Graduação Em Engenharia De Minas, Metalúrgica E De Materiais (PPGEM) por me receberem de braços abertos para este grande desafio.

Também quero agradecer ao colega Carlos Avelleda, por ter encaminhando amostras para ensaio de FTIR na instituição onde trabalha, IFSUL – Campus Farroupilha.

Por fim, gostaria de agradecer a empresa Orisol do Brasil, que não hesitou em me dispensar das horas necessárias para assistir as aulas e realizar atividades no laboratório.

Trabalhos Apresentados e Publicados em Anais de Congressos

- BOLBA, C. A.; BERGEL, B. F. e SANTANA, R. M. C. INFLUÊNCIA DA COMPATIBILIZAÇÃO DA BLENDAS PET RECICLADO/EPDM NO SEU DESEMPENHO AO IMPACTO. 7º FIRS – Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. Porto Alegre, RS, Brasil, 2016.
- BOLBA, C. A. e SANTANA, R. M. C. THE EFFECTS OF COUPLING AGENTS ON MECHANICAL PROPERTIES OF PET/EPDM BLENDS. 22º CBCIMAT – Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais. Natal, RN, Brasil, 2016.
- BOLBA, C. A. e SANTANA, R. M. C. EFFECTS OF EPDM TOUGHENING AGENT ON CRYSTALLINITY DEGREE OF PET-EPDM BLENDS. 22º CBCIMAT – Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais. Natal, RN, Brasil, 2016.

Sumário

Índice de Tabelas	xiv
Lista de Abreviações	xv
Lista de Símbolos	xvii
Resumo	xviii
Abstract	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BILIOGRÁFICA	5
3.1. PROBLEMAS RELACIONADOS A RESÍDUOS SÓLIDOS.....	5
3.2. RECICLAGEM DE TERMOPLÁSTICOS.....	7
3.2.1. Reciclagem Mecânica.....	9
3.3. POLI(TEREFTALATO DE ETILENO), PET.....	10
3.4. BLENDDAS.....	12
3.5. AGENTE TENACIFICANTE.....	14
3.5.1. Agente Tenacificante EPDM.....	16
3.5.2. Mecanismos de tenacificação.....	17
3.6. COMPATIBILIZAÇÃO.....	18
3.7. AGENTE COMPATIBILIZANTE (AC).....	21
3.8. NOVAS PERSPECTIVAS PARA O PET RECICLADO.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODO	26
4.1. ETAPA 1: DETERMINAÇÃO DO TEOR ÓTIMO DE AGENTE TENACIFICANTE E O MELHOR MÉTODO DE COMPATIBILIZAÇÃO.....	26
4.1.1. Materiais.....	26
4.1.1.1. PET-R.....	27
4.1.1.2. EPDM.....	27
4.1.1.3. EPDM-g-AM.....	28
4.1.1.4. PE-g-AM.....	28
4.1.2. Metodologia.....	29
4.1.2.1. Seleção e Preparação das Amostras.....	29
4.1.2.2. Processamento.....	31
4.2. ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE AGENTE COMPATIBILIZANTE.....	34
4.2.1. Materiais.....	34
4.2.2. Metodologia.....	35
4.2.2.1. Seleção e Preparação das Amostras.....	35
4.2.2.2. Processamento.....	35

4.3. ETAPA 3: CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DE PRODUTOS COMERCIAIS	35
4.3.1. Metodologia	36
4.3.2.1. Seleção e Preparação das Amostras comerciais.....	36
4.3.2.1.1 Capacete de motocicleta.....	36
4.3.2.1.2 Paracheque de carro.....	37
4.3.2.1.3 Caneleira	38
4.3.2.2. Processamento	39
4.4. CARACTERIZAÇÃO	40
4.4.1. Ensaio Físicos.....	40
4.4.1.1. Densidade	40
4.3.2. Ensaio Mecânicos	41
4.3.2.1. Ensaio de Tração	41
4.3.2.3. Dureza.....	42
4.3.3. Ensaio Térmicos	42
4.3.3.1 DSC	42
4.3.4. Ensaio Reológicos	43
4.3.4.1. Índice de Fluidez (MFI).....	43
4.3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.3.6. Ensaio Ópticos.....	43
4.3.6.1. Análise colorimétrica e de brilho	43
4.3.7. Ensaio Químicos	44
4.3.7.1. FTIR	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. RESULTADOS ETAPA 1: DETERMINAÇÃO DO TEOR ÓTIMO DE AGENTE TENACIFICANTE E O MELHOR MÉTODO DE COMPATIBILIZAÇÃO	45
5.1.1. Propriedades físicas	45
5.1.1.1 Densidade.....	45
5.1.2. Propriedades Mecânicas.....	47
5.1.2.1. Propriedades de Tração	47
5.1.2.2. Resistência ao Impacto	53
5.1.2.3. Dureza.....	54
5.1.3. Propriedades Térmicas.....	56
5.1.3.1 DSC	56
5.1.4. Propriedades Reológicas.....	59
5.1.4.1. Índice de Fluidez (MFI).....	59
5.1.5. Propriedades Morfológicas	61
5.1.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
5.1.6. Propriedades Ópticas	67
5.1.6.1. Luminosidade e brilho	67

5.1.7. Propriedades Químicas.....	68
5.1.7.1. FTIR	68
5.1.8. Conclusão da primeira etapa	72
5.2. RESULTADOS ETAPA 2: SELEÇÃO DO TEOR ÓTIMO DO AGENTE COMPATIBILIZANTE SELECIONADO	73
5.2.1. Propriedades físicas	73
5.2.1.1 Densidade	73
5.2.2. Propriedades Mecânicas.....	74
5.2.2.1. Propriedades de Tração	74
5.2.2.2. Resistência ao Impacto	78
5.2.2.3. Dureza.....	79
5.2.3. Propriedades Térmicos.....	80
5.2.3.1 DSC	80
5.2.4. Propriedades Reológicas	83
5.2.4.1. Índice de Fluidez (MFI).....	83
5.2.5. Propriedades Morfológicas.....	84
5.2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	84
5.2.6. Propriedades Ópticas	89
5.2.6.1. Análise colorimétrica	89
5.2.7. Propriedades Químicas.....	90
5.2.7.1. FTIR	90
5.2.8. Conclusão da segunda etapa.....	93
5.3. RESULTADOS ETAPA 3: CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DE PRODUTOS COMERCIAIS	94
5.3.1. Propriedades Térmicas	94
5.3.1.1. DSC	94
5.3.2. Propriedades mecânicas.....	96
5.3.2.1. Resistência ao impacto	96
5.3.2.2. Dureza.....	97
6. CONCLUSÕES	99
7. FUTUROS TRABALHOS	101
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

Índice de Figuras

Figura 1 - Composição dos RSU	6
Figura 2 - Porcentagem dos polímeros no RSU.....	7
Figura 3 - Evolução da reciclagem de PET no Brasil	9
Figura 4 - Representação esquemática da unidade de repetição do PET.....	11
Figura 5 - Fatores de processo que influenciam nas propriedades das blendas	14
Figura 6 - Unidade de repetição do EPDM.....	16
Figura 7 - Interface compatibilizada de uma blenda.....	19
Figura 8 - Esquema de funcionalização das partículas dispersas	20
Figura 9 - Resultado de um sistema tenacificado.....	21
Figura 10 - Cadeias do PET funcionalizado com Elastômero.....	23
Figura 11 - MEV da blenda de PET supertenacificada.....	25
Figura 12 - Amostra EPDM utilizada	28
Figura 13 - Agente Compatibilizante PE-g-AM usado neste estudo	29
Figura 14 - Fluxograma da metodologia utilizada na primeira etapa	29
Figura 15 - Garrafas PET coletas para reciclagem	30
Figura 16 - Garrafas PET após moagem	31
Figura 17 - Blenda PET-15-0 após processamento	32
Figura 18 - Corpos de prova injetados para ensaios: A) Tração PET-10-3 B) Tração PET-30-3 C) Impacto PET-30-3.....	34
Figura 19 - Fluxograma da metodologia utilizada na terceira etapa	36
Figura 20 - Foto do capacete caracterizado na terceira etapa	37
Figura 21 - Foto do pedaço do paracheque caracterizado na terceira etapa.....	38
Figura 22 - Foto da caneleira caracterizada na terceira etapa	39
Figura 23 - Modelo de máquina para ensaio de resistência ao impacto	41
Figura 24 - Resultados de densidade com diferentes AC	45
Figura 25 - Resultado Grau de Cristalinidade baseado na densidade das amostras com diferentes teores de AC.....	47
Figura 26 - Resultados de resistência a tração na ruptura do PET com diferentes agentes compatibilizantes.....	48
Figura 27 - Resultados de porcentagem de deformação do PET com diferentes agentes compatibilizantes.....	49
Figura 28 - Resultados do módulo de elasticidade das amostras avaliadas.....	51
Figura 29 - Resultado resistência ao impacto com diferentes AC	53
Figura 30 - Resultado de dureza com diferentes AC.....	55
Figura 31 - Termograma DSC do PET com diferentes AC em teores de 5%	56
Figura 32 - Termograma DSC do PET com diferentes AC em teores de 15%	57
Figura 33 - Termograma DSC do PET com diferentes AC em teores de 30%	58
Figura 34 - Resultado de índice de fluidez do PET com diferentes agentes compatibilizantes	60
Figura 35 – Imagens obtidas por MEV das amostras PET / EPDM (sem AC)	62
Figura 36 – Imagem obtida por MEV das amostras PET / EPDM-g-AM.....	64
Figura 37 – Imagem obtida por MEV das amostras PET / EPDM / PE-g-AM	66
Figura 38 - Resultado de Brilho das amostras com diferentes AC	67
Figura 39 - Resultado de Luminosidade das amostras com diferentes AC	68
Figura 40 – Espectro de FTIR das amostras com diferentes AC no teor de 5% e de PET-R.....	69

Figura 41 – Espectro de FTIR das amostras com diferentes AC no teor de 15%.....	70
Figura 42 – Espectro de FTIR das amostras com diferentes AC no teor de 30%.....	71
Figura 43 - Resultados de densidade das amostras de PET/EPDM com diferentes teores de AC.....	73
Figura 44 - Resultado Grau de Cristalinidade baseado na densidade das amostras de PET/EPDM com diferentes teores de AC.....	74
Figura 45 - Resultado resistência a tração na ruptura do PET/EPDM com diferentes teores de agente compatibilizante.....	75
Figura 46 - Resultado porcentagem de deformação do PET/EPDM com diferentes teores de agente compatibilizante.....	76
Figura 47 - Resultado de módulo de elasticidade do PET/EPDM com diferentes teores de agente compatibilizante	77
Figura 48 - Resultado resistência ao impacto PET/EPDM com diferentes teores de AC	78
Figura 49 - Resultado de ensaio de dureza do PET/EPDM com diferentes teores de AC	80
Figura 50 - Termograma DSC do PET/EPDM com diferentes teores de AC e 20% de EPDM	81
Figura 51 - Termograma DSC do PET/EPDM com diferentes teores de AC e 30% de EPDM	81
Figura 52 - Resultados de índice de fluidez do PET/EPDM com diferentes teores de agente compatibilizante	83
Figura 53 – Imagem obtida por MEV das amostras de PET/EPDM (70/30) e 1 e 3% de AC	85
Figura 54 – Imagem obtida por MEV das amostras de PET/EPDM (70/30) e 5 e 7% de AC	87
Figura 55 – Imagem obtida por MEV das amostras de PET/EPDM (80/20) e 1, 5 e 7% de AC	88
Figura 56 - Resultado de Brilho das amostras com diferentes teores de AC.....	90
Figura 57 - Resultado de luminosidade das amostras com diferentes teores de AC ...	90
Figura 58 – Espectros de FTIR das amostras de PET/EPDM (80/20) e diferentes teores de AC.....	92
Figura 59 – Espectro de FTIR das amostras de PET/EPDM (70/30) e diferentes teores de AC	93
Figura 60 - Termograma DSC da amostra comercial de caneleira.....	95
Figura 61 - Termograma DSC da amostra comercial de capacete de motocicleta	95
Figura 62 - Termograma DSC da amostra comercial de paraquedas de carro	96
Figura 63 - Resultados de resistência ao impacto das amostras comerciais e da amostra PET-30-5	97
Figura 64 - Resultados de dureza das amostras comerciais e da amostra PET-30-5	101

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Materiais Utilizados na Primeira Etapa.....	26
Tabela 2 - Nomeclautura e teores das blendas da primeira etapa	33
Tabela 3 - Nomeclautura e teores das blendas da segunda etapa.....	35
Tabela 4 - Densidade dos materiais usados na primeira etapa.....	46
Tabela 5 - Comportamento térmico das amostras com diferentes AC	59
Tabela 6 - Comportamento térmico das amostras com diferentes teores de AC.....	82

Lista de Abreviações

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABS	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
AC	Agente Compatibilizante
AM	Anidrido Maléico
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
BR	Borracha de butílica
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CETEPO	Centro Tecnológico de Polímeros
DMT	Tereftalato de Dimetila
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EG	Etileno Glicol
ENB	Etileno-Norboreno
EPDM	Copolímero Etileno-Propileno-Dieno
EPR	Etileno-Propileno
EUA	Estados Unidos da América
EVA	Etileno-Acetato de Vinila
FTIR	<i>Fourrier Transformed</i>
GMA	Metacrilato de Glicidilo
GMT	<i>Glass Matrix Tranference</i>
IR	<i>Infra Red</i>
ISO	<i>International Standard Organization</i>
LaPol	Laboratório de Polímeros
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	<i>Melting Flow Index</i>
MMA	Ministério do Meio Ambiente
PB	Polibutadieno
PBT	Polibutileno Tereftalato
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PE-g-AM	Polietileno Graftizado com Anidrido Maléico
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PET-R	PET Grau de Reciclagem
POE-g-AM	Polióxido de Etileno Grafitizado com Anidrido Maléico
POF	Fibra Óptica Polimérica
PP	Polopropileno
PS	Poliestireno

PVC	Policloreto de Vinila
RIM	<i>Resin Injection Molding</i>
RPM	Rotações por Minuto
RSU	Resíduo Sólido Urbano
RTM	<i>Resin Tranfering Molding</i>
SAN	Estireno Acrilonitrilo
SBR	Estireno-Butadieno
SEBS	Copolímero Estireno-Butadieno-Etileno
SEBS-g-AM	Copolímero Estireno-Butadieno-Etileno grafitizado com Anidrido Maléico
SMC	<i>Sheet Molding Components</i>
TPA	Ácido Tereftalático

Lista de Símbolos

μm	Micrometros
nm	Nanômetros
J	Joule
ρ	Densidade
b	Massa Aparente do material imerso mais a cesta
w	Massa da cesta
X_c	Porcentagem de cristalinidade
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔH°	Entalpia de Fusão de um padrão 100% cristalino
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_f	Temperatura de Fusão
dl	Decilitros
g	Gramas
kPa	Kilo Pascal

Resumo

O poli(tereftalato de etileno), ou PET (todos), é um polímero termoplástico amplamente utilizado em diversas indústrias, principalmente na de embalagens e bebidas carbonatadas e como consequência é gerado um grande volume de resíduo. A reciclagem de polímeros tem sido uma alternativa interessante, porém para que um polímero reciclado, neste caso o PET, possa vir a ser utilizado para outra aplicação, ele precisa ser modificado e misturado com outros polímeros. O PET tem limitações quanto ao seu desempenho de resistência ao impacto devido a rigidez de sua molécula. Para melhorar seu desempenho ao impacto, ele precisa ser modificado com agentes tenacificantes. Porém, a modificação nem sempre ocorre de forma simples, devido a imiscibilidade termodinâmica entre diferentes materiais, necessitando haver uma interface de compatibilização entre as fases de uma blenda. Em um primeiro momento, esta pesquisa averigou a tenacificação do PET-R (pós-consumo) em uma blenda com copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM); outra blenda com EPDM e a adição de agente compatibilizante (AC) Polietileno grafitizado com anídrido maleíco (PE-g-AM); e uma terceira blenda de PET-R com EPDM grafitizado com anídrido maleíco (EPDM-g-AM), variando os teores mássicos de EPDM de 5%, 10%, 15%, 20% e 30%, e a blenda onde testou-se o agente compatibilizante PE-g-AM, manteve-se o valor fixo de 3%. As blendas foram preparadas em misturadora dupla rosca e posteriormente os corpos de prova foram moldados por injeção para posterior caracterização. Os corpos de prova foram caracterizados em ensaios de densidade, tração, resistência ao impacto, dureza, colorimetria, espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Como resultado desta primeira etapa, observou-se que as blendas contendo 20% e 30% de EPDM e 3% de PE-g-AM tiveram resistência ao impacto cerca da 4 vezes maior que o PET-R. A dureza e a densidade tiveram redução em seus valores com o aumento do teor de EPDM. Observou-se também que a cristalinidade foi reduzida com o aumento do teor de EPDM, mas apresentou maior redução quando o PE-g-AM estava presente nas blendas, assim evidenciando a melhor compatibilização e formação de cadeias mais complexas de polímero *in-situ*. Na segunda etapa deste trabalho, variou-se o teor do PE-g-AM, que foi selecionado na etapa anterior pelo melhor desempenho, e manteve-se o teor de agente tenacificante EPDM em 20% e 30%. As blendas foram preparadas e caracterizadas da mesma maneira que na primeira etapa deste trabalho. Como resultado, evidenciou-se que a blenda contendo 30% de EPDM e 5% de PE-g-AM teve o melhor desempenho de resistência ao impacto. Tal desempenho pode ser atribuído a fina dispersão de partículas vistas na análise morfológica tanto quanto a menor cristalização nesta blenda. As blendas contendo 1%, 3% e 7% de AC tiveram resultados de resistência mecânicas similares, mas abaixo da blenda contendo 5%. Por fim, a terceira etapa deste projeto avaliou o desempenho de materiais de produtos comerciais que necessitam alta resistência ao impacto, neste caso a caneleira de futebol, capacete de motocicleta e para-choque de carro. Esses materiais foram moídos e injetados por pressão a fim de serem caracterizados por resistência ao impacto, dureza e DSC. Resultados de DSC indicaram que o capacete é o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), a caneleira é polietileno (PE), e o para-choque uma blenda de polipropileno (PP) e EPDM. Ao fim da terceira etapa, observou-se que a blenda com teores ótimos, PET-30-5, teve resultados de resistência ao impacto semelhantes a do para-choque de carro. Pode-se concluir que a incorporação do EPDM no PET e na presença do agente compatibilizante PE-g-AM apresentaram melhor performance nas propriedades avaliadas, destacando-se no aumento na resistência ao impacto de mais de 200% se comparado com o PET-R.

Abstract

Polyethylene terephthalate, or PET, is a thermoplastic polymer widely used in many industries, especially in packaging and carbonated beverages and therefore a large volume of waste is generated. Polymer recycling has been an interesting alternative, however, for a reconstituted polymer, in this case PET, to be used for another application, it needs to be modified and blended with other polymers. PET has limitations on its impact resistance performance due to the stiffness of its molecule. To improve its impact performance, it needs to be modified with tenacifying agents. However, the modification does not always occur in a simple way, due to the thermodynamic immiscibility between different materials, necessitating a compatibility interface between the phases of a blend. At first, this research investigated PET-R (post-consumer) tenacity in an ethylene-propylene-diene copolymer (EPDM) blend; another blend with EPDM and the addition of compatibilizing agent (AC) Graphitized polyethylene with maleic anhydride (PE-g-AM); and a third PET-R blend with EPDM graphitized with maleic anhydride (EPDM-g-AM) (all), varying the EPDM mass contents of 5%, 10%, 15%, 20% and 30%, and the blend where the compatibilizer agent PE-g-AM was tested, the fixed value of 3% was maintained. The blends were prepared in a double threaded mixer, and then the specimens were injection molded for further characterization. The test specimens were characterized in density, tensile, impact strength, hardness, colorimetry, Fourier (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) tests. As a result of this first step, it was observed that blends containing 20% and 30% EPDM and 3% PE-g-AM had impact resistance about 4 times higher than PET-R. The hardness and the density were reduced in their values with the increase of the EPDM content. It was also observed that the crystallinity was reduced with the increase of the EPDM content but showed a greater reduction when the PE-g-AM was present in the blends, thus evidencing the better compatibility and formation of more complex chains of polymer in -situ. In the second step of this work, the content of the PE-g-AM was selected, which was selected in the previous stage by the best performance, and the EPDM tenacid agent content was maintained at 20% and 30%. The blends were prepared and characterized in the same manner as in the first stage of this work. As a result, it was shown that the blender containing 30% EPDM and 5% PE-g-AM had the best impact resistance performance. Such performance can be attributed to the fine dispersion of particles seen in the morphological analysis as well as the lower crystallization in this blend. Blends containing 1%, 3% and 7% of AC had similar mechanical strength results, but below the blender containing 5%. Finally, the third stage of this project evaluated the performance of materials of commercial products that need high resistance to impact, in this case the football leggings, motorcycle cape and car bumper. These materials were ground, and pressure injected to be characterized by impact strength, hardness, and DSC. It can then be deduced from DSC that the helmet is produced in acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS), the polyethylene shinguard (PE), and the bumper can be a blend of Polypropylene (PP) and EPDM (all). At the end of the third step, it was observed that the optimally blended PET-30-5 resin had similar impact results to car bumper. It can be concluded that EPDM presented improvements in mechanical properties when mixed with PET in the presence of compatibilizing agent PE-g-AM, which was efficient in providing an interface between PET and EPDM, showing more than 200% increase in impact resistance test if compared to PET-R.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Hendges (2014), a produção brasileira de poli (tereftalato de etileno), em 2012 foi de 562 mil toneladas, sendo 59%, 331 mil toneladas recicladas. Esta é uma média superior aos EUA e semelhante aos países europeus, onde a reciclagem é mais profissionalizada. O principal consumidor do PET reciclado no Brasil é a indústria têxtil com 38,2%, seguido pelas indústrias de resinas insaturadas e alquílicas com 23,9% e embalagens com 18,3%.

Hendges (2014) diz que procedimento adequado para os resíduos de PET é a sua destinação para a reciclagem. Somente desta forma é possível diminuir a pressão sobre os recursos naturais, no caso o petróleo, do qual o PET é originário e evitar seu acúmulo em locais inadequados. Além disso, esta substância tem um ciclo de vida de mais de 100 anos e por este motivo os produtos artesanais não são aconselháveis como forma de reutilização, voltando rapidamente ao meio ambiente, muitas vezes fragmentados e/ou misturados com outras substâncias, dificultando uma destinação adequada.

Segundo dados informados pelo grupo Compromisso Empresarial pela Reciclagem (CEMPRE, 2015) na revista Ambiente Brasil, a reciclagem do PET pode ser uma alternativa para redução do acúmulo de dejetos nos lixões e também apresenta diversas vantagens em relação a utilização do material virgem, tais como:

- Redução do volume de lixo coletado, que é removido para aterros sanitários, proporcionando melhorias sensíveis no processo de decomposição da matéria orgânica;
- Economia de energia elétrica e petróleo, pois a maioria dos plásticos é derivada do petróleo, e um quilo de plástico equivale a um litro de petróleo em energia;
- Geração de empregos (catadores, sucateiros, operários, etc.);
- Menor preço para o consumidor dos artefatos produzidos com plástico reciclado. Aproximadamente 30% mais baratos do que os mesmos produtos fabricados com matéria-prima virgem.

Segundo Coltelli *et al.* (2009), o PET é particularmente afortunado porque é facilmente separável de outros resíduos urbanos, geralmente através de processos de triagem mecânica assistidos por sensor óptico e / ou por fracionamento de flotação. Isso permite uma recuperação economicamente viável quando complementada adequadamente pela educação dos cidadãos e pela regulamentação.

Neto (2013) afirma que a obtenção de materiais com melhor desempenho, produzidos sob medida para serem capazes de atender a novas aplicações e à exigências mais rígidas de operação e de uso é uma das necessidades tecnológicas de nossa época. No caso específico de materiais termoplásticos, a forte demanda por polímeros de melhor desempenho dirigiu muita atenção, inicialmente, para os compósitos poliméricos, e estes foram bastante efetivos em busca do aumento de determinadas propriedades.

A reciclagem de polímeros tem sido uma saída eficiente para a redução de resíduos industriais. O PET tem como características intrínsecas de sua composição a baixa densidade, a alta resistência mecânica a impactos, alta resistência química, pode ser um material cristalino transparente, e é 100% reciclável segundo dados da CEMPRE (2015). Porém, apesar de já possuir ótima resistência mecânica comparado a outros materiais, tal resistência pode não ser suficiente para determinadas aplicações que necessitam de resistência ainda mais elevada, como o caso dos equipamentos de proteção para esportes radicais, como o *skateboard*, *downhill*, *mountainbike*, paraquedas de carros, capacetes, entre outros. Tais solicitações mecânicas tendem a ser ainda mais elevadas quando se trata de produtos como capacetes para esportes tanto quanto capacetes para motociclistas, os quais são itens obrigatórios segundo código nacional de trânsito.

Zong *et al.* (2008) afirmaram que já foram tentados uma variedade de métodos para modificar o PET, incluindo reforço, enchimento e mistura com outros materiais. A fim de melhorar a resistência mecânica do PET, a mistura é amplamente adotada e provou ser o método mais simples e eficiente.

Freitas (2010) afirma, para que o PET reciclado possa vir a ser utilizado em tais aplicações de altíssimas solicitações, será necessário que ele venha a ser processado com a utilização de aditivos.

Os agentes tenacificantes, neste caso o copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), tem como objetivo atuar como um concentrador de tensão, desta forma, o material pode absorver energia de impacto e impedir ou atrasar falhas graves no material. Assim, acredita-se que a tenacificação através deste agente possa conferir ao PET reciclado uma aplicação mais nobre, e consequentemente despertar o interesse de outras indústrias na utilização de matéria-prima reciclada, principalmente para aplicações que requerem altas solicitações ao impacto.

Portanto, este trabalho avaliou a influência da adição do agente tenacificante EPDM sobre as propriedades mecânicas, bem como a variação do teor utilizado. Em um segundo momento, a pesquisa também avaliou a variação dos teores de agente compatibilizante nas blendas com PET-R.

2. OBJETIVOS

Desenvolver uma blenda binária a partir de poli (tereftalato de etileno) pós-consumo, com a adição do copolímero tenacificante (EPDM) visando obter um material que apresente melhoria das propriedades mecânicas de alto desempenho ao impacto.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o teor ótimo de agente tenacificante e o melhor método de compatibilização entre as blendas: PET/EPDM (sem compatibilização); PET/EPDM-g-AM; e PET/EPDM/PE-g-AM;
- Selecionar o teor ótimo de agente compatibilizante selecionado;
- Avaliar artigos comerciais para proteção ao impacto quanto as suas propriedades mecânicas;
- Avaliar comparativamente o desempenho mecânico da blenda de PET tenacificado com artigos comerciais de solicitação ao impacto;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste projeto tem como objetivo problematizar a criação dos resíduos sólidos e sua reciclagem, bem como evidenciar alguns conceitos dos materiais aqui utilizados e desenvolvidos.

2.1. PROBLEMAS RELACIONADOS A RESÍDUOS SÓLIDOS

Atualmente, é crescente a preocupação com os resíduos e vêm sendo tema de intensas discussões diante da sociedade. Com base no conceito de responsabilidade compartilhada, a sociedade passou a ser responsável pela gestão ambientalmente adequada dos resíduos sólidos. Desta forma, toda a sociedade deve estar preocupada desde o processo de produção até a destinação final dos bens de consumo (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA, 2015).

De acordo com Mattheus (2014), autor do Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos, realizado pelo ministério das cidades (2014), resíduo sólido urbano (RSU) é todo o lixo produzido por atividades domésticas ou industriais em centros urbanos ou rurais, tais quais: materiais orgânicos, vidros, papéis e papelões, metais e polímeros. No ano de 2013, a população brasileira, mais de 201 milhões de habitantes, gerou 76.387.200 toneladas de RSU, sendo que a geração per capita foi, em média, 1,041 kg/hab/dia (ABRELPE, 2014).

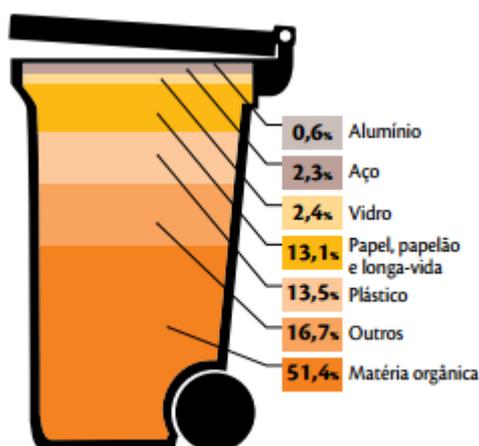
A indústria dos polímeros está em desenvolvimento constante, com o surgimento de tecnologias para atender às novas demandas que surgem a cada dia, e não é surpresa que a produção mundial de polímeros tenha chegado aos 265 milhões de toneladas em 2010. Os polímeros são materiais produzidos a partir do petróleo (matéria-prima bastante explorada no mundo), são baratos, duráveis e versáteis, o que facilita o desenvolvimento de produtos e beneficia a sociedade em diversas maneiras. Os polímeros podem, inclusive, diminuir o consumo energético e as emissões de gases de efeito estufa em diversas circunstâncias em comparação com as alternativas do mercado, ou fazerem isso independentemente da concorrência, como no caso de

isolamentos térmicos e aplicações em sistemas de geração de energia solar e fotovoltaica (PLASTICS EUROPE, 2011).

Segundo Oliveira (2012), apesar dos diversos benefícios que o polímero traz para a sociedade, os seus resíduos são prejudiciais. O grande volume dos materiais polímeros, a enorme quantidade de descarte pós-consumo e os impactos ambientais causados pela disposição incorreta dos resíduos, que não são biodegradáveis, são apenas alguns dos problemas a serem citados. Além disso, os polímeros podem causar danos à saúde dos seres humanos e dos animais, principalmente por causa dos aditivos utilizados na sua fabricação.

Em 2014, o Cempre (Compromisso Empresarial para a Reciclagem) elaborou uma pesquisa, baseada nas cidades brasileiras com coleta seletiva, para avaliar os materiais presentes na composição geral dos resíduos. O estudo apontou que o polímero corresponde por 13,5% em peso do lixo seco coletado seletivamente, composto também por papel, vidro, metal, longa vida e alumínio, conforme figura 1.

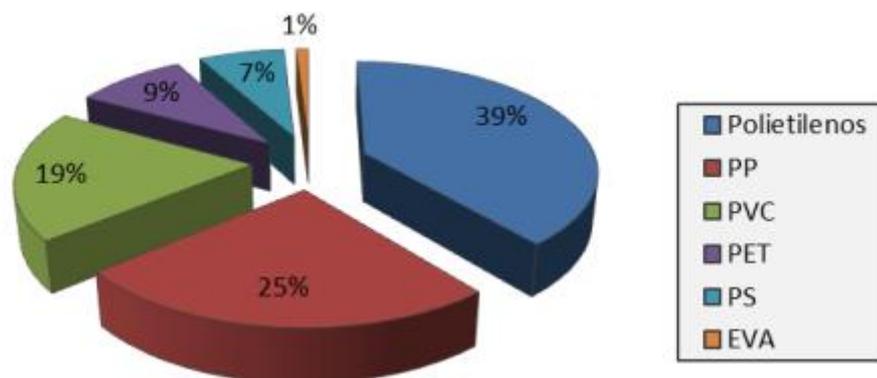
Figura 1 - Composição dos RSU



Fonte: CEMPRE 2014

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico - ABIPLAST (2011), o consumo aproximado das resinas poliméricas mais utilizadas no ano de 2010 no Brasil no RSU está apresentado na Figura 2, sendo considerado apenas o consumo de resina virgem.

Figura 2 - Porcentagem dos polímeros no RSU



Fonte: Abiplast 2011

Em 2010, no Brasil, havia aproximadamente 738 instalações industriais de reciclagem de resíduos poliméricos, atingindo uma quantidade de aproximadamente 953.000 toneladas de material reciclado. Entre os polímeros mais reciclados, encontram-se o PEBD, PEAD, PVC, PET, PS e PP. A reciclagem mecânica pode ser dividida em dois tipos: resíduos industriais e pós-consumo. As etapas que a constituem são: moagem, lavagem, secagem, extrusão e granulação (SANTOS, 2014).

2.2. RECICLAGEM DE TERMOPLÁSTICOS

Os resíduos poliméricos quando descartados levam muito tempo para se decompor, e como, geralmente, são descartados com outros tipos de resíduos, acarreta na dificuldade de separação. Aproximadamente 64% dos resíduos plásticos são pós-consumo e os 36% restante provêm de resíduos industriais. A coleta seletiva e a triagem são as questões principais na reciclagem de resíduos plásticos, já que os resíduos se encontram misturados. Em 2011, 6,5 milhões de toneladas de resinas termoplásticas foram consumidas. A estimativa no ano de 2012 foi de cerca de 3.262.578 toneladas de polímeros pós-consumo descartados e o índice de reciclagem deste resíduo foi de apenas 20,9% (PLASTIVIDA, 2013).

