

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

CAREN BARBOSA CALDEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS
E DA MORFOLOGIA DE BLENDS DE PET RECICLADO /PP E PET
RECICLADO/COPOLÍMERO PP-EP COMPATIBILIZADAS OU NÃO**

São Bernardo do Campo

2011

CAREN BARBOSA CALDEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS
E DA MORFOLOGIA DE BLENDS DE PET RECICLADO /PP E PET
RECICLADO/COPOLÍMERO PP-EP COMPATIBILIZADAS OU NÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro
Universitário da FEI como requisito para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mecânica de Materiais e
Processos, orientada pela Prof^a. Dr^a. Adriana Martinelli
Catelli de Souza.

São Bernardo do Campo

2011

Caldeira, Caren Barbosa

Estudo comparativo das propriedades mecânicas, térmicas e da morfologia de blendas de PET reciclado/PP e PET reciclado/copolímero PP-EP compatibilizadas ou não / Caren Barbosa Caldeira. São Bernardo do Campo, 2012.

97 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Profa. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza

1. Agente Compatibilizante. 2. Blendas Poliméricas. 3. PET Reciclado. I. Souza, Adriana Martinelli Catelli de. II. Título.

CDU 628.336.561



Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Caren Barbosa Caldeira

Matrícula: 209117-1

Título do Trabalho: Estudo comparativo das propriedades mecânicas, térmicas e da morfologia de blendas de PET reciclado/PP e PET reciclado/copolímero PP-EP compatibilizadas ou não.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Adriana Martinelli Catelli de Souza

Data da realização da defesa: 19/12/2011

ORIGINAL ASSINADA

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 19 / 12 / 2011.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof^ª. Dr^ª. Adriana Martinelli Catelli de Souza

Ass.: _____

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Ass.: _____

Prof.^ª Dr.^ª Ticiane Sanches Valera

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

*Ao meu amado e ilustre pai Daniel que,
partiu no início desta pesquisa, mas que
sempre acreditou e confiou que seria possível
o desenvolvimento deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** por ter me dado força e coragem a vencer mais esta conquista em minha vida.

Agradeço aos meus pais **Daniel** e **Maria**, a minha irmã **Cris**, meu sobrinho **Henrique**, aos meus cunhados **Cesar** e **Plínio** e aos meus sogros **Custódio** e **Helo** pelo incondicional apoio dado, nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao meu marido **Fausto** pela ajuda que, durante o desenvolvimento desta pesquisa, me foi dedicado e por todo o seu profundo conhecimento técnico que contribuiu para a conclusão do trabalho.

Agradeço a minha professora orientadora Dra. **Adriana Martinelli Catelli de Souza** pela direção proporcionada a este trabalho e por todo o incentivo durante o processo.

Agradeço ao Professor Dr. **Rodrigo Magnabosco** e Dr. **Francisco Ambrozio Filho** pelo apoio dado e incentivo no momento mais difícil.

Agradeço as empresas **Clodan**, **Quattor** e **Midland** por fornecer o material necessário para o desenvolvimento do trabalho.

Ao **Sr. Douglas Moraes** (Universidade de São Paulo) pela realização das análises de FTIR.

Agradeço ao **Prof. Rodrigo** pela ajuda nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Agradeço a **Professora Patrícia Schmid Calvão** pelas análises de DSC.

Aos **técnicos e funcionários** do Laboratório de Materiais da FEI, **Gustavo Estrela**, **Fabrcio Piedade** e **Vlami**r, por terem sido prestativos, solidários e amigos.

Agradeço aos colegas de turma **Helbert Ozilio** e **Lilian Caranti** pela amizade, solidariedade, companheirismo e principalmente apoio no momento mais difícil de minha vida.

RESUMO

A necessidade de desenvolvimento de novos materiais com boas propriedades mecânicas, baixo custo e de menor impacto ao meio ambiente, fez com que as blendas poliméricas fossem bastante empregadas na indústria. Atualmente representam cerca de 36% do mercado polimérico.

O Poli (Tereftalato de Etileno) PET reciclado possui vantagens quando comparado a outros materiais utilizados em embalagens, entretanto, apresenta propriedades mecânicas inferiores as do PET virgem. Uma das formas de melhorar as propriedades mecânicas é misturar o PET reciclado a outros polímeros, e para que esse resultado seja ainda mais positivo, a adesão interfacial dessa mistura pode ser melhorada, pela a adição de um compatibilizante.

Neste trabalho foram estudadas as propriedades mecânicas e a morfologia das blendas de poli(tereftalato de etileno) reciclado / polipropileno (R-PET/PP) e de poli(tereftalato de etileno) reciclado/ copolímero heterofásico PP-EP (R-PET/PP-EP) compatibilizadas e não compatibilizadas com o copolímero poli(etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) P(E-*co*-MA-*co*-GMA). A concentração do compatibilizante variou de 1 a 5% em massa, em relação à massa total das blendas.

As blendas referenciadas neste trabalho foram obtidas em extrusora de dupla rosca co-rotacional e a morfologia foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura. Ensaios de FTIR também foram realizados para verificar a ocorrência da reação entre os grupos epóxi presentes no compatibilizante com os grupos terminais do PET. As propriedades mecânicas foram caracterizadas por meio de ensaios de tração, impacto e flexão e as propriedades térmicas foram analisadas por meio de ensaios de HDT e Vicat e a cristalinidade das blendas foram analisadas por meio de ensaio de DSC.

A análise dos resultados apontou decréscimo do raio da fase dispersa e uma melhor adesão entre a matriz e a fase dispersa com o aumento do teor de compatibilizante. Os resultados também indicaram um aumento na deformação na ruptura e na resistência ao impacto, enquanto o módulo de elasticidade aparente, a resistência a tração, o módulo de elasticidade em flexão e a resistência a flexão apresentaram um decréscimo. Não foram observadas mudanças significativas nas propriedades térmicas destas blendas. A compatibilização mostrou-se mais efetiva nas blendas R-PET/PP-EP em relação às blendas R-PET/PP.

Palavras chaves: Agente compatibilizante. Blendas poliméricas. PET reciclado

ABSTRACT

The demand for new materials, with improved mechanical properties, low cost and less environmental impact, made the polymeric blends widely applied in the industry. Currently, the blends represent about 36% of the polymer resin market.

The recycled Poly (ethylene terephthalate) PET presents advantages, if compared to other materials applied to the product packaging. However, it has worse mechanical properties than the virgin PET. One way to improve the recycled PET mechanical properties is by blending it with other polymers. Additionally, the blend interfacial adhesion can be improved, through the compatibilizer addition, in order to maximize the results.

The mechanical properties and morphology have been studied here for the following polymeric blends: Poly (ethylene terephthalate) recycled / polypropylene (R-PET/PP), with, and without, the compatibilizer Poly (ethylene-co-methyl acrylate-co-glycidyl methacrylate) P (E-co-MA-co-GMA) copolymer, and; Poly (ethylene terephthalate) recycled / PP-EP copolymer (R-PET/PP -EP) heterophasic, with, and without, the compatibilizer Poly (ethylene-co-methyl acrylate-co-glycidyl methacrylate) P (E-co-MA-co-GMA) copolymer. It was used the compatibilizer concentration from 1% to 5% to the total blends weight.

The blends referenced in this paper were obtained by the twin-screw extruder co-rotational. The morphology was analyzed through microscopic electron scanning. The FTIR tests have also been performed in order to verify the reaction occurrence between the epoxy groups, present in the compatibilizer and in the PET final groups. The mechanical properties were characterized by tensile, impact and flexural tests, the thermal properties were analyzed by the Vicat and HDT testing and the blends crystallinity was analyzed by DSC test.

The results showed a dispersed phase radius decrease and better adhesion between the matrix and the dispersed phase, according to the compatibilizer content increase. The results also indicated an increase in the elongation at break and impact resistance, while the apparent modulus of elasticity, tensile strength, modulus of elasticity in bending and bending strength decreased. There were no significant changes in thermal properties of these blends. And the compatibility was more effective in the R-PET/PP-EP blends, if compared to the R-PET/PP blends.

Keywords: Compatibilizer agent .Polymeric blends. Recycled PET

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do Polipropileno:.....	25
Tabela 2. Principais propriedades do Polipropileno Homopolímero, Polipropileno Copolímero Heterofásico de Etileno, Politereftalato de etileno Reprocessado e P(E-co-MA-co-GMA)	51
Tabela 3. Concentrações do agente compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) misturados com PP ou com o PP-EP na primeira etapa.....	53
Tabela 3.1. Primeira etapa - Condições de processamento na extrusora do PP, PP-EP puros e das misturas PP ou PP-EP com o agente compatibilizante	54
Tabela 3.2 Concentrações das blendas resultantes obtidas na segunda etapa de processamento na extrusora R-PET com PP ou com o copolímero PP-EP puros ou com as misturas com adição de agente compatibilizante (porcentagem em massa)	55
Tabela 3.3. Segunda etapa - Condição de processamento na extrusora R-PET com PP ou com o copolímero PP-EP puros ou com as misturas com adição de agente compatibilizante.....	55
Tabela 4. Parâmetros de processo de injeção dos corpos de prova de tração, flexão e impacto	56
Tabela 5: Quantificação da morfologia das blendas PET / PP-PE e PET / PP	68
Tabela 6: Caracterização Calorimétrica do R-PET nas Blendas R-PET/PP-EP, R-PET/PP sem compatibilizantes e com 5% de compatibilizante.....	76
Tabela 7: Caracterização Calorimétrica do PP ou PP-EP nas Blendas R-PET/PP-EP, R-PET/PP sem compatibilizantes e com 5% de compatibilizante	77
Tabela 8 – Temperaturas obtidas nos ensaios de Ponto de Amolecimento Vicat e Deflexão por Temperatura HDT.....	80
Tabela 9 – Dureza Shore D.....	81
Tabela 10: Resultados dos ensaios de impacto.....	82
Tabela 11: Resultados dos ensaios de tração.....	86
Tabela 12 : Resultados dos ensaios de resistência a flexão em três pontos	87