A reciclagem de materiais pode ocorrer de quatro formas distintas, conhecidas como: reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem mecânica ou física pode ser dividida em reciclagem primária e secundária. De uma forma geral, pode-se dizer que o fator de distinção entre elas é a fonte de material na qual o polímero foi coletado. Logo, na reciclagem primária emprega-se polímero pós-industrial e na reciclagem secundária, polímero pós-consumo. A reciclagem terciária, também é chamada de reciclagem química e a quaternária é denominada de reciclagem energética (MAMMOOR *et al* 2013).

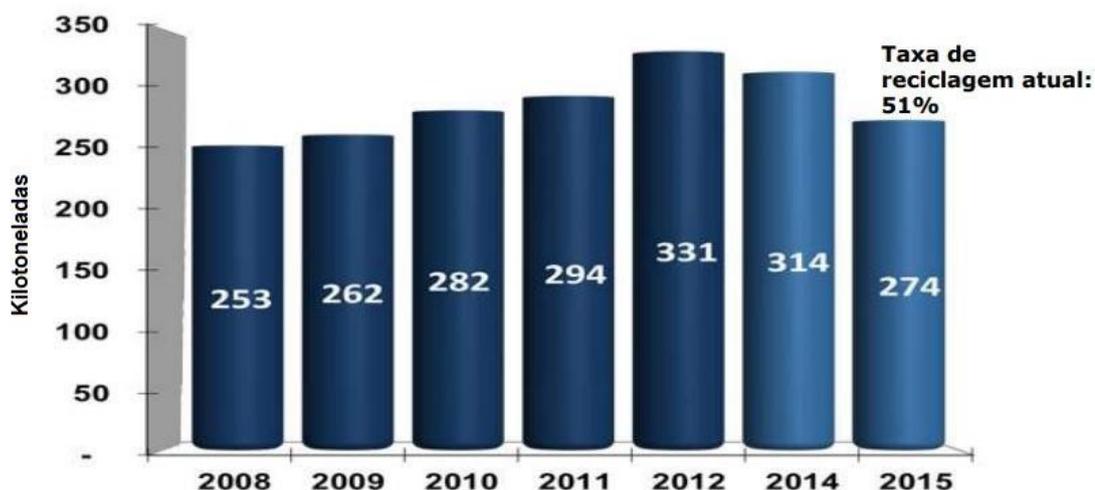
A reciclagem terciária ou química pode gerar tanto substâncias combustíveis como o retorno do resíduo na forma de monômero. Consiste no reprocessamento de resíduos plásticos transformando-os em insumos químicos ou combustíveis que servem como matéria-prima em refinarias ou centrais petroquímicas. Seu objetivo é a recuperação dos componentes químicos individuais para reutilizá-los como produtos químicos ou para a produção de novos polímeros (MATTAR e VIANA, 2012).

Na reciclagem energética ou quaternária ocorre a compactação dos resíduos e a queima do material para a geração de energia. É o processo de recuperação da energia contida nos polímeros através de processos térmicos como incineração controlada. Este processo, porém, gera grandes quantidades de gases tóxicos para o meio ambiente, diminuindo a qualidade do ar nos locais onde estão instalados. No Brasil, o maior mercado é o da reciclagem primária, que consiste na regeneração de um único tipo de resina separadamente (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005; MATTAR e VIANA, 2012).

Mammor *et al.* (2013) relatam que a incineração para fins de recuperação de resíduos para energia é utilizada em vários países, mesmo diante do temor da poluição pelos gases liberados pela queima. Outra solução que está sendo atualmente desenvolvido é a pirólise. Os autores também comentam que uma solução popular é a reutilização de peças poliméricas, como garrafas de PET, em muitos países. Logo, a reciclagem de polímeros descartados é outro método de redução de resíduos sólidos municipais que várias cidades ao redor do mundo estão adotando .

De acordo com Awaja e Pavel (2005), a frequente pressão de organizações ambientais por uma melhor gestão de resíduos de polímeros foi o iniciador da criação de políticas de reciclagem para os resíduos do. A baixíssima taxa de decomposição natural dos polímeros nos RSU foi outro aspecto que influenciou consideravelmente nas iniciativas de reciclagem.

Figura 3 - Evolução da reciclagem de PET no Brasil



Fonte: ABIPET (2016)

De acordo com a ABIPET (2016), no ano de 2015 o Brasil reciclou cerca de 274 Kton de de PET oriundo das mais diferentes fontes, como garrafas, textéis e embalegens. Comparando com anos anteriores este valor em toneladas foi menor devido a um encolhimento da economia, e não pela redução dos centros de reciclagem.

2.2.1. Reciclagem Mecânica

O processo conhecido como reciclagem mecânica consiste na combinação de um ou mais processos operacionais para o reaproveitamento do material descartado, transformando-o em grânulos para a fabricação de outros produtos. Se estes produtos possuem performance e características equivalentes às do produto original (resina virgem) e têm, portanto, sua origem

na própria indústria, a reciclagem é classificada como primária. Quando apresentam performance e características inferiores, a reciclagem é classificada como secundária, e se aplica, normalmente, a resíduos pós-consumo (SANTOS, 2014; BROGNOLI, 2006).

Na reciclagem mecânica de resíduos industriais, os processos mais empregados são a moagem e a extrusão, podendo ser utilizado também o processo de aglutinação. A vantagem do uso de resíduos industriais reside na composição polimérica geralmente definida, sem variações, com baixa contaminação por corpos estranhos. Os processos de lavagem e secagem podem ser eliminados dependendo do estado do resíduo. Sua desvantagem está na dificuldade de se conseguir o material, pois os resíduos industriais são muito disputados (SANTOS, 2014).

A reciclagem mecânica de resíduos pós-consumo exige lavagem cuidadosa após a moagem, a fim de prevenir danos aos equipamentos pela presença de materiais estranhos ao processo, ou outras resinas. A vantagem de sua utilização em relação ao resíduo industrial consiste na facilidade de obtenção e em seu baixo custo. As desvantagens consistem no risco de contaminação e na necessidade de seleção de materiais. Os maiores problemas, no entanto, residem na eventual contaminação das águas de lavagem e na falta de fonte de suprimento regular e confiável de material para o processamento. A diferença entre os processos para resíduos pós-consumo e resíduos industriais é que, neste último, as etapas de lavagem e secagem são, muitas vezes, eliminadas (SANTOS, 2014).

2.3. POLI(TEREFTALATO DE ETILENO), PET

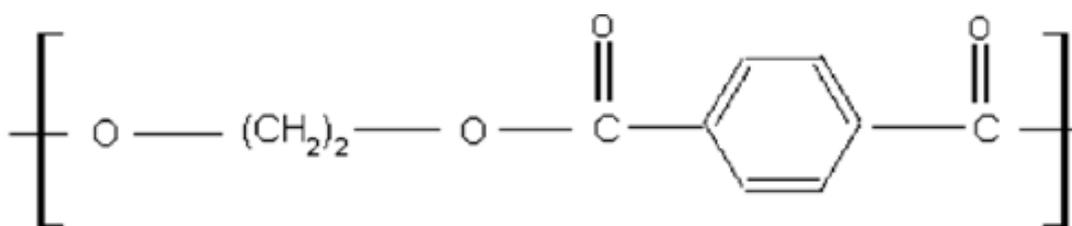
Em 1946, Whinield e Dickson descobriram o poli (tereftalato de etileno), que é um poliéster com alta temperatura de fusão (~265 °C), boas propriedades físicas, químicas e alta estabilidade hidrolítica devido à presença de anéis aromáticos na cadeia principal (PACI E LA MANTIA, 2009; GIRALDI et al. 2008; ROMÃO *et al.*, 2009; BARTOLOME *et al.*, 2012)

O PET é obtido em um processo de polimerização dividido por etapas, iniciando-se pela reação de esterificação do ácido tereftálico (TPA) com o etileno glicol (EG) a uma temperatura entre 240 °C e 260 °C e com uma pressão entre 300 e 500 kPa ou da reação de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com etileno glicol com temperaturas variando de 140 °C a 220 °C e uma pressão de 100 kPa, sendo a segunda rota mais preferida devido à facilidade de purificação (AWAJA E PAVEL, 2005).

O PET começou a ser comercializado industrialmente em 1953, com uma produção voltada principalmente para a indústria têxtil com o uso de fibras, alavancada pela Dupont e ICI. Em 1960, a Goodyear começou a usar o PET na produção de pneus. O PET começou a ser usado para fabricação de embalagens na forma de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas no início da década de 80 (CEMPRE, 2011).

O PET chegou ao Brasil em 1988 e seguiu uma trajetória semelhante ao resto do mundo, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. Apenas a partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, notadamente para os refrigerantes e atualmente, está presente nos mais diversos produtos (ABIPET, 2011; FORMIGONI, 2006.).

Figura 4 - Representação esquemática da unidade de repetição do PET



Fonte: AWAJA, 2004.

O PET é amplamente utilizado para a produção de fibras, filmes e garrafas para água e outras bebidas (especialmente bebidas carbonatadas), bem como recipientes para outros produtos comestíveis devido à sua combinação de propriedades físicas, mecânicas e de permeabilidade únicas,

bem como processabilidade. Como material termoplástico de engenharia, oferece, entre outros, excelente desempenho mecânico de alta temperatura, comportamento de fluência e resistência a solventes. O PET tem temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 70 °C e de fusão em torno de 265 °C, o que garante razoável manutenção de suas propriedades mecânicas a altas temperaturas, por volta de 160 °C. A sua excelente transparência no estado amorfo, aliada à sua propriedade de baixa permeabilidade a gases (principalmente O_2 e CO_2), são fatores que tornaram este polímero muito importante para o desenvolvimento da indústria de garrafas para refrigerantes em todo o mundo (BROLLY *et al.*, 1996; CALDICOTT, 1999; COLTELLI *et al.*, 2009; KONG E HAY, 2003).

O PET comercial tem uma ampla gama de viscosidades intrínsecas que varia de 0,45 a 1,2 dl/g com um índice de polidispersão geralmente igual a 2. A unidade de repetição do PET é mostrada na Figura 4. A cadeia do PET é considerada rígida acima da temperatura de transição vítrea (T_g), como muitos outros polímeros. A baixa flexibilidade da cadeia do PET é um resultado da natureza do grupo de etileno curto e a presença do grupo p-fenileno. Essa inflexibilidade da cadeia afeta significativamente as propriedades relacionadas à estrutura do PET, como as transições térmicas (AWAJA e PAVEL, 2005).

2.4. BLENDDAS

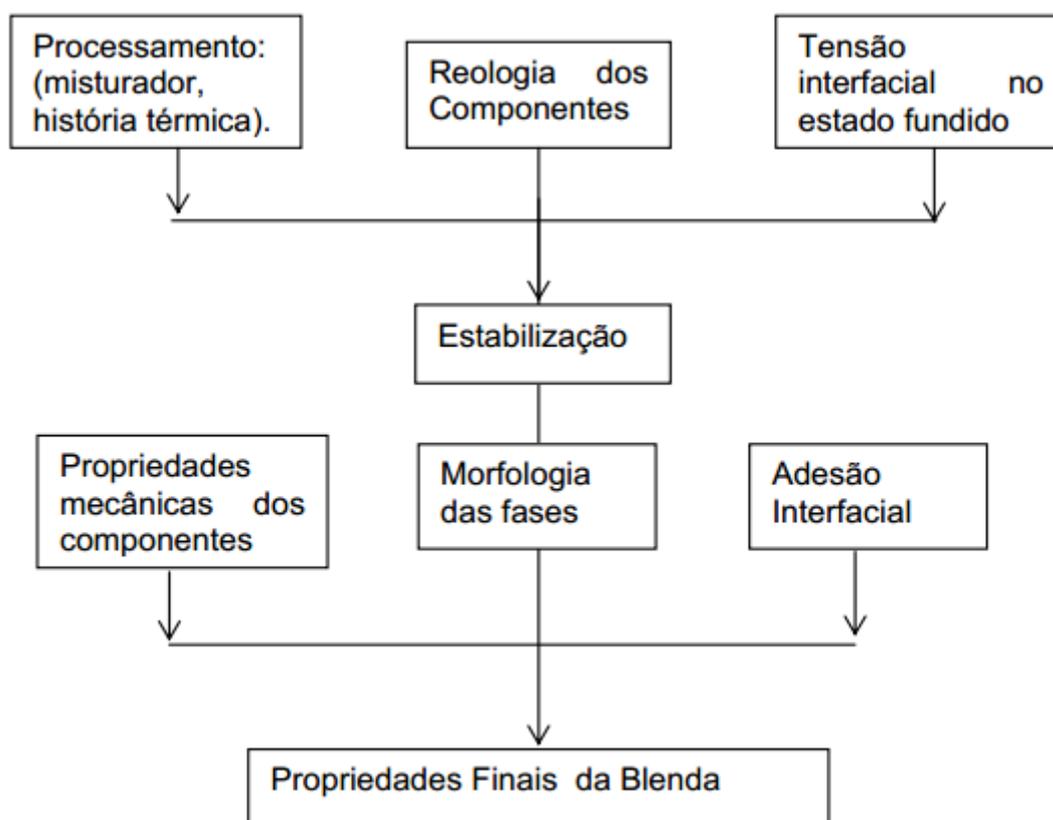
Mistura de polímeros é uma rota conveniente para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, pois combinam as excelentes propriedades de mais de um polímero existente. Esta estratégia é geralmente mais barata e menos demorada do que o desenvolvimento de novos monómeros e/ou novas maneiras de polimerização, e vem sendo explorada a mais de 30 anos por tais motivos. A mistura de polímeros geralmente ocorre no processamento em extrusoras, (todos) que são considerados equipamentos industriais padrão, reduzindo o custo de produção. Uma vantagem adicional das misturas de polímeros é que uma vasta gama de propriedades do material está ao alcance por mera alteração da composição da mistura (KONING, 1998; ABREU, 2004; LUNA *et al.*, 2015).

Os principais mercados que estão absorvendo a produção de blendas são o automotivo, elétrico e eletrônico, embalagem, aeronáutica, construção civil e utensílios domésticos. O mercado de blendas poliméricas aumentou continuamente durante duas décadas, e deverá aumentar em 8-10% na próxima década. Atualmente, o mercado para misturas de polímeros é estimado em 1,5 milhões de toneladas por ano (KONING, 1998; LUNA *et al.*, 2015).

As blendas são classificadas em parcialmente miscíveis e imiscíveis. As blendas miscíveis apresentam praticamente uma fase apenas, assumindo-se que as fases poliméricas se misturam totalmente e não há separação entre eles, formando um sistema homogêneo. Já as blendas imiscíveis, são aquelas em as fases poliméricas se encontram separadas, formando assim um sistema heterogêneo de uma ou mais fases (JEONA, 2000; KONG e HAY, 2002; ORÉFICE *et al.*, 2004)

As propriedades das blendas estão diretamente relacionadas à composição do sistema, da compatibilidade dos polímeros utilizados, dos parâmetros de processamento e da morfologia final das fases misturadas (ORÉFICE *et al.*, 2004; BASSANI, A. *et al.*, 2001; HOPE e FOLKES, 1993). Na figura 5 estão ilustrados os principais fatores físico-químicos que pode gerar influência nas propriedades finais das blendas, durante o processamento.

Figura 5 - Fatores de processo que influenciam nas propriedades das blendas



Fonte: Adaptado de HOPE e FOLKES (1993) *apud* ABREU (2004)

No entanto, surge o problema de que a mistura de diferentes polímeros, com características de imiscibilidade, normalmente não é efetiva sem um compatibilizador efetivo devido à imiscibilidade termodinâmica da maioria dos polímeros, uma condição que irá diminuir seriamente as propriedades mecânicas do sistema. (ZONG *et al.*, 2008).

2.5. AGENTE TENACIFICANTE

Os modificadores de impacto para PET são geralmente compostos elastoméricos que aumentam a resistência ao impacto e o alongamento, enquanto geralmente diminuem o módulo de elasticidade. Uma maneira eficaz de melhorar a resistência de absorção de impacto e eliminar a fratura frágil, é a dispersão da fase elastomérica dentro da matriz de PET. O papel principal das partículas de borracha é induzir um mecanismo de deformação global em vez de um fenômeno localizado, aumentando fortemente a quantidade de energia de fratura dissipada. (SCHEIRS, 2004)

Khamwichit *et al.* (2006) relataram que as propriedades dos poliésteres podem ser melhorada pela incorporação de elastômeros modificadores de impacto. O tipo mais comum de modificadores de impacto utilizados inclui borrachas a base de acrilato, borrachas de estireno-butadieno (SBR) e borrachas de látex, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), etileno-propileno-dieno (EPDM), borrachas de etileno-propileno (EPR), etileno-acetato de vinila (EVA), e policarbonato (PC) com borrachas de acrilato. Como a maioria dos pares de polímero, estas misturas são tipicamente imiscíveis e incompatíveis. Elas apresentam geralmente fracas propriedades mecânicas resultantes da interação desfavorável entre os segmentos moleculares dos componentes da mistura. Como resultado, algumas formas de compatibilização podem ser necessárias para melhorar a aderência entre as fases e para estabilizar as morfologias entre a mistura que levaram a um melhor desempenho.

Segundo Park e Suh (2000), com base em considerações estruturais, o PET é capaz de interações específicas (por exemplo, ligações de hidrogênio), mas também reações químicas com uma variedade de outros polímeros polares.

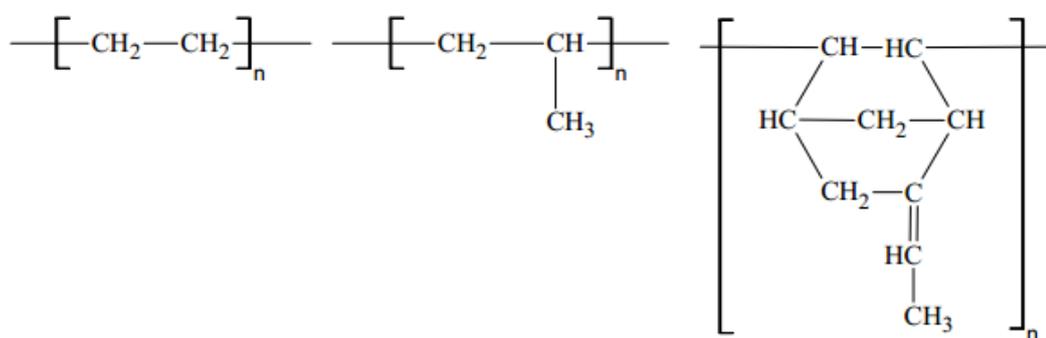
Uma abordagem geral para a modificação da resistência de impacto de polímeros de condensação, como poliésteres, envolve a incorporação de uma fração funcional reativa no elastômero. O copolímero de enxerto *in situ* formado pela reação com a matriz termoplástica reduz a tensão interfacial, melhorando a dispersão durante o processamento e melhorando a adesão do elastômero ao termoplástico no estado sólido. (PARK e SUH, 2000 e TANRATTANAKUL *et al.*, 1997)

No estudo de Tanrattanakul *et al.* (1997), conseguiu-se uma melhoria significativa da tenacidade com uma baixa percentagem de copolímero de estireno / etileno / butadieno / estireno enxertado com anidrido maléico (SEBS-g-AM) com mistura por fusão reativa com PET. Um copolímero de enxerto foi formado pela reação de grupos de hidroxilas finais da cadeia do PET com anidrido maléico SEBS-g-AM. Chapleau *et al.* (2005), relataram uma grande melhoria na resistência ao impacto para polipropileno orientado que foi misturado com 25% de um elastômero à base de polietileno.

2.5.1. Agente Tenacificante EPDM

O terpolímero de Etileno-Propileno-Dieno é um elastômero amplamente utilizado e de grande importância comercial, sendo a terceira borracha mais consumida depois do copolímero estireno-butadieno (SBR) e Borracha Butílica (BR) (SUTANTO et al., 2006; CALVÃO, 2009; GUJEL, 2012). A estrutura do EPDM é formada conforme a figura 6.

Figura 6 - Unidade de repetição do EPDM



Fonte: CALVÃO (2009)

Segundo Calvão (2009), este tipo de elastômero apresenta um balanço atrativo entre as propriedades químicas, elétricas, térmicas e mecânicas, e por isso é muito utilizado na indústria de polímeros. Atualmente, pode-se encontrar este elastômero em diversos produtos tais como partes automotivas como pneus, mangueiras, friso de vedação, entre outros, e o peso de EPDM no veículo pode chegar a representar até 3% do total mássico de um veículo (FUKUMORI *et al.*, 2002).

Na produção do EPDM pode-se dizer que os dienos mais utilizados são: 1,4-hexadieno (1,4 HD), o diclopentadieno (DCPD) e o etildieno norbreno (ENB), sendo este último o mais usado devido à sua fácil incorporação na cadeia (THOMPSON, A. 2005; MORTON, M. 1989; GUJEL, A. R., 2012; CARMO, D. M., 2008).

Dentre as principais propriedades do EPDM podemos destacar: boa resistência ao calor, envelhecimento, a luz solar, ótima resistência ao ozônio, a

intempéries, química (ácidos e bases diluídos, solventes polares). Pode-se também destacar a baixa deformação permanente a compressão, baixa densidade, excelentes características de extrusão, ótimas propriedades elétricas e alta impermeabilidade em água (ROCHA *et al.*, 2003; SILVA, I. B., 2005; THOMPSON, A. 2005).

As propriedades do EPDM dependem do teor de etileno, polipropileno e dieno na formação do terpolímero. Com a variação do teor de etileno, obtém-se o EPDM com maior dureza, módulo e resiliência e um elastômero com melhores propriedades de extrusão. Já o aumento do polipropileno reduz a possibilidade de cristalização do material que por sua vez aumenta a flexibilidade e resistência a tração (THOMPSON, A. 2005). Alterando-se o percentual de dieno, aumenta-se a insaturação, também aumenta a velocidade de vulcanização, aumenta a resistência a deformação permanente por compressão ou tração e também reduz o índice de fluidez, processabilidade e a cristalinidade do material. No mercado comercial pode-se encontrar 3 tipos de EPDM: os com baixo teor de dieno (de 2% a 5%), médio teor de dieno (4% a 6%) e alto teor de dieno (6% a 8%) (MORTON, M., 1989; GOMES, M. M., 2012).

2.5.2. Mecanismos de tenacificação

O mecanismo de tenacificação através da incorporação de um elastômero atraiu pesquisas desde a década de 1950, pois a adição de elastômero ao termoplástico é o método mais comum para melhorar a resistência mecânica do material e aumentar a compatibilidade entre o polímero e as cargas. Zong *et al.* (2008) afirmam que há uma grande quantidade de estudos sobre a composição, estrutura e comportamento do mecanismo de tenacificação através da adição de. Com base em diferentes fenômenos experimentais, teorias de tenacificação foram apresentadas, como a cavitação, a fissuras, cisalhamento e a infiltração, e assim por diante.

O mecanismo básico de tenacificação é o de formação de vazios e formação de banda de cisalhamento (cavitação) quando o estresse é aplicado (SCHEIRS, 2004).

Outra hipótese aceita sobre o papel das partículas de elastômero é que, essas inclusões alteram o estado de estresse no material e induzem uma deformação plástica extensa na matriz, por meio de fissuras múltiplas e/ou cisalhamento da matriz com estiramento e rasgos das partículas de borracha, resultando em descolamento da matriz (ZONG *et al.*, 2008).

Pequenas partículas de borracha dispersas, e uma pequena distância entre elas são necessárias para induzir alta tenacidade. Para a tenacificação do PET com inserção de elastômeros, é importante que as partículas de borracha tenham menos de 3 μm de diâmetro (e, de preferência, menos de 1 μm) e que a distância inter-partícula seja entre 50-300 nm (SCHEIRS e LONG, 2005).

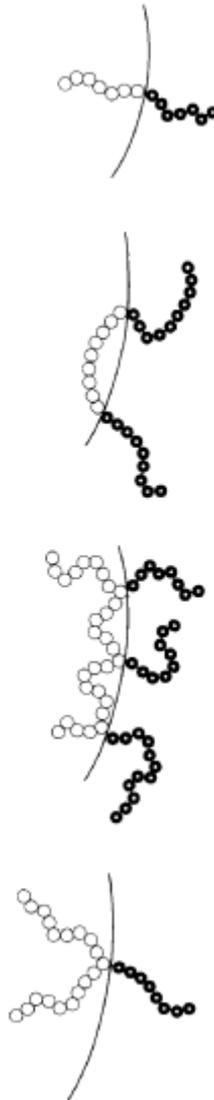
2.6. COMPATIBILIZAÇÃO

Segundo Khamwichit *et al.* (2006) e Cor *et al.* (1998), normalmente as cadeias de um compatibilizante têm uma estrutura em blocos, com um bloco constitutivo miscível com um componente da mistura e um segundo bloco miscível com o outro componente de mistura.

Estas estruturas em blocos podem ser pré-fabricadas e adicionadas à mistura de polímeros imiscíveis, mas podem também ser gerados *in situ* durante o processo de mistura. Este último procedimento é chamado de Compatibilização e reatividade mútua de ambos os componentes da mistura (KHAMWICHIT *et al.*, 2006 e COR *et al.*, 1998).

A figura 7 apresenta uma imagem esquemática da suposta conformação de algumas moléculas compatibilizadas na interface de uma mistura polimérica heterogênea. São eles: Tribloco, dibloco, copolímero multi-graftizado e mono-graftizado.

Figura 7 - Interface compatibilizada de uma blenda



Fonte: KHAMWICHIT *et al.*, 2006

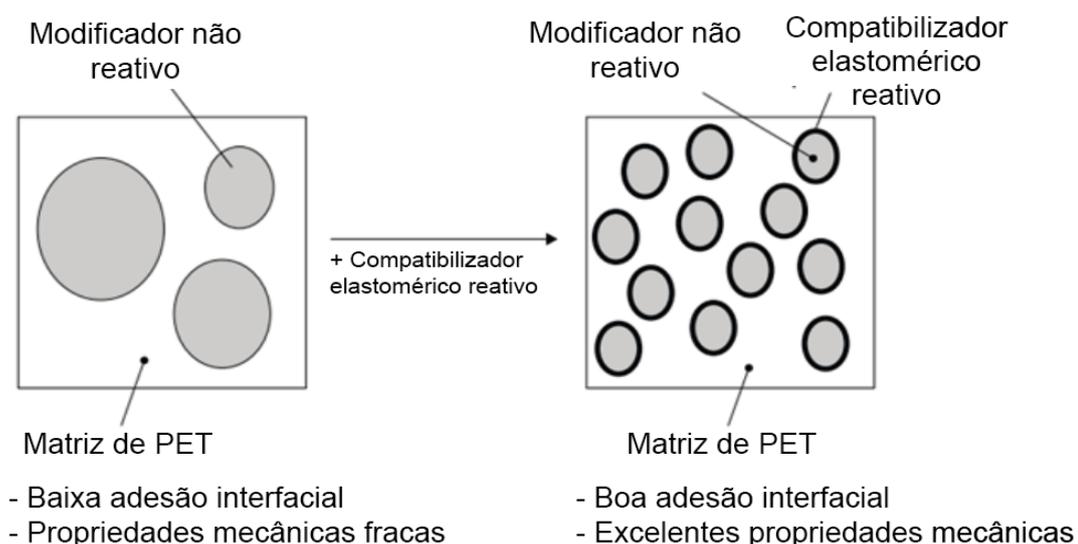
Fonte: SCHEIRS (2004)

Um agente compatibilizante adequadamente escolhido pode resultar em propriedades mecânicas melhores, e muitas vezes com efeitos sinérgicos onde o compatibilizador reside na interface polímero-polímero. Este processo reduz a energia interfacial entre os componentes da mistura e retarda a coalescência da fase dispersa através de estabilização estérica. Estes efeitos promovem uma distribuição estável e da fase dispersa dentro da fase de matriz. Conseqüentemente, este processo melhora a adesão interfacial entre os

componentes da mistura e reduz a possibilidade de falha interfacial ((KHAMWICHIT *et al.*, 2006 e COR *et al.*,1998).

A compatibilização tem dois propósitos: O primeiro é vincular o modificador de impacto a matriz polimérica e, em segundo lugar, modificar a energia interfacial entre a matriz polimérica e o modificador de impacto, resultando em maior dispersão, assim com o representado na figura 8 (SCHEIRS 2004).

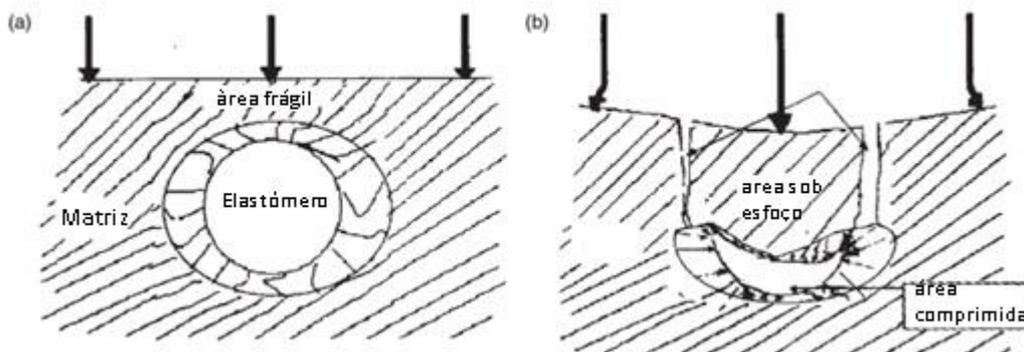
Figura 8 - Esquema de funcionalização das partículas dispersas
Fonte: SCHEIRS (2004)



Esta reação é crítica para garantir que o tenacificante elastomérico seja enxertado na matriz de PET e forme partículas menores e uniformes de uma fase dispersa de borracha (SCHEIRS, 2004).

Em um sistema tenacificado por adição de um elastômero, a deformação de partículas de elastômero desempenha dois papéis: O primeiro é, a partícula dispersa absorve parte da energia de impacto através de sua capacidade de deformação, como respresentado na figura 9, onde 9(a) representa o estado sem impacto, e 9(b) representa o resultado do sistema após receber o impacto. Em segundo lugar, o elastômero altera a direção da força de impacto e a tensão que está na matriz fora da partícula elastomérica, para dentro dela (ZONG *et al.*, 2008).

Figura 9 - Resultado de um sistema tenacificado



Fonte: ZONG *et al.*, 2008.

2.7. AGENTE COMPATIBILIZANTE (AC)

Segundo Bischoff (2010) e Giroto (2016) *apud* Colonetti (2017), é necessário que as moléculas consigam penetrar entre ambas as fases através da graftização para que o agente compatibilizante seja eficiente. A penetração precisa acontecer com profundidade suficiente para que haja o entrelaçamento das moléculas dos polímeros com o compatibilizante e promover uma forte ligação ou interação, assim diminuindo a tensão superficial e melhorando a adesão entre as fases, conseqüentemente melhorando a dispersão das partículas. Estes conceitos já foram também explorados por Park e Suh, 2000 e Tanrattanakul *et al.*, 1997.

Park e Suh (2000) relataram que um grupo isocianato foi introduzido como um grupo funcional reativo na cadeia do terpolímero EPDM, assim melhorando a compatibilidade e as propriedades mecânicas da mistura imiscível de PET/EPDM. Em outro estudo, Tanrattanakul *et al.*, (1997) reportaram o aumento do desempenho de impacto em uma blenda de PBT / EPDM, atribuindo este efeito ao copolímero de enxerto produzido pela reação de grupos finais de hidroxilas do PBT com EPDM-g-AM.

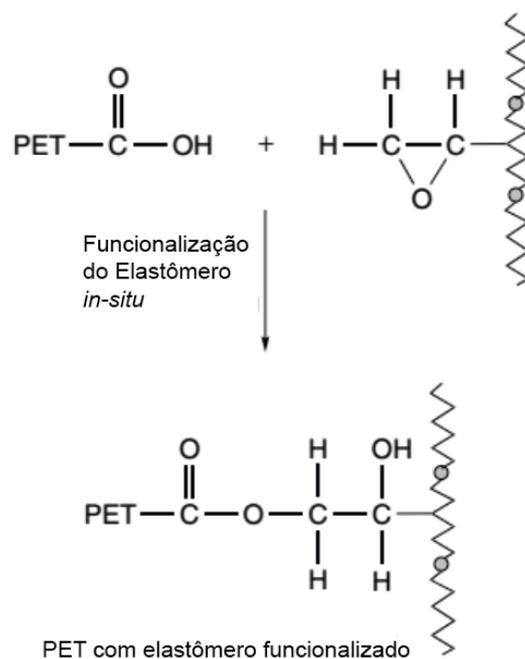
Segundo Tanrattanakul *et al.* (1997), numerosos estudos ilustram que a adição de um copolímero tribloco como o SEBS melhora a tenacidade das poliamidas, presumivelmente como um resultado do copolímero de enxerto

formado pela reação de grupos amino terminais com a funcionalidade de anidrido maleico. Há evidências de que o SEBS funcionalizado também melhora a dureza dos poliésteres.

Zong *et al.* (2008) reportaram que a adição de PE-g-AM melhorou a propriedade de resistência ao impacto do sistema PET tenacificados com PE-g-AM. Os tenacificantes baseados em PE contendo anidrido maleico (AM) foram eficazes na melhoria das propriedades das misturas de polímeros polares, como poliésteres e poliamidas. Pode-se supor que o grupo final da carbonila do PET reagiu com o PE-g-AM para tornar o PET mais resistente.

A compatibilidade entre PET e poliolefinas é fraca, sendo geralmente adotados métodos de compatibilização reativa para melhorar as propriedades. Polímeros modificados por anidrido maleico (AM), metacrilato de glicidilo (GMA), ou polímeros com grupos epoxi reativos, são normalmente escolhidos como compatibilizantes para reagirem com os grupos hidroxílicos ou carboxílicos terminais do PET, pois geralmente apresentaram a melhor eficiência, como pode ser visto na figura 10. Atribui-se isso ao fato do compatibilizante atuar como um emulsificante para diminuir a tensão interfacial e reduzir a tendência das partículas de borracha dispersas coalescerem durante o processamento (COLTELLI *et al.*, 2009 e SCHEIRS 2004).

Figura 10 - Cadeias do PET funcionalizado com Elastômero



Fonte: SCHEIRS (2004)

Fung e Li (2005), e Scheirs (2004) observaram que as incorporações de agentes compatibilizantes adequados são essenciais para estabelecer um ótimo nível de interação entre o PET e os componentes elastoméricos. Esta reação é fundamental para garantir que o tenacificante seja compatibilizado e inserido na cadeia da matriz, e assim formar partículas menores e uniformes de uma fase dispersa de borracha.

2.8. NOVAS PERSPECTIVAS PARA O PET RECICLADO

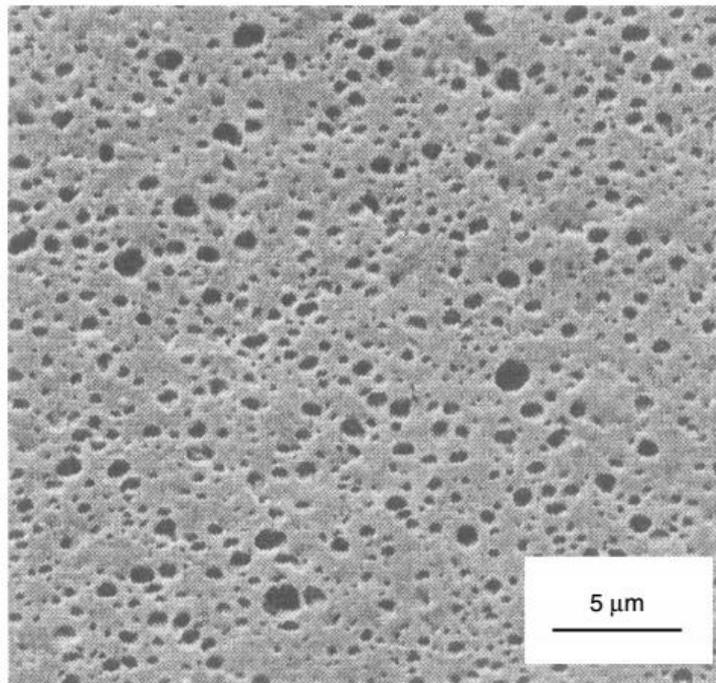
Dependendo da função específica, a possibilidade de empregar materiais com base em PET pós-consumo para peças moldadas por injeção externa e interna em aplicações automotivas e outras aplicações podem exigir a otimização não só de propriedades mecânicas (dureza ou rigidez), mas também de estabilidade de superfície e flamabilidade. A rigidez dos materiais à base de PET pode ser melhorada através da adição de cargas próprias de

micro ou nano aditivos. Alguns autores relataram recentemente a preparação e influência de nanocompósitos em blendas com PET (COLTELLI *et al.*, 2009).

Ao usar polímeros reciclados pós-consumo, a adição de reguladores de viscosidade na formulação é geralmente necessária para ajustar as propriedades reológicas e combinar as especificações para moldagem por injeção ou termoformagem, por exemplo. No caso dos compostos baseados em PET-r (PET reciclado), a reabilitação da resina de polímero é conseguida pela adição de extensores de cadeia ou agentes ramificadores (AWAJA *et al.*, 2004).

A figura 11 mostra a microestrutura de PET contendo 20% de um tenacificante eficaz (Lotader AX8900). Os domínios de elastômero foram removidos seletivamente por solvente para proporcionar aprimoramento de contraste. Observe que a barra de escala tem 5 μm de comprimento e que os domínios de borracha são consistentemente menores do que 1 μm . Esta morfologia fina permite a produção de PET com alta resistência ao impacto Izod, superior a 700 J/m (SCHEIRS, 2004).

Figura 11 - MEV da blenda de PET supertenacificada



Fonte: SCHEIRS (2004)

Portanto, entende-se que apesar da fragilidade do PET quanto a sua resistência ao impacto, é possível a criação de um polímero com melhores propriedades mecânicas através da modificação com a adição de agentes tenacificantes e assim criar uma nova perspectiva para o uso do PET-R, com aplicações mais nobres para altas solicitações de resistência ao impacto.

3. MATERIAIS E MÉTODO

Com o objetivo de facilitar a compreensão deste trabalho, ele foi dividido em 3 etapas com objetivos específicos cada. A primeira etapa buscou selecionar ao método de compatibilização mais eficiente para a blenda PET / EPDM: O agente tenacificante já funcionalizado, EPDM-g-AM, ou o EPDM com a adição do PE-g-AM como agente compatibilizante. A segunda etapa por sua vez, tem como objetivo descobrir qual o teor ótimo de agente compatibilizante que foi selecionado na primeira etapa. E a terceira etapa deste trabalho visa caracterizar mecanicamente amostras de produtos comerciais que são usados para aplicações que necessitam resistência ao impacto.

4.1. ETAPA 1: DETERMINAÇÃO DO TEOR ÓTIMO DE AGENTE TENACIFICANTE E O MELHOR MÉTODO DE COMPATIBILIZAÇÃO

A primeira etapa deste trabalho tem o objetivo de identificar o método mais eficiente de tenacificação entre as composições selecionadas. As amostras selecionadas serão: PET-R + EPDM, PET-R + EPDM-g-AM e PET-R + EPDM + PE-g-AM, e suas descrições são representadas na tabela 1.

Tabela 1 - Materiais Utilizados na Primeira Etapa

Material	Especificação	Fonte	Tf (°C)	Densidade (g/cm ³)
PET-R	Matriz Poliéster	RSU	248,8	1,37
EPDM	Agente Tenacificante	Lanxess	120	0,87
EPDM-g-AM	Agente Tenacificante Funcionalizado	Chemtura Brasil	120	0,87
PE-g-AM	Agente Compatibilizante	Addivant	123	0,93

4.1.1. Materiais

Nos capítulos seguintes serão descritos detalhes sobre os materiais usados neste trabalho.

4.1.1.1. PET-R

As garrafas PET foram coletadas de diferentes fontes de descarte. Por ser uma garrafa pós consumo, procurou-se observar o estado de limpeza da garrafa para que não fosse necessário mais que um simples procedimento limpeza. Portanto, o material coletado estava em bom estado de conservação, normalmente, oriundo de descarte recente, isto é, garrafas a pouco tempo expostas ao ambiente de descarte com sua forma física mais próxima do produto final possível. Utilizou-se obrigatoriamente garrafas pós-consumo de bebidas carbonatadas, tais como refrigerantes e água mineral. Não foram utilizadas garrafas que continham produtos como óleo de cozinha, pois segundo estudo de Mancini et.al., (2007), o resíduo deixado por esse tipo de produto necessita de uma lavagem mais elaborada, caso contrário, o processo de reciclagem pode vir a ser comprometido devido a impurezas retidas no material.

4.1.1.2. EPDM

O EPDM utilizado para este trabalho foi o Keltan 6675, cedido pela Lanxess. É uma borracha cristalina de etileno-propileno com taxa média de ENB (etilideno-norborneno) como pode ser visto na figura 12. A alta viscosidade Mooney e a média taxa de etileno resultam em excelente desempenho ou como carga, ou como plastificante, ou como agente de tenacificação com o objetivo de elevar a resistência mecânica. O elevado teor de ENB assegura uma cura rápida, sendo adequado para aplicações com alto teor de cargas e em misturas com outros graus de ENB para melhorar as taxas de extrusão e propriedades físicas.

Figura 12 - Amostra EPDM utilizada



4.1.1.3. EPDM-g-AM

O agente tenacificante funcionalizado aqui utilizado foi o EPDM-g-AM, que ao contrário do EPDM descrito no capítulo 4.1.1.2, já se encontra funcionalizado com anidrido maléico, a fim de eliminar a necessidade do uso de uma Agente Compatibilizante. Este material foi cedido pela Chemtura do Brasil, e tem suas principais características físicas e térmicas destacadas na tabela 1.

4.1.1.4. PE-g-AM

O agente compatibilizante utilizado foi o Polybond 3349, cedido pela Addivan, como pode ser visto na figura 13. Este material trata-se de polietileno de baixa densidade (PEBD) grafitizado com Anidrido Maléico (MA), formando PE-g-MA em uma taxa de 1 a 1,4%.

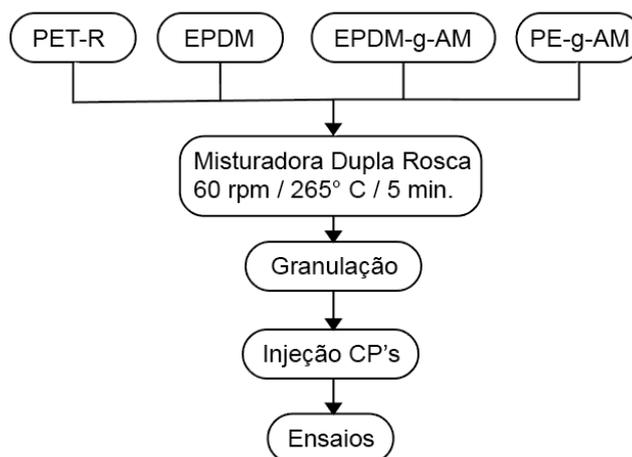
Figura 13 - Agente Compatibilizante PE-g-AM usado neste estudo



4.1.2. Metodologia

A figura 14 descreve de forma linear o fluxo de atividades desta pesquisa desde as seleções dos materiais até a realização dos ensaios das amostras.

Figura 14 - Fluxograma da metodologia utilizada na primeira etapa



4.1.2.1. Seleção e Preparação das Amostras

Segue abaixo, na figura 15, uma imagem da quantidade de garrafas coletadas em uma parte deste estudo.

Figura 15 - Garrafas PET coletas para reciclagem



As garrafas pós-consumo são normalmente descartas da forma que foram adquiridas, ou seja, na maioria dos casos elas ainda detêm outros componentes de diferentes materiais, como rótulo (em PEBD ou PP), tampa (em PP), e podem ter outros tipos de identificações como papéis adesivos. Previamente à lavagem, estes outros elementos compostos por diferentes materiais foram separados e descartados devidamente e então esses materiais foram submetidos a lavagem simples, isto é, uma limpeza interna e externa, utilizando água residencial até que não fosse mais possível observar resquícios de bebidas e outros materiais.

As garrafas PET foram pré-cortadas em tiras medindo aproximadamente 10 x 50mm a fim de que pudessem ser moídas. O material então foi moído no moinho de facas da marca Retsch modelo SM 300 em duas etapas. A primeira etapa consistiu em uma moagem preliminar, na qual se obteve um grão maior em uma peneira com 5mm de abertura. Posteriormente, este grão foi moído no seu tamanho final em uma peneira de abertura 2.5 mm conforme figura 16.

Figura 16 - Garrafas PET após moagem



O processamento em moinhos gera flocos com diferentes dimensões, sendo prejudicial para o processamento em misturado. Segundo Spinacé e De Paoli (2005), é importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão também ocorra de forma uniforme, já que a poeira e pequenos flocos provenientes do processo de moagem são inconvenientes, uma vez que este funde antes e atrapalha o escoamento do material nos equipamentos de processo. Então, o material moído foi peneirado em uma peneira AAKER em quatro tamanhos de grão diferentes de acordo com a norma Mesh: 18, 25, 35, 60 e por último foi obtido o pó remanescente. Para fins de processamento, foram utilizados apenas os flocos de granulometria Mesh 18 e 25, visando a menor diferença de tamanhos de grão possível e assim a obtenção da fusão dos materiais com maior uniformidade.

4.1.2.2. Processamento

O material moído foi misturado no LaPol da UFRGS na misturadora da marca Thermo Scientific, modelo HAAKE Rheomix OS. O material foi processado em lotes de 50g (incluindo aditivos quando necessário) devido à limitação da máquina. O mesmo procedimento foi adotado para todos os lotes de misturas. Logo, a misturadora era limpa, e então aquecida à 265°C. Nesta temperatura o material foi então adicionado e processado a velocidade constante de 60 RPM por 5 min., como pode ser visto na figura 17. As

formulações estão descritas de acordo com a tabela 2. Após o nome do material objeto deste estudo, o PET, é seguido pelo primeiro algarismo numérico que representa a % de EPDM da mistura. Se este número está acompanhado da letra “g”, significa que o EPDM utilizado foi funcionalizado previamente, caso o primeiro número esteja sozinho, foi utilizado EPDM sem grafitação. O último número representa o teor do agente compatibilizante PE-g-AM.

Figura 17 - Blenda PET-15-0 após processamento

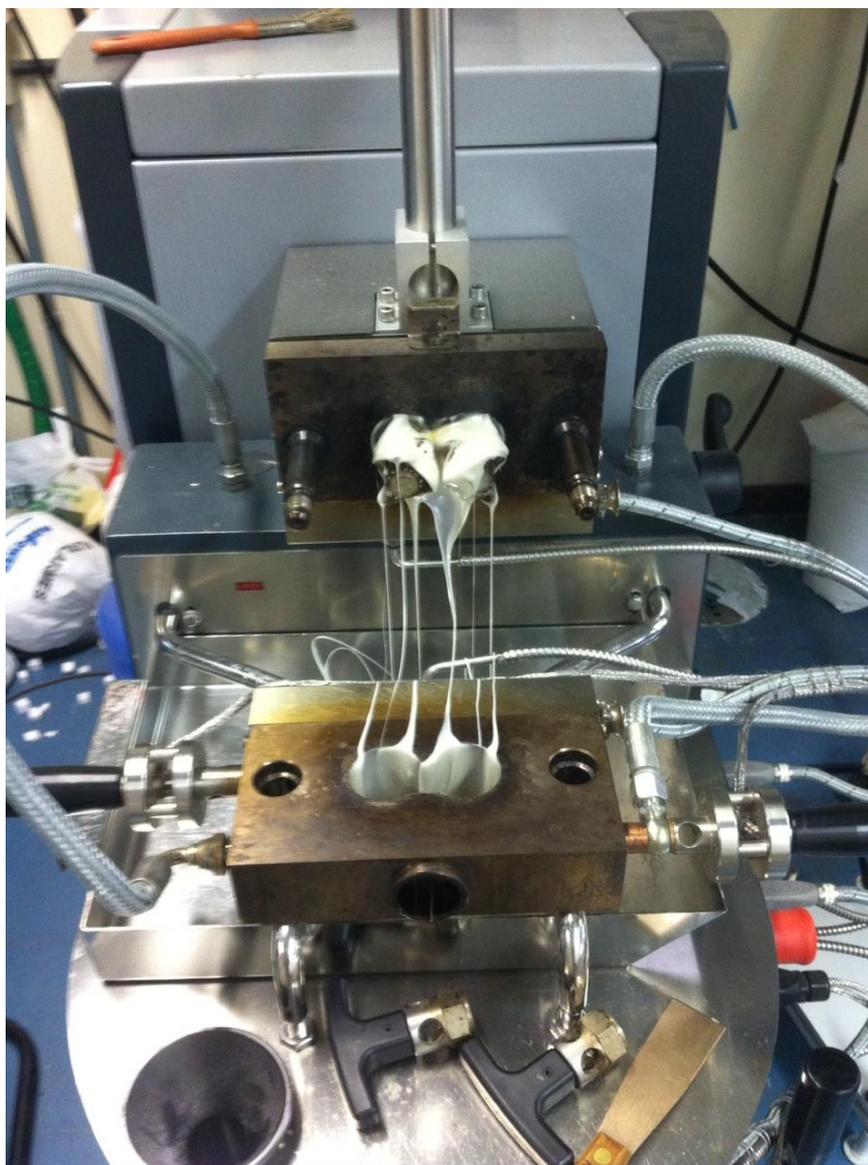
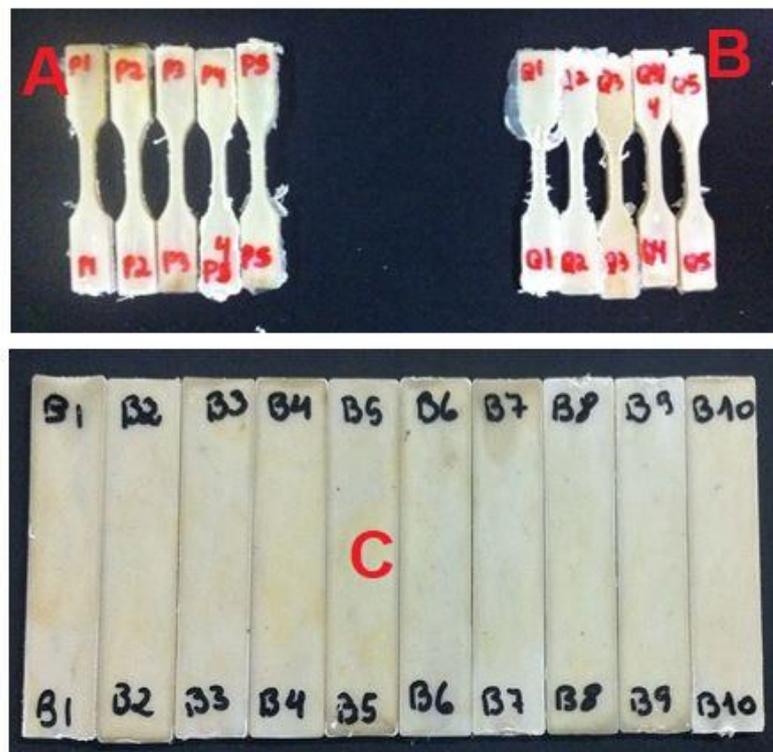


Tabela 2 - Nomeclatura e teores das blendas da primeira etapa

Descrição	% PET	% EPDM	% PE-g-AM	%EPDM-g-AM
PET-0-0	100	0	0	0
PET-5-0	95	5	0	0
PET-10-0	90	10	0	0
PET-15-0	85	15	0	0
PET-20-0	80	20	0	0
PET-30-0	70	30	0	0
PET-5g-0	95	0	0	5
PET-10g-0	90	0	0	10
PET-15g-0	85	0	0	15
PET-20g-0	80	0	0	20
PET-30g-0	70	0	0	30
PET-5-3	92	5	3	0
PET-10-3	87	10	3	0
PET-15-3	82	15	3	0
PET-20-3	77	20	3	0
PET-30-3	67	30	3	0

Após o processamento das misturas, o material foi novamente moído e peneirado para eliminar o pó e partículas muito pequenas, inferiores a 750 μm . Então, os corpos de prova de resistência ao impacto foram moldados por injeção na mini injetora Thermo Scientific/Haake modelo Minijet II, disponível no LaPol. Como parâmetros de injeção, utilizou-se a temperatura em 280° à uma pressão de 500 bar, por 10 segundos, seguidos de uma segunda etapa de pressão à 400 bar por 10 segundos. O molde foi mantido a uma temperatura constante de 80°C, acima de sua temperatura de transição vítrea do PET-R. A figura 18 ilustra o formato e aparência dos corpos de prova produzidos. As dimensões médias dos corpos de prova são de 64mm de altura, 12,7mm de largura e 3,2mm de espessura.

Figura 18 - Corpos de prova injetados para ensaios: A) Tração PET-10-3 B) Tração PET-30-3 C) Impacto PET-30-3



4.2. ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE AGENTE COMPATIBILIZANTE

Após a definição da blenda mais eficiente na primeira etapa, a segunda etapa deste projeto consiste em avaliar qual a influência da variação do teor de agente compatibilizante PE-g-AM nas blendas com PET mais EPDM. Esta avaliação torna-se necessária à medida que na primeira etapa deste projeto, este valor foi fixado em 3% m/m.

4.2.1. Materiais

Nesta etapa foram utilizados os mesmos materiais conforme descritos anteriormente:

- PET-R
- EPDM
- PE-g-AM

4.2.2. Metodologia

4.2.2.1. Seleção e Preparação das Amostras

A seleção e preparação das amostras ocorreram exatamente conforme descrito anteriormente no item 4.1.2.1.

4.2.2.2. Processamento

Os parâmetros e métodos de processamento utilizados na segunda etapa foram idênticos aos descritos anteriormente no item 4.1.2.2. Porém as formulações foram alteradas no que diz respeito ao teor do agente compatibilizante PE-g-AM, conforme mostra a tabela 3. Decidiu-se avaliar a variação do teor de PE-g-AM tanto na blenda contendo 20% e 30% de EPDM, pois ambas tiveram valores de resistência ao impacto similares na primeira etapa.

Tabela 3 - Nomeclatura e teores das blendas da primeira etapa

Descrição	% PET	% EPDM	% PE-g-AM
PET-20-1	79	20	1
PET-20-3	77	20	3
PET-20-5	75	20	5
PET-20-7	73	20	7
PET-30-1	69	30	1
PET-30-3	67	30	3
PET-30-5	65	30	5
PET-30-7	63	30	7

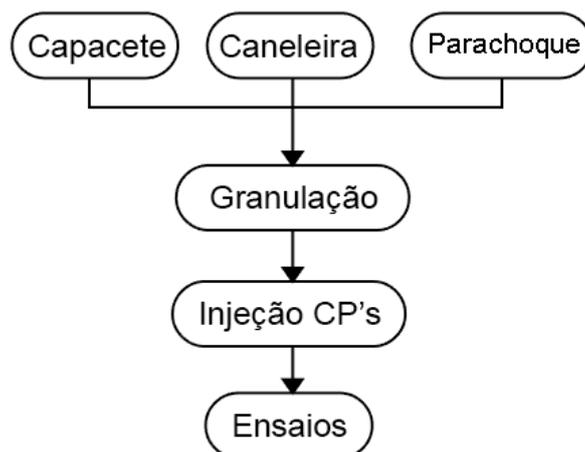
4.3. ETAPA 3: CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DE PRODUTOS COMERCIAIS

Uma vez que o objetivo do trabalho é melhorar as propriedades mecânicas do PET-R, com ênfase na resistência ao impacto, a terceira etapa consiste em comparar os resultados obtidos nas etapas anteriores com materiais já usados no mercado para aplicações específicas de resistência ao impacto.

4.3.1. Metodologia

A figura 19 representa o fluxo do projeto desta pesquisa para a terceira etapa, com o intuito de caracterizar amostras comerciais.

Figura 19 - Fluxograma da metodologia utilizada na terceira etapa



4.3.2.1. Seleção e Preparação das Amostras comerciais

Para comparar a resistência mecânica com as blendas que foram desenvolvidas, escolheu-se avaliar a resistência mecânica dos seguintes itens comerciais: Capacete de motocicleta, parachoque de carro e caneleira. Os materiais comerciais foram coletados ou doados, e foram primeiramente submetidos a um processo de separação de outros materiais que compunham o seu produto. Após, foram lavados com água corrente, secos, moídos e peneirados conforme descrito nas etapas anteriores.

4.3.2.1.1 Capacete de motocicleta

A função de proteção contra impactos dos capacetes modernos para motociclistas é realizada tanto pela camada interna rígida quanto pela camada de espuma rígida e polimérica interna. A função da casca exterior rígida, como pode ser vista na figura 20, normalmente produzida em policarbonato (PC), copolímero de acrilonitrila-butadieno estireno (ABS) ou compósitos de polímeros (geralmente fibras de vidro, grafite ou aramídicas em resinas epoxi

ou poliéster) é distribuir a energia de impacto em uma grande área, evitando assim cargas concentradas (LANDRO *et al.*, 2002).

Figura 20 - Fotografia do capacete caracterizado na terceira etapa



Os principais parâmetros que precisam ser considerados na proteção de impacto são a energia de impacto máxima, as cargas concentradas e as acelerações transferidas para a cabeça. Os padrões atualmente em vigor geralmente consideram esses parâmetros como críticos para a certificação de capacetes para motociclistas. (LANDRO *et al.*, 2002 e KOSTOPOULOS *et al.*, 2002)

4.3.2.1.2 Parachoque de carro

Os parachoques são uma das principais estruturas dos automóveis de passageiros para o qual um design e fabricação cuidadosas devem ser considerados a fim de alcançar um bom comportamento de impacto. O feixe de parachoques é a estrutura principal para absorver a energia de colisões, uma vez que a força de impacto adequada é a principal expectativa para tal

estrutura (MARZBANRAD *et al.*, 2009). A figura 21 é a foto do parachoque caracterizado neste estudo.

Figura 21 - Fotografia do pedaço do parachoque caracterizado na terceira etapa



Muito esforço tem sido feito para reduzir as lesões causadas pelo choque frontal com bolsas de ar e amortecedores de absorção de energia ao impacto. Recentemente, a fim de reduzir o peso dos carros e aumentar a capacidade de absorção de energia, a maioria dos carros de passageiros emprega polímeros de engenharia nos parachoques, que geralmente são feitos de polipropileno ou blenda de PC/PBT. Também, polímeros feitos por moldagem por compressão como SMC (composto de moldagem de folhas), RTM (moldagem por transferência de resina), RIM (Moldagem por injeção) e GMT (termoplástico de matriz de vidro) são aplicados com sucesso (MARZBANRAD *et al.*, 2009; CHEON *et al.*, 1995 e DAVOODI *et al.*, 2010).

4.3.2.1.3 Caneleira

Um dos equipamentos de proteção mais usados em esportes de contato são as caneleiras, pois elas contribuem diretamente para a segurança dos jogadores. Gainor *et al.* (1978), estimou que a energia de um chute seria

de até 680 J, e que a energia de uma bola disputada por dois jogadores seria em torno de 992 J. Se mesmo uma fração dessas energias fossem transferidas para o tornozelo e/ou perna, poderiam resultar em lesões (ANKRAH *et al.*, 2002). A figura 22 é a foto de um par de caneleiras de futebol caracterizado neste estudo.

Figura 22 - Fotografia da caneleira caracterizada na terceira etapa



Os projetos atuais de caneleiras de futebol geralmente consistem em dois componentes: O principal protetor da tíbia e a proteção ao redor do tornozelo. Ambos usam um Concha externa de termoplástico, kevlar ou fibra de carbono, e mais 5 a 10 mm de espuma de EVA termoformado de baixa densidade (30 kg m^{-3}) (TATAR *et al.*, 2014 e ANKRAH *et al.*, 2002). Como pode ser visto na figura 22, aqui iremos caracterizar apenas a parte externa da caneleira que neste caso é feita de termoplástico, que será identificado através de ensaios calorimétricos.

4.3.2.2. Processamento

O processamento das amostras comerciais ocorreu com parâmetros diferentes da temperatura de fusão do material devido a condições diferentes

de materiais. O paracheque foi injetado com temperatura de fusão de 170 °C, a caneleira com 125 °C e o capacete com 110 °C.

4.4. CARACTERIZAÇÃO

Os métodos praticados serão de acordo com as normas estabelecidas, tais como as descritas abaixo nos subtítulos a seguir.

4.4.1. Ensaio Físicos

4.4.1.1. Densidade

A densidade do PET-R foi realizada através do método de empuxo de Arquimedes, o qual é detalhadamente descrito na norma ASTM D 792. O procedimento foi realizado no LaPol (laboratório de materiais poliméricos) da UFRGS. Os materiais utilizados foram: Balança analítica Shimadzu modelo AX 200, aparatos para adaptação da balança para ensaio de densidade, álcool 95%, e amostras dos materiais moídas conforme descrito anteriormente.

Primeiramente, foi obtido a massa das amostras secas, as quais foram medidas em triplicata para posteriormente terem sua média calculada, assim resultando em três medições. Em seguida, a cesta do aparato de medição foi imersa no becker e foi obtido a massa da cesta sem amostras. Por fim, as amostras foram mergulhadas uma a uma na cesta e obtido suas massas imersas com o valor da massa da cesta incluso.

Então, a densidade do material foi calculada pela equação 1:

Equação 1 - Equação para cálculo da densidade pelo método de empuxo de Arquimedes

$$\rho = \frac{a}{(a + w - b)} * 0,801$$

Onde,

ρ representa a densidade do material em g/cm³, **a** o peso do corpo de prova no ar, **b** é o peso aparente do corpo de prova e do arame imersos no álcool e **w** é o peso do arame imerso no álcool, tomando como 0,801 a densidade do álcool à 25°C

4.3.2. Ensaio Mecânicos

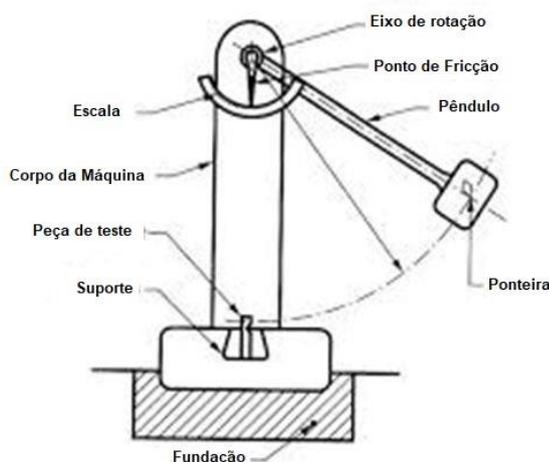
4.3.2.1. Ensaio de Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma Máquina Universal com extensômetro, modelo DL 2000, da EMIC, baseado na norma ISO 527-1, utilizando célula de carga de 1000 N e velocidade de afastamento de 1 mm/min. Foram usados 5 corpos de prova injetados confeccionados na Mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II.

4.3.2.2. Resistência ao Impacto

O princípio aqui utilizado é baseado no princípio da absorção de energia oriunda da energia de um pêndulo, e é nomeado de teste de impacto IZOD, e está representado na figura 23. A resistência ao impacto Izod foi realizada no equipamento Ceast, modelo Impactor II, de acordo com a norma ASTM D256. Foram utilizados 6 corpos de prova moldados por injeção térmica, sem entalhe e pêndulo de 2,75 J, sob temperatura ambiente.

Figura 23 - Modelo de máquina para ensaio de resistência ao impacto



4.3.2.3. Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados em pedaços de corpos de prova injetados para ensaio de impacto. Para realizar o teste foi utilizado o equipamento Woltest Sd 300, da escala Shore D – Mainard “A” G112605, conforme a norma ASTM D2240 descreve. Foram realizadas 7 medidas de dureza por amostra, assim resultando em uma média de cada composição da blenda.

4.3.3. Ensaio Térmicos

4.3.3.1 DSC

A temperaturas, entalpia de fusão e o grau de cristalinidade das blendas foram avaliados utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial (DSC), marca TA Instruments, modelo Q-20. As amostras (aproximadamente 5,6 mg) foram submetidas a dois estágios de aquecimento e um de resfriamento, utilizando uma taxa de 10°C/min em um intervalo de 20 a 290°C, conforme ASTM D 3417.

O grau de cristalinidade (% X_c) foi calculada utilizando-se o valor de referência de entalpia de fusão das amostras de PET 100% cristalina, de 140 J/g foi obtida na literatura (CANEVAROLO, 2006), na equação 2:

Equação 2 - Cálculo percentual de cristalinidade por entalpia de fusão

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^\circ} \times 100$$

Onde,

X_c é o índice de cristalinidade, **ΔH_f** é entalpia de fusão das amostras obtida na análise, e **ΔH°** representa a entalpia de fusão padrão para uma amostra de PET totalmente cristalina.

4.3.4. Ensaios Reológicos

4.3.4.1. Índice de Fluidez (MFI)

Os ensaios de índice de fluidez das amostras foram realizados no equipamento Ceast Modular Melt Flow Modelo 7026.000, da Instron Ceast Division, conforme Método A da norma ASTM D-1238. Foram utilizadas as condições de 255°C com tempo de residência de 180 segundos, e um peso de 1kg para se adequar as blendas com baixo e alto teor de elastômero EPDM.

4.3.5. Ensaios Morfológicos

4.3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através do MEV pode-se observar a morfologia da superfície do polímero, sua orientação e as possíveis mudanças realizadas. Para análise da interação entre o elastômero e a matriz polimérica foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o uso do microscópio eletrônico JEOL JSM 6060, com voltagem de 2 kV e magnificação 1000 vezes. As amostras foram cortadas manualmente, fixadas sobre os stubs, com fita dupla face recoberta de carbono, e as não amostras não foram recobertas (por isso usou-se baixa voltagem) todas. As imagens das amostras foram obtidas das superfícies de fratura após o ensaio de tração.

4.3.6. Ensaios Ópticos

4.3.6.1. Análise colorimétrica e de brilho

As propriedades ópticas das misturas de PET/EPDM, de opacidade e brilho foram avaliadas de acordo com as normas ASTM D2244-15 e ASTM D1003-13, respectivamente. Os testes avaliaram o brilho de cada composição, repetindo a medição 5 vezes para cada um. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Spectro-Guide BYK.

4.3.7. Ensaios Químicos

4.3.7.1. FTIR

Para avaliação da superfície, foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), em um equipamento Parkin-Elmer-Spectrun 100. As leituras foram realizadas por absorvância na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$), conforme ASTM E -1252.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos apartir dos ensaios descritos no capítulo de metodologia, dividido nas 3 etapas mencionadas anteriormente.