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura Química Poli (Tereftalato de Etileno).	17
Figura 2 – O excesso de embalagens que lotam os aterros.	19
Figura 3 – Processo transformação de garrafas de PET em fibras.	20
Figura 4 – Produtos fabricados com PET reciclado – usos finais 2009	21
Figura 5 – Evolução das Taxas de Recuperação de PET no Brasil.	21
Figura 6 – Estrutura Química Polipropileno.	23
Figura 7. Formas de ordenação dos grupos laterais: (a) Polipropileno Isotático,(b) Polipropileno Sindotático.	24
Figura 8 – Representação da estrutura do Polipropileno homopolímero.	26
Figura 9 – Representação da estrutura do Polipropileno copolímero randômico.....	27
Figura 10 – Representação molecular do PP Copolímero Heterofásico.	28
Figura 11. Tipos de morfologia de blendas poliméricas: (a) dispersão de gotas em uma matriz contínua(b) morfologia lamelar.	31
Figura 12. Método de compatibilização por adição de um copolímero em bloco ou graftizado na interface.	33
Figura 13. Compatibilização reativa: reação entre o anidrido maleico graftizado no polipropileno e EVOH.	34
Figura 14. Os quatro estágios do fenômeno de coalescência	35
Figura 15: Representação da localização do agente compatibilizante na interface entre a fase dispersa e a matriz.	36
Quadro 1 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo: “Reactive compatibilization of HDPE/PET blends by glycidyl methacrylate functionalized polyolefins”. Macromolecular Chemistry and Physics.	39
Quadro 2 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Compatibilization and Properties of PET/Polyethylene Blends Based on Recycled Materials”. Macromolecular Chemistry and Physics.	40
Quadro 3 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Análise Termodinâmica do Comportamento Mecânico na Região Elástica de Blendas de Poli (Tereftalato de Etileno) Reciclado e Poliolefinas Recicladas”, Polímeros: Ciências e Tecnologia.	41
Quadro 4 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Properties of Poly(ethylene terephthalate) and Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene Blends by Reactive Processing”, Journal of Applied Polymer Science.	42

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 5 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Blends of Low Density Polyethylene (LDPE)/Polyethylene Terephthalate (PET) Compatibilised with a Terpolymer of Ethylene N- Butyl Acrylate Glycidyl Methacrylate (EBAGMA)”, Macromolecular Materials and Engineering.	43
Quadro 6 — Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties”. Composites Science Technology.....	44
Quadro 7 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Improving Low- Density Polyethylene /Poly(ethylene terephthalate) Blends with Graft Copolymers”, Journal of Applied Polymer Science.	45
Quadro 8 . Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Phase Structure and Viscoelastic Properties of Compatibilized Blends of PET and HDPE Recyclates”, Journal of Applied Polymer Science.	46
Quadro 9. Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization”, Polymer.	47
Quadro 10 . Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Melt Mixing of Ethylene/Butyl Acrylate/ Glycidyl Methacrylate Terpolymers with LDPE and PET”. Macromol. Mater, Macromol. Mater. Eng.	48
Figura 16: Reação entre a função epóxi pertencente ao grupo GMA e o PET.....	50
Figura 17: Estrutura química do P(E-co-MA-co-GMA).	52
Figura 18. Aparato experimental utilizado no processamento.	52
Figura 19. Injetora Battenfeld 60/350.....	57
Figura 20. Máquina Universal de Ensaio Instron 5567	58
Figura 21. Máquina Analógica Atlas CS137	59
Figura 22. Máquina de Dureza Instron 900.....	59
Figura 23. Máquina HDT- CEAST	60
Figura 24. Microscópio Eletrônico de Varredura CS 3200 LV.....	61
Figura 25. Micrografias obtidas por MEV das blendas (a) : R-PET/ PP (90/10),.....	64
Figura 26. Micrografias obtidas por MEV das blendas (a) : R-PET/ PP-EP (90/10),(b)R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (89/10/1), (c)R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3)(d) R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5). Aumento de 3000X	65
Figura 27. Interação interfacial promovida pelo compatibilizante: blenda R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) com aumento de 5000X.....	66

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 28. Morfologia das blendas : (a) R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3), (b) R-PET/PP /P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3), micrografias obtidas por MEV tiradas no sentido longitudinal ao fluxo de injeção. Aumento de 3000X..... 66
- Figura 29. Diâmetro médio das partículas da fase dispersa em função da concentração de agente compatibilizante adicionado nas blendas R-PET/PP-EP e R-PET/PP..... 69
- Figura 30. Distribuição do diâmetro da fase dispersa das blendas (a) R-PET/PP e (b) R-PET/EP-PP sem e com adição de agente compatibilizante em diferentes concentrações..... 70
- Figura 31 – Os espectros de FTIR obtidos (a) Para a blenda R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para a banda 846 cm^{-1} , (b) R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para as bandas 909 e 912 cm^{-1} 72
- Figura 32 – Espectros de FTIR obtidos (c) Para a blenda R-PET/PP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para a banda 846 cm^{-1} , (d) R-PET/PP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para as bandas 909 e 912 cm^{-1} 73
- Figura 33 – Espectros de FTIR obtidos (e) R-PET/PP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para a banda 995 cm^{-1} , (f) R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para a banda 995 cm^{-1} 74
- Figura 34. Curvas DSC das Blendas R-PET/PP-EP, R-PET/PP sem compatibilizantes e com 5% de compatibilizante. 75
- Figura 35: Gráfico comparativo das propriedades de resistência ao impacto. 83
- Figura 36: Gráficos comparativos das propriedades mecânicas em tração das blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP modificadas, ou não, com compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) em diferentes concentrações: Módulo de elasticidade aparente (a), Resistência a tração (b), Alongamento na ruptura (c)..... 88
- Figura 37: Gráficos comparativos das propriedades de Módulo em Flexão (a) e Resistência a Flexão (b) das blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP modificadas, ou não, com compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA em diferentes concentrações. 89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
COOH	ácido carboxílicos
DSC	calorimetria Explotatória Diferencial (DSC)
E-EA-GMA	poli(etileno- <i>co</i> -acrilato de etila- <i>co</i> - metacrilato de glicidila
E-GMA	etileno- <i>co</i> -metacrilato de glicidila
EBAGMA	poli (etileno- <i>co</i> -acrilato de butila- <i>co</i> - metacrilato de glicidila)
EPR- <i>g</i> -MAn	etileno –propileno graftizado com anidrido maleico
EVA	poli(etileno- <i>co</i> -acetato de vinila)
EVOH	Poli (etileno- <i>co</i> -álcool vinílico)
FTIR	espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GMA	metacrilato de glicidila
HDT	temperatura de deflexão térmica
HO	hidroxilas
Lotader AX8920	etileno/metil acrilato/metacrilato de gicidila (70/29/1%)
Lotader AX8900	etileno/metil acrilato/ metacrilato de gicidila (68/24/8%)
Lotader AX8860	etileno/etil acrilato/ metacrilato de gicidila (69.5/28/2.5%)
Lotader AX8840	etileno/ metacrilato de gicidila (92/8%)
MA	acrilato de metila
MAn	anidrido maleico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFC	composto microfibrilar reforçado
PE	polietileno
PEAD	polietileno de alta densidade
PEAD- <i>g</i> - MAn	polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico
PEBD	polietileno de baixa densidade
PEBD- <i>g</i> - MAn	polietileno de baixa densidade graftizado com anidrido maleico
PEBD- <i>g</i> -AA	polietileno de baixa densidade graftizado com ácido acrílico
PEBD- <i>g</i> -AN	polietileno de baixa densidade graftizado com acrílonitrila

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PET	poli(tereftalato de etileno)
PP	polipropileno
PP-g-MAn	polipropileno graftizado com anidrido maleico
R-PET	poli(tereftalato de etileno) reciclado
R- PEAD	polietileno de alta densidade reciclado
R-PEBD	polietileno de baixa densidade recilado
R-PP	polipropileno reciclado
SEBS-g-MAn maleico	poli(estireno-etileno/butileno-estireno) graftizado com anidrido maleico
TPO	liga de poliolefina termoplástica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
2.1 Poli (Tereftalato de Etileno)_PET	17
2.1.1 Reciclagem do PET	18
2.2 Polipropileno_PP	22
2.2.2 Polipropileno copolímero randômico	26
2.2.3 Copolímero heterofásico de polipropileno-etileno propileno.....	27
2.3 Blendas poliméricas	28
2.3.1 Morfologia das Blendas Poliméricas	29
2.3.2 Compatibilização	31
2.4 Resumo de trabalhos que utilizam blendas de PET com Compatibilizante	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 Materiais	51
3.2 Métodos	52
4 RESULTADOS	62
4.1 Análise morfológica	62
4.2 Análises de Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR).....	71
4.3 Caracterização Térmica.....	75
4.3.1 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	75
4.3.2 Ponto de Amolecimento Vicat e Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	79
4.4 Dureza.....	81
4.5 Propriedades Mecânicas	82
4.5.1 Resistência ao Impacto	82
4.5.2 Resistência à Tração e à Flexão.....	84
5. CONCLUSÕES.....	90
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
7. PUBLICAÇÕES	93
8. REFERÊNCIAS	94

1. INTRODUÇÃO

As blendas estão sendo bastante empregadas nas indústrias de embalagens, automobilísticas e de bens de consumo, pois concilia as propriedades de diferentes componentes, gerando materiais com boa resistência mecânica, baixa opacidade etc.

Obtidas pela mistura de dois ou mais polímeros, as blendas são materiais adequados à várias aplicações. De tal forma que constituem cerca 36% do consumo total dos polímeros. (UTRACKI, 2002).

O mercado mantém o interesse nas blendas, devido à possibilidade de unir as propriedades de dois ou mais componentes, demandando baixo investimento quando comparado ao desenvolvimento de novos polímeros.

Devido a sua importância, inúmeras pesquisas em blendas poliméricas visam o desenvolvimento de materiais, por meio da combinação entre polímeros virgens, polímeros biodegradáveis e polímeros reciclados, buscando melhores propriedades, tais como resistência ao impacto, rigidez, ductilidade, baixo coeficiente de expansão térmica, estabilidade dimensional etc.