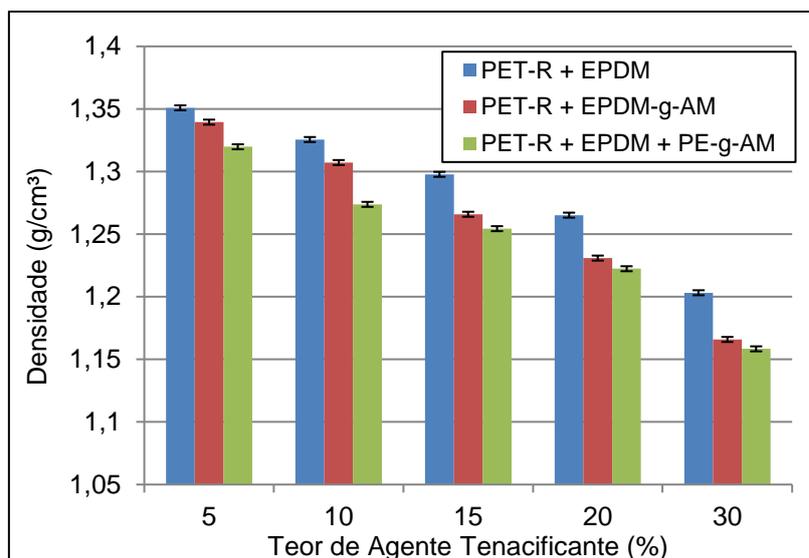
5.1. RESULTADOS ETAPA 1: DETERMINAÇÃO DO TEOR ÓTIMO DE AGENTE TENACIFICANTE E O MELHOR MÉTODO DE COMPATIBILIZAÇÃO

5.1.1. Propriedades físicas

5.1.1.1 Densidade

A figura 24 apresenta os resultados do ensaio de densidade realizados pelo método de empuxo de Arquimedes. A figura 24 mostra as densidades das blendas, e como esperado, à medida que é incrementado o teor de EPDM nas blendas, a densidade é reduzida em todas as formulações. Isto acontece pelo fato de o EPDM ser cerca de 25% menos denso que o PET-R, como pode ser visto na tabela 4. A redução da densidade vai de encontro com o estudo de Paul e Newman (1978), onde blendas imiscíveis tendem a redução da densidade, pois as cadeias não tem atração uma pela outra.

Figura 24 - Densidade com diferentes teores de AT



As densidades das blendas contendo PE-g-AM como agente compatibilizante é a menor sempre, as blendas contendo EPDM-g-AM tem

maior densidade do que as que contém PE-g-AM, e as blendas não compatibilizadas que têm apenas EPDM tem as maiores densidades para todas as blendas.

A tabela 4 mostra as densidades dos materiais usados nesta primeira etapa, para comparação, e foram obtidas através do mesmo método que as blendas.

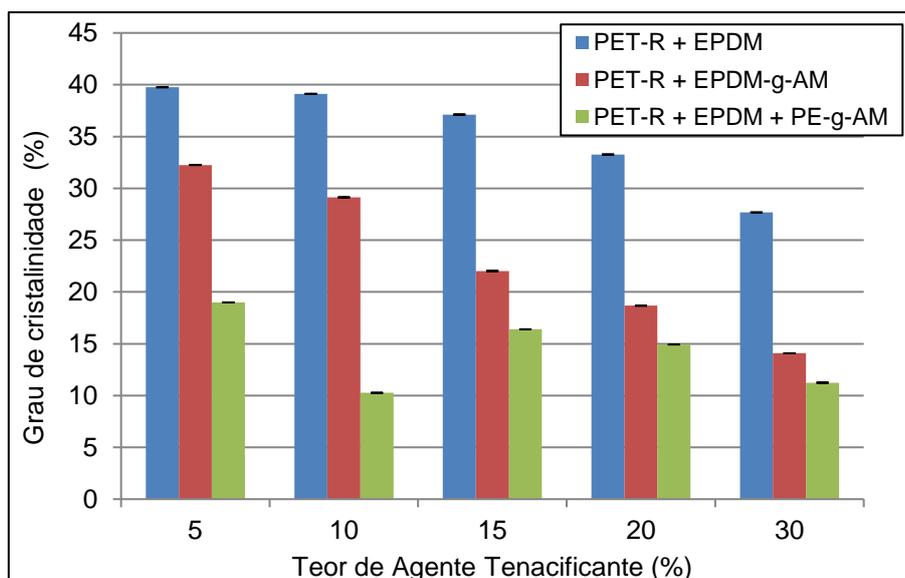
Tabela 4 - Densidade dos materiais usados na primeira etapa

Descrição	Densidade (g/cm ³)
PE-g-AM	0,93
EPDM	0,83
PET-R	1,37

Segundo Park e Suh (2002), quando há compatibilização entre a fase matriz e a fase elastomérica em uma blenda compatibilizada, pode-se dizer que houve a formação de cadeias maiores e mais complexas, assim dificultando o empacotamento e a aproximação das cadeias, logo, sabe-se que quando a densidade baixa o volume tende a aumentar. Baseado nisso, pode-se dizer que as blendas contendo PE-g-AM tiveram melhor compatibilização, criando cadeias maiores e aumentando o espaçamento entre as moléculas, assim reduzindo ainda mais a densidade dessas blendas.

A figura 25 mostra os resultados do cálculo da porcentagem de cristalinidade baseada na densidade corroboram ainda mais o estudo de Park e Suh (2002). A formação de cadeias complexas reduz a chance de empacotamento, afastando as moléculas e não permitindo a cristalização. O grau de cristalinidade das blendas compatibilizadas é menor que o da blenda não compatibilizada em todas as séries, podendo ser um indício de que o PE-g-AM e o EPDM-g-AM criam uma interface entre as moléculas do PET e do EPDM, sendo o PE-g-AM mais eficiente que o EPDM-g-AM.

Figura 25 - Grau de cristalinidade baseado na densidade das amostras com diferentes teores de AT



5.1.2. Propriedades Mecânicas

5.1.2.1. Propriedades de Tração

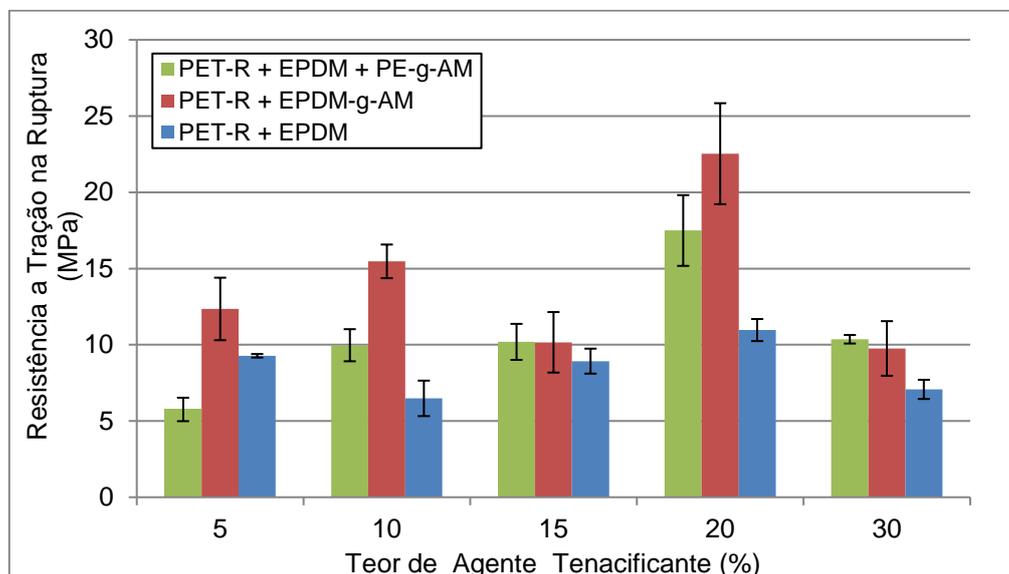
As figuras 26, 27 e 28 mostram respectivamente a resistência de tração na ruptura, deformação na ruptura e o módulo de elasticidade das blendas estudadas na primeira etapa deste projeto.

Na figura 26 observa-se que as blendas compatibilizadas, seja com EPDM-g-AM ou PE-g-AM + EPDM, tiveram como tendência o aumento da resistência à tração na ruptura com o acréscimo do teor de agente tenacificante até a 20%, para depois ter o valor reduzido a valores similares ao teor de 15%. Em contrapartida, as amostras não compatibilizadas (em verde) não apresentaram mudanças significativas nos resultados variando de 9,2 MPa de resistência na blenda com 5% de EPDM, aumentando até 10,95 MPa na blenda com 20% de agente tenacificante, mas logo apresentou decréscimo para 7 MPa na blenda contendo 30% de EPDM.

Também é possível observar que o agente tenacificante EPDM-g-AM (vermelho) teve o melhor desempenho de resistência a tração na ruptura na composição PET-20g (20% de EPDM-g-AM) com 22,5 MPa de resistência,

cerca de 55% maior que a blenda com teor de 5% de EPDM-g-AM. A blenda PET-20-3 teve o segundo melhor desempenho, com 17,5 MPa de resistência a tração na ruptura.

Figura 26 - Resultados de resistência a tração na ruptura do PET com diferentes teores de AT



Segundo Mazidi *et al.* (2015), é esperado que blendas não miscíveis tenha a resistência a tração reduzidas devido a uma pobre interface entre os polímeros, causando descolamento entre eles precocemente durante uma solicitação de desempenho ao esforço. Outro fator que implica na resistência a tração de um material é a característica morfológica da blenda. Blendas com boa distribuição das partículas da segunda fase na matriz tendem a ter melhor desempenho mecânico. A morfologia das blendas não compatibilizadas não oferece boa dispersão das partículas de elastômero como as blendas compatibilizadas, juntamente com a não compatibilidade natural do PET com o EPDM, pode-se explicar o fraco desempenho a tração na ruptura das blendas não compatibilizadas.

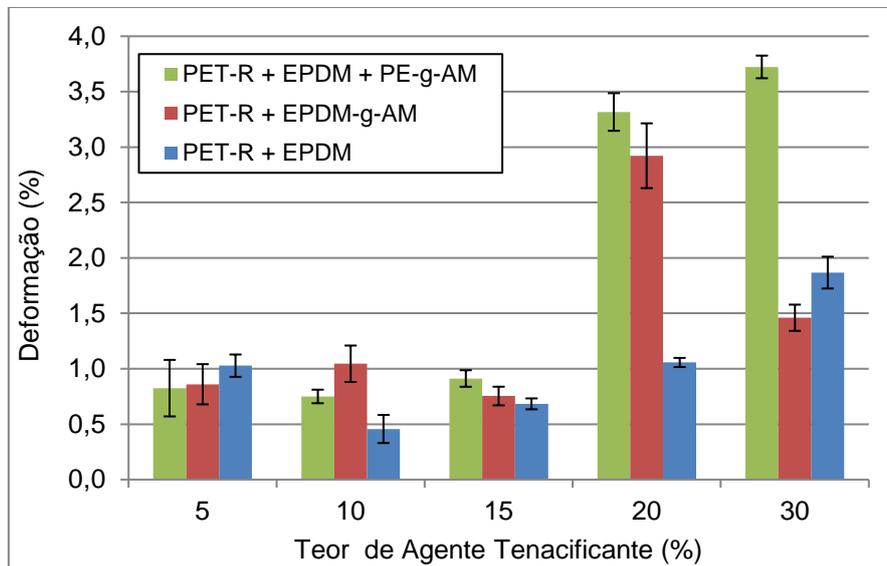
Segundo Baxi *et al.*, (2011) e Gao *et al.*, (2007), modificações nas estruturas, seja na forma de ramificação ou reticulação podem ser responsáveis pelo aumento da resistência a tração das blendas compatibilizadas. O estudo de Gao *et al.*, (2007), com blendas de PP e EPDM tiveram resultados similares aos apresentados na figura 26, onde as blendas

de PP com EPDM não compatibilizadas tiveram menor resistência a tração na ruptura do que as blendas que continham agente tenacificante (o agente tenacificante não foi divulgado). Eles atribuíram este resultado pela propriedade do agente compatibilizante em encapsular o EPDM, transformando-o em uma fase dispersa homogênea e bem distribuída, e a propriedade de se ligar quimicamente tanto com o PP quanto com o EPDM, criando assim uma interface entre ambos os polímeros e reforçando a matriz de PP.

Mazidi *et al.*, (2015) conclui que está bem estabelecido que os fatores como a morfologia das fases da blenda (estado de dispersão) e os domínios dispersos, somados a força interfacial da matriz afetam substancialmente o desempenho de uma blenda em suas propriedades mecânicas.

Amostras tendem a ter o percentual de deformação elevado com o aumento do teor de agente tenacificante, com pode ser visto na figura 27, porém com diferentes desempenhos.

Figura 27 - Resultados da deformação na ruptura das amostras de PET com diferentes teores de AT



As blendas não compatibilizadas (em verde), tiveram como resultado no teor de 5% de EPDM cerca de 1% de deformação, aumentando levemente para 1,86% na blenda com 30% de agente tenacificante. As blendas com EPDM-g-AM (vermelho) tiveram como melhor desempenho o teor de 20%,

alcançando 2,92 % de deformação, e tendo esse valor reduzido a 1,46% quando o teor de agente tenacificante foi elevado a 30%. Já as blendas com PE-g-AM como agente compatibilizante obteve o melhor resultado para esta análise no teor de 30% de EPDM e 3% de PE-g-AM, tendo deformação de 3,73%, tendo um aumento de 455% se comparado a blenda contendo 5% de EPDM. As blendas contendo 20% e 30% de EPDM e contendo 3% de PE-g-AM como agente compatibilizante obtiveram os melhores resultados para esta análise, com valores próximos de 3,31% e 3,73% de deformação, respectivamente.

BAXI *et al.*, (2011) reportaram que porção amorfa do polímero semicristalino pode se comportar de forma semelhante a uma fase elastomérica para contribuir com uma maior resistência de impacto, juntamente com um leve aumento da porcentagem de alongamento. Corroborando com o que Baxi reportou, além do aumento do teor de fase elastomérica nas blendas que obtiveram aumento da deformação, observa-se que as blendas também tiveram a cristalinidade reduzida, como pode ser visto tanto no resultado de cristalinidade por densidade, estando de acordo com a bibliografia. A redução da cristalinidade pode aumentar a deformação pois a fase amorfa é mais maleável que a fase cristalina, que é mais rígida, assim, quanto maior a fase amorfa, maior a deformação. Porém, embora as blendas não compatibilizadas tenham o mesmo teor de agente tenacificante, não houve interação entre a matriz de PET e o EPDM, causando o descolamento e ruptura prematuras entre as fases (Mazidi *et al.*,2015)

Outros estudos também reportaram comportamento similar em blendas tenacíficas e compatibilizadas com diversos materiais. Tanrattanakul *et al.* (1997) reportaram que uma a quantia de 1% de SEBS-g-AM misturada junto ao PET aumentou o alongamento mais de 10 vezes.

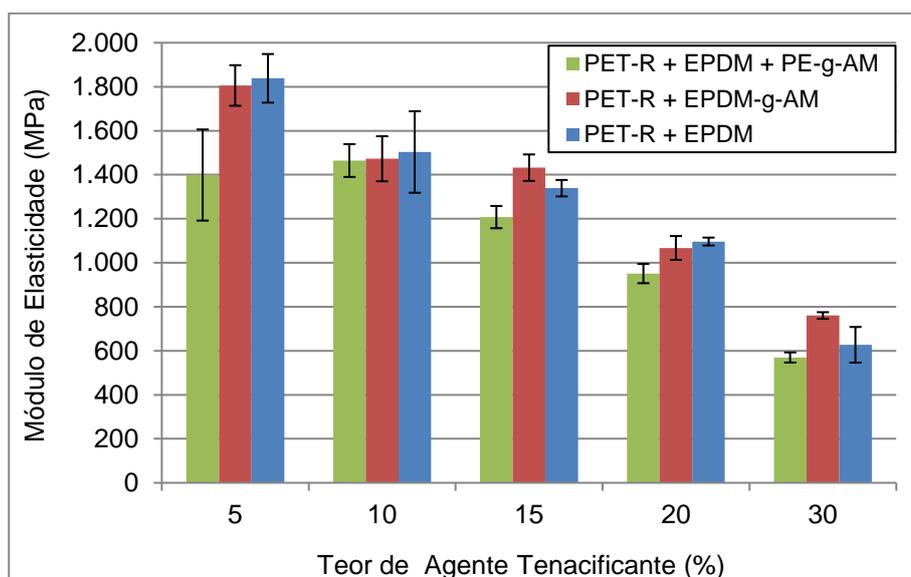
Chapleau *et al.*, (2005) reportaram em um estudo de blendas PET / SEBS, que as misturas sem SEBS-g-MA foram quebradas em ensaio de tração após uma pequena deformação, enquanto as amostras com agente compatibilizante apresentaram grande alongamento até à ruptura em todos os casos.

Awaja (2005) reportou que as blendas de seu estudo de blendas contendo 70% PET reciclado, 20% LDPE e 10% de POF-g-AM obtiveram cerca de 550% de aumento do alongamento na ruptura, se comparado ao PET reciclado sem aditivos. No estudo de Abreu (2004) blendas de PP com SEBS também apresentaram aumento do alongamento com a adição do elastômero.

É razoável observar que as mistura reativas que contém distribuição homogênea de partículas, e com núcleo envolvido por uma camada de polímero compatibilizada (efeito *core-shell*), mostram estabilidade de deformação, maior tensão de tração, devido aos processos de deformação mais homogêneos no material induzido pelo núcleo das partículas elastoméricas (Mazidi et al., 2015).

A figura 28 apresenta os resultados de módulo de elasticidade, ou módulo de Young. Todas as blendas tiveram o módulo de elasticidade reduzido gradualmente com o aumento do teor de EPDM. Porém, observa-se que a blenda contendo PE-g-AM como agente compatibilizante teve menor resultado de módulo do que as blendas com EPDM-g-AM e a blenda não compatibilizada.

Figura 28 - Resultados do módulo de elasticidade das amostras avaliadas com diferentes teores de AT



A blenda contendo PE-g-AM (azul) com teor de 5% apresentou módulo de elasticidade na casa dos 1400 MPa e com teor de 30% de EPDM reduziu este valor para cerca de 570 MPa. A blenda não compatibilizada (verde) teve como resultado com o teor de 5% de EPDM, cerca de 1840 MPa, 440 MPa a mais que a blenda contendo PE-g-AM, e quando o teor de EPDM foi elevado para 30%, mostrou cerca de 630 MPa de módulo de elasticidade.

Chapleau *et al.*, (2005) reportaram no estudo de PET com SEBS que devido a imiscibilidade dos materiais, a adesão interfacial entre eles é bastante pobre, e isso causa mais diferenças no módulo Young, deixando menos flexível as amostras não compatibilizadas. Ao usar SEBS-g-AM, obteve redução no valor do módulo de elasticidade, devido a maior interação entre os polímeros e neste caso, a maior interação deixou as amostras menos quebradiças e mais flexíveis, pois as fases interagem e não se rompem por falta de miscibilidade.

Abreu (2004) reportou que a adição de EPDM em blends com PP ocasionou na redução do módulo de elasticidade, mostrando um aumento na elasticidade do material. Em seu estudo, também foi observado que as amostras com menor cristalinidade tendem a ter o menor módulo de elasticidade. Os resultados de Abreu (2004) corroboram com os resultados obtidos nesta pesquisa, pois a medida que o teor de elastômero é elevado, o módulo de elasticidade é reduzido. As diferenças entre os resultados estão associadas a melhor ou pobre compatibilização entre os materiais.

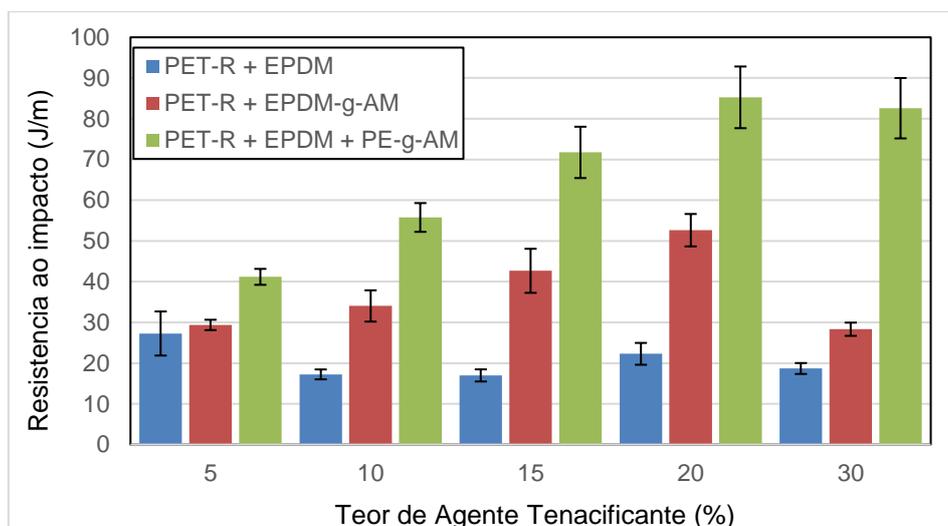
O percentual de cristalinidade também está relacionado com os resultados do módulo de elasticidade, conforme Abreu reportou, pois, as amostras compatibilizadas com PE-g-AM tiveram os menores valores de grau de cristalinidade e tiveram os menores valores de módulo de elasticidade. Isto pode ser devido a ter maior quantidade de região amorfa devido a compatibilização, sendo assim mais maleáveis, tendo maior deformação também. E em contra-partida, por ter menos núcleos cristalinos que reforçam a resistência a tração na ruptura, as amostras melhores compatibilizadas com PE-g-AM não tiveram o melhor desempenho na tensão de ruptura.

5.1.2.2. Resistência ao Impacto

Na figura 29 são apresentados os resultados obtidos do ensaio de resistência ao impacto do PET-R e das blendas avaliadas. O PET-R apresentou um valor de energia de resistência ao impacto de 22 J/m. Já com a incorporação de EPDM em teores de 5%, 10%, 15%, 20% e 30%, esperava-se um aumento da energia de impacto absorvida nas blendas, porém houve um decréscimo.

Comparando o PET-R com as blendas PET-5-3 (com 5% de EPDM e 3% de PE-g-AM) observa-se que houve um aumento da resistência ao impacto próximo de 100% no valor de resistência. Já as blendas contendo 20 e 30% de EPDM e compatibilizadas com 3% de PE-g-AM, apresentaram valores de energia a impacto de cerca de 4 vezes maior do que o PET-R, tendo um aumento de mais de 300%.

Figura 29 - Resultado resistência ao impacto das amostras de PET com diferentes AC



Observa-se que o acréscimo de 5% de EPDM conferiu um leve aumento no valor de resistência ao impacto, porém, nas misturas com 10% ou mais de EPDM, observou-se um decréscimo deste valor. Segundo Khamwichit *et al.* (2006), este comportamento pode ser explicado pelas fracas propriedades mecânicas resultantes da interação desfavorável entre os segmentos moleculares dos componentes da mistura, demonstrando a importância do agente compatibilizante.

As colunas em vermelho representam as blendas de PET com EPDM-g-AM, ou seja, com EPDM já grafiteado. Para esta blenda, observa-se um aumento contínuo na energia absorvida até o máximo de 20% de EPDM-g-AM. A blenda com 30% do agente tenacificante já demonstrou um decréscimo no valor de energia absorvida. Esse decréscimo pode ser atribuído ao limite de compatibilização oferecido pelo EPDM-g-AM, devido a concentração de agente compatibilizante usada durante a produção deste material.

Segundo Baxi *et al.* (2011), tanto a fissura quanto a cisão envolvem a absorção de energia ao longo de um grande volume de material que não seja apenas no local da quebra. Esse fenômeno deve ter ocorrido nas formulações contendo EPDM-g-AM e EPDM+PE-g-AM, mas não aconteceu na blenda não compatibilizada. Isto está de acordo com estudo realizado por Tanrattanakul *et al.* (1997), onde foi relatado que o SEBS funcionalizado também melhora a resistência mecânica dos poliésteres. O nível de funcionalização do elastômero necessário para mudar o modo de fratura de poliamidas ou poliésteres de frágil para dúctil no teste de impacto Izod é tipicamente de 20% de fração mássica.

Awaja (2004) reportou que em seu estudo de blendas contendo 70% PET reciclado, 20% LDPE e 10 de POF-g-AM obtiveram valores na casa de 140 J/m de energia de absorção ao impacto, sendo comparados aos valores de uso de alguns utensílios domésticos e partes internas do carro feitas de PBT. Nesta primeira etapa, os maiores valores de resistência ao impacto obtidos foram na ordem de 85 J/m pelas blendas contendo 20% e 30% de EPDM e compatibilizadas com 3% de PE-g-AM.

5.1.2.3. Dureza

Na figura 30 estão representados os resultados do ensaio de dureza das amostras avaliadas. Espera-se que um material com maior porcentagem de fase elastomérica, neste caso o EPDM, tenha uma menor dureza.

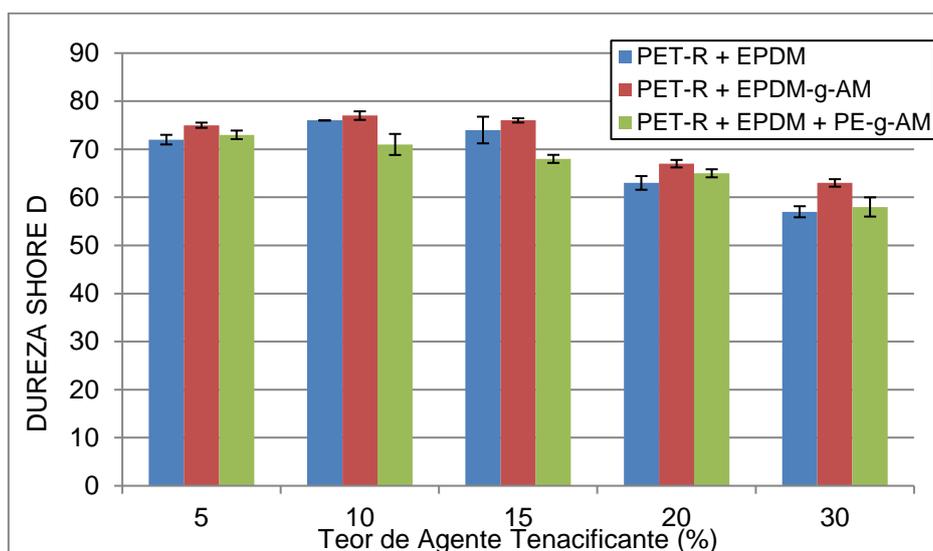
As colunas azuis são referentes às blendas de PET-R e EPDM não compatibilizados. A blenda PET-5-0 teve um decréscimo da dureza, mas em contrapartida, nota-se que há um leve acréscimo no valor da blenda de PET-

10-0 comparando-se com o valor do PET-R, que é de 76 Shore D. As blendas com 15%, 20% e 30% de EPDM tiveram a sua dureza reduzida conforme o esperado neste tipo de blenda.

As formulações com EPDM-g-AM também não apresentaram consistência, mostrando variações nos resultados e valores de dureza mais elevados. O fato das blendas PET-5g, PET-10g e PET-15g terem valores de dureza semelhantes ao do PET-R (76 Shore D)

Assim, as misturas de PET-R, EPDM e PE-g-AM como agente compatibilizante mostraram melhores resultados diminuindo a dureza de forma constate, diferente das outras blendas. A uniformidade do valor pode ser atribuída boa interface criada entre os materiais pelo PE-g-AM.

Figura 30 - Resultado de dureza das amostras de PET com diferentes teores de AT



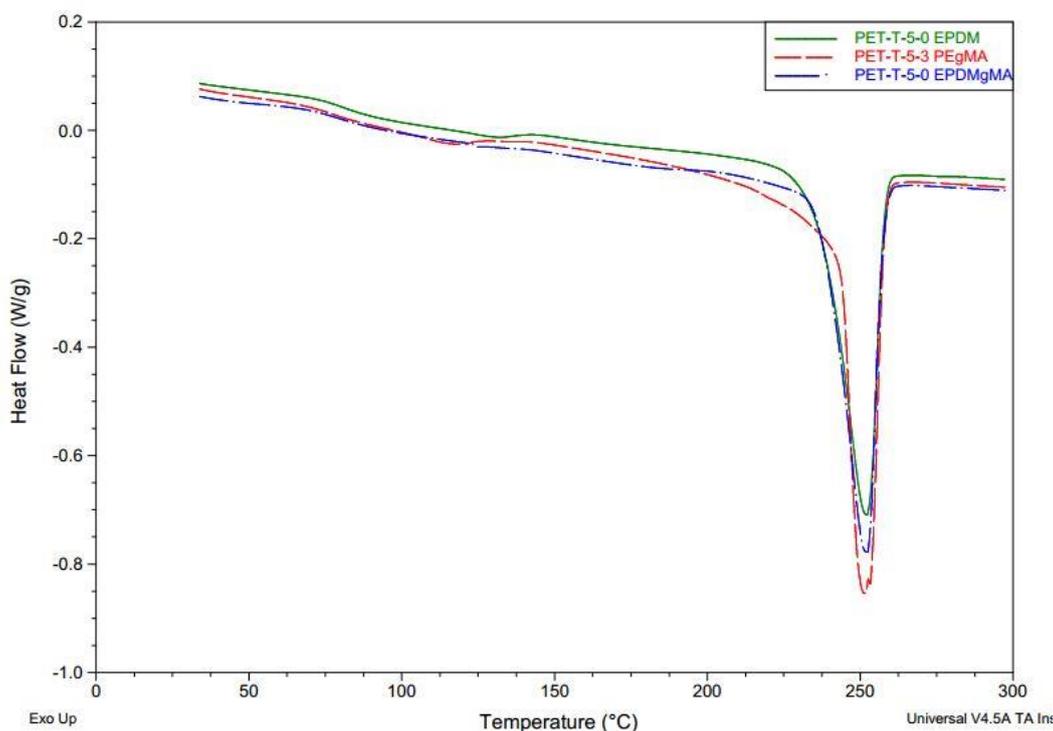
O acréscimo da dureza pode ser notado nas blendas somente com EPDM e nas com EPDM-g-AM (azuis e vermelhas respectivamente) para as porcentagens de 5, 10 e 15 % de EPDM, para as de 20 e 30% este evento não aconteceu. Nas blendas de PET com EPDM, isso é explicado pela falta de miscibilidade, já nas blendas com EPDM-g-AM isso pode ser atribuído a fraca compatibilização realizada por este componente.

5.1.3. Propriedades Térmicas

5.1.3.1 DSC

As figuras 31, 32 e 33 apresentam comparativo entre as curvas de DSC para o segundo aquecimento das blendas com 5%, 15% e 30% de agente tenacificante respectivamente. Nessas figuras são comparadas as curvas de cada agente compatibilizante com o mesmo teor de EPDM.

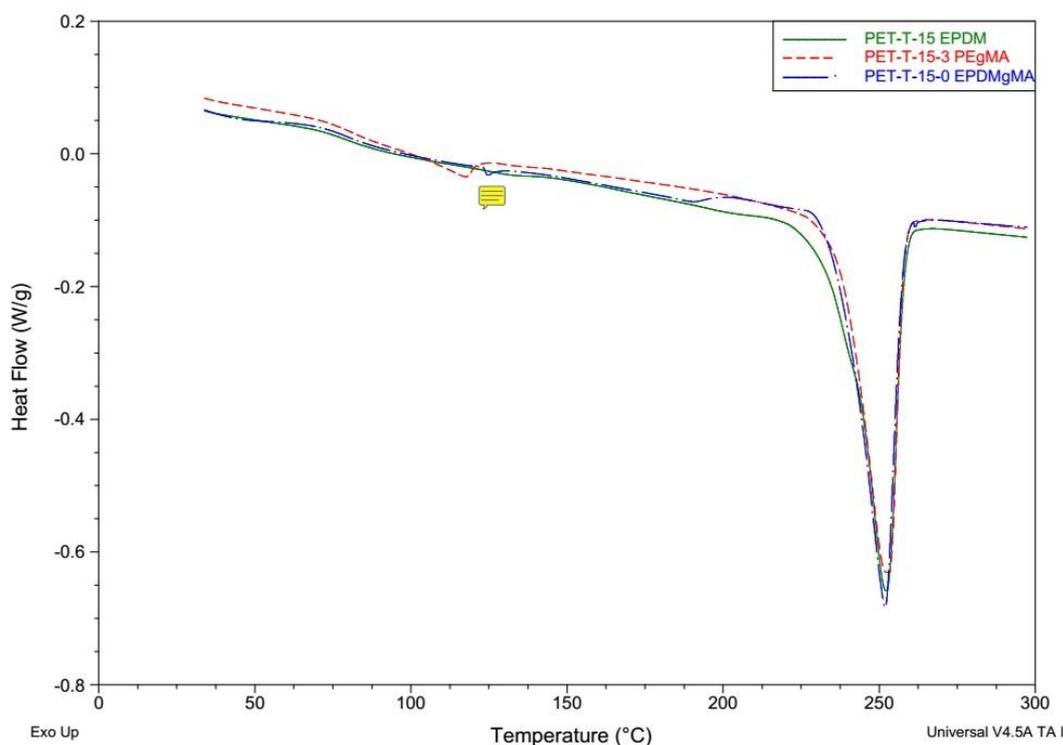
Figura 31 - Termograma DSC das amostras de PET com teor de 5% de AT



De acordo com Baxi *et al.* (2011), a co-continuidade na solidificação do PET e PBT quando modificados e misturados podem ter resultado na aparência de dois picos separados nos termógrafos, podendo ser resultado da modificação de estrutura molecular e / ou formação de uma estrutura complexa devido a reação de PET / PBT com um domínio altamente polar. A presença de picos de fusão endotérmicos separados em todas as misturas suporta a existência de distribuição uniforme partículas, que podem estar correlacionadas com as características morfológicas, isto é, a existência das fases imiscíveis, das misturas. Pode-se ver nas figuras 32 e 33 as blendas com 15 e 30% de EPDM respectivamente, em que as curvas para as blendas com EPDM-g-AM

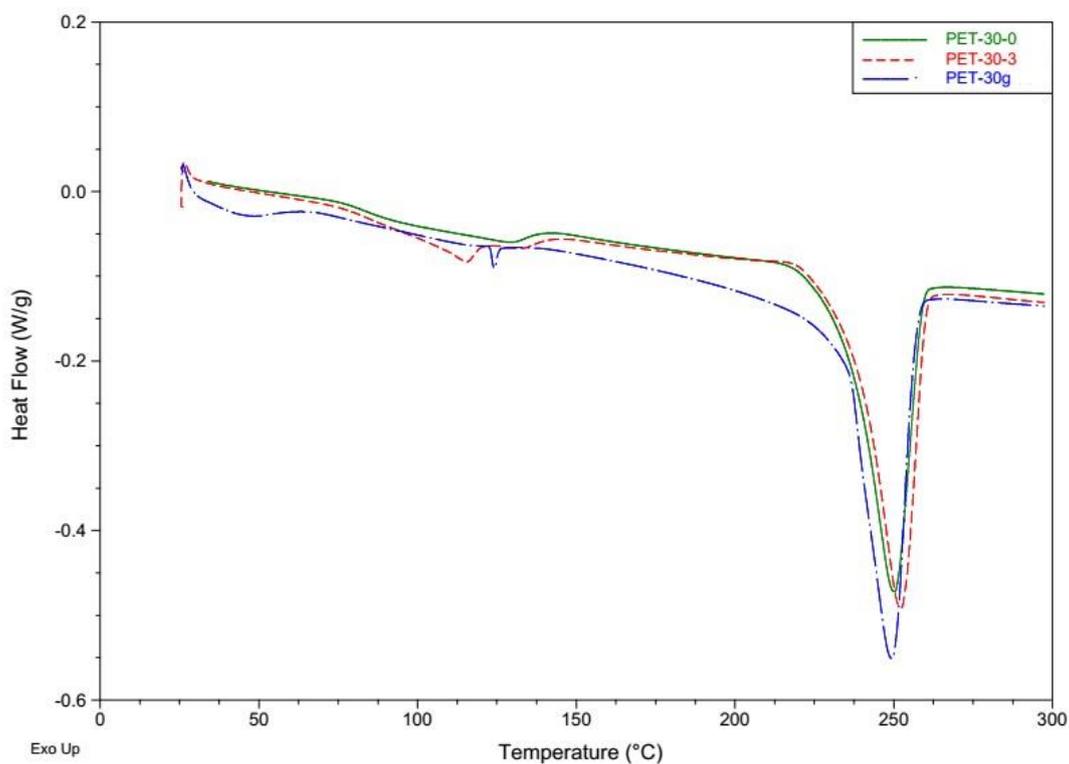
(azuis) e EPDM + PE-g-AM (vermelhas) apresentam picos endotérmicos separados e bem definidos, corroborando com a pesquisa de Baxi *et al.* (2011), diferentemente das blendas não compatibilizadas, onde em nenhuma composição da blenda é possível ver um pico definido, separadamente do pico esperado do PET.

Figura 32 - Termograma DSC das amostras de PET com teor de 15% de AT



Baxi *et al.* (2011) também relata que os amplos picos endotérmicos também suportam a formação de uma molécula complexa na estrutura da blenda. Essa afirmação pode ser vista nas figuras 32 e 33. As blendas contendo EPDM-g-AM (azuis) e EPDM + PE-g-AM (vermelhas) além de terem os picos mais definidos, mostram claramente a diferença de amplitude entre os picos endotérmicos á 120 °C e 125°C respectivamente. É visível que os picos a esta temperatura, relativos as blendas contendo PE-g-AM são mais largos que os picos das blendas com EPDM-g-AM. Isto pode ser atribuído, conforme Baxi *et al.* (2011), a criação de uma macromolécula complexa evidenciando que o compatibilizante PE-g-AM foi mais eficaz na compatibilização entre as fases PET e EPDM.

Figura 33 - Termograma DSC das amostras de PET com teor de 30% de AT



Segundo Park e Suh (2000), era esperado que algumas partes de PET fossem amorfas, com baixa cristalinidade devido à ligação química entre PET e EPDM funcionalizado. Esta ligação química fez com que o PET não cristalizasse completamente mesmo no processo de resfriamento lento a temperatura ambiente. Este comportamento também pode ser evidenciado neste estudo pela tabela 5. Notas-se, que exceto pela blenda PET-5-3, as blendas PET-15-3 e PET-30-3 tiveram menor cristalinidade. Isso pode ser explicado pela ligação química que ocorreu entre o PET e o EPDM através do agente compatibilizante PE-g-AM, corroborando com os estudos de Park e Suh.

A tabela 5 mostra os resultados da análise de DSC, onde são apresentados os valores de entalpia de fusão, cristalinidade pela entalpia de fusão, temperatura de cristalização e temperatura de fusão para o segundo aquecimento, de todas as amostras analisadas nesta primeira etapa do projeto.

Tabela 5 - Comportamento térmico das amostras com diferentes teores de AT

Amostra	Tf(°C)	Tg(°C)	Δ Hf(J/g)	Xc(%)
PET-5-3	251	65,35	57,24	43,04
PET-5g	252	66,58	53,31	40,08
PET-5-0	252	72,2	52,75	39,66
PET-15-3	252	69,12	43,33	36,41
PET-15g	251	73,8	44,05	37,02
PET-15-0	251	72,09	45,87	38,55
PET-30-3	251	68,72	34,25	34,95
PET-30g	249	x	37,34	38,10
PET-30-0	250	68,65	35,29	36,01

No estudo de Park e Suh (2000), o EPDM-g-HI exibiu cristalização por nucleação do fundido mudando a temperatura de cristalização, Tg. No entanto, deve notar-se que o pico de cristalização em PET/EPDM-g-HI foi ligeiramente superior e mais estreito do que a mistura PET/EPDM, como foi frequentemente o caso quando um segundo componente reativo foi adicionado ao PET. Park e Suh (2000) e Jazani e Lashgari (2009), atribuem estes resultados ao fato de que ocorreu uma reação química entre o isocianato no EPDM e o grupo hidroxílico ou carboxílico do PET.

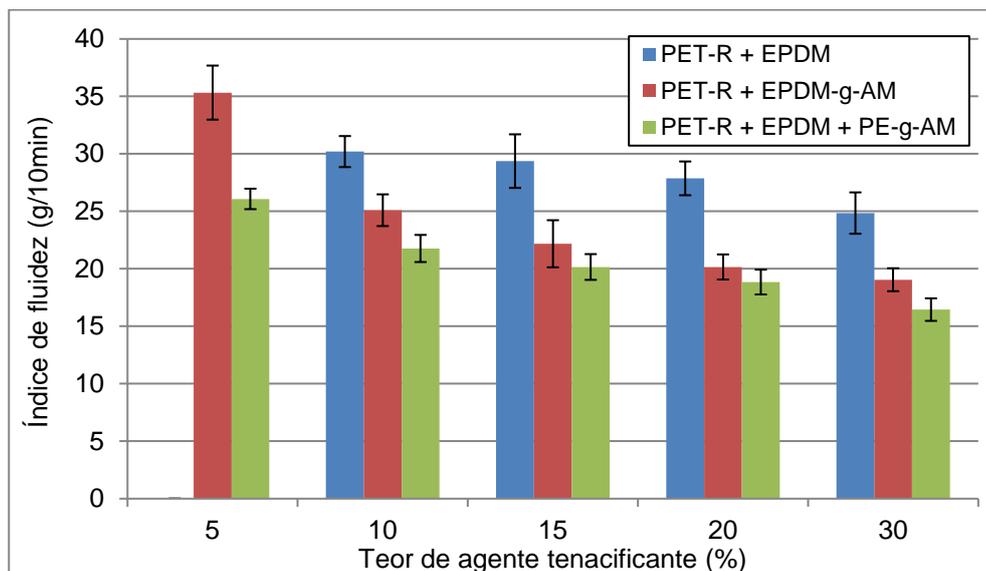
Tanrattanakul *et al.* (1997) reportaram que O SEBS-g-AM também agiu como agente nucleante de cristalização em mistura com o PET, assim deslocando a temperatura de transição vítrea (Tg) levemente para cima e estreitando o pico de cristalização.

5.1.4. Propriedades Reológicas

5.1.4.1. Índice de Fluidez (MFI)

A figura 34 apresenta os resultados do ensaio de índice de fluidez das blendas da primeira etapa desta pesquisa, que tem diferentes agentes compatibilizante e em diferentes teores.

Figura 34 - Índice de fluidez das amostras de PET com diferentes teores de AT



Todas as blendas obtiveram o mesmo comportamento quando o teor de agente tenacificante foi elevado, tendo a sua taxa de fluidez reduzida constantemente. Também se observa que as blendas não compatibilizadas tiveram índice de fluidez maior em todas as blendas, seguidas pelas blendas contendo EPDM-g-AM, que tiveram os segundos maiores resultados e o menor resultado em todas as composições foram das blendas contendo PE-g-AM uniformemente. A blenda PET-5-0 não teve seu índice de fluidez calculado devido a altíssima fluidez do material, não sendo possível executar o ensaio corretamente.

Segundo Park e Suh (2000), um forte aumento da viscosidade geralmente ocorre quando há fortes interações entre as fases ou quando a mistura possui uma morfologia interligada. Eles observaram que ocorre uma reação química entre grupos finais do EPDM-g-HI e os grupos finais -OH (ou -COOH) de PET durante a mistura fundida. Essa ligação química induzirá uma forte interação entre as duas fases e a matriz dará mais resistência ao fluxo, resultando em uma alta viscosidade e uma redução da fluidez da blenda.

Tanrattanakul *et al.* (1997), Dobrovsky e Ronkay (2015) relatam a Interação química entre os grupos do anidrido maleico no SEBS-g-MA e os grupos finais hidroxílicos de PET foram responsáveis pelo aumento da viscosidade e redução da taxa de fluidez do polímero.

De acordo com a bibliografia citada acima, pode-se atribuir a diferença dos índices de fluidez entre os diferentes métodos de compatibilização, mesmo com os mesmos teores, a capacidade de compatibilização deles. Segundo Park e Suh (2000) relataram a melhor ligação entre as fases da blenda tende a aumentar a viscosidade, pois há mais interação entre elas propiciada pela melhor compatibilização, dificultado a fluidez do material, assim reduzindo o índice de fluidez. Por tal razão, pode-se assumir que as blendas contendo PE-g-AM apresentaram melhor compatibilização, assim tendo menor índice de fluidez. As blendas não compatibilizadas, por sua vez, obtiveram maior índice de fluidez, devido ao fato das fases de PET-R e EPDM não terem interação suficiente e não criarem mais resistência à fluidez, escoando de maneira mais fácil que as blendas compatibilizadas.

5.1.5. Propriedades Morfológicas

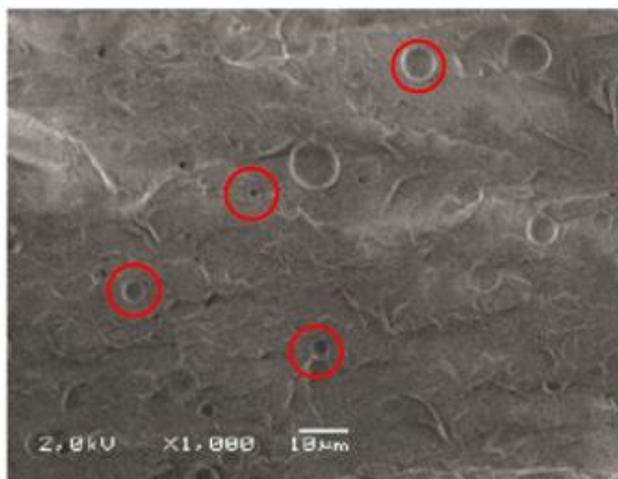
5.1.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível avaliar a eficiência do processo de dispersão da carga elastomérica de EPDM na matriz termoplástica de PET, e a eficiência do agente compatibilizante. Devido à alta tensão interfacial, as morfologias de misturas recicladas não são normalmente estáveis, pois tendem a coalescer facilmente no estado fundido (MAMOOD *et al.*, 2013).

Nas figuras 35, 36 e 37 são mostradas as micrografias das amostras PET e EPDM (sem compatibilizantes), PET-R com EPDM-g-AM e PET com PE-g-AM e EPDM, respectivamente, a fim de observar alterações morfológicas na estrutura das blendas. Baxi *et al.* (2011) e Paul *et al.* (2000), reportaram a co-continuidade de estrutura em blendas de PET tenacificadas com modificadores de impacto, o que indica a formação de rede da fase dispersa. O efeito reforçador do material com alta resistência ao impacto pode ter melhorado as propriedades. Neste estudo, tal fenômeno é mais evidente nas blendas sem compatibilizante, e pode ser visto na figura 35 principalmente na composição PET-30-0, mas também pode ser evidenciado na figura 36, na blenda PET-5g. Estas foram blendas que não tiveram melhora significativa no

seu desempenho ao impacto. Portanto, pode-se dizer que este fenômeno não aconteceu em quantidade necessária para melhorar as propriedades do produto.

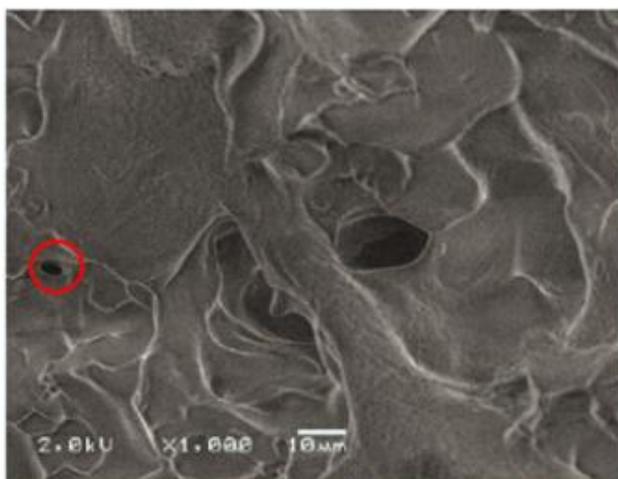
Figura 35 – Imagens obtidas por MEV das amostras PET-R / EPDM (sem AC)



PET-5-0



PET-15-0



PET-30-0

A fratura dúctil dos termoplásticos também pode ser atribuída à presença de linhas menores com pequenas cavidades nas pontas. O alongamento de uma macromolécula seguida da ruptura causa um retrocesso da cadeia de forma semelhante a uma mola. Este efeito visível em locais de fratura por stress e produz engrossamento nodular no final de macromoléculas (BAXI *et al.*, 2011). Este comportamento também é perceptível neste estudo, principalmente na blenda PET-15g, que pode ser visto na figura 36.

Zong *et al.* (2008) afirma que a resistência ao impacto das misturas de polímeros depende de vários fatores, como o tamanho de partícula dispersa, a adesão interfacial e a distância entre as partículas. É claro que a resistência ao impacto das misturas depende fortemente da morfologia da mistura. Em seu estudo, quando o EPDM foi misturado com PET, o EPDM disperso não pôde atuar como um dispersante de estresse efetivo devido ao grande tamanho de partícula e à falta de adesão entre as fases. No entanto, quando EPDM funcionalizado foi misturado com PET, as partículas dispersas foram mais uniformes.

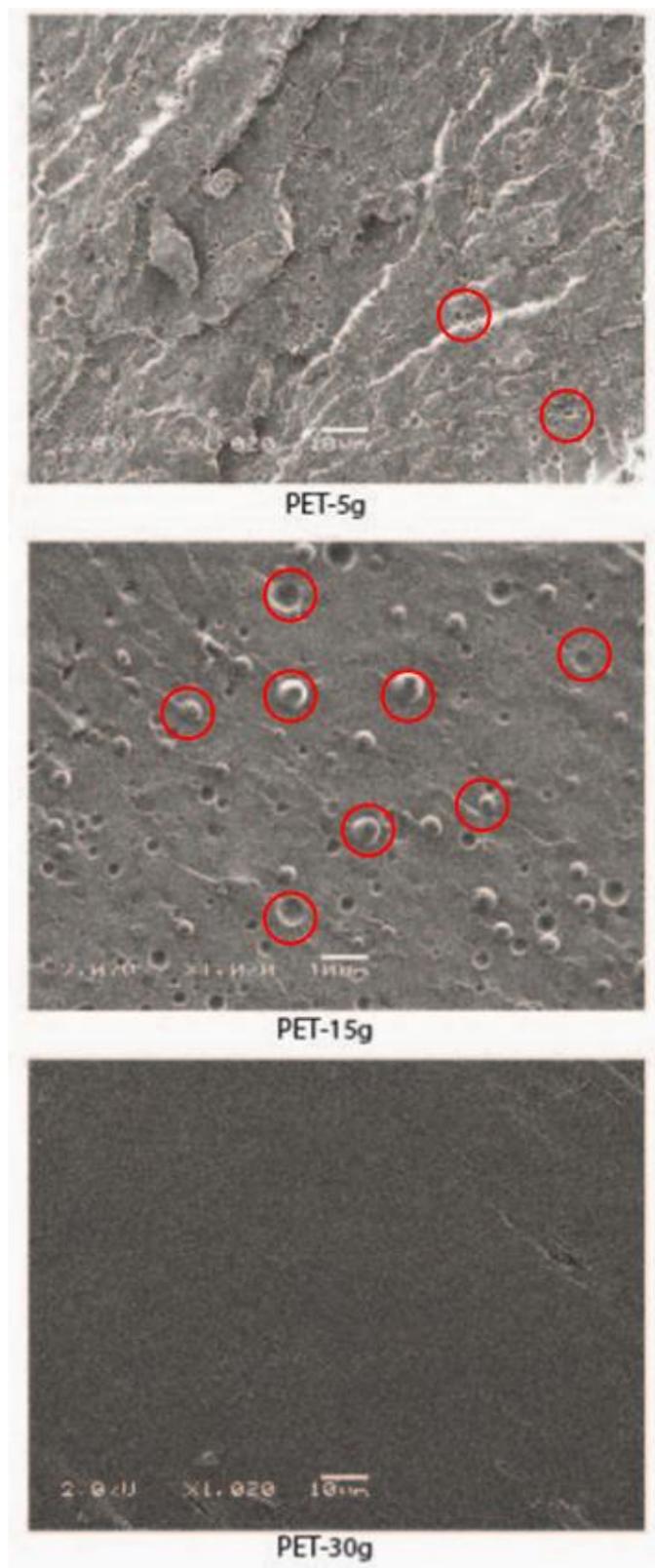
O mesmo reportado por Zong *et al.* (2008) pode ser visto nas amostras presentes nesse estudo, onde as blendas que continham agentes compatibilizadores tiveram fases elastoméricas dispersas uniformemente e com tamanho de partícula menores. Pode ver-se que os ligamentos da matriz entre as partículas de borracha ficam mais curtos com o aumento do teor de elastômero funcionalizado. Isso facilitará a transição frágil-dúctil nas misturas com o aumento do teor de borracha conforme relatado por Fung e Li (2005), e Tanrattanakul *et al.* (1997).

A fase EPDM tornou-se pequena o suficiente para atuar como um dispersante de estresse. Além disso, a adesão auricular entre as fases transferiria o campo de tensão da matriz de PET para a fase de elastômero com dispersão efetiva. Todos estes resultados são devidos ao copolímero *in situ* PET-EPDM gerado durante o processo (PARK e SUH, 2000).

No estudo de Park e Suh (2000), os domínios EPDM têm uma forma esférica e uma distribuição de tamanho muito ampla. Além disso, existem

muitos grandes vazios a partir dos quais as partículas de EPDM dispersas foram retiradas. Esta é a morfologia típica de uma mistura incompatível.

Figura 36 – Imagem obtida por MEV das amostras PET / EPDM-g-AM



Este comportamento ficou evidente nas blendas não compatibilizadas que podem ser vistas na figura 36, onde as partículas tem tamanhos variados e estão muito distantes umas das outras. Porém, no mesmo estudo quando em vez de EPDM, o EPDM-g-HI é misturado com PET o tamanho das partículas dispersas é significativamente reduzido e a adesão parcial entre a fase EPDM dispersa e a matriz PET é observada.

Na figura 37, as imagens das blendas contendo PE-g-AM mostram uma maior uniformidade no tamanho das partículas, mesmo que ainda assim haja partículas de tamanhos diferentes. Nas blendas não compatibilizadas (Figura 35) observa-se poucas partículas dispersas, porém grandes, indicando não ser eficiente na absorção de energia de impacto, de acordo com os estudos aqui referenciados.

Não há dúvida de que reações químicas entre os grupos terminais no EPDM e -OH (ou -COOH) de PET ocorrem durante o processamento do fundido, que por sua vez, geraram copolímeros de enxerto *in situ* PET-g-EPDM na interface. Consequentemente, esses copolímeros de enxerto recém-formados fizeram com que a tensão interfacial diminuísse e a relação interfacial de adesão aumentou, atuando como agentes compatibilizantes (PARK e SUH, 2000).

Segundo Tanrattanakul *et al.* (1997), acredita-se que o copolímero de enxerto formado *in situ* age como um emulsificante para diminuir a tensão interfacial e reduzir a tendência das partículas dispersas a coalescerem com o aumento da fração volumétrica. Ele também descreve que quantidade de elastômero compatibilizada não parece estar limitada pela disponibilidade de grupos hidroxílicos do PET, mas ela foi determinada pela extensão do contato interfacial entre as duas fases. As blendas de PET-SEBS-g-AM moldadas por injeção exibiram uma morfologia de partículas dispersas, tendo o núcleo de elastômero e casca das partículas sendo compatibilizadas com a matriz termoplástica.

Chapleau *et al.* (2005) reportou em seu estudo de blendas de PET/HDPE que em blendas produzidas por extrusão, uma estrutura fibrosa foi formada na direção do fluxo de cisalhamento, em contraste com amostras

moldadas por injeção onde a morfologia de partículas dispersas poderia ser observada.

Figura 37 – Imagens obtidas por MEV das amostras PET / EPDM / PE-g-AM



PET-5-3



PET-15-3



PET-30-3

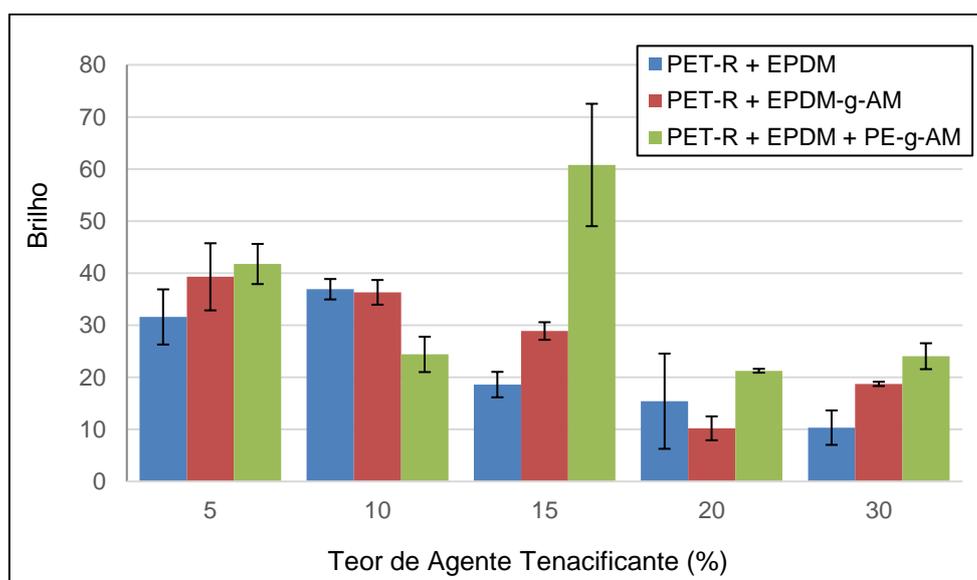
5.1.6. Propriedades Ópticas

5.1.6.1. Luminosidade e brilho

O Brilho é um fenômeno reflexivo medido num ângulo pré-determinado e em geral, quanto mais lisa a superfície de um material, maior o brilho desta. A opacidade superficial é consequência da rugosidade superficial, a qual por sua vez dependerá das condições de processamento assim como da cristalinidade (GUERRIN *et al.*, 2004). Estudos em torno de uma grande variedade de materiais semi-cristalinos e amorfos confirmam que a cristalização é a causa primária da rugosidade superficial, enquanto a elasticidade do fundido permanece como fator secundário, porém com um papel importante ainda (ANDREASSEN *et al.*, 2002).

Na figura 38 são apresentados a os valores médios do brilho da superfície das amostras avaliadas. Observa-se a variação de brilho com o aumento do teor de agente tenacificante na amostra. Como foi verificado nas análises térmicas, as amostras contendo PE-g-AM apresentaram menor grau de cristalinidade, o que explica o maior brilho das amostras, corroborando com os estudos de Guerrin *et al.* (2004) e Andreassen *et al.* (2002).

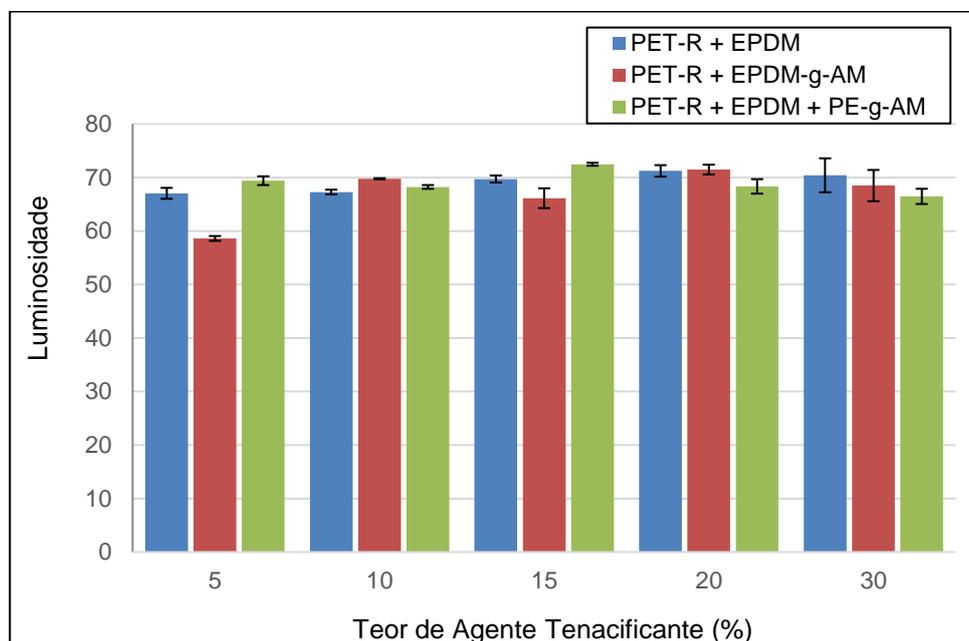
Figura 38 - Resultado de Brilho das amostras de PET com diferentes teores de AT



A luminosidade teve pequena variação nesta primeira etapa. Mesmo com a adição de até 30% de elastômero na composição das blendas,

este valor, manteve-se perto de 70, como pode ser visto na figura 39, o que evidencia a coloração predominantemente clara das amostras.

Figura 39 - Resultado de Luminosidade das amostras de PET com diferentes AC



5.1.7. Propriedades Químicas

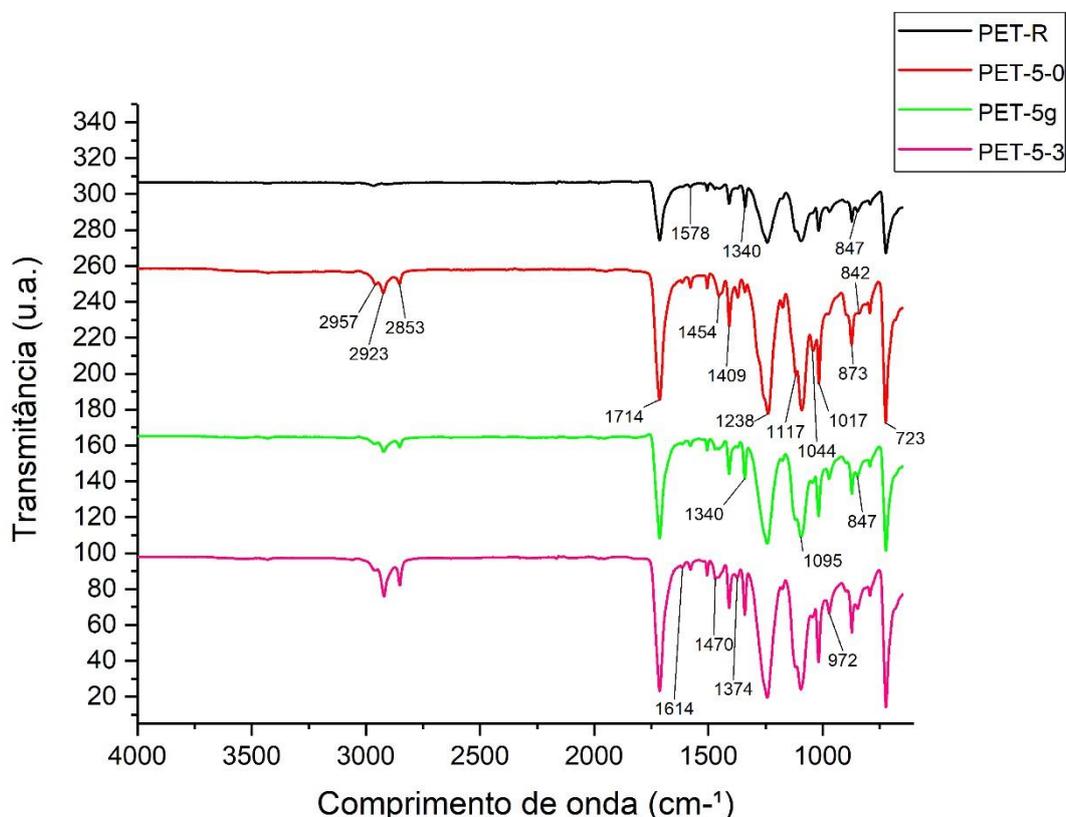
5.1.7.1. FTIR

As figuras 40, 41 e 42 apresentam os espectros de FTIR encontrados nas blendas contendo 5, 15 e 30% de agente tenacificante EPDM. Os espectros estão agrupados pelo teor de EPDM e os diferentes agentes compatibilizantes usados, para facilitar a visualização de mudança de picos.

De acordo com Mamoor *et al.* (2013), a unidade $-CH_2-CH_2-$, resultante do monômero de etileno glicol, podem existir em uma conformação trans ou uma gauche. Enquanto o trans pode estar presente nas fases cristalina e amorfa, a forma gauche só é encontrada na fase amorfa. Segundo o autor, essas conformações podem ter diferentes bandas, por exemplo, bandas de deformação associadas à conformação trans ocorrem a 1466, 1335 e 847 cm^{-1} ; enquanto a conformação gauche possui bandas às 1449, 1368 e 896 cm^{-1} .

Analisando as bandas de conformação *trans*, percebe-se os picos em 1472, 1339 e 847 cm^{-1} , onde percebe-se que o pico 847 cm^{-1} se manteve com a mesma intensidade, o pico 1339 cm^{-1} teve a intensidade reduzida com o aumento do teor de EPDM nas amostras compatibilizadas, e o pico 1472 cm^{-1} teve comportamento oposto nas blendas compatibilizadas, aumentou de intensidade, além de aparecer na blenda PET-5-0 que não é compatibilizada, como pode ser visto da figura 40. Os picos da conformação *Gauche* que podem ser encontrados em todas as amostras são 896 e 1371 cm^{-1} . Ambos os picos têm sua intensidade aumentada à medida que é aumentada a quantidade de EPDM nas amostras, indicando o aumento da fase amorfa, corroborando com os resultados de redução de cristalinidade encontrados na análise por DSC. Também é percebido leve deslocamento do pico 1371 para 1377 cm^{-1} nas amostras com 5% (fig. 40) e 30% (fig. 42) de EPDM, indicando modificação química.