A característica das blendas de poder combinar materiais reciclados é de maior importância, uma vez que, de acordo com a Abrelpe (Associação Brasileira de Empresa de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), 16,5% dos resíduos da coleta seletiva no Brasil são constituídos de material plástico. (SADI, 2010, p. 18) e que, apesar disso, cerca de 80% de todo o plástico produzido é utilizado apenas uma vez, sendo então descartado em aterros sanitários, lixões, ruas e cursos d' água. (SADI, 2010, p. 18).

O PET é um dos polímeros mais encontrado nos descartes domésticos, principalmente por corresponder a um terço do total de resinas transformadas no Brasil, sendo grande parte deste, utilizado em embalagens. No entanto, é um dos polímeros mais reciclados em todo mundo, pois possui diversas aplicações no reaproveitamento, como carpetes, filmes, fitas etc. (ROMÃO, SPINACÉ, De PAOLI, 2009).

Apesar do PET reciclado possuir vantagens quando comparado a outros materiais utilizados em embalagens, tais como: consumo de energia, consumo de água, impacto ambiental e, claro, a questão social, (cooperativas de catadores), o PET reciclado possui propriedades inferiores ao PET virgem.

Uma boa alternativa para minimizar esse inconveniente consiste em misturar outros polímeros ao PET reciclado, para obter melhora em sua transformação e melhora nas propriedades mecânicas.

A maioria das blendas, inclusive as que combinam PET e Poliolefinas, é imiscível o que resulta em propriedades mecânicas deficientes. Para minimizar essa característica é necessária a adição de um agente compatibilizante.

O agente compatibilizante irá promover melhora na adesão entre os componentes, e dentre os métodos mais usados podemos destacar:

- adição de um copolímero em bloco ou grafitação;
- funcionalização.

A compatibilização nas blendas imiscíveis, faz com que ocorra estabilidade morfológica, melhora a adesão na interface e as propriedades mecânicas.

OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo desta dissertação foi a obtenção de blendas nobres contendo PET reciclado e poliolefinas (PP homopolímero ou copolímero heterofásico PP-EP), utilizando o agente compatibilizante Poli (etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) P(E-*co*-MA-*co*-GMA), que estará presente em diversas concentrações.

As blendas poliméricas obtidas neste trabalho foram avaliadas quanto as suas propriedades mecânicas, térmicas e morfologia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Poli (Tereftalato de Etileno)_PET

O PET é um polímero termoplástico, do tipo poliéster aromático saturado. Foi desenvolvido em 1941 por dois químicos britânicos Whinfield e Dickson, através da reação de condensação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol. A Figura 1 apresenta a estrutura química do PET. (ROMÃO, SPINACÉ, De PAOLI, 2009).

O PET possui uma faixa de massa molecular numérica média de 18.000 a 42.000 g/mol. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) é de aproximadamente 69°C e sua temperatura de fusão (T_m) de 265°C (CANEVAROLO, JR., 2006, p.162).

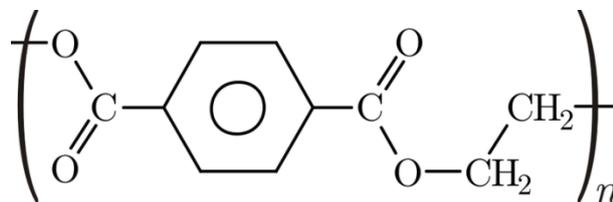


Figura 1 – Estrutura Química Poli (Tereftalato de Etileno).
Fonte. Canevarolo Jr., 2006, p. 162

Conhecido pelos nomes comerciais Mylar, Dacron, e Terylene, é um polímero que possui alto volume de produção. Sendo que, no ano de 2001 a comercialização global foi de 25,85 milhões de toneladas. Estes números são especialmente impressionantes quando notamos que o PET não foi introduzido como um produto comercial até 1953. (ODIAN, 2004).

Devido à sua alta temperatura de fusão cristalina e cadeias rígidas, o PET tem boa resistência mecânica, boas propriedades de barreira a CO₂ e boa resistência química. A maior deficiência em suas propriedades está na baixa resistência ao impacto.

A primeira aplicação do PET foi no setor têxtil. As aplicações de fibra de PET incluem vestuário, cortinas, estofados, linha, pneumáticos e telas para filtros industriais podendo ser usado também em filme fotográfico, filmes de raios-X, fitas, filmes metalizados e isolamento elétrica. (ODIAN, 2004).

Na década de 60 começou a ser usado no setor de embalagens, mas somente em 1980, foi introduzido no mercado de garrafas no Brasil. Mais de 5 bilhões de quilos de PET por ano são utilizados para fabricação de garrafas sopradas para refrigerantes, cervejas e embalagens

para outros alimentos. Este alto índice de produção é resultado das excelentes propriedades de barreira do PET.

PET também é usado como um plástico de engenharia, substitui o aço, alumínio e outros metais na fabricação de moldes de precisão para aparelhos elétricos e eletrônicos, aparelhos domésticos e de escritório e autopeças. Nestas aplicações de engenharia o PET é muitas vezes reforçado com fibra de vidro ou combinado com silicones, grafite ou teflon, para melhorar a resistência mecânica.

Os compostos de PET com fibra de vidro são aplicadas para uso contínuo a temperaturas entre 140°C e 155°C. (ODIAN,2004).

2.1.1 Reciclagem do PET

O PET possui um elevado consumo, garrafas de refrigerante e embalagens correspondem a cerca de 71%. Sua produção corresponde a 9% em massa da produção total de polímeros no Brasil e este consumo provoca um aumento de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil. A fração de PET no RSU foi em média de 20% em massa em 2005. Esse volume disposto inadequadamente no ambiente acarreta problemas ecológicos, como mostra a Figura 2. (ROMÃO, SPINACÉ, De PAOLI, 2009).

A reciclagem é um dos setores que têm despertado muito interesse nos últimos anos, devido às questões ambientais e é classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária.

As reciclagens primárias e secundárias são chamadas de reciclagens mecânicas, sendo que, a reciclagem primária utiliza polímeros pré-consumo e a secundária, polímeros pós-consumo. No Brasil a principal reciclagem praticada é a mecânica.

O índice de reciclagem mecânica no Brasil atualmente é de 20% em massa, inferior a apenas cinco países Europeus, sendo o PET um dos plásticos mais reciclados em todo o mundo. Em 2005 o PET foi o segundo polímero mais encontrado no RSU (resíduo sólido urbano) e apresentou o maior IRM (índice reciclagem mecânica) 53% entre os termoplásticos. Seguindo essa tendência, o Brasil alcançou, no ano seguinte, o segundo lugar na reciclagem mundial de PET, perdendo apenas para o Japão, cujo IRM foi de 62%.

Cerca de 490 empresas recicladoras constituem a indústria de reciclagem de polímeros no Brasil, 80% delas estão localizadas na região Sudeste, gerando cerca de 11.500 empregos diretos. (ROMÃO, SPINACÉ, De PAOLI, 2009)



Figura 2 – O excesso de embalagens que lotam os aterros.
Fonte: Ricchini, 2001

No entanto, a reciclagem no Brasil enfrenta ainda muitas dificuldades, pois poucos municípios possuem coleta seletiva, reflexo, entre outros fatores, da ausência de linhas de financiamento direcionado a recicladoras.

O processo de transformação de garrafas de PET em fibras ocorre da seguinte forma (Figura 3):

<p>1-FARDOS DE PET</p>  <p>As garrafas PET são recolhidas por catadores, e enviadas em fardos para a reciclagem.</p>	<p>2-FLAKE</p>  <p>Depois de passar por um processo de seleção, lavagem, moagem e secagem, o PET resulta num produto chamado Flake</p>	<p>3-FUSÃO DO FLAKE</p>  <p>O Flake é fundido à 300°C, e filtrado para eliminar resíduos sólidos, pedras e metais</p>	<p>4-GRÃOS</p>  <p>Depois de resfriado com água, o PET é granulado.</p>	<p>5-TRANSFORMAÇÃO EM PASTA</p>  <p>Depois de misturados, os grãos passam por um processo de extrusão à 300°C, transformando-se em pasta. São enviados para uma bomba, passando por microfuros</p>
<p>6-ESPESSURA DA FIBRA</p>  <p>Microfuros onde são determinados os títulos (espessura da fibra).</p>	<p>7-PROCESSO DE ESTIRAGEM</p>  <p>Processo de estiragem e termofixação.</p>	<p>8-SECAGEM DAS FIBRAS</p>  <p>Depois da termofixação, as fibras saem molhadas, passando em seguida por um secador</p>	<p>9-PROCESSO DE CARDA</p>  <p>Depois de secas, as fibras passam pelo processo de carda. Na carda as fibras são alinhadas e unidas até formarem uma manta (através de um cilindro revestido de agulhas) que em seguida, na fiação serão estiradas em fitas que serão estiradas e torcidas</p>	<p>10-FIBRAS EMBALADAS PARA TRANSFORMAÇÃO</p>  <p>As fibras são embaladas em fardos, prontas para suas diversas transformações: fios, enchimentos de travesseiros, tapetes, carpetes para linha automotiva e residencial, etc</p>

Figura 3 – Processo transformação de garrafas de PET em fibras.
Fonte: Companhia das Fibras, 2005

Os produtos fabricados a partir do PET reciclado são muito variados: pode-se fabricar desde fibras para confecção de roupas e tapetes, até laminados e chapas. A distribuição da porcentagem de produtos fabricados em PET reciclado é mostrada na Figura 4.