Figura 40 – Espectro de FTIR das amostras de PET com o teor de 5% de AT e de PET-R

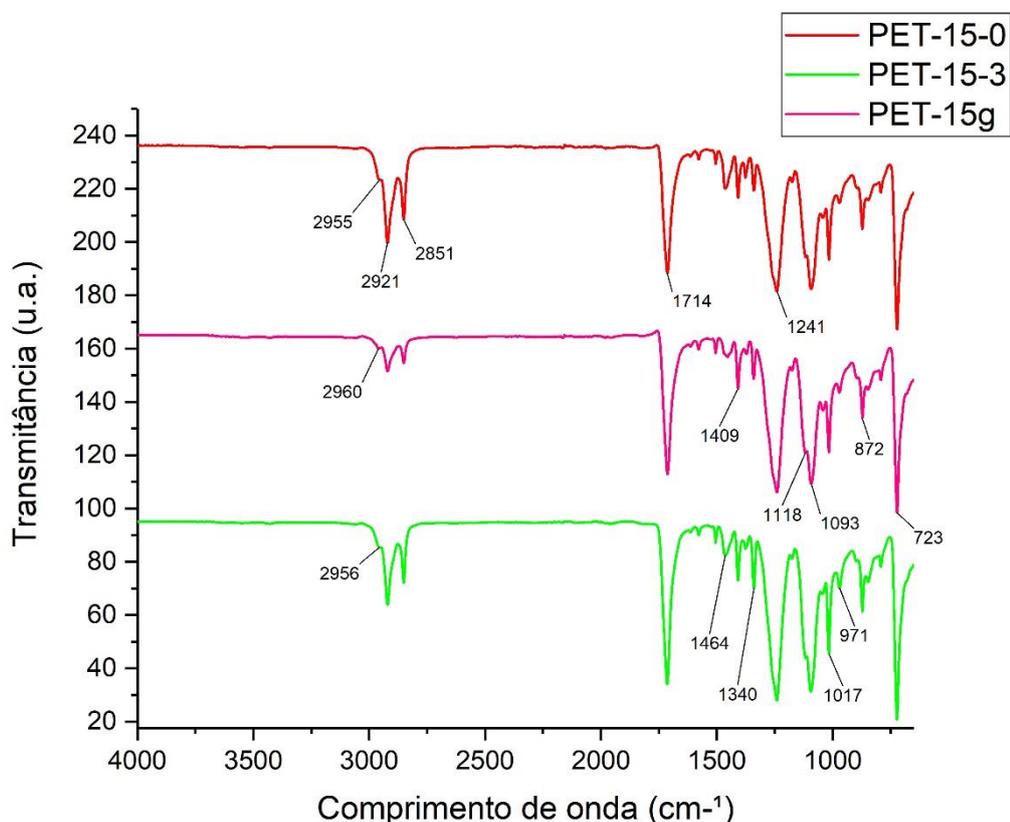


Baxi *et al.* (2011) reportou em seu estudo, que a vibração de estiramento de C-C tem como pico característico 1103 cm^{-1} , mas em suas blendas ela é

deslocada para 1090 cm^{-1} . O mesmo aconteceu para todas as blendas desta pesquisa, onde o pico deslocou-se para 1096 cm^{-1} . Baxi *et al.* (2011) também relatou picos adicionais em 872, 1207 e 1236 cm^{-1} na região da vibração de estiramento de C-C são observados. Com a adição de modificador de impacto EPDM no PET pós consumo, observou-se um pico adicional na faixa 1041 cm^{-1} , que não foi visto no espectro da amostra PER-R, como pode ser visto na figura 41.

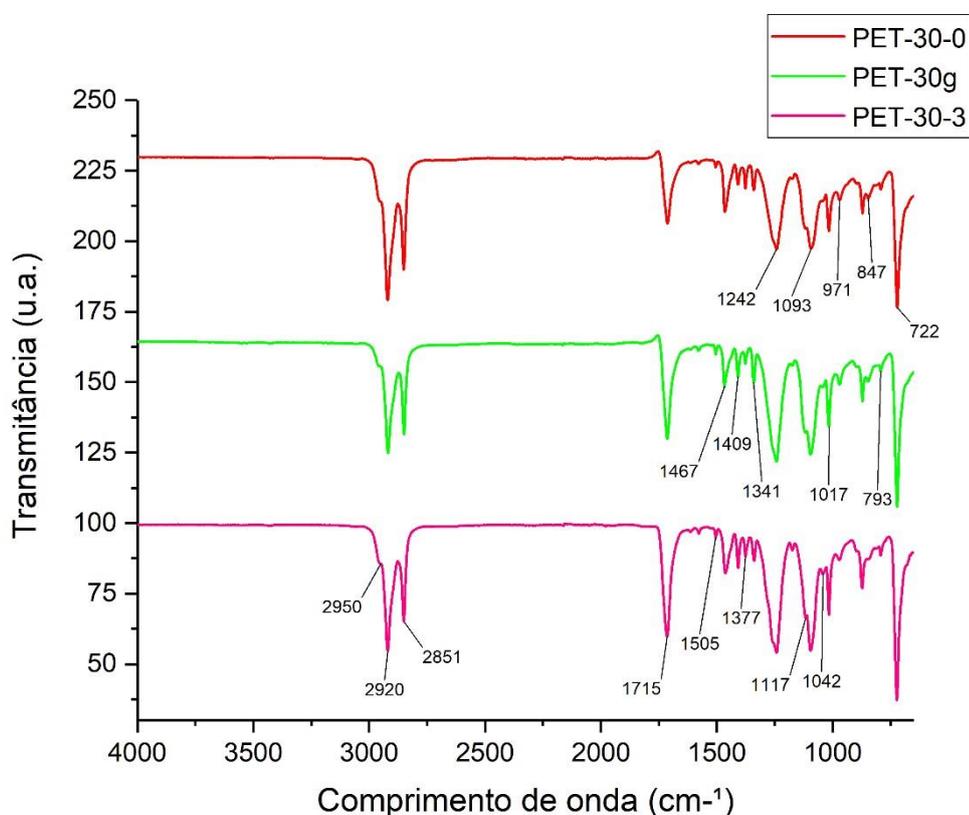
De acordo com Baxi *et al.* (2011) as blendas com uma maior concentração do modificador do impacto, a intensidade dos picos aumenta ainda mais. Para a vibração de alongamento C-C característica, um pico adicional a 1260 cm^{-1} na forma de um ombro do pico pai 1271 cm^{-1} foi observada. O aumento da concentração de EPDM também elevou a intensidade dos picos. O pico característico evidenciado por Baxi, aqui está deslocado para 1242 cm^{-1} , e o ombro reportado em suas blendas nesta banda, é visível apenas na blenda PET-30-3, como pode ser visto na figura 42, sendo um indício de modificação da estrutura química.

Figura 41 – Espectro de FTIR das amostras de PET com o teor de 15% de AT



Baxi *et al.* (2011) reporta que suas blendas apresentaram picos fortes a 2913 e a 2837 cm^{-1} . Estas posições de pico foram relatadas como uma característica espectral do EPDM. O aprimoramento nas características de impacto suporta esta suposição. Jamaludin *et al.*, (2015) e Tanrattanakul *et al.* (1997) observaram 3 picos consecutivos em torno de 2852 cm^{-1} , 2923 e 2959 cm^{-1} que são tipicamente vistos no espectro SEBS-g-MA e atribuíram para o alongamento de ligações C-H. Isto sugere fortemente que o copolímero foi dispersado com sucesso na blenda modificada.

Figura 42 – Espectro de FTIR das amostras de PET com o teor de 30% de AT



Nas figuras 40, 41 e 42, pode-se notar a aparição de três picos de aproximadamente 2955, 2922 e 2852 cm^{-1} . De acordo com o citado por Baxi *et al.* (2011), Jamaludin *et al.* (2015) e Tanrattanakul *et al.* (1997) anteriormente, estes picos representam a adição de um elastômero de cadeia longa, no caso desta pesquisa, o EPDM. O aumento da intensidade desses picos é proporcional a adição de agente tenacificante.

Mamoor *et al.* (2013) e Baxi *et al.* (2011) afirmam que posição espectral na região de 721 cm^{-1} corresponde a vibração de C-H, este movimento de flexão está associado a quatro ou mais grupos de CH_2 na cadeia aberta comumente conhecida como banda de cadeia longa. Este pico claramente tem sua intensidade influenciada pela adição de EPDM, comparando-se com o espectro do PET-R na figura 40. Também se percebe que para as blendas contendo PE-g-AM, este pico tem maior intensidade para todas blendas, confirmando a eficiente compatibilização assim criando o efeito de cadeia longa, conforme descrito por Baxi *et al.* (2011).

Segundo Baxi *et al.* (2011), Park e Suh (2000) os picos extras e as mudanças nos picos de IR indicam claramente a complexidade e modificação da estrutura molecular, especialmente nos locais altamente polares. Eles também concordam que a copolimerização da mistura com modificador de impacto é fortemente indicada por esses resultados. A co-polimerização das blendas pode ter resultado na modificação da estrutura molecular, como evidenciado pela presença de picos adicionais, deslocamento de pico e diferenças na intensidade.

5.1.8. Conclusão da primeira etapa

O objetivo da primeira etapa foi a seleção da melhor composição de tenacificação e com o melhor teor de EPDM na blenda, foi selecionado blenda PET / EPDM / PE-g-AM, devido a ter demonstrado melhores resultados mecânicos, principalmente na resistência ao impacto que é o foco deste trabalho, estando de acordo com o que a literatura demonstrava. Também, foram escolhidos dois teores principais de EPDM para serem trabalhados na segunda etapa, pois ambos os teores de 20% e 30% tiveram valores próximos de resistência ao impacto.

5.2. RESULTADOS ETAPA 2: SELEÇÃO DO TEOR ÓTIMO DO AGENTE COMPATIBILIZANTE SELECIONADO

Neste capítulo serão descritos os resultados das propriedades realizados para a obtenção do teor ótimo do agente compatibilizante PE-g-AM selecionado na primeira etapa, para a blenda PET / EPDM.

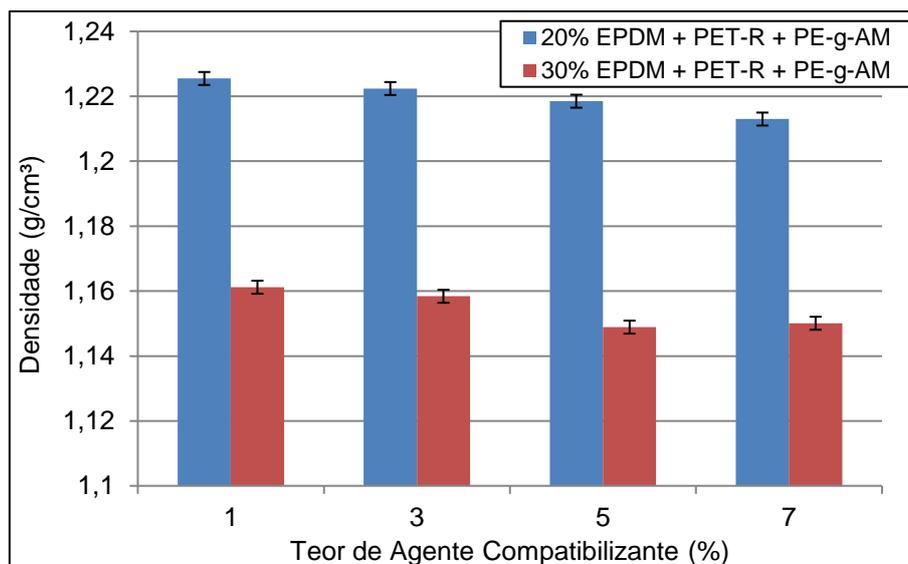
5.2.1. Propriedades físicas

5.2.1.1 Densidade

As figuras 43 e 44 apresentam os resultados de densidade com diferentes teores de agente compatibilizante, e os resultados do grau de cristalinidade baseados na densidade.

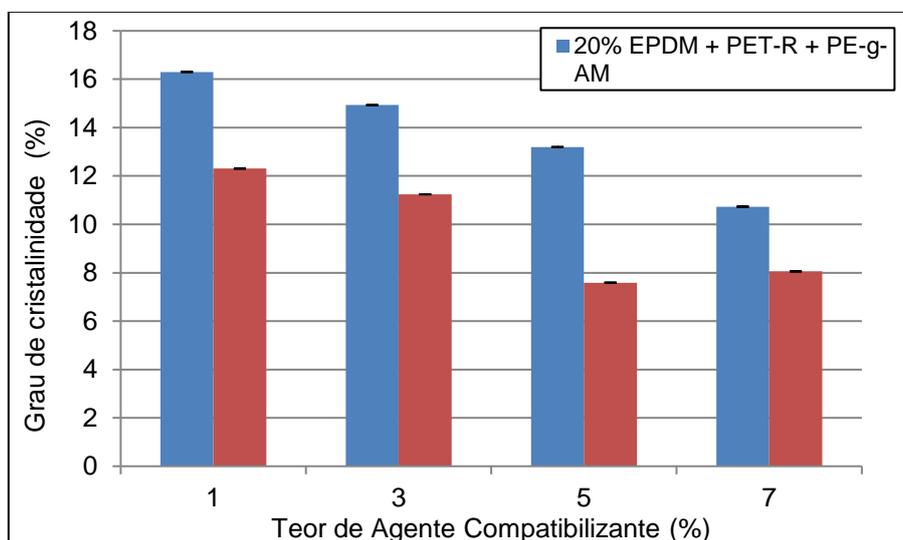
Como esperado e visto na primeira etapa, o aumento do teor de EPDM reduz a densidade das blendas, como pode ser visto na figura 43, onde as blendas com 30% de EPDM tem densidade menor do que as com 20%, isto devido ao fato da densidade do EPDM ser menor que a do PET. Nesta etapa ainda houve a variação do teor do agente compatibilizante PE-g-AM em pequenas quantidades. Observa-se que a redução da densidade é praticamente uniforme, com exceção da blenda PET-30-5, que teve a densidade um pouco maior que a blenda PET-30-7, saindo da tendência.

Figura 43 - Resultados de densidade das amostras de PET/EPDM com diferentes teores de AC



A figura 44 apresenta o resultado de grau de cristalinidade baseado na densidade, e observa-se a mesma tendência que nos resultados de densidade: a medida que aumenta o teor de AC e agente tenacificante, a cristalinidade é reduzida. Explica-se pelo fato de elevar o teor de polímeros com menor densidade. A blenda PET-30-5 foi a única que saiu da tendência apresentada pelas outras blendas tendo o grau de cristalinidade levemente menor que a blenda PET-30-7. Pode-se atribuir esta redução ainda maior da cristalinidade, ao fato de ter havido uma compatibilização mais eficaz nesta blenda, reduzindo ainda mais a chance de criar-se regiões cristalinas, corroborando com Park e Suh (2002).

Figura 44 - Resultado Grau de Cristalinidade baseado na densidade das amostras de PET/EPDM com diferentes teores de AC



5.2.2. Propriedades Mecânicas

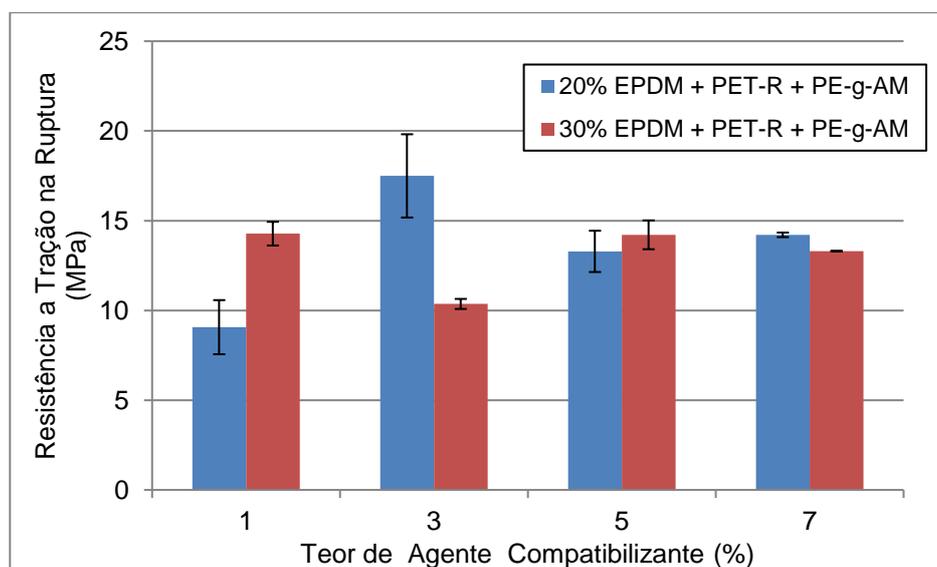
5.2.2.1. Propriedades de Tração

As figuras 45, 46 e 47 apresentam respectivamente os resultados de resistência a tração na ruptura, porcentagem de deformação e módulo de elasticidade com a variação do teor de agente compatibilizante e teores de 20% e 30% de EPDM.

Tratando-se de resistência a tração na ruptura (Figura 45) a blenda com o melhor desempenho ainda foi a blenda PET-20-3, como visto na primeira

etapa deste trabalho, com resistência de 17,5 MPa. Na blenda com 20% de EPDM (azuis), ao aumentar o teor de PE-g-AM para 5% e 7%, o valor de resistência à tração foi reduzido comparando-se com 3% de AC e manteve-se próximo com 13, MPa e 14,2 MPa, respectivamente. Para as blendas com 30% de EPDM (vermelhas), a variação do teor de EPDM não apresentou mudanças significativas nos resultados de resistência a tração, onde a blenda com 1% teve 14,3 MPa de resistência e a blenda com 7% apresentou 13,3 MPa.

Figura 45 - Resultado resistência a tração na ruptura do PET/EPDM com diferentes teores de agente compatibilizante

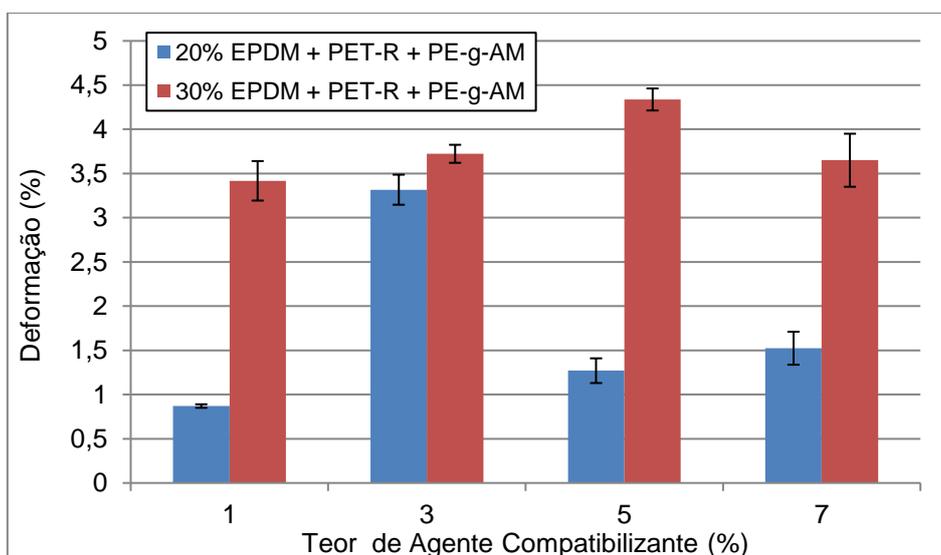


Comparando-se os resultados da primeira etapa com os resultados da segunda etapa das blendas contendo PE-g-AM, observa-se que para as blendas contendo 30% de EPDM, o acréscimo do teor de AC acima dos 3% elevou levemente o desempenho. Segundo Baxi *et al.*, (2011), Gao *et al.*, (2007), Mazidi *et al.*,(2015), isso pode ser atribuído a melhor compatibilização oferecida pelo PE-g-AM entre a matriz de PET e o EPDM, oferecendo boa interface entre eles e aumentando a resistência, mesmo que levemente.

Para as blenda contendo 20% de fase elastomérica, 3% apresentou o resultado ótimo no desempenho de resistência a tração com 17,5 MPa e tendo esse valor reduzido seja com o acréscimo ou decréscimo do teor de agente compatibilizante. Sendo 3% o valor ótimo, pode-se dizer que esse teor de AC é o mais eficiente quando usado 20% de EPDM em uma matriz de PET.

A figura 46 apresenta os resultados de porcentagem de deformação com diferentes teores de PE-g-AM. As amostras com 20% (azul) de EPDM tiveram como teor ótimo de agente compatibilizante 3%, apresentando 3,17% de deformação, porém com os outros teores de AC a deformação caiu para menos da metade, corroborando o resultado de resistência a tração na ruptura, onde a mesma blenda apresentou o melhor desempenho. As blendas contendo 30% de EPDM, assim como nos resultados de resistência a tração na ruptura, não apresentaram grande variação de deformação entre elas, tendo a blenda com 5% de AC o maior resultado de 4,33% de deformação, e os outros teores tiveram valores similares variando 3,41% com 1% de AC até 3,65% para 7% de AC.

Figura 46 - Resultado porcentagem de deformação do PET/EPDM com diferentes teores de agente compatibilizante

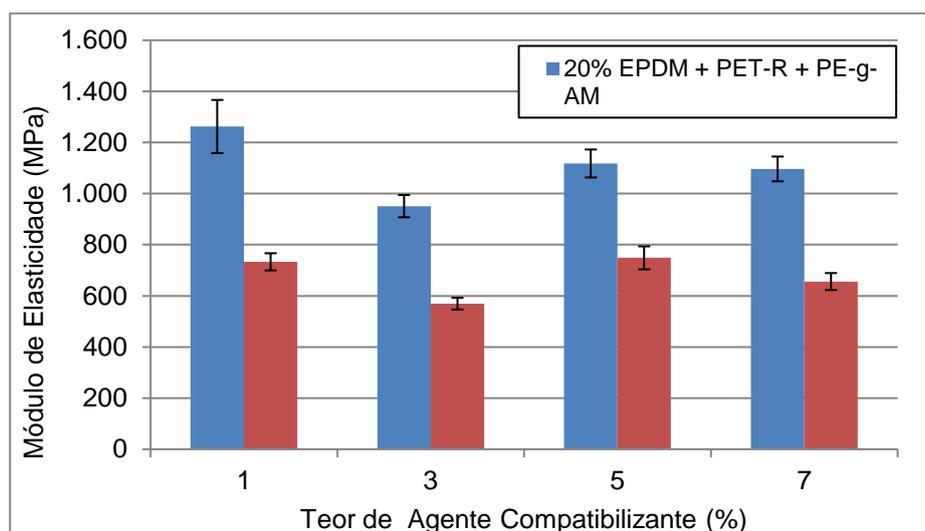


Segundo Baxi *et al.*, (2011) e Mazidi *et al.*, (2015) a variação da deformação tem relação direta com as propriedades de interação dos polímeros e a cristalinidade. A redução da cristalinidade com o aumento do teor de agente compatibilizante foi constatada tanto nos ensaios de densidade quanto no cálculo de percentual de cristalinidade por entalpia. Logo, atribui-se o aumento da deformação à redução da cristalinidade e aumento da fase amorfa nas blendas compatibilizadas. Como pode-se ver na figura 46, a amostra PET-30-5 teve a maior deformação, e também a menor cristalinidade,

mostrando resultados coerentes também estando de acordo com diversos outros estudos citados na primeira etapa desta pesquisa.

A variação do teor de agente compatibilizante nas amostras com 20% e 30% de EPDM não apresentou mudança drástica no módulo de elasticidade como na primeira etapa, dentro de seus grupos. Como pode ser visto na figura 47, a amostra PET-20-1 teve o maior módulo de elasticidade com valor de 1262 MPa, e o menor módulo foi apresentado pela blenda PET-30-3 com valor de cerca de 570 MPa seguido pela amostra PET-30-7, com valor de cerca de 748 MPa. Como esperado, as blendas contendo 30% de EPDM teriam módulo de elasticidade menor, pois tem 10% a mais de teor de fase amorfa se compara com as blendas com 20% de EPDM.

Figura 47 - Resultado de módulo de elasticidade do PET/EPDM com diferentes teores de agente compatibilizante



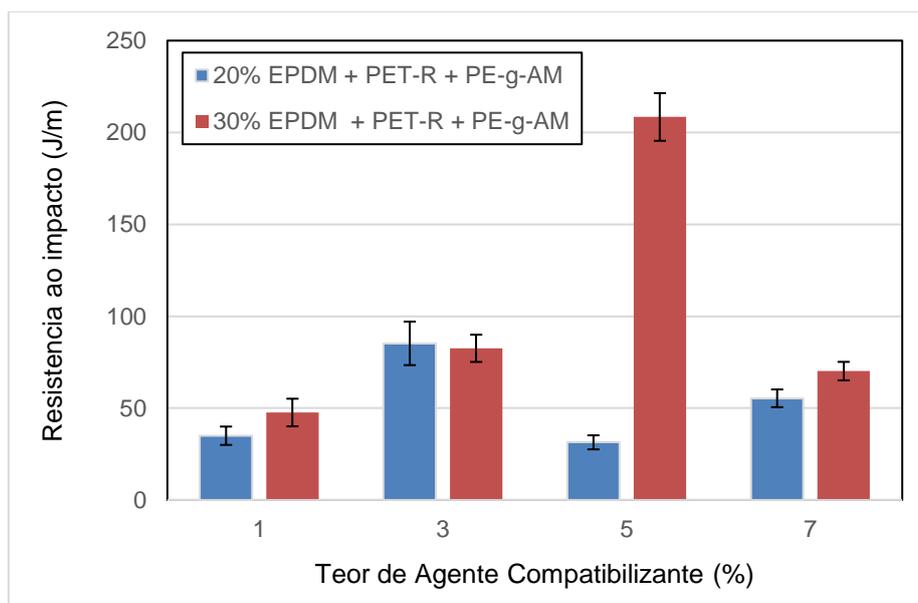
Segundo Abreu (2004), a redução da cristalinidade tem relação direta com o módulo de elasticidade dos materiais. Os resultados de cristalinidade mostraram que à medida que houve o acréscimo de agente compatibilizante, houve leve redução da cristalinidade, o que pode explicar a blenda com maior cristalinidade obter o maior módulo de elasticidade, a blenda PET-20-1. Segundo Abreu (2004), Baxi *et al.*, (2011) e Mazidi *et al.*, (2015), e reportado anteriormente, quanto maior a compatibilização entre as fases, menor a chance de o polímero criar fases cristalinas, logo, a cristalinidade será reduzida e a

fase amorfa crescerá. Isto pode ser facilmente evidenciado na primeira etapa, com a variação do teor do agente tenacificante e seus diferentes compatibilizantes. Nesta etapa, observou-se pouca diferença na variação do teor de agente compatibilizante entre os grupos.

5.2.2.2. Resistência ao Impacto

A figura 48 reporta os resultados da resistência ao impacto do PET/EPDM em função da variação do teor de agente compatibilizante PE-g-AM, e mantendo os valores de EPDM fixos em concentrações de 20% e 30%. Conforme esperado, os valores referentes as amostras contendo 30% EPDM mostraram desempenho superior as que continham 20%. Observa-se que a amostra PET-30-5 apresentou um desempenho muito superior as outras, na ordem de 208 J/m, aumentando cerca de 120% o valor de resistência ao impacto em comparação à segunda amostra com melhor desempenho, que foram PET-20-3 e PET-30-3, com valores similares na casa de 85 J/m. Essa grande variação gerou a necessidade da realização de uma contra-prova com a injeção de mais 7 corpos de prova, que mantiveram o seu desempenho acima dos 200 J/m.

Figura 48 - Resultado resistência ao impacto PET/EPDM com diferentes teores de AC



A figura 48 também evidencia que o teor ótimo de agente compatibilizante PE-g-AM para as blendas PET com 20% de EPDM é de 3%; e para blendas com 30% de EPDM é de 5% de AC, resultando em uma resistência ao impacto de 85 e 208 J/m respectivamente.

Como citado anteriormente, Baxi *et al.* (2011) e Tanrattanakul *et al.* (1997), associam a melhora no desempenho de resistência ao impacto a uma melhor absorção de energia ao longo de um grande volume de material que não seja apenas no local da quebra.

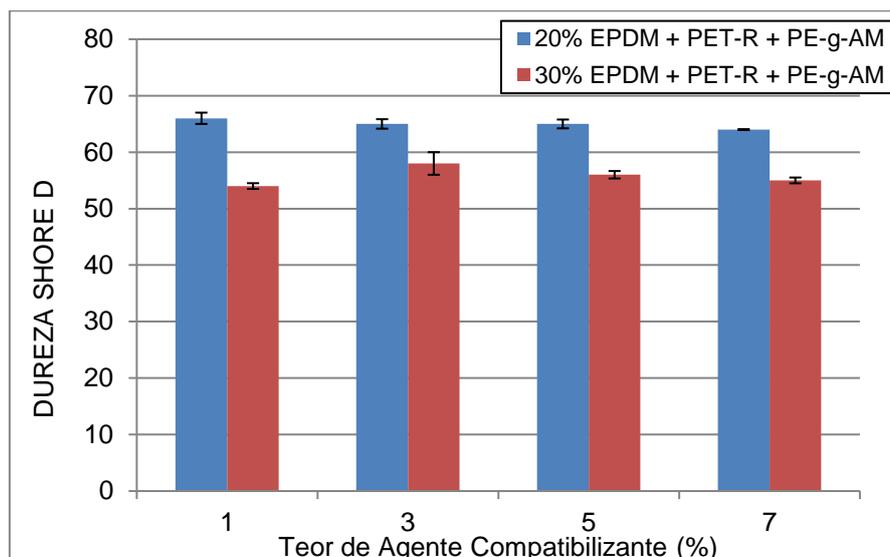
Segundo Khamwichit *et al.* (2006) e Cor (1998), um compatibilizante adequadamente escolhido e usado na quantidade certa pode resultar em propriedades mecânicas melhores. Isto deve-se muitas vezes a adesão que o compatibilizante cria na interface polímero-polímero. Este ensaio evidencia a clara melhora da interação entre as fases PET e EPDM devido a correta seleção do teor de agente compatibilizante PE-g-AM.

5.2.2.3. Dureza

A figura 49 mostra o gráfico dos resultados do teste de dureza das amostras avaliadas na segunda etapa deste projeto. Observa-se que a variação do agente compatibilizante PE-g-AM implicou em pequena variação de dureza dentro das blendas contendo 20% ou 30% de EPDM.

Como esperado, as blendas com 30% de EPDM apresentaram menor dureza que as com 20%. As blendas com 20% de elastômero tiveram variação menor que as com 30%, variando menos que 3% da blenda com 1% de PE-g-AM para a blenda com 7%. As blendas com 30% de EPDM tiveram variação de cerca de 7% entre as composições.

Figura 49 - Resultado de ensaio de dureza do PET/EPDM com diferentes teores de AC



5.2.3. Propriedades Térmicas

5.2.3.1 DSC

As figuras 50 e 51 representam os termogramas das amostras contendo 20 e 30% de EPDM respectivamente, com variação dos teores de Agente Compatibilizante PE-g-AM nos teores de 1%, 3%, 5%, e 7% m/m. A tabela 6 mostra os resultados da análise de DSC, onde são apresentados os valores de entalpia de fusão, cristalinidade pela entalpia de fusão, temperatura de cristalização e temperatura de fusão para o segundo aquecimento, de todas as amostras analisadas.

Como evidenciado na primeira etapa da pesquisa, nesta segunda etapa também pode-se observar picos endotérmicos separados em ambos os grupos (20% e 30% de EPDM), na temperatura de 116°C referente a temperatura de fusão da fração de polietileno do EPDM e outro pico em torno de 250°C, referente ao pico de fusão de PET. De acordo com Baxi *et al.* (2011), a separação dos picos está relacionada a distribuição uniforme das partículas e a reação dos grupos terminais do PET com o agente compatibilizante e com o agente tenacificante, formando moléculas mais complexas.