PET Reciclado - Usos Finais - 2009

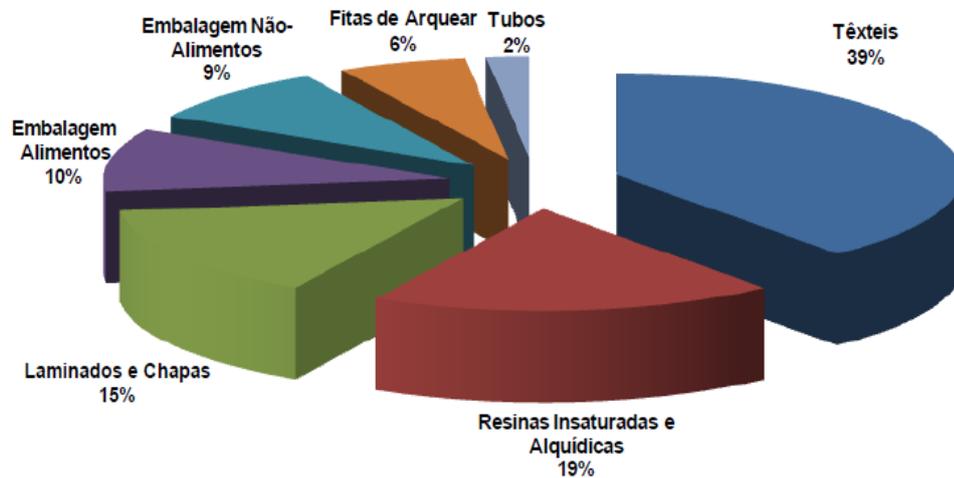


Figura 4 – Produtos fabricados com PET reciclado – usos finais 2009
 Fonte: Associação brasileira da indústria do PET, Censo da Reciclagem do PET, 2009-2010

A reciclagem de PET no Brasil vem crescendo anualmente, em virtude dos programas de coleta seletiva que, embora sejam deficientes, já existem em mais de 135 cidades do país e recuperam cerca de 200.000 toneladas por ano. A Figura 5 mostra como a taxa de recuperação de PET cresceu a cada ano, até 2009.

Brasil - Evolução das Taxas de Recuperação de PET



Figura 5 – Evolução das Taxas de Recuperação de PET no Brasil.
 Fonte: Associação brasileira da indústria do PET, Censo da Reciclagem do PET, 2009-2010

A indústria de reciclagem de PET está caminhando para uma fase onde PET pós-consumo poderá ser utilizado para fabricação de novas embalagens de alimentos e bebidas, o que irá ocasionar crescimento no mercado consumidor deste polímero.

Atualmente há interesse em ampliar o uso de matérias recicladas na indústria alimentícia.

De acordo com a publicação da portaria 987 de dezembro de 1998, tornou-se possível a utilização de resinas pós-consumo em embalagens multicamadas para acondicionamento de bebidas carbonatadas não alcoólicas, sendo uma questão bastante discutida o risco de contaminação dos produtos a serem embalados utilizando polímeros reciclados pós-consumo para fabricação destas embalagens. O PET co- injetado poderia ser utilizado em três camadas, sendo as superfícies formadas por PET virgem, e o centro de PET reciclado.

Em 2008 foi publicada uma nova resolução sobre a utilização de PET pós-consumo reciclado grau alimentício que poderá entrar em contato com alimentos, sendo que este regulamento estabelece que as empresas recicladoras operem com tecnologias aprovados por órgãos Americanos e Alemães para a produção de PET reciclado grau alimentício.

Em países integrantes do MERCOSUL, Europa, EUA e Austrália também é permitido o uso de PET reciclado, mas o problema apresentado pelos fabricantes é a falta de homogeneidade na cor do PET reciclado. Devido a este problema, as embalagens são fabricadas com apenas 10% em massa de PET reciclado para não haver problemas na cor. (ROMÃO, SPINACÉ, De PAOLI, 2009).

2.2 Polipropileno_PP

O polipropileno foi desenvolvido com base nos estudos do professor G. Natta e nos catalisadores desenvolvidos por Ziegler em 1957, em Milão. Foi introduzido no mercado por volta de 1959, a partir daí a taxa de crescimento no consumo se mantêm alta.

Na década de 70, com a queda das patentes, o preço do polipropileno caiu e isto fez o consumo crescer ainda mais. É um termoplástico reciclável obtido pela polimerização do propeno ou propileno. (BRYDSON, 1999. p.247).

Figura 6 apresenta a estrutura química do PP.

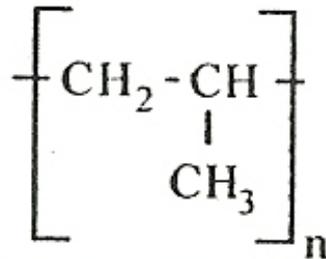


Figura 6 – Estrutura Química Polipropileno.
 Fonte. Canevarolo Jr, 2006, p. 162

Dentre os vários tipos de polipropileno, o mais comercializado é o polipropileno isotático, devido às suas melhores propriedades. A taticidade é a regularidade com que os grupos laterais estão localizados na cadeia polimérica, com relação ao plano definido pelos átomos da cadeia principal. Dois tipos ordenados podem ocorrer: isotático, quando grupos laterais estão dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal. E sindiotático, quando grupos laterais estão dispostos de maneira alternada, hora para cima, hora para baixo, em relação ao plano da cadeia principal. Quando ocorre a ausência de regularidade de átomos da cadeia principal denomina-se atático. A Figura 7 mostra as formas de ordenação dos grupos laterais. (CANEVAROLLO Jr., 2006). Os termos isotático e sindiotáticos são colocados depois do nome do polímero indicando a respectiva estrutura tática, tais como, polipropileno isotático e polipropileno sindiotático e a ausência desses termos denota a estrutura atática. (ODIAN, 2004).

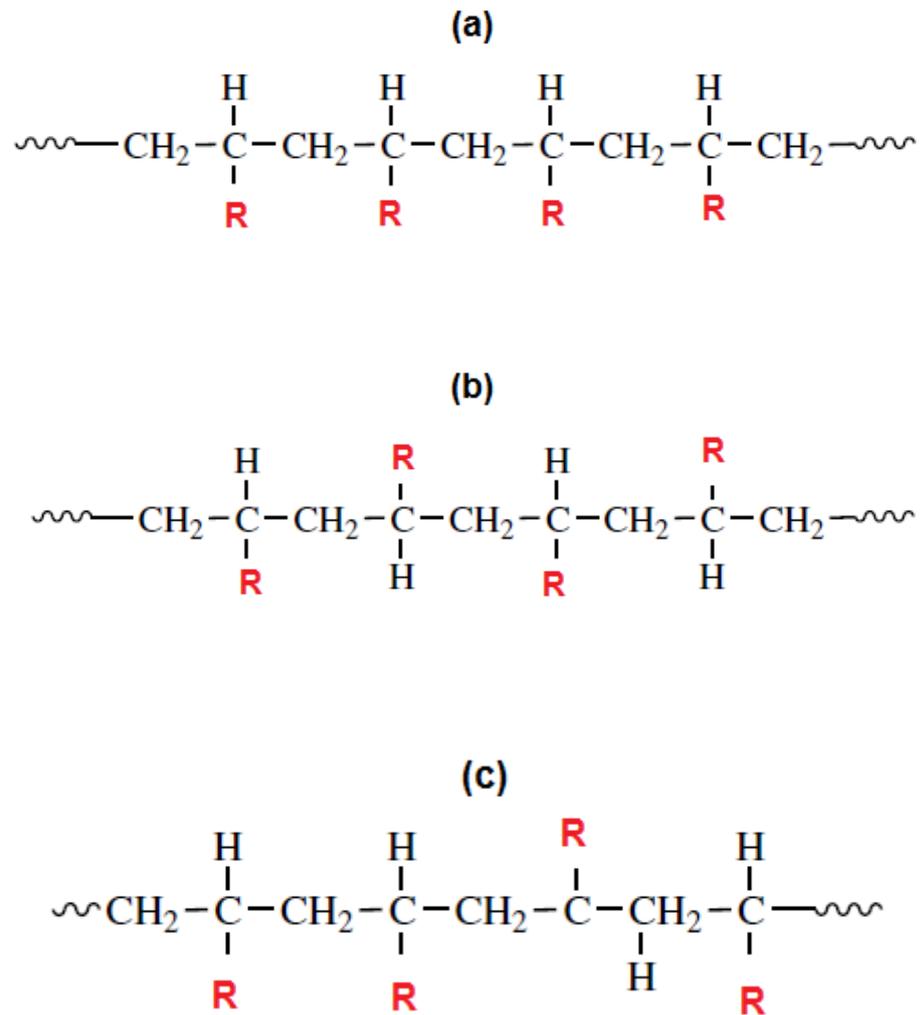


Figura 7. Formas de ordenação dos grupos laterais: (a) Polipropileno Isotático, (b) Polipropileno Sindotático, (c) Polipropileno atático.

Fonte: Autor “adaptado de” Sun, 2004, p. 29

Os polímeros isotáticos e sindiotáticos apresentam cristalinidade devido à regularidade da cadeia e possuem células unitárias e temperaturas de fusão distintas. (SPERLING, 2006). A cristalinidade confere alta resistência física, aumenta a resistência química e a solventes. Os materiais atáticos são amorfos.

De acordo com Associação Brasileira de produtores de fibras Poliolefinas (AFIPOL) a produção nacional anual de polipropileno atingiu valores superiores a 1,2 milhões de toneladas em 2008. Nos Estados Unidos foram produzidos cerca de 7,26 milhões de toneladas de polipropileno em 2001. (ODIAN, 2004).

Tabela 1. Propriedades do Polipropileno:

Densidade	0,90 a 0,91 g/cm ³
Ponto de Amolecimento	120°C
Ponto de Fusão	165 a 175°C

Fonte: Autor Adaptado, Odian, 2004, p. 697

Além das propriedades citadas na Tabela 1 principais podemos destacar também: baixo custo de processamento, elevada resistência química e a solventes, alta resistência a fratura por flexão ou fadiga, fácil moldagem, boa estabilidade térmica.

Dos polímeros moldados por injeção, cerca de 40% correspondem ao polipropileno, sendo este polímero utilizado para as mais diversas aplicações, tais como, fibras, peças para aparelhos pequenos e de grande porte, peças para automóveis, recipientes para armazenamento de alimentos, materiais de escritório e até mesmo para utensílios hospitalares. (ODIAN, 2004).

Utilizando como parâmetro os monômeros encontrados na cadeia polimérica, as principais classes de polipropileno são:

- a) Polipropileno homopolímero;
- b) Polipropileno copolímero randômico;
- c) Copolímero heterofásico de polipropileno-etileno propileno;

2.2.1 Polipropileno homopolímero

O polipropileno homopolímero é um polímero que contém apenas um tipo de monômero ao longo de sua cadeia, chamado propeno como mostra a Figura 8. É produzido em diversos tipos de reatores, usando catalisadores específicos que ligam os monômeros de forma estereoespecífica, resultando em cadeias de polímeros que são cristalizáveis.

Devido a sua alta cristalinidade, o polipropileno homopolímero possuiu elevada rigidez e dureza e boa resistência a altas temperaturas, porém suas propriedades são limitadas

a baixas temperaturas. Devido a estas características, compõem uma infinidade de produtos, para as mais diversas aplicações.

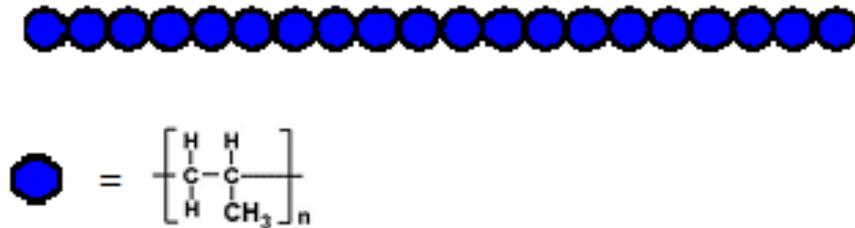


Figura 8 – Representação da estrutura do Polipropileno homopolímero.
Fonte. Autor “adaptado de “Clive Maier, Teresa Calafut, 1998, p.20

2.2.2 Polipropileno copolímero randômico

O polipropileno copolímero randômico é produzido através da adição de um comonômero. A reação de polimerização é realizada dentro de um reator por copolimerização de propileno e pequenas quantidades de etileno, geralmente menor que 7%. O etileno copolimerizado altera as propriedades do polímero, resultando em um termoplástico com propriedades de impacto ligeiramente melhor que o polipropileno homopolímero, com menor ponto de fusão e maior flexibilidade, em relação ao polipropileno homopolímero.

O monômero de etileno na cadeia do polipropileno manifesta-se como um defeito na regularidade da cadeia, inibindo a cristalinidade da cadeia. Quando o conteúdo de etileno é aumentado, ocorre a diminuição gradual da cristalinidade resultando assim em um ponto de fusão mais baixo. A quantidade de etileno incorporado na cadeia dita o equilíbrio entre as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas. A Figura 9 apresenta a estrutura do polipropileno copolímero randômico.

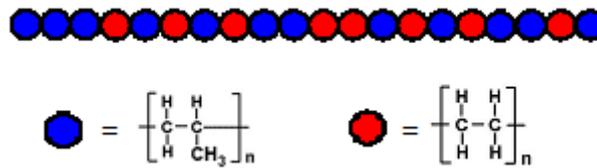


Figura 9 – Representação da estrutura do Polipropileno copolímero randômico.
Fonte. Autor “adaptado de “Clive Maier, Teresa Calafut, 1998, p.20

2.2.3 Copolímero heterofásico de polipropileno-etileno propileno

O polipropileno copolímero heterofásico também chamado de copolímero de impacto ou de bloco, são misturas físicas de polipropileno homopolímero e o polipropileno randômico, com o conteúdo total da mistura de 6 a 15% em massa de etileno.

Este tipo de polímero é comercializado onde a resistência ao impacto a baixas temperaturas se faz necessária.

A parte do Polipropileno copolímero randômico da mistura é projetada para ter conteúdo de etileno na ordem de 40% a 65% e é chamada de fase da borracha.

A fase da borracha pode ser mecanicamente misturada ao copolímero de impacto, através da adição de polipropileno homopolímero e borracha em uma extrusora, ou polimerizado in situ em um sistema de dois reatores.

O polipropileno homopolímero é preparado no primeiro reator com um catalisador reativo e é transferido a um segundo reator, onde a mistura do monômero etileno e propileno é polimerizado em vazios e interstícios das partículas de pó de polipropileno homopolímero. A quantidade de borracha misturada ao polipropileno homopolímero, por métodos mecânicos ou através de reator, é determinada através da resistência ao impacto solicitada.

A resistência ao impacto do copolímero de impacto é determinada não só pelo conteúdo de borracha, mas também pelo tamanho, forma e distribuição das partículas de borracha, sendo que produtos obtidos em reatores costumam ter melhor resistência ao impacto.

À medida que o teor de borracha aumenta no polipropileno copolímero de impacto, aumenta a resistência ao impacto. No entanto, ocorre decréscimo na rigidez (módulo de flexão) do material. Como consequência, este material apresenta um equilíbrio entre impacto e rigidez. (WILLIAM;JAMES; JEFFREY, 2003).

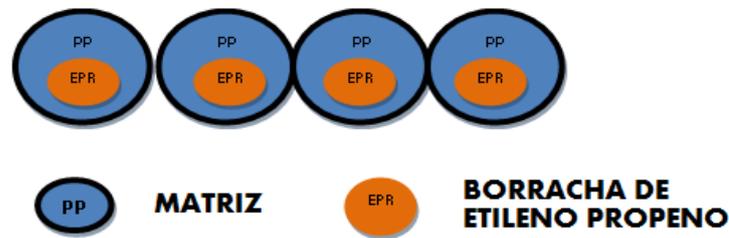


Figura 10 – Representação molecular do PP Copolímero Heterofásico.
Fonte. Autor “adaptado de” Thompson. 2009, p. 16.

2.3 Blendas poliméricas

“Blendas poliméricas são materiais resultantes da mistura física de dois ou mais tipos de polímeros ou copolímeros, e o nome blenda é dado a um sistema somente quando a concentração do menor componente excede a 2% em massa [...]” (UTRACKI, 2002, p. 295).

O desenvolvimento de blendas tem sido bastante motivado por questões econômicas, pois, a produção de blendas acarreta custos menores do que o desenvolvimento de novos polímeros. Tecnicamente as blendas apresentam um bom balanço das propriedades dos seus componentes, dando origem a materiais de grande versatilidade, que são produzidos na indústria através de processos simples, geralmente em misturadores ou extrusoras.

As blendas poliméricas podem ser classificadas como: miscíveis e imiscíveis.

“A miscibilidade de uma blenda polimérica é definida em termos termodinâmicos e ocorre quando há uma mistura íntima dos segmentos moleculares dos polímeros sem que haja separação de fase etc.[...]” (UTRACKI, 1990, p.2).

Termodinamicamente, a energia livre de Gibbs para uma mistura é representada pela seguinte equação:

$$\Delta G_{\text{mis}} = \Delta H_{\text{mis}} - T\Delta S_{\text{mis}} \dots (1)$$

Onde: ΔG_{mis} é a energia livre de mistura, ΔH_{mis} e ΔS_{mis} são, respectivamente, a entalpia e a entropia da mistura, e T é a temperatura expressa em Kelvin.

Para que dois ou mais polímeros sejam miscíveis a energia livre de mistura deve ser negativa ($\Delta G_{\text{mis}} < 0$). O fator entrópico (ΔS_{mis}) tende a zero à medida que aumenta a massa molar dos polímeros devido à diminuição do grau de liberdade das moléculas.

Portanto, a espontaneidade do processo de mistura é determinada pelo fator entálpico (ΔH_{mis}). Na maioria das vezes, uma mistura polimérica é endotérmica ($\Delta H_{\text{mis}} > 0$) resultando numa energia livre positiva e, portanto numa blenda imiscível, apresentando duas ou mais fases distintas. O fator entálpico será negativo apenas quando determinadas interações específicas estiverem ocorrendo entre grupos das cadeias poliméricas. Como consequência a energia livre será negativa e a blenda miscível. Estas interações podem ser dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, etc. (SPERLING, 2006).

A miscibilidade é um termo distinto de compatibilidade, em geral usado erroneamente, pois compatibilidade define se dois polímeros misturados irão resultar em propriedades finais desejáveis, ou seja, pode-se ter uma blenda imiscível, porém compatível. Uma blenda incompatível tem propriedades finais inferiores a dos polímeros puros.

Em uma blenda imiscível é possível, através da adição de um compatibilizante ou através de uma reação interfacial entre os componentes, melhorar a adesão entre as fases, resultando assim, em uma blenda polimérica compatível. Ou seja, com as propriedades de engenharia esperadas.

Portanto, miscibilidade é um termo termodinâmico e compatibilidade é um termo tecnológico/comercial. Tanto a compatibilidade como a miscibilidade entre os componentes de um sistema polimérico podem ser avaliados através da análise da morfologia das blendas.

Maiores detalhes sobre compatibilização de blendas poliméricas serão discutidos no decorrer desta Revisão Bibliográfica.

2.3.1 Morfologia das Blendas Poliméricas

O estudo da morfologia das blendas poliméricas é de grande importância uma vez que a morfologia resultante irá ditar as propriedades finais do material. ((DEMARQUETTE, 1994). Duas morfologias das blendas poliméricas comumente encontradas são:

- a) morfologia de dispersão de gotas;
- b) morfologia lamelar;

A morfologia de dispersão em gotas apresenta gotas de uma fase dispersa em uma matriz. As blendas poliméricas com este tipo de morfologia são utilizadas em produtos que

necessitam boa resistência mecânica. O tamanho e a distribuição da fase dispersa irão determinar as propriedades da blenda resultante. Como exemplo deste tipo de blenda pode-se citar as blendas tenacificadas onde uma fase elastomérica é adicionada à matriz com o objetivo de melhorar a resistência ao impacto (tenacidade) da matriz. (WANG et al.;2003,p.4261-4271).

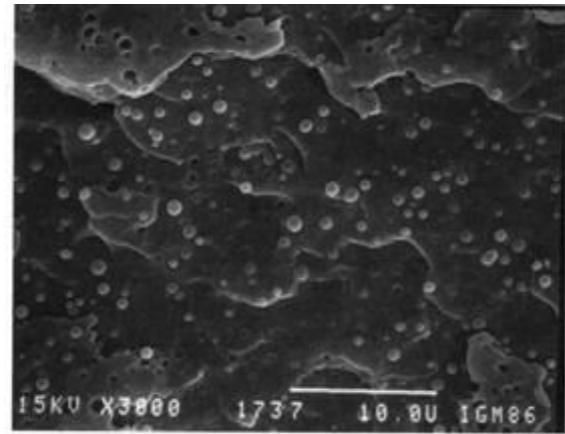
Na morfologia lamelar as fases dos polímeros estão dispersas de maneira intercalada, em forma de laminas. Este tipo de morfologia é chamado também de co-contínua. As blendas poliméricas com este tipo de morfologia são utilizadas em produtos que necessitam de boas propriedades de barreira. Como exemplo deste tipo de blenda pode-se citar as blendas de PP/EVOH utilizadas em filmes biorientados. (KIM;WOO KIM,2003,p. 776-782).