Figura 50 - Termograma DSC do PET/EPDM com diferentes teores de AC e 20% de EPDM

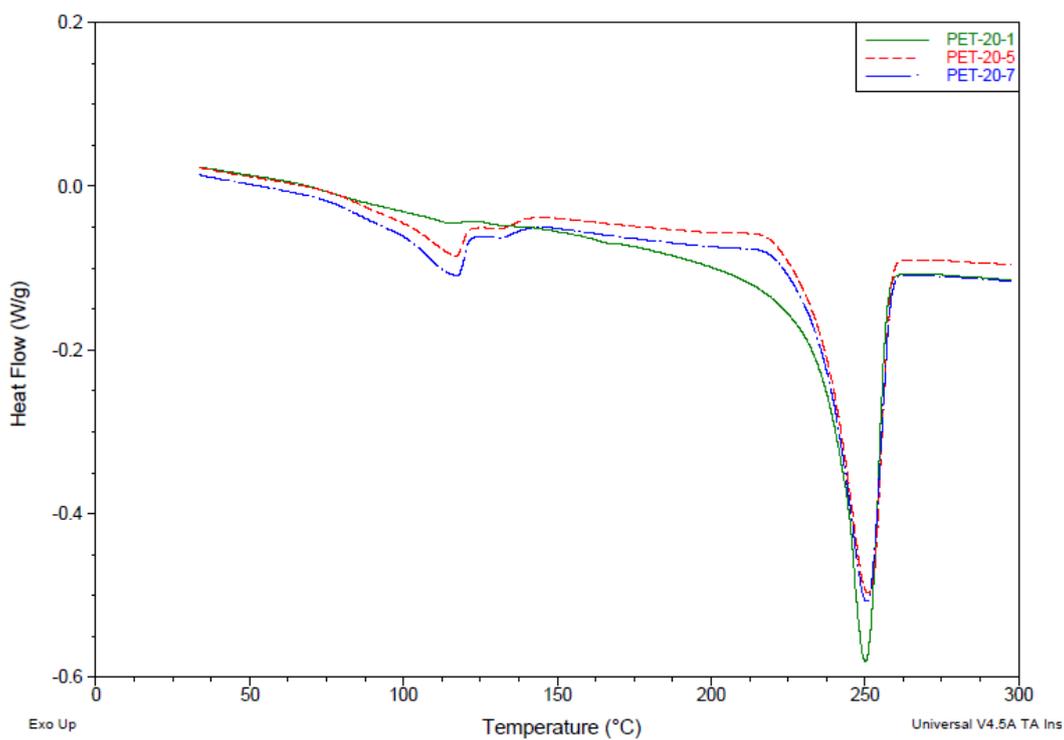
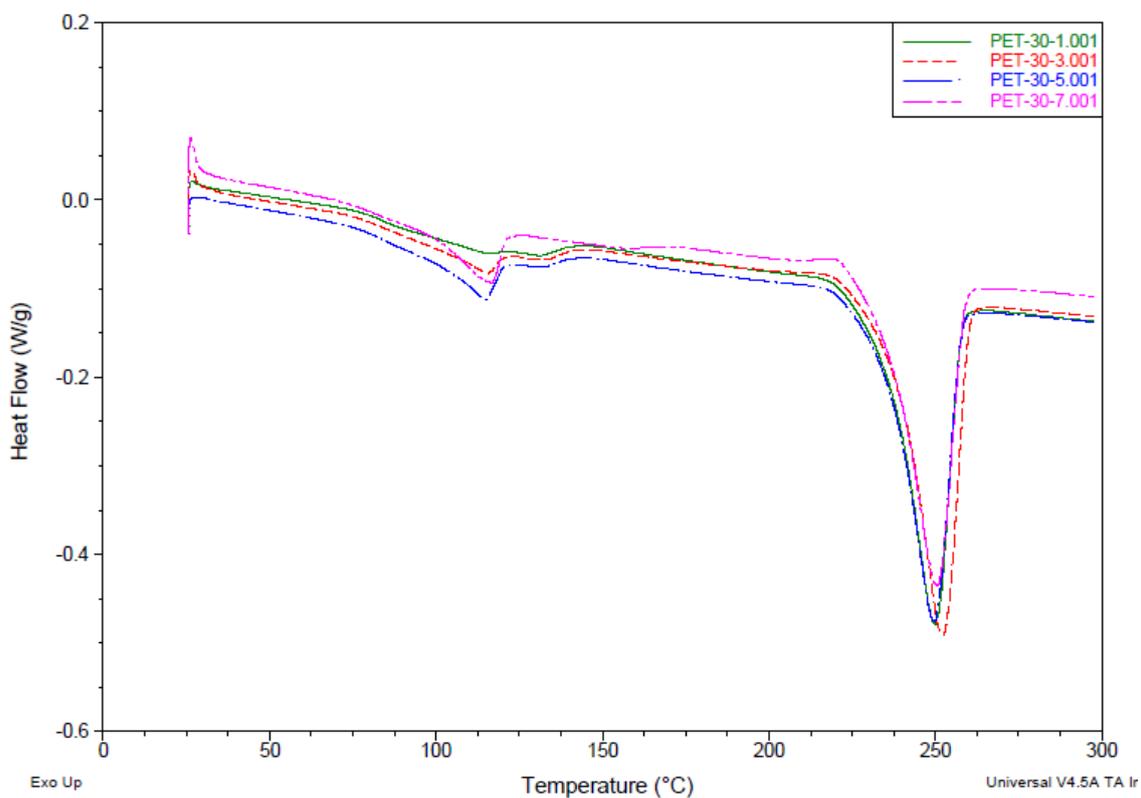


Figura 51 - Termograma DSC do PET/EPDM com diferentes teores de AC e 30% de EPDM



Observa-se nas figuras 50 e 51, que nas blendas contendo 1% de PE-g-AM o pico a 117°C é praticamente nulo. A medida que há um aumento no teor do agente compatibilizante, observa-se que a tendência é aumentar a intensidade do pico, e torná-lo mais amplo. Essa tendência só é quebrada pela blenda PET-30-5, que supera a amplitude e largura do pico PET-30-7, que pela tendência deveria ser maior. Também segundo Baxi *et al.* (2011), a maior amplitude de um pico em relação a outra composição está relacionada a formação de uma molécula complexa, ou copolímero. Indica que a composição contendo 30% de EPDM e 5 % de PE-g-AM pode ser a composição ideal, sendo corroborado pelo melhor desempenho ao impacto.

A tabela 6 reporta os valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade obtida pela entalpia de fusão, temperatura de cristalização e temperatura de fusão das amostras, no segundo aquecimento. Observa-se que a tendência é de que o aumento do teor de agente compatibilizante faça com que o grau de cristalinidade diminua. Este fato está de acordo com a pesquisa de Park e Suh (2000), e pode ser explicado pela ligação química que ocorreu entre o PET e o EPDM através do agente compatibilizante PE-g-AM, corroborando com os estudos, assim dificultando com que as moléculas se organizassem e formassem cristais.

Tabela 6 - Comportamento térmico das amostras com diferentes teores de AC

Amostra	Tf (°C)	Tg (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
PET-30-1	250	64,46	33,63	34,32
PET-30-3	252	68,72	34,25	34,95
PET-30-5	250	66,31	32,64	33,31
PET-30-7	250	x	32,25	32,91
PET-20-1	250	x	43,21	38,58
PET-20-5	251	67,91	40,27	35,96
PET-20-7	251	66,19	38,38	34,27

Na figura 51, observa-se que as blendas contendo 30% de EPDM tiveram picos endotérmicos do PET-R, na média de 250°C, e estão bastante estáveis, apresentando pouca mudança de amplitude ou de largura. Pode-se

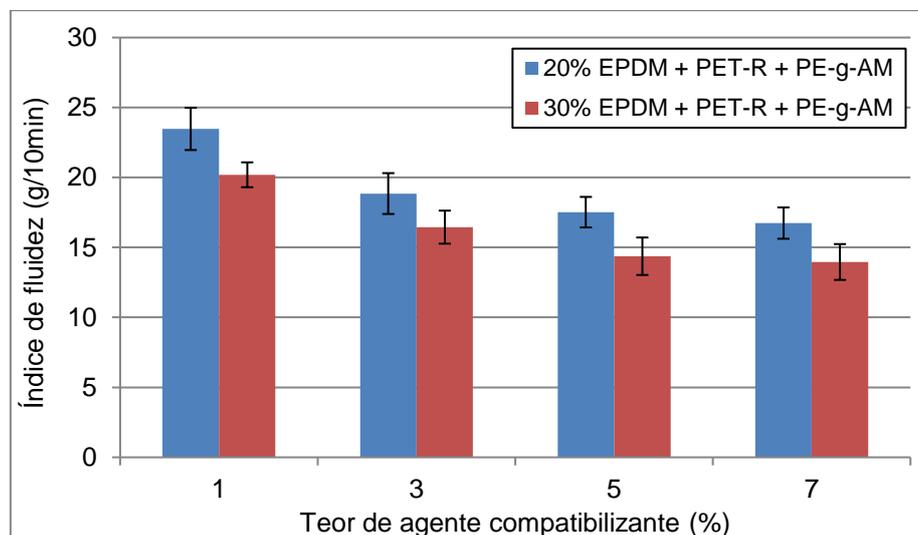
dizer que segundo estudos realizados com blendas PET/EPDM e PET/SEBS (PARK e SUH, 2000; JAZANI e LASHGARI, 2009; TANRATTANAKUL et al, 1997), estas blendas não apresentaram o fenômeno de nucleação com algum dos componentes agindo como agente nucleante. Isto também é visível na tabela 6, onde pode-se ver pequena variação do grau de cristalinidade e da TG entre as blendas.

5.2.4. Propriedades Reológicas

5.2.4.1. Índice de Fluidez (MFI)

A figura 52 reporta os resultados do ensaio de índice de fluidez da segunda etapa deste trabalho, onde são avaliados diferentes teores de agente compatibilizante PE-g-AM, nas blendas de PET com 20% e 30% de agente tenacificante.

Figura 52 - Resultados de índice de fluidez do PET/EPDM com diferentes teores de agente compatibilizante



Os resultados apresentados nesta etapa mantiveram a tendência apresentada na primeira etapa de que quanto maior o teor de agente tenacificante, menor é o índice de fluidez, devido as cadeias do elastômero EPDM serem mais complexas e dificultarem o escoamento.

Observa-se que o aumento do teor de agente compatibilizante PE-g-AM também reduz o índice de fluidez. As blendas contendo 30% de EPDM (vermelhas), apresentaram 20,19 g/10min de fluidez com a adição de 1% de PE-g-AM. Este valor teve redução de cerca de 25% na blenda contendo 5% de PE-g-AM apresentando 14,37 g/10min e estabilizando em um valor aproximado para a blenda contendo 7% de AC, com cerca de 14 g/10min de índice de fluidez.

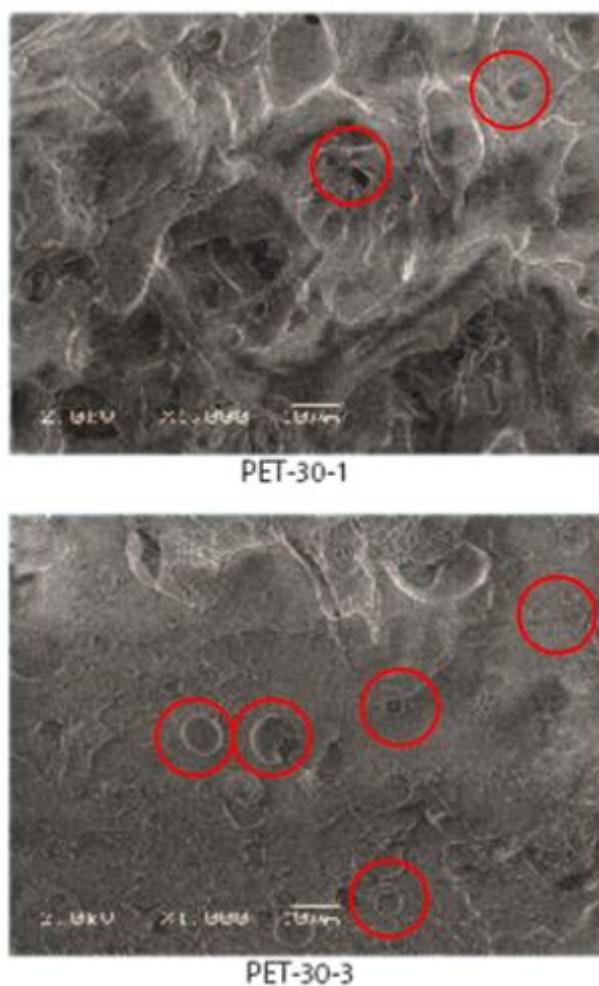
Conforme relatado por Park e Suh (2000), e confirmado nos resultados de Tanrattanakul *et al.* (1997) e Dobrowszky e Ronkay (2015), isto é, devido a eficiência de compatibilização apresentada pela variação do teor de agente compatibilizante. As blendas contendo 1% de PE-g-AM tiveram maior índice de fluidez, devido a este teor não ser suficiente para aumentar a compatibilização. À medida que o teor foi aumentando em 3% e 5%, a fluidez foi reduzindo e estabilizou na blenda com teor de 7% de PE-g-AM, indicando que provavelmente o aumento para teores acima de 7% não ofereceriam maior redução do índice de fluidez. Esta redução na fluidez da-se devido a capacidade daquele determinado teor de oferecer uma interface de compatibilização entre o PET e o EPDM. Pode-se dizer então que o teor de 5% é o teor ótimo de AC quando a característica a ser avaliada é o índice de fluidez da blenda.

5.2.5. Propriedades Morfológicas

5.2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas figuras 53, 54 e 55 pode-se observar as imagens referentes as blendas com 30% de EPDM e teores de 1 e 3% de AC, com 30% de EPDM e com teores de 5 e 7% de AC, e as blendas contendo 20% de EPDM e com teores de 1, 5 e 7% de AC respectivamente.

Figura 53 – Imagem obtida por MEV das amostras de PET/EPDM (70/30) e 1 e 3% de AC

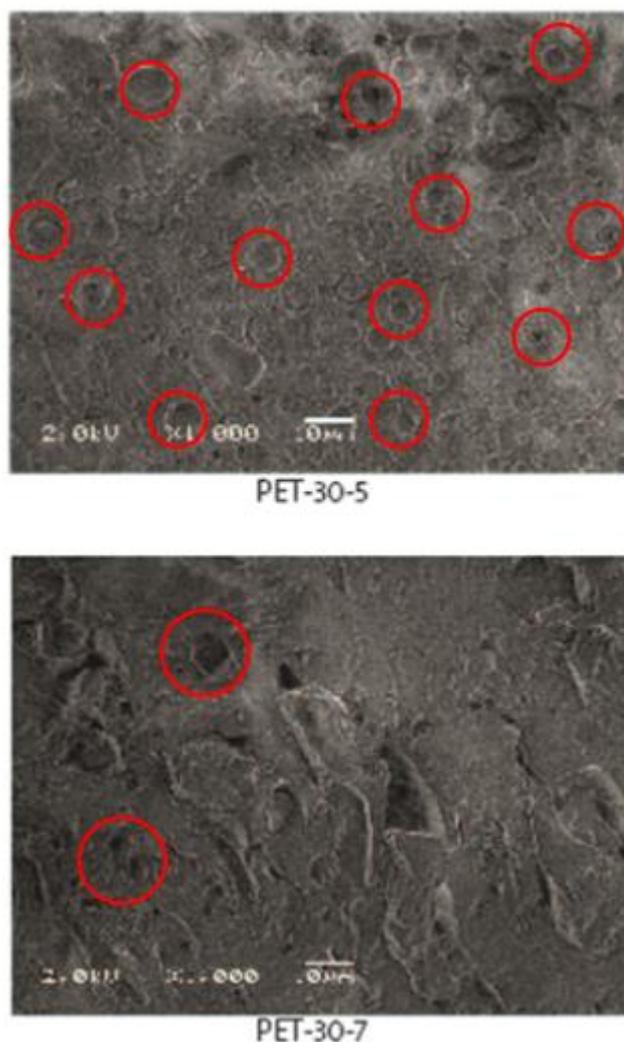


Segundo Baxi *et al.* (2011) e conforme evidenciado nas blendas compatibilizadas na primeira etapa deste projeto, é perceptível a presença de linhas menores com pequenas cavidades nas pontas. Este comportamento é atribuído ao estiramento de uma macromolécula seguida da ruptura, causando um retrocesso da cadeia de forma semelhante a uma mola. Este efeito visível em locais de fratura por tensão e produz engrossamento nodular no final de macromoléculas e pode ser observado em ambas as composições da segunda etapa, tanto com 20% ou 30% de EPDM. Também pode-se notar que as linhas brancas atribuídas a ruptura dúctil da macromolécula (BAXI *et al.*, 2011), tendem a diminuir a sua espessura e aumentar a quantidade de linhas conforme o aumento de agente compatibilizante entre as blendas contendo 1%, 3% e 5%. A blenda contendo 7% de AC apresentou o fenômeno contrário,

aumentando a espessura das linhas e diminuindo a quantidade. Isto corrobora com o resultado de resistência ao impacto, onde as blendas contendo 5% tiveram melhor desempenho, podendo assumir que esta é o teor ótimo de AC.

Conforme o evidenciado na primeira etapa deste projeto, observam-se fases elastoméricas dispersas uniformemente e com tamanho de partícula menores, concordando com o estudo realizado por ZONG et al (2008). Ambos os teores de agente tenacificante nas blendas com 1% de AC não tiveram boa dispersão da fase elastomérica. As blendas contendo 3% já apresentaram uma melhor dispersão, porém não tão uniforme. A blenda PET-30-5, contendo 5% de AC teve a melhor e mais uniforme dispersão de todas as blendas. A Blenda PET-20-5 teve boa dispersão, mas não teve bom resultado de resistência mecânica ao impacto. As Blendas contendo 7% de AC apresentaram um retrocesso na dispersão das fases, também concordando com os resultados de resistência ao impacto.

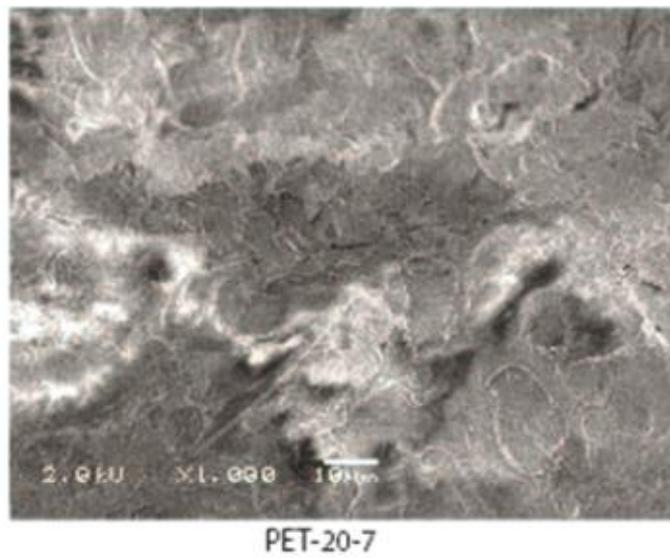
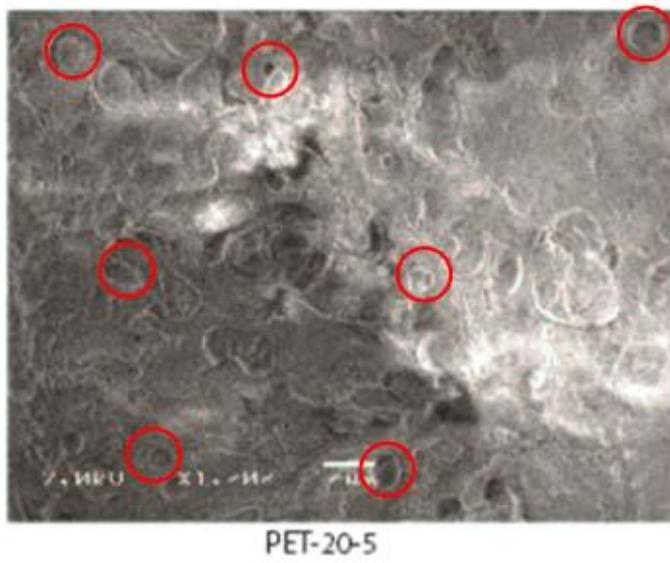
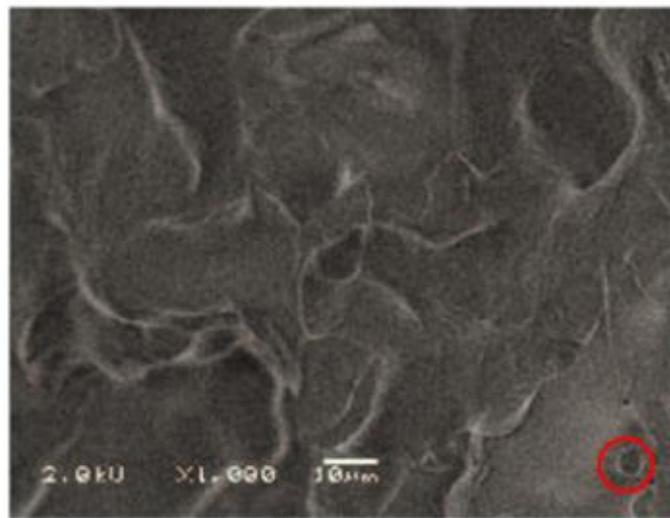
Figura 54 – Imagem obtida por MEV das amostras de PET/EPDM (70/30) e 5 e 7% de AC



Conforme relatado anteriormente, é perceptível que a interface da matriz entre as partículas de elastômero fica menores com o aumento do teor de agente compatibilizante adicionado, e pode-se afirmar que tal comportamento facilitará a transição frágil-dúctil nas misturas com o aumento do teor de AC, pois este aumenta a possibilidade funcionalização (FUNG e LI, 2005; TANRATTANAKUL et al.,1997; PARK e SUH, 2000).

Segundo Park e Suh (2000), a melhor dispersão das partículas de EPDM na matriz PET são indícios das reações químicas entre os grupos terminais do EPDM e -OH (ou -COOH) de PET que ocorrem durante o processamento do fundido, gerando copolímeros de enxerto *in situ* PET-g-EPDM na interface. A consequência é a redução da tensão interfacial e aumento da adesão interfacial, atuando como agentes compatibilizantes.

Figura 55 – Imagem obtida por MEV das amostras de PET/EPDM (80/20) e 1, 5 e 7% de AC



Como citado anteriormente, acredita-se que o copolímero de enxerto formado *in situ* atua como um agente emulsificante, reduzindo a tensão interfacial e a tendência das partículas dispersas a coalescerem com o aumento da fração volumétrica de EPDM (TANRATTANAKUL *et al.*, 1997).

O comportamento apresentando a morfologia de partículas dispersas nos corpos de prova por injeção também corroboram com os resultados de Chapleau *et al.* (2005), onde o HDPE tem o mesmo comportamento quando injetado e funcionalizado em uma matriz de PET.

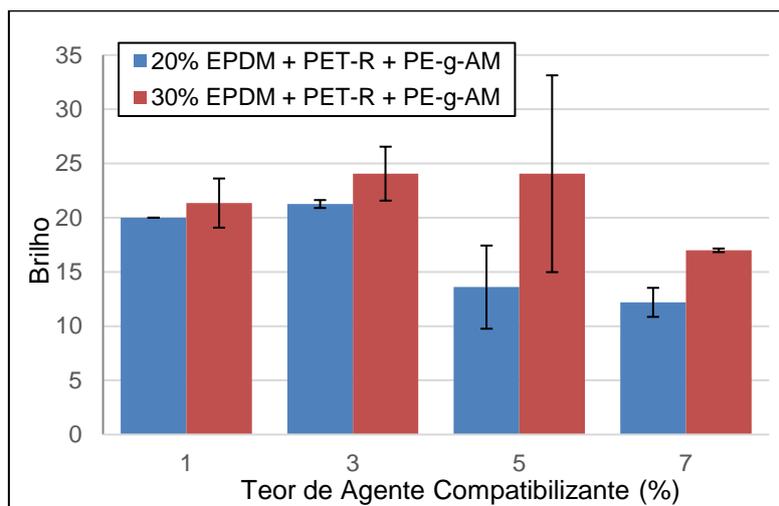
5.2.6. Propriedades Ópticas

5.2.6.1. Análise colorimétrica

As figuras 56 e 57 representam os resultados de propriedades ópticas de brilho e de luminosidade, respectivamente. Segundo resultados de cristalinidade realizados pela entalpia de fusão nas análises térmicas, a cristalinidade tende a diminuir com o aumento do teor de PE-g-AM, devido a formação de moléculas complexas de copolímero PET / PE-g-AM / EPDM. Logo, a tendência é a redução do brilho das amostras.

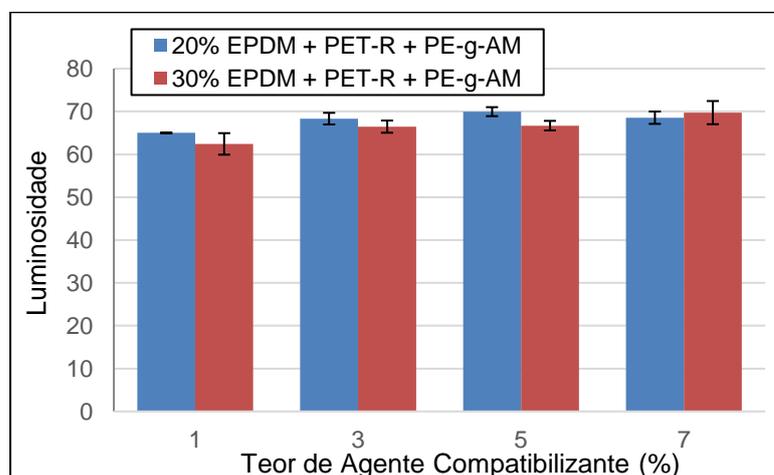
Observa-se na figura 56, que entre as composições contendo 30% e 20%, todas elas reduzem o brilho com o aumento do teor de AC, a partir de 3% até 7%. É notório também que as amostras contendo 30% de EPDM sempre apresentam maior brilho, isso é devido a ter maior porção amorfa de elastômero, conforme evidenciado por Andreassen *et al.* (2002).

Figura 56 - Resultado de Brilho das amostras com diferentes teores de AC



Assim como aconteceu na primeira etapa, mesmo embora perceba-se um aumento uniforme do valor de luminosidade das blendas contendo 1% de AC até o teor de 7% AC, os valores mantem-se entre 62 e 69 como pode ser visto na figura 57, o que confirma a coloração mais clara das amostras, e baixa influência da variação do teor de AC na luminosidade.

Figura 57 - Resultado de luminosidade das amostras com diferentes teores de AC



5.2.7. Propriedades Químicas

5.2.7.1. FTIR

As figuras 58 e 59 são as representações dos espectros das blendas com teores de 20% e 30% de EPDM respectivamente, onde é possível

identificarmos os deslocamentos de bandas e diferentes intensidades entre elas.

De acordo com Mamoor *et al.* (2013), a unidade $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, pode ser encontrada na forma trans que pode estar em fase cristalina ou amorfa, e na forma gauche só é encontrada na fase amorfa. Analisando as bandas de conformação trans, percebe-se os picos próximos a 1466 , 1340 e 847 cm^{-1} , onde percebemos que os picos 847 e 1340 cm^{-1} se mantiveram com a mesma intensidade para todas as blendas, e o pico 1466 cm^{-1} teve a intensidade levemente aumentada apenas na blenda PET-30-5, no caso, a que tem o melhor desempenho mecânico, como pode ser visto na figura 59.

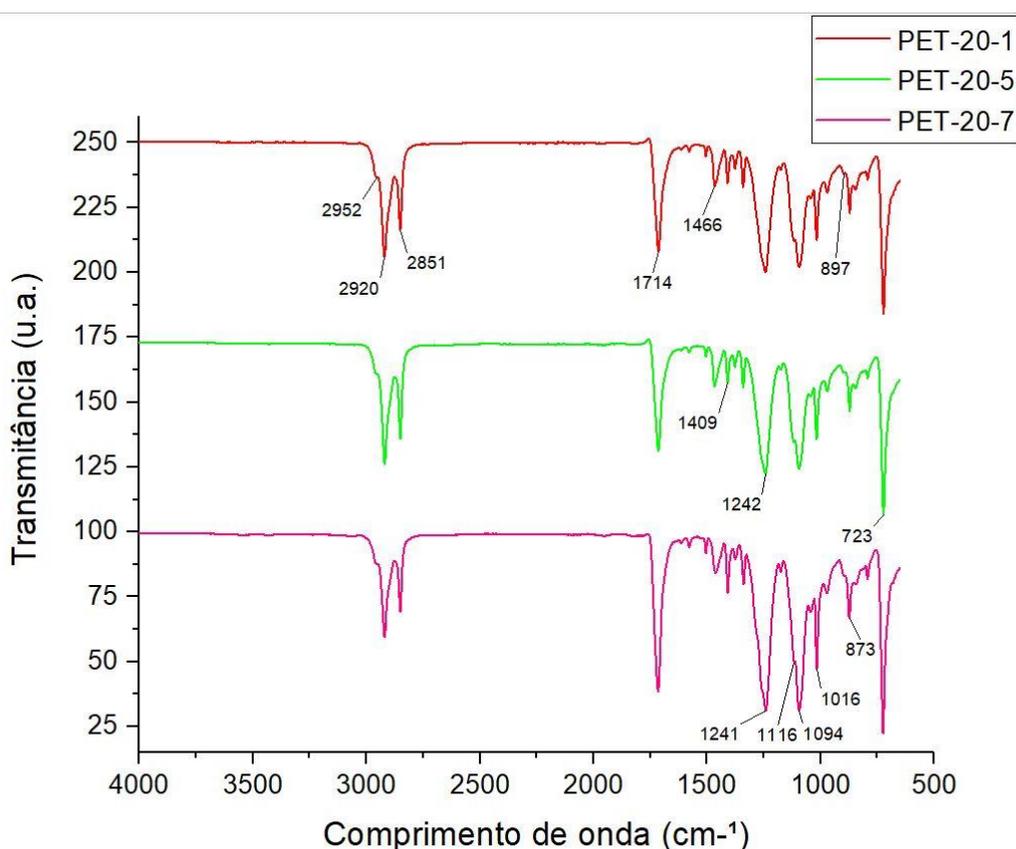
Os picos da conformação Gauche que podem ser encontrados em todas as amostras são 896 e 1377 cm^{-1} . O pico 1377 cm^{-1} têm sua intensidade aumentada à novamete apenas na blenda PET-30-5, indicando o aumento da fase amorfa, corroborando com os resultados de redução de cristalinidade encontrados na análise por DSC. Também é verificado leve deslocamento do pico 1371 cm^{-1} encontrado na primeira etapa no FTIR do PET-R, para 1377 cm^{-1} nas amostras com maior teor de EPDM e PE-g-AM.

Segundo Baxi *et al.* (2011) a vibração de estiramento de C-C tem como pico característico 1103 cm^{-1} , mas em suas blendas ela é deslocada para 1090 cm^{-1} . O mesmo aconteceu para todas as blendas desta pesquisa, tanto da primeira etapa como da segunda, onde o pico deslocou-se para em torno de 1094 cm^{-1} . Isto pode ser atribuído a modificação química que ocorre com as cadeias C-C presente nas extremidades do EPDM e PE-g-AM. Baxi *et al.* (2011) também relatou que picos adicionais em 872 , 1207 e 1236 cm^{-1} na região da vibração de estiramento de C-C são observados. Neste estudo conseguimos apenas identificar os picos 872 e 1242 cm^{-1} nesta faixa.

De acordo com Baxi *et al.* (2011) a vibração de alongamento C-C característica tem um pico em 1260 cm^{-1} na forma de um ombro do pico em 1271 cm^{-1} . Como pode ser visto na figura 58, há um pico bem definido em 1242 cm^{-1} , e há uma leve ondulação não chegando a caracterizar um ombro em torno de 1266 cm^{-1} , e podemos atribuir ao não aparecimento deste pico a mudanças químicas durante a mistura. Também é perceptível que o pico 1242

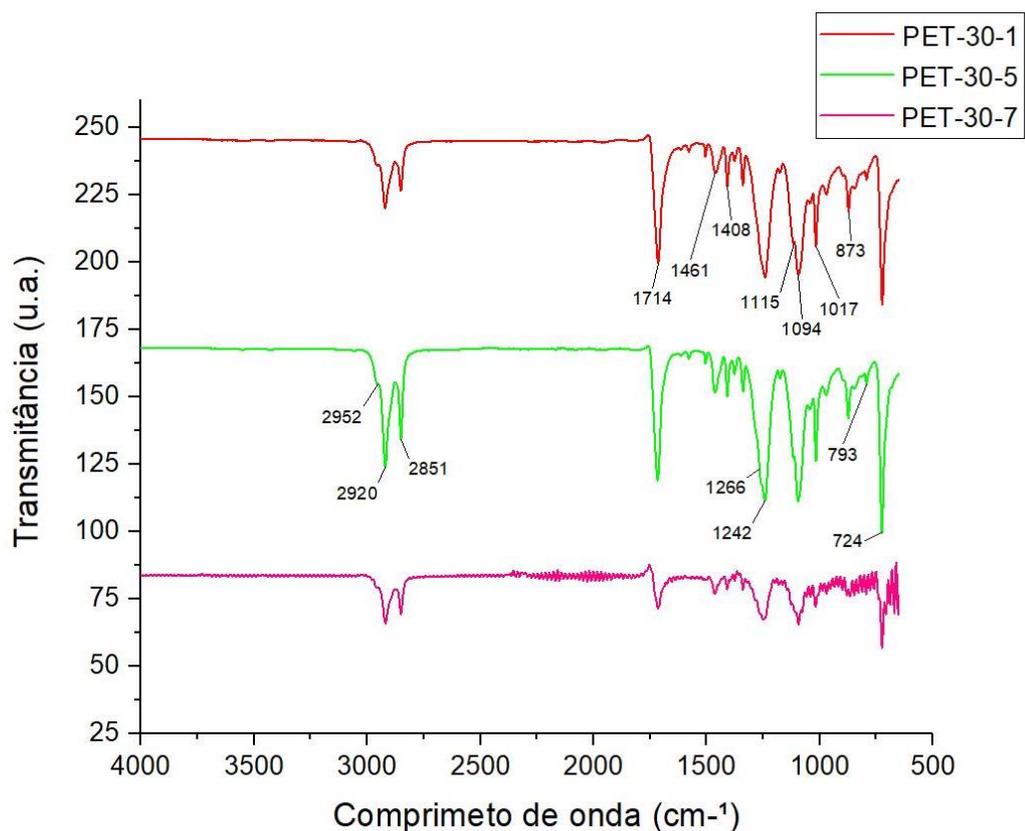
cm^{-1} aumenta a intensidade conforme aumenta o teor de PE-g-AM, como pode ser visualizado nos espectros das figuras 58 e 59. indicando que há o alongamento das cadeias contendo ligações C-C, e provavelmente este alongamento ocorre nas cadeias do EPDM, por terem maior repetição de ligações C-C.