As Figuras 11 a e b apresentam exemplos de uma morfologia de dispersão de gotas em uma matriz contínua e de uma morfologia lamelar, respectivamente.

A morfologia resultante das blendas poliméricas depende essencialmente das propriedades reológicas dos materiais que formam a blenda, da composição da blenda, das condições de processamento e da compatibilidade entre os componentes que formam a blenda. (DEMARQUETTE, 1994, p.848-857).

A seguir, a compatibilidade entre os componentes que formam a blenda será abordada mais detalhadamente uma vez que um dos objetivos deste trabalho foi o estudo do efeito da adição de agentes compatibilizantes na morfologia das blendas PET/PP-EP e PET/PP.

(a)



(b)

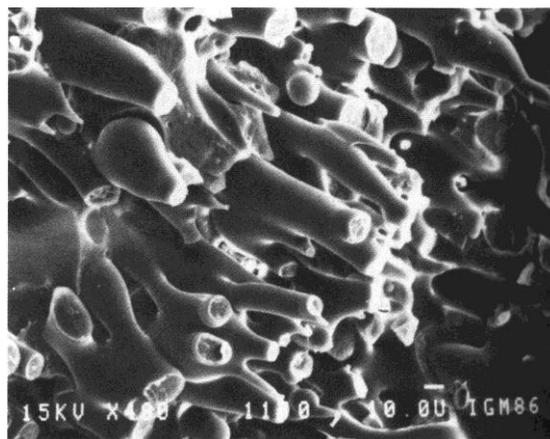


Figura 11. Tipos de morfologia de blendas poliméricas: (a) dispersão de gotas em uma matriz contínua, (b) morfologia lamelar.

Fonte: Favis, 2000 apud SOUZA, 2002

2.3.2 Compatibilização

Blendas imiscíveis geralmente apresentam propriedades mecânicas pobres, pois a incorporação da fase dispersa numa matriz introduz concentrações de tensão na blenda devido à fraca adesão existente na interface.

Este tipo de problema pode ser melhorado através da adição de agentes compatibilizantes, que fazem com que ocorra boa adesão entre os componentes, facilitando a transferência de tensão entre as fases, evitando fraturas nas interfaces. (SOUZA, 2002),

“A compatibilização também permite a redução da tensão interfacial entre os componentes da blenda, o que facilita a dispersão fina, aumenta a aderência entre as fases no estado sólido, além de promover a estabilização da morfologia pela redução do tamanho da fase dispersa e da redução da coalescência, que está relacionada com impedimento estérico, proveniente das moléculas do compatibilizante. [...]” (UTRACKI, 1999, p. 296).

Dentre os métodos mais comuns para se obter a compatibilidade entre os componentes de uma blenda são a adição de copolímeros em bloco, copolímeros graftizados e polímeros reativos às misturas.

A adição de copolímeros em bloco ou graftizados é uma técnica bastante comum, que se baseia na inclusão de um copolímero que apresenta segmentos idênticos ou similares quimicamente às unidades repetitivas dos polímeros formadores da blenda polimérica, promovendo uma interação específica, melhorando a adesão entre os componentes da blenda. Este tipo de compatibilização é denominado de compatibilização física, pois não ocorre reação química entre os componentes da blenda, sendo normalmente utilizada em misturas de polímeros apolares (que não apresentam grupos funcionais reativos).

Para uma compatibilização eficaz, a massa molecular e a estrutura do copolímero em bloco precisam ser cuidadosamente otimizadas. Copolímeros em bloco de baixa massa molecular tendem a se difundir rapidamente para a interface, mas não fornecem a estabilidade da morfologia. Por outro lado os de alta massa molecular são muitas vezes ineficazes, pois não são facilmente difundidos na interface apresentando assim, uma tendência a formar micelas.(MAJUMDAR,PAUL 2000) . Fayt e Jerome [1986] observaram que os copolímeros em bloco são mais eficientes do que os graftizados na compatibilização de blendas imiscíveis.

A Figura 12 mostra como os copolímeros em bloco e os graftizados se localizam na interface.

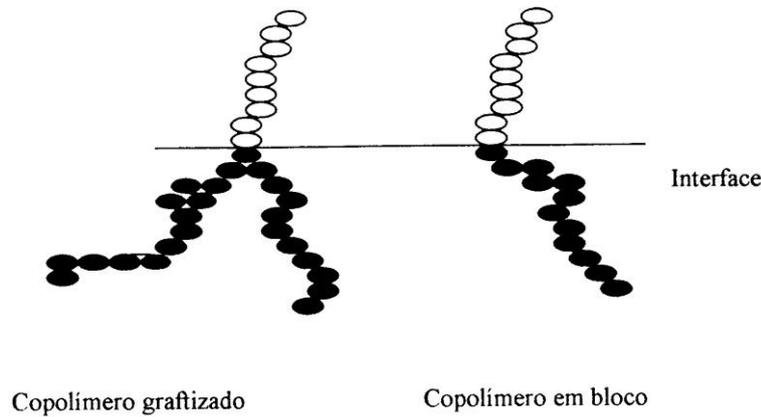


Figura 12. Método de compatibilização por adição de um copolímero em bloco ou graftizado na interface.
Fonte: Newman, 1978, apud Souza 2002.

Os polímeros reativos são utilizados quando um de seus segmentos apresenta segmentos idênticos ou similares quimicamente às unidades repetitivas de um dos polímeros formadores da blenda e o outro segmento é reativo com o segundo polímero formador da blenda, resultando na formação “in-situ” de copolímeros em bloco ou graftizados. Este tipo de compatibilização é denominado de compatibilização reativa. (UTRACKI, 2002).

“Para polímeros de adição, grupos funcionais, como por exemplo o anidrido maleico, podem ser colocados ao longo da cadeia por copolimerização ou por graftização, ou no final da cadeia por meio de técnicas especiais. Os grupos funcionais podem estar presentes em todas as cadeias ou em apenas algumas cadeias e devem ser selecionados cuidadosamente para garantir que a reação adequada possa ocorrer dentro do tempo limitado de fusão, no processamento, sendo assim, a única oportunidade de encontro é na região interfacial entre as duas fases do polímero.[...]” (PAUL; BUCKNALL, 2000, v. 2, p. 540-541). A Figura 13 apresenta um exemplo de compatibilização reativa onde o anidrido maleico graftizado no polipropileno reage com a hidroxila do copolímero Poli (etileno-*co*-álcool vinílico) (EVOH).

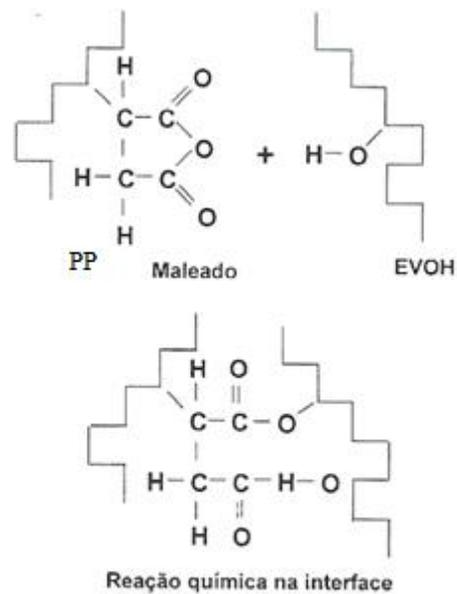


Figura 13. Compatibilização reativa: reação entre o anidrido maleico graftizado no polipropileno e EVOH.

Fonte: Souza; A.C. M, 2002.p.14

“O processo de compatibilização de uma blenda é efetivo quando promove: (1) uma redução da tensão interfacial entre os componentes da blenda, tendo como consequência a fina dispersão de domínios da fase dispersa, (2) uma boa estabilidade da morfologia por meio da redução da coalescência das partículas da fase dispersa, (3) uma melhor adesão na interface (resultando numa melhora nas propriedades mecânicas desta blenda) [...]” (SOUZA, 2002, DEMARQUETTE, 2001). Estes efeitos serão discutidos a seguir.

(1) Redução da tensão interfacial.

Um parâmetro de controle de eficiência dos agentes compatibilizantes é a tensão interfacial. Há vários estudos que indicam que a adição de agentes compatibilizantes nas blendas imiscíveis reduz o valor da tensão interfacial entre os componentes até que seu valor chegue a um valor mínimo e estabilize. (MACAÚBAS e DEMARQUETTE 2001, SOUZA e DEMARQUETTE, 2002).

(2) Coalescência e sua redução.

Como foi citado anteriormente, a morfologia resultante irá ditar as propriedades finais do material. O tamanho e a distribuição de tamanho da fase dispersa dependem diretamente do fenômeno da coalescência da fase dispersa.

O fenômeno de coalescência trata da união de duas ou mais partículas menores de fase dispersa, para formar uma partícula maior, com a finalidade de minimizar a energia livre do sistema, reduzindo a área entre os polímeros que constituem a blenda. Este fenômeno pode ocorrer em dois estágios diferentes: durante o processamento da blenda e após o processamento da blenda.

A coalescência induzida por um fluxo, que ocorre durante o processamento, é chamada de coalescência dinâmica e a coalescência que ocorre após o processamento é chamada estática, devido à ausência de fluxo.

Estes dois fenômenos podem ser mostrados na Figura 14, porém, a diferença entre a coalescência dinâmica e coalescência estática está situada no mecanismo de aproximação das partículas.