Figura 58 – Espectros de FTIR das amostras de PET/EPDM (80/20) e diferentes teores de AC



Nas figuras 58 e 59, pode-se notar a aparição de três picos de aproximadamente 2952, 2920 e 2851 cm^{-1} . De acordo com Baxi *et al.* (2011), Jamaludin *et al.* (2015) e Tanrattanakul *et al.* (1997), estes picos representam a adição de um elastômero de cadeia longa e o estiramento de ligações C-H, no caso desta pesquisa, o EPDM, são bastante evidentes pois sugerem fortemente que houve boa dispersão da fase elastomérica na matriz de PET. Observa-se também que ambas as blendas PET-20-5 e PET-30-5, que contém 20% e 30% de EPDM e 5% de AC PE-g-AM respectivamente, tiveram a maior intensidade dentre todas as blendas, sendo indício de que houve boa dispersão de EPDM e que este teor tende a ser o teor ótimo de AC para as respectivas blendas.

Figura 59 – Espectro de FTIR das amostras de PET/EPDM (70/30) e diferentes teores de AC



Mamoor *et al.* (2013) e Baxi *et al.* (2011) afirma que posição espectral na região de 721 cm⁻¹ corresponde a vibração de C-H, associado a quatro ou mais grupos de CH₂. Com o aumento do teor de AC, nota-se que a intensidade deste pico aumenta.

5.2.8. Conclusão da segunda etapa

O objetivo desta etapa foi avaliar a influência da variação do teor de agente compatibilizante PE-g-AM nas blendas PET-R / EPDM, e após resultados conclui-se que a blenda com teor ótimo foi a composição PET-30-5, com resistência ao impacto cerca de 10x maior que a blenda não compatibilizada.

5.3. RESULTADOS ETAPA 3: CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DE PRODUTOS COMERCIAIS

No capítulo a seguir serão discutidos os resultados obtidos de caracterização das amostras de produtos comerciais que exigem alto desempenho ao impacto.

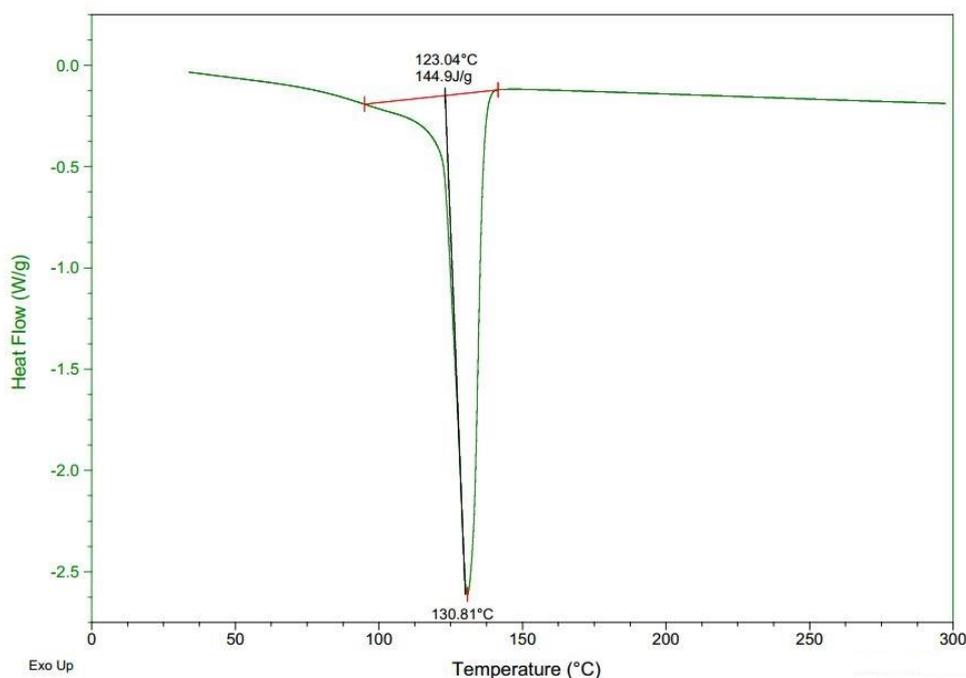
5.3.1. Propriedades Térmicas

5.3.1.1. DSC

As figuras 60, 61 e 62 apresentam os termogramas obtidos por análise DSC das amostras comerciais da caneleira, capacete e paracheque respectivamente, aqui caracterizadas. É importante observar que o intuito desta análise para as amostras comerciais é sobretudo, de certificar-se qual é o material empregado em cada produto comercial.

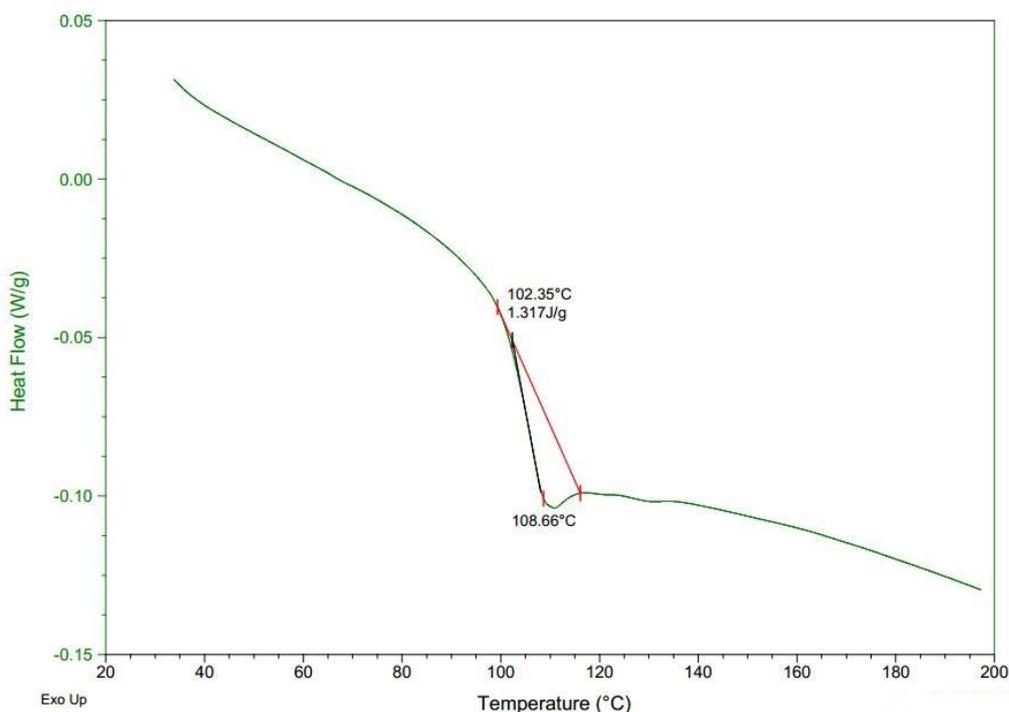
Observa-se na figura 60, a temperatura do pico de fusão da amostra da caneleira, que foi a amostra comercial com maior resistência mecânica. A temperatura de fusão encontrada foi de 130,8°C, o que pode indicar que o material da caneleira seja polietileno de alta densidade (PEAD) (MANO e MENDES, 2004; CANEVAROLO, 2002)

Figura 60 - Termograma DSC da amostra comercial de caneleira de futebol



A figura 61 apresenta o termograma da amostra da parte externa no capacete, e a temperatura de transição vítrea do polímero detectada foi de 108,5°C, que pode indicar à fração da acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Outra característica comum desta curva térmica do ABS é a ausência de um pico de fusão como o dos polímeros semicristalinos, sugerindo que esta amostra é de um polímero amorfo, tal qual é o ABS (ADAMS *et al.*,1993).

Figura 61 - Termograma DSC da amostra comercial de capacete de motocicleta

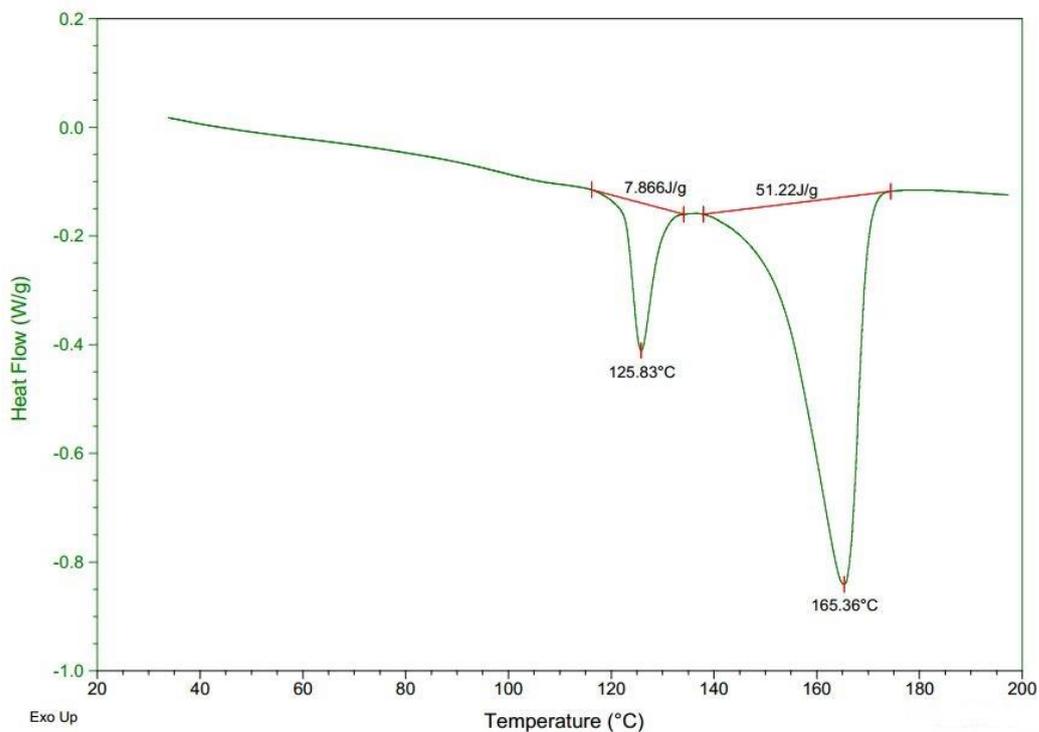


O comportamento amorfo e as boas propriedades mecânicas do ABS são reflexos da sua composição como um polímero isotrópico de duas fases com propriedades completamente diferentes. Uma das fases é de SAN, um polímero termoplástico relativamente quebradiço, e a outra fase é de PB, um composto elastomérico altamente reticulado. Essas duas fases misturas e funcionalizadas formam o ABS, e tem uma morfologia quase homogênea de PB disperso na matriz de SAN (ADAMS *et al.*,1993).

Os picos de fusão encontrados na figura 62 são referentes a amostra de parachoque. Pode-se perceber claramente dois picos endotérmicos, um com temperatura de fusão de 125,8°C que indica à fração etilênica do EPDM

(DAVOODI *et al.*, 2010), e outro pico com temperatura de fusão de 165°C pode ser um indicativo do Polipropileno (PP) (MANO e MENDES, 2004).

Figura 62 - Termograma DSC com de amostra comercial de parachoque de carro

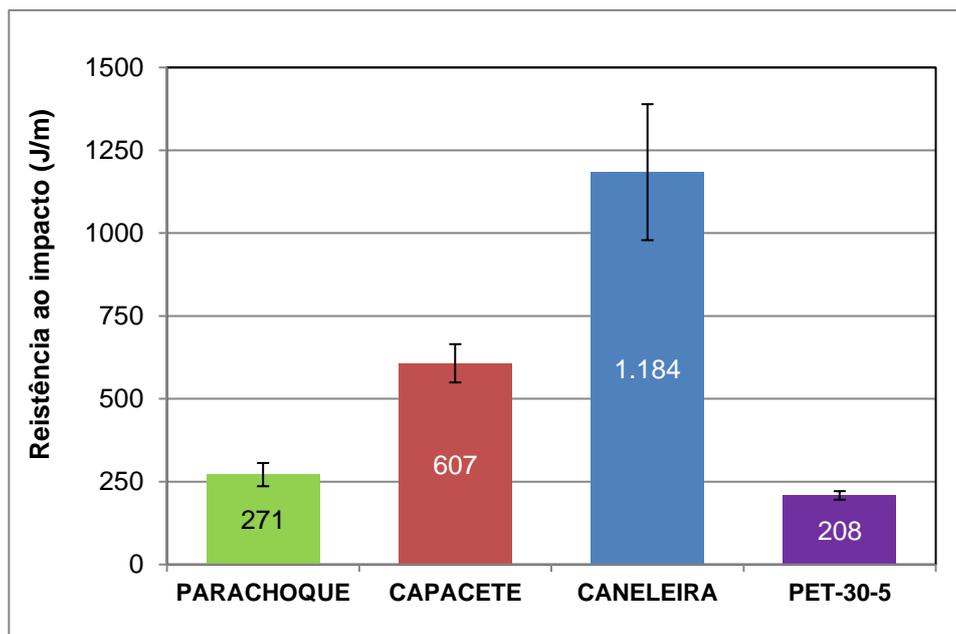


5.3.2. Propriedades mecânicas

5.3.2.1. Resistência ao impacto

A figura 63 apresenta os resultados de resistência ao impacto das amostras comerciais do parachoque, capacete, caneleira, e para nível de comparação, o melhor valor de resistência obtido na segunda etapa deste projeto.

Figura 63 - Resultados de resistência ao impacto das amostras comerciais e da amostra PET-30-5

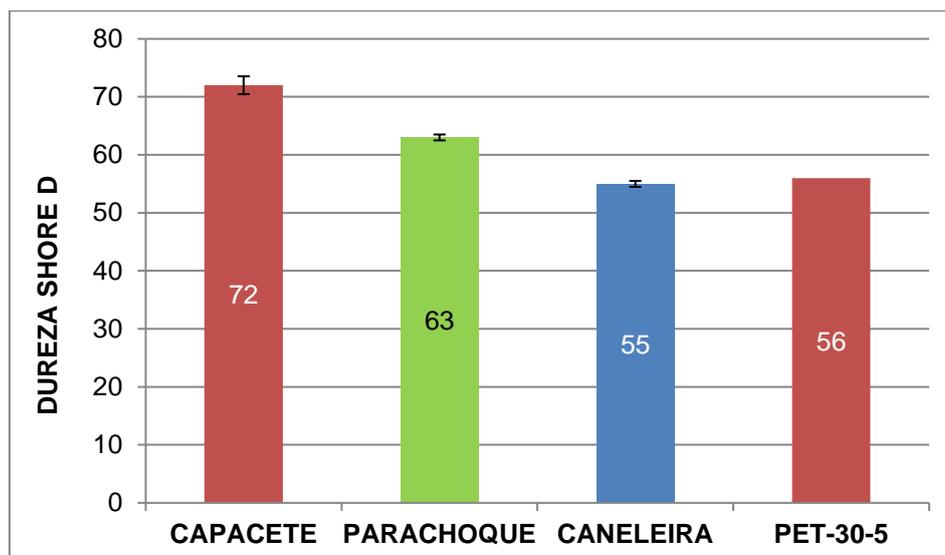


Observa-se que a amostra da caneleira apresentou o maior valor de absorção ao impacto, onde inclusive o corpo de prova sequer quebrou com o martelo 2,75 J tendo resistência ao impacto de 1184 J/m. O segundo material mais resistente foi o capacete, com uma resistência ao impacto de 607 J/m. Pode-se afirmar que pela análise térmica de DSC. O paracheque teve a resistência ao impacto de 271 J/m, sendo a resistência mais baixa medida entre as amostras comerciais. A amostra desenvolvida na segunda etapa deste projeto, PET-30-5, teve desempenho de 208 J/m, chegando muito próximo ao desempenho apresentado pelo paracheque. TODOS

5.3.2.2. Dureza

A figura 64 apresenta os resultados de dureza das amostras de produtos comerciais caracterizados nesta etapa. Pode-se observar que a caneleira teve menor dureza com o valor de 55 shore D, sendo o material mais macio e resistente ao impacto neste estudo. O paracheque demonstrou dureza superficial de 63 Shore D enquanto o capacete de 72 shore D.

Figura 64 - Resultados de dureza das amostras comerciais e da amostra PET-30-5



Comparando-se os valores de dureza com os resultados de absorção ao impacto, não se pode afirmar que o material com menor dureza tem melhor resistência ao impacto. A caneleira teve dureza de 55 Shore D e a blenda PET-30-5 apresentou dureza de 56 Shore D, porém, os resultados de resistência ao impacto da blenda PET/EPDM/PE-g-AM foram cerca de 500% menores que os valores obtidos pela caneleira.

6. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos nesta pesquisa que visa estudar diferentes agentes compatibilizantes em blendas de PET com EPDM, foram obtidas as seguintes conclusões:

- Entre as três blendas estudadas na primeira etapa, a que continha o agente compatibilizante PE-g-AM se mostrou a mais eficiente para a compatibilização da blenda PET / EPDM;
- A incorporação do EPDM no PET reduz o grau de cristalinidade das tanto pelo cálculo usando a entalpia de fusão quando através da densidade. As blendas com melhor compatibilização têm o seu grau de cristalinidade menor que as amostras com baixa compatibilização.
- As propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas obtiveram desempenho superior as das blendas não compatibilizadas, evidenciando a eficiente compatibilização destas blendas, com destaque para as blendas contendo PE-g-AM.
- Através das imagens obtidas por MEV foi observado que as blendas compatibilizadas apresentam uma dispersão mais uniforme e com partículas menores de EPDM na fase termoplástica de EPDM, sendo este comportamento atribuído ao AC.
- A blenda PET-30-5 apresentou excelente desempenho mecânico de resistência ao impacto, sendo considerado a blenda com teor ótimo desta pesquisa, com energia de absorção de cerca de 208 J/m.
- Os produtos comerciais avaliados para serem comparados com as blendas desenvolvidas neste trabalho apresentaram melhor resultado. Porém, observa-se que o paraquique de carro apresentou energia de resistência ao impacto de 271 J/m, sendo 30% mais eficiente que a blenda PET-30-5.
- Tratando-se de uma blenda com material reciclado, considera-se que o desempenho da blenda desenvolvida por este estudo tem forte potencial de ser usada para aplicações que exijam maior desempenho ao impacto, assim podendo contribuir para a recolocação de material

reciclado como material de engenharia, e ajudar na redução do envio de materiais poliméricos, como o PET, a aterros de lixo.

7. FUTUROS TRABALHOS

- Avaliação da influência dos parâmetros de processo durante a mistura em extrusora dupla rosca;
 - Tempo de processamento;
 - Temperaturas de processamento;
 - Ordem da adição de componentes;

- Avaliação dos parâmetros do processo injeção;
 - Pressão de injeção;
 - Pressão de recalque;
 - Tempo de resfriamento;

- Avaliação da influência da origem de coleta do material reciclado sobre as suas propriedades;
 - Avaliar outros agentes compatibilizantes além do Anidrido maléico (AM), tais como: Glicidil metacrilato (GMA)

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET. Censo da Reciclagem do PET no Brasil 2015 - 10^o Edição. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.i=3/>>. Acessado em Novembro de 2017.

ABREU, F. O. M. S. Blendas de Polipropileno com Elastômeros de Termoplásticos tipo SBS e SEBS. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestrado em Engenharia de Materiais, 2004.

ADAMS, M. E.; BUCKLEY, D. J.; COLBORN, R.E.; ENGLAND, W.P.; SCHISSEL, D.N. Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers – Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics, vol.6, 1993.

ANDREASSEN E. *Et al.* Haze of polyethylene Films – Effects of material parameters and clarifying agents. Polymer Engineering and Science, vol.42, nº5, 2002.

ANKRAH, S.; VERDEJO, R.; MILLS, N. J. Ethylene – Styrene Interpolymer Foam Blends: Mechanical Properties and Sport Applications. Cellular Polymers, vol. 21, p. 237-264, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO - ABIPLAST. Perfil Plástico: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Disponível em <http://www.abiplast.org.br/upload/File/2011/PERFIL_2010.pdf>. Acessado em novembro de 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2013. 2014. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2013.pdf>. Acesso em: novembro de 2017.

AWAJA F. et al. Recycled poly(ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. *Polymer Engineering Science*, vol. 44, p. 1579-1587, 2004.

AWAJA, F.; DAVER, F.; KOSIOR E. Recycled poly (ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. *Polymer Engineering & Science*; vol. 44, p. 1579-1587, 2004

AWAJA, F.; PAVEL, D. Injection stretch blow moulding process of reactive extruded recycled PET and virgin PET blends. *European Polymer Journal*, vol. 41, p. 2614-2634, 2005.

BARTOLOME, L. et al. Recent Developments in the Chemical Recycling of PET. *Materials Recycling - Trends and Perspectives*, p. 65–84, 2012.

BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; HAGE, E. Toughening of Polypropilene with Styrene/Ethylene-Butylene/Stirene Tri Block Copolymer: Effects of Mixing condition and Elastomer Content. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, p. 2185-2193, 2001.

BAXI R. N. *et al.* Impact modification of a PET–PBT blend using different impact modifiers. *Polymer Journal*, vol. 43, p. 801–808, 2011.

BISCHOFF, E. Avaliação das propriedades finais de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas obtidos por intercalação em solução. Trabalho de Conclusão de Curso (Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2010.

BROGNOLI, R. Dossiê Técnico - Desenvolvimento da Qualidade na reciclagem de Plásticos. SENAI. Rio Grande do Sul, 2006.

BROLLY, I. B.; BOWER, D. I.; WARD, I. M. Diffusion and sorption of CO₂ in poly (ethylene terephthalate) and poly (ethylene naphtalate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 34, p. 769-780, 1996.

CALDICOTT, R.J. The basics of stretch blow molding PET containers. *Plastic Engineering*, vol. 35, p. 35-38, 1999.

CALVÃO, P. S. Obtenção e caracterização de misturas do polímero biodegradável P(3HB) e seu Copolímero P(3HB-co-3HV) com elastômeros. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, 2009.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Editora Artiber, 2^o edição, 2002.

CARMO, D. M. Recuperação de borracha EPDM vulcanizada: Estudo da compatibilização e do processamento. Dissertação submetida a UFRRJ, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química, 2008.

CHAPLEAU N.; MOHANRAJ, J.; AJJI, A.; WARD, I. M. Roll-drawing and die-drawing of toughened poly (ethylene terephthalate) Part 1: Structure and mechanical characterization. Polymer, vol. 46, p. 1956-1966, 2005.

CHEON, S. K.; CHOIB, J. H.; LEEA D. G. Development of the composite bumper beam for passenger cars. Composite Structures, Vol.32, p. 491-499, 1995.

CLIMENHAGE, D. Recycled Plastic Lumber: A strategic Assessment of its Production, Use and Future Prospects. A study sponsored by: the Environment and Plastics Industry Council (EPIC) and Corporations Supporting Recycling (CSR), 2003.

COLONETTI, G. C. Influência do teor de montmorilonita nas propriedades do polipropileno e a reciclagem dos nanocompósitos obtidos por injeção. Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos na Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), 2017.

COLTELLI M.B.; BIANCHI, S.; SAVI, S.; SIGNORINI, F.; MANARITI, A.; BRUNI, C. Post-consumer poly (ethylene terephthalate) in composites and blends for automotive applications. 17^o ICCM – International Conference of Composite Materials, 2009.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). A Reciclagem de PET no Brasil. Revista Ambiente Brasil, vol. 45, 2015.

Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/>>. Acessado em: agosto de 2014.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Guia da coleta seletiva 2008, 2ª edição. Disponível em <<http://www.cempre.org.br/>>. Acessado em novembro de 2017.

DAVOODI M.M.; SAPUAN S.M.; AHMAD D.; ALI, A.; KHALINA, A.; JONOABI M. Mechanical properties of hybrid kenaf/glass reinforced epoxy composite for passenger car bumper beam. *Materials and Design*, vol.31, p. 4927-4932, 2010.

DOBROVSZKY K. e RONKAY F. Effects of SEBS-g-MA on rheology, morphology and mechanical properties of PET/HDPE blends. *International Polymer Processing*, vol. 30, No. 1, p. 91-99, 2015.

FORMIGONI, A. Reciclagem de PET no Brasil. Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Paulista, para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Produção, 2006.

FREITAS, C. A. Nanocompósitos poliméricos de poli (tereftalato de butileno) – PBT. Tese de doutorado apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutora em Engenharia, 2010.

FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K. Recycling technology of tire rubber. *JSAE REVIEW*, vol. 23, p. 259-264, 2002.

FUNG. K. L. e LI R. K. Y. A study on the fracture characteristics of rubber toughened poly (ethylene terephthalate) blends. *Polymer Testing*, vol. 24, p. 863–872, 2005.

GAINOR B.J.; PIOTROWSKI G.; PUHL, J.J.; ALLEN, W.C. The Kick: Biomechanics and Collision Injury. *American Journal of Sports Medicine*, vol.6, p. 185-193, 1978.

GIRALDI, A. L. F. D; BIZARRIA, M. T. M.; SILVA, A. A.; VELASCO, J. I.; D'AVILA, M. A.; MEI, L. H. I. Effects of extrusion conditions on the properties of

recycled poly (ethylene terephthalate)/nanoclay nanocomposites prepared by a twin-screw extruder. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, p. 2252-2259, 2008.

GIROTO, A. Compósitos de polipropileno reforçados com partículas de quartzo: efeito de agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas. Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos na Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), 2014.

GOMES, M. M. Borrachas Etileno-Propileno-Dieno (EPDM). Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-epdm.php>>. Acessado em: novembro de 2017.

GUERRINI, L. M.; PAULIN, P. I.; BRETAS, R. E. S. e BERNARDI, A. I. A correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.14, p.38–45, 2004.

GUJEL, A. A. Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012.

HENDGES, A. S. Brasil se destaca no reuso do PET. *Revista Cidadania & Meio Ambiente* vol.52, 2014. disponível em: <<https://www.ecodebate.com.br/2014/02/11/producao-utilizacao-descarte-e-reciclagem-do-pet-no-brasil-artigo-de-antonio-silvio-hendges/>>. Acessado em: julho de 2016.

HOPE, P. S. E FOLKES, M. G. *Polymer Blends and Alloys*. Blackie Academic & Professional. Cap. 1, p. 1-6, 1993.

JAZANI, O. M.; LASHGARI, S. Toughening of Recycled Polyethylene Terephthalate(R-PET) by Modified Acrylonitrile-Butadiene Rubber through Reactive Mixing. 25^o Congress of Polymer Processing Society, 2009.

JEONA, K.S., CHAR, K., KIM, E.WALSH, D. J. Thermodynamics of mixing estimated by equation-of-state parameters in miscible blends of polystyrene and tetramethylbisphenol-A polycarbonate. *Polymer*, vol. 41, p. 2839–2845, 2002.

KHAMWICHIT, A. Toughening of Polyester-based Polymers via Reactive Compatibilization. Tese de doutorado apresentada Universidade do Texas para a obtenção do título de Doutora em Engenharia, 2006.

KONG Y. E HAY J.N. Multiple melting behaviour of poly (ethylene terephthalate). *Polymer*, vol.44, p. 623–633, 2003.

KONG, Y.; HAY, J.N. Miscibility and crystallisation behaviour of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends. *Polymer*, vol. 43, p. 1805-1811, 2002.

KONING, C.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. Et al.Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in polymer science*, vol. 23, p. 707-757, 1998.

KOSTOPOULOS, V.; MARKOPOULOS, Y.P.; GIANNOPOULOS, G.; VLACHOS, D. E. Finite element analysis of impact damage response of composite motorcycle safety helmets. *Composites Part B: Engineering*, vol.33, p. 99-107, 2002.

LANDRO, L.; SALA, G.; OLIVIERI, D. Deformation mechanisms and energy absorption of polystyrene foams for protective helmets. *Polymer Testing*, vol.21, p. 217-228, 2002.

LUNA, C. B. B.; DA SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO E. M.; DA SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: Uma revisão. *Seminário de Ciências Exatas e Tecnológicas*, vol. 36, no. 1, p. 67-80, 2015.

MAMOOR G.M.; SHAHID, W.; MUSHTAQ, A.; AMJAD, U.; MEHMOOD, U. Recycling of mixed plastics waste containing polyethylene, polyvinylchloride and polyethylene terephthalate. *Chemical Engineering Research Bulletin*, vol. 16, p. 25-32, 2013.

MANCINI, S.D.; NOGUEIRA, A.R.; KAGOHARA, D.A.; SCHWARTZMAN, J.A.S.; MATTOS, T. Recycling potential of urban solid waste destined for sanitary landfills: the case of Indaiatuba, SP, Brazil. *Waste Management & Research*, vol. 25, n. 6, p. 517-523, 2007.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros - 2º edição revisada e ampliada*. Editora Edgard Bçucher LTDA, 2004.

MARZBANRAD, J.; ALIJANPOUR M.; KIASAT M. S. Design and analysis of an automotive bumper beam in low-speed frontal crashes. *Thin-Walled Structures*, vol.47, p. 902-911, 2009.

MATTAR, D.C.; VIANA, E. Utilização de resíduos poliméricos da indústria de reciclagem de plástico em blocos de concreto. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, vol. 8, no. 8, p. 1722-1733, 2012.

MATTHEUS, J. Ministério das Cidades: Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos 2014. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, vol.13, 2014.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Resoluções 2015. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=257> />. Acesso em Novembro de 2017.

MORTON, M. *Rubber Technology*. Van Nostrand: New York, 1989.

NETO, C. P. Estudo comparativo das propriedades do poliestireno cristal e de seus nanocompósitos. Dissertação de mestrado apresentada ao PPGEM da UFRGS para obtenção do Título de Mestre em Engenharia dos materiais, 2013.

Norma ASTM D5628 - Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimens by Means of a Falling Dart (Tup or Falling mass)". ASTM International, 2010.

Norma ASTM D792, 2008, "Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement". ASTM International, 2008.

OLIVEIRA, M. C. B. R. Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no brasil. Dissertação de Mestrado apresentada

ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, para a obtenção do título de Mestre em Planejamento Energético, 2012.

ORÉFICE, R. L., VASCONCELOS, W. L.; MORAES, M. A. S. Estabilidade de fases em blendas de policarbonatopoliestireno avaliada por micro-FTIR, Análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 2, p. 129-133, 2004.

PACI, M. e LA MANTIA, F. P. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly (ethylene terephthalate), *Polymer Degradation and Stability*, vol. 61, p. 417–420, 2009).

PARK, J.; KIM D. e SUH K. Blends of Polyethylene terephthalate with EPDM through Reactive Mixing. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 78, p. 2227–2233, 2000.

PAUL, S. e KALE, D. Impact modification of polypropylene copolymer with a polyolefinic elastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76, p. 1480–1491, 2000.

PLASTICS EUROPE. *Plastics – the Facts 2011. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2011.* 2011. Disponível em: <<http://www.plasticeurope.com/>>. Acesso em: novembro de 2017.

PLASTIVIDA. Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. Monitoramento dos índices de reciclagem mecânica de plásticos no Brasil. 2013. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/2009/pdfs/IRmP/Apresentacao_IRMP_2012.pdf> Acesso em novembro de 2017.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H. & PIEROZAN N. J. *Tecnologia de Transformação dos Elastômeros.* Centro Tecnológico de Polímeros SENAI — CETEPO, 2003.

ROHN, C. L. *Analytical Polymer Rheology: StructureProcessing-Property Relationships.* Editora Hanser Gardner, 1995.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M. *Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de*

Degradação e sua Reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, n 2, p. 121-132, 2009.

RZAYEV, Z. M. O. Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials. *Review of Chemical Engineering*, vol. 3, p. 153-215, 2011.

SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M; MANRICH, S. Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, p. 307-312, 2014.

SARON, C e BIMESTRE, B. H. Recuperação de propriedades de rejeitos de pet por meio de extrusão reativa com extensores de cadeia. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol.15, p. 252-260, 2014.

SCHEIRS J. Additives for the Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers. *Modern Polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, editora John Wiley and Sons LTDA, p. 495-540, 2004.

SILVA, I. B. Desenvolvimento de Formulação de Compostos Elastoméricos. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI — CETEPO, 2005.

SPINACÉ, M. A. S. e DE PAOLI; M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, vol. 28, p. 65-72, 2005.

SUTANTO, P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L.P.B.M. Modelling a continuous devulcanization in an extruder. *Chemical Engineering Science*, vol. 61, p. 7077-7086, 2006.

TANRATTANAKUL, V.; HILTNER, A.; BAER, E.; PERKINS, W. G.; MASSEY, F.L.; MOET. A. Effect of elastomer functionality on toughened PET. *Polymers*, vol. 38, p. 4117-4125, 1997.

TANRATTANAKUL, V.; HILTNER, A.; BAER, E.; PERKINS, W. G.; MASSEY, F.L.; MOET. A. Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer. *Polymers*, vol.38, p. 2191-2200, 1997.