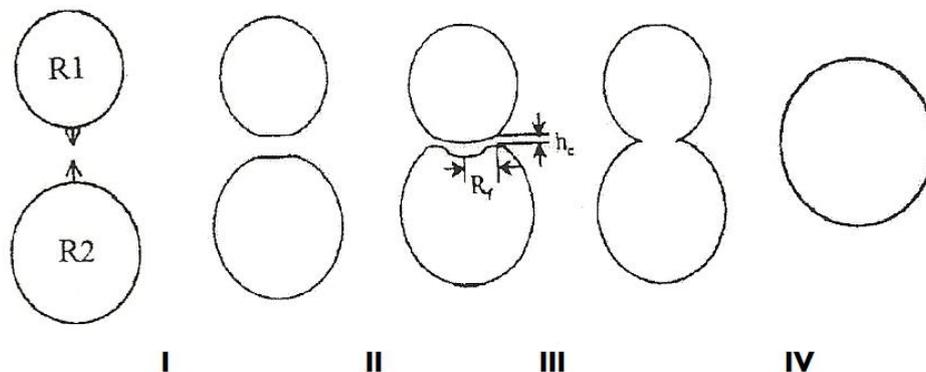


Figura 14. Os quatro estágios do fenômeno de coalescência
 Fonte: YU et al. 20001, 2000b apud SOUZA.

- Estágio I: aproximação das partículas com raios R_1 e R_2 ($R_1 = R_2 = R$ no caso de um sistema monodisperso) e formação de um filme paralelo entre as partículas.
- Estágio II: drenagem do filme existente entre as partículas até atingir uma espessura crítica.
- Estágio III: ruptura do filme devido á instabilidade interfacial.
- Estágio IV: evolução da forma das duas partículas em contato até atingir a forma esférica.

A coalescência dinâmica e a coalescência estática dependem principalmente do número de colisões entre as partículas e da habilidade da blenda de drenar o filme existente entre as partículas, até que a espessura crítica seja atingida.

A coalescência é reduzida quando há presença de um agente compatibilizante na interface entre dois polímeros, pois o compatibilizante dificulta a mobilidade desta interface. Quando duas partículas de fase dispersa se aproximam uma da outra, ocorre repulsão entre as moléculas do compatibilizante presente na interface conforme mostra a Figura 15, necessitando de uma força maior para que as partículas se aproximem e a coalescência ocorra. Também, as moléculas da matriz, emaranhadas com as moléculas do agente compatibilizante, apresentam dificuldades para drenar o filme existente entre as partículas da fase dispersa, inibindo a coalescência. Dessa forma, estes fenômenos resultam em um decréscimo da coalescência da fase dispersa, quando um compatibilizante é adicionado à blenda polimérica. (LEPERS et al.1999).

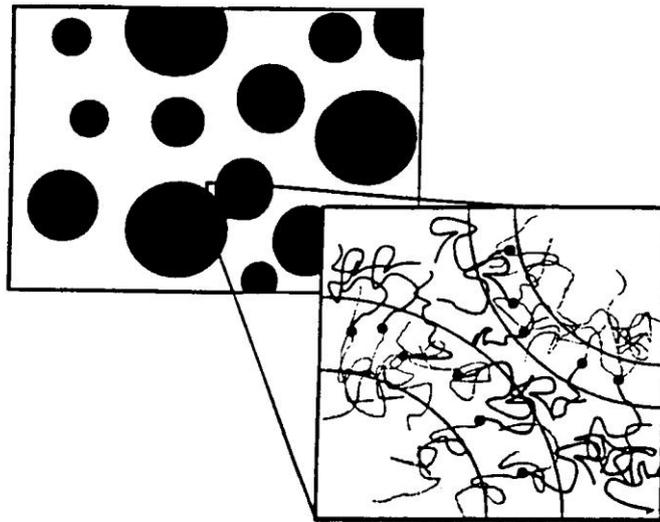


Figura 15: Representação da localização do agente compatibilizante na interface entre a fase dispersa e a matriz.
Fonte: Sundararaj e Macosko, 1995 apud SOUZA 2002.

(3) Adesão interfacial

A adesão entre as duas fases de uma blenda é dada pela tensão interfacial entre os dois polímeros que constituem a blenda. (WU, 1987).

O trabalho de adesão entre as duas fases é dado por:

$$W_a = \gamma_{s1} + \gamma_{s2} - \gamma \quad \dots(2)$$

W_a é o trabalho de adesão entre as duas fases;

γ_{s1} , γ_{s2} são as tensões superficiais dos dois componentes;

γ é a tensão interfacial entre os polímeros formadores da blenda.

Atualmente a pesquisa em blendas poliméricas está focada essencialmente no desenvolvimento de blendas de alto valor agregado, contendo polímeros de engenharia, polímeros biodegradáveis e polímeros reciclados (já que esses apresentam propriedades inferiores ao material virgem) e no entendimento fundamental de como é possível controlar a morfologia desses materiais, uma vez que as propriedades destes materiais estão diretamente relacionadas à sua morfologia.

Vários podem ser os objetivos da obtenção de misturas de PET reciclado com poliolefinas, dentre elas pode-se citar:

- a) Melhora das propriedades de processamento do PET reciclado, aumentando a janela de processamento e melhorando a resistência do fundido destes materiais
- b) Melhora nas propriedades mecânicas do PET reciclado, principalmente resistência ao impacto.

No entanto, blendas formadas de poliésteres e poliolefinas são imiscíveis obtendo-se assim, blendas com pobre adesão, alta tensão interfacial, com separação de fases grosseiras e propriedades mecânicas pobres.

As propriedades mecânicas podem ser melhoradas limitando-se o tamanho da fase dispersa durante o processo de mistura, adicionando um compatibilizante que irá atuar na interface entre os polímeros formadores da blenda. Assim, obtêm-se uma fina dispersão de fases e melhora nas propriedades das blendas.

Assim sendo, foi realizada uma pesquisa literária sobre a compatibilização de blendas compatibilizadas de poliolefinas com poliésteres.

Os trabalhos consultados encontram-se sumarizados nos quadros a seguir. Uma discussão mais detalhada será mostrada após estes quadros.

2.4 Resumo de trabalhos que utilizam blendas de PET com Compatibilizante

1-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
PEAD/ PET	<p>-Lotader AX8920: etileno/metil acrilato/metacrilato de gicidila (70/29/1%).</p> <p>– Lotader AX8900: etileno/metil acrilato/metacrilato de gicidila (68/24/8%).</p> <p>-Lotader AX8860: etileno/etil acrilato/metacrilato de gicidila (69.5/28/2.5%)</p> <p>– Lotader AX8840: etileno/ metacrilato de gicidila (92/8%)</p>	<p>-PEAD/ PET</p> <p>100/0</p> <p>80/20</p> <p>60/40</p> <p>40/60</p> <p>20/80</p> <p>0/100 %</p> <p>Com ou sem compatibilizantes</p> <p>- Compatibilizantes 5% em massa.</p>	<p>-As blendas foram preparadas por 2 processos: extrusão seguido por injeção ou diretamente por injeção.</p> <p>Extrusora co-rotacional de dupla-rosca, processo foi realizado com uma velocidade de rotação do parafuso 250 r.p.m. e um rendimento de 3,5 kg / h,.</p> <p>Os extrusados foram resfriados em banheira de água, peletizadas e secos em estufa a 60°C por 48 h.</p> <p>Os pellets são injetados temperatura do canhão 255°C a 285°C, temperatura do molde de 40°C, rotação de 100 rpm, ciclo de 40s.</p>	<p>Foi observado que apenas 1 etapa de transformação (injeção) foi suficiente para melhora nas propriedades mecânicas das blendas.</p> <p>A adição de todos os compatibilizantes estudados resultou em diminuição do módulo de elasticidade e resistência a tração e aumento do alongamento e resistência ao impacto das blendas.</p> <p>Melhores propriedades de resistência ao impacto foram obtidas com o agente compatibilizante contendo baixa concentração de GMA (taxa de reatividade fraca (1%) - Lotader AX8920.</p>

Quadro 1 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo: “Reactive compatibilization of HDPE/PET blends by glycidyl methacrylate functionalized polyolefins”. Macromolecular Chemistry and Physics.

Fonte: Autor “Adaptado de “Pietrasanta; Robin; Torres; Boutevin, 1999.

2-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
<p>-R- PET 1 – PVC <20 ppm</p> <p>-R- PET 1 – PVC <50 ppm</p> <p>-PEAD virgem</p> <p>- R-PE – 98% PE e 2% PP</p>	<p>PEAD -g-MAN: polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico.</p> <p>EPR-g-MAN : etileno –propileno graftizado com anidrido maleico.</p> <p>E-AA: copolímero ácido acrílico de etileno.</p> <p>E-GMA: (etileno-co-metacrilato de glicidila)</p> <p>SEBS-g-MAN: poli(estireno-etileno/butileno estireno) graftizado com anidrido maleico.</p>	<p>-R-PET/PEAD com composição 25/75.</p> <p>-R-PET/R-PE com composição 75/25.</p> <p>-Compatibilizantes 1 a 15 pph (partes por cem de resina).</p>	<p>Para compatibilização da blenda PET / PE dois diferentes procedimentos de mistura foram utilizados:</p> <p>1° todos os três componentes foram misturados com as condições estabelecidas (a 270°C)</p> <p>2° O PE foi misturados com o compatibilizante a 190°C por 3 min e então o PET foi acrescentado e misturado a 270°C.</p> <p>As blendas binárias de R-PET e os compatibilizantes foram preparados em misturador interno a 270°C.</p>	<p>As mudanças de torque observadas estão relacionadas com a interação entre os grupos carboxila/ hidroxila no final da cadeia do PET e o grupo funcional do compatibilizante, resultando em um copolímero graftizado.</p> <p>As blendas compatibilizadas em 2 passos de mistura obtiveram melhora da dispersão da fase dispersa e maior efetividade de compatibilização.</p> <p>A adição dos compatibilizantes nas blendas resultou numa diminuição no tamanho médio da fase dispersa da Poliolefina e melhorou a adesão interfacial, comparado com as blendas sem compatibilização.</p> <p>A maior eficiência foi observada com o copolímero E-GMA.</p> <p>Dados reológicos obtidos para blendas binárias PET e de compatibilizantes mostraram maior reatividade do compatibilizante E-GMA com PET em relação à poliolefina funcionalizada com anidrido maleico e ácido acrílico.</p> <p>A adição de E-GMA resultou em diminuição do módulo de elasticidade e resistência a tração e aumento do alongamento e resistência ao impacto. Melhores propriedades foram observadas na concentração de 4phr.</p>

Quadro 2 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Compatibilization and Properties of PET/Polyethylene Blends Based on Recycled Materials”.
Macromolecular Chemistry and Physics.

Fonte: Autor “Adaptado de” Pracella; Rolla; Chionna; Galeski, 2002.

3-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
R- PEAD R-PEBD R-PP R-PET	Compatibilizante: PP-g-MAN: polipropileno graftizado com anidrido maleico. (0,15% a 0,2% em massa de anidrido maleico). Agente tenacificante: Poli (etileno-co- octeno-1) (com teor de comonômero de 38%)	PE/PP (% g/g) PET (% g/g) PP-g-MAN (% g/g) Agente Tenacificante (% g/g) 0/100 20/80 40/60 50/50 60/40 80/20 100/0 0/85/5/10 20/65/5/10 35/50/5/10 40/45/5/10 45/40/5/10 50/35/5/10 65/20/5/10 85/0/5/10	Blendas com e sem compatibilizantes foram preparadas em reômetro de torque HAAKE em câmara de mistura interna atmosfera de nitrogênio, temperatura constante de 260°C, rotação 40,0 rpm, tempo de 2,5 minutos. Os corpos de prova foram preparados na forma de filmes, inicialmente cada blenda foi seca a 90°C por 4h. E os filmes foram obtidos por meio de moldagem por compressão em uma prensa Carver a 260°C, com pressão máxima de 2,0 ton m ⁻² , tempo total de processamento de 1,5 min seguido de resfriamento em água a 25°C.	Nas blendas compatibilizadas verificou-se um ligeiro aumento na energia interna indicando que o material é capaz de armazenar energia elástica aumentando sua energia interna até o valor máximo. Este aumento da energia interna na presença de compatibilizantes mostra a melhoria na interação da interface entre os polímeros imiscíveis. A adição de compatibilizante resultou num aumento de energia elástica armazenada pela blenda, devido à transmissão de energia deformacional de uma fase para outra sendo mais acentuada nas blendas nas regiões de maior concentração em poliolefinas. Notou-se aumento da dissipação de energia para as blendas compatibilizadas. Através da microscopia eletrônica observou-se que as blendas compatibilizadas com maior concentração de poliolefinas apresentaram diminuição do tamanho da fase dispersa devido à atuação do compatibilizante que aumentou a interação entre as fases, e assim contribuiu para melhorar a transferência de energia mecânica entre as fases distintas.

Quadro 3 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Análise Termodinâmica do Comportamento Mecânico na Região Elástica de Blendas de Poli (Tereftalato de Etileno) Reciclado e Poliolefinas Recicladas”, *Polímeros: Ciências e Tecnologia*.

Fonte: Autor “Adaptado de” Marconcini; Ruvolo, Filho, 2006.

4-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
PP PET	PP-g-MAn: polipropileno graftizado com anidrido maleico. (anidrido maléico 1%)	PET /PP 100/0- 90/10 - 70/30- 50/50 - 30/70 - 10/90 – 0/100. PET/ PP-g-MAn 100/0- 90/10 - 70/30- 50/50 - 30/70 - 10/90 – 0/100.	Blendas físicas e reativas foram preparadas em um reator de polimerização em baixa escala a 280°C por 30 minutos. PP, PET puros e o PP-g-MAn foram preparados para ter a mesmo histórico térmico para comparação.	Através da análise de DMA verificou-se que ocorreu uma nova transição vítrea devido às reações dos grupos de éster de PET e MAn no sítio PP-g-MAn durante mistura no estado fundido para composições com PET acima de 70% em massa. Através das propriedades reológicas verificou-se a interação interfacial da blenda PET/ PP-g-MAn 70/30. A morfologia das blendas PET/ PP-g-MAn indicou melhoria da dispersabilidade em todas as composições estudadas em comparação as blendas PET/PP. O módulo de elasticidade e a resistência a tração das blendas PET/ PP-g-MAn foram maiores em comparação as blendas PET/PP mostrando melhor adesão entre as fases

Quadro 4 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Properties of Poly(ethylene terephthalate) and Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene Blends by Reactive Processing”, Journal of Applied Polymer Science.

Fonte: Autor “Adaptado de” Yoon; Lee; Park, 1998.

5-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
R-PEBD R-PET PET VIRGEM PEBD VIRGEM	EBAGMA poli (etileno- <i>co</i> - acrilato de butila- <i>co</i> - metacrilato de glicidila) - 15 pph	PEDB/PET 70/30 -R-PEDB/R-PET 70/30	Extrusão com rosca simples. 1º Extrusão para obter homogeneização PET/PEBD 2º Extrusão para melhorar a homogeneização dos componentes e a compatibilização do sistema quando EBAGMA é adicionado.	A adição do EBAGMA como compatibilizante modifica a morfologia tanto das blendas PEBD/PET virgem como PEBD/PET reciclado. A redução do tamanho das gotas de PET na matriz de PEBD e a forte força de adesão interfacial entre os dois polímeros indicaram a eficiência do compatibilizante EBAGMA. A adição de EBAGMA resultou num decréscimo no módulo de elasticidade aparente e um ligeiro aumento do alongamento na ruptura das blendas. As propriedades mecânicas das blendas recicladas apresentam valores comparáveis dos valores das blendas virgens.

Quadro 5 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo: “Blends of Low Density Polyethylene (LDPE)/Polyethylene Terephthalate (PET) Compatibilised with a Terpolymer of Ethylene N- Butyl Acrylate Glycidyl Methacrylate (EBAGMA)”, *Macromolecular Materials and Engineering*.
Fonte: Autor “Adaptado de” Kaci; Benhamid.; Cimmino; Silvestre; Carfagna, 2005.

6-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
R-PET/PP	E-GMA: (etileno-co-metacrilato de glicidila)	R-PET/PP/ E-GMA Sem a adição de compatibilizante e com a adição de compatibilizante e 40/60/0; 40/59/1; 40/57/3; 40/54/6; 40/51/9	A base da blenda MFC (composto microfibrilar reforçado) moldada por compressão e por injeção, processada abaixo da T _m do PET (20°C a 30°C). As blendas são convertidas a MFC durante a injeção e moldagem por compressão, se tornando altamente orientadas.	As análises no MEV mostram alto nível de orientação e uma alta razão de aspecto para blendas MFC não compatibilizadas. As blendas MFC compatibilizadas apresentaram fibras curtas, pois o compatibilizante forma uma fina camada em torno de cada gota de PET, não permitindo a coalescência. A presença do compatibilizante dificulta o efeito da nucleação do PET para matriz PP. As amostras moldadas por compressão possuem melhores propriedades mecânicas que as blendas moldadas por injeção. As blendas de PET com PP sem compatibilizante tem resistência ao impacto menor que o PP devido à incompatibilidade PET com PP. A resistência ao impacto é melhor nas blendas compatibilizadas.

Quadro 6 — Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties”. Composites Science Technology.

Fonte: Autor “ Adaptado de” Friedrich; Evstatiev; Fakirov; Evstatiev; Ishii; Harrass, 2004.

7-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
PEBD PET	<p>PEBD-g-AA: polietileno de baixa densidade graftizado com ácido acrílico.</p> <p>PEBD-g-AN: polietileno de baixa densidade graftizado com acrílonitrila.</p>	<p>PEBD/PET</p> <p>0/100</p> <p>25/75</p> <p>50/50</p> <p>75/25</p> <p>100/0</p> <p>Sem compatibilizante/ Com compatibilizante contendo 3, 5, 7 e 9 phr</p>	<p>As blendas foram introduzidas no misturador Brabender plasticorder: primeiro o PET foi introduzido e misturado por cinco minutos a 240°C e posteriormente foi adicionado o PEBD, misturado por 10 minutos a 240°C e 64 rpm</p>	<p>A adição do PEBD melhorou a tenacidade, diminuiu a dureza e aumentou a porcentagem de deformação na ruptura ($\epsilon_r\%$) das blendas. Blendas sem compatibilizantes apresentaram morfologia grosseira e propriedades mecânicas inferiores.</p> <p>As blendas compatibilizadas apresentaram maior resistência térmica do que as blendas sem compatibilizantes, devido ao fato dos compatibilizantes trazerem estabilidade da fase dispersa e conferirem maior resistência a degradação térmica que as blendas sem compatibilizantes.</p> <p>Blendas compatibilizadas com PEBD-g-AA apresentaram uma dispersão mais regular de gotas de PET na matriz PEBD, menor tamanho das gotas e melhor adesão interfacial em relação às blendas PEBD-g-AN.</p> <p>As blendas compatibilizadas com PEBD-g-AA apresentaram aumento na flexibilidade e na deformação na ruptura e uma maior estabilidade térmica em comparação as blendas compatibilizadas com PEBD-g-AN.</p>

Quadro 7 – Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Improving Low- Density Polyethylene /Poly(ethylene terephthalate) Blends with Graft Copolymers”, Journal of Applied Polymer Science.

Fonte: Autor “Adaptado de” El-Nashar; Maziad; Sadek, 2008

8-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
R-PET R-PEAD	SEBS- <i>g</i> -MAn: poli (estireno-etileno/butileno-etireno) graftizado com anidrido maleico. EGMA: etileno- <i>co</i> -metacrilato de glicidila.	R-PET (%) R-PEAD (%) SEBS- <i>g</i> -MAn (pph) EGMA (pph) 75: 25/0 25: 75/0 75: 25/2S 75: 25/5S 75: 25/10S 25: 75/2S 25: 75/5S 25: 75/10S 75: 25/5E 75: 25/10E 25: 75/3E 25: 75/5E	R-PET foi seco por 4h a 180°C. R-PE e EGMA foram secos por 2h 105°C. Os três componentes foram misturados em extrusora e posteriormente resfriados em água.	A adição de compatibilizantes nas misturas formadas por R-PET e R-PEAD mostrou mudanças na morfologia e melhorias na adesão entre o R-PET e o R-PEAD . Os compatibilizantes diminuem mais efetivamente o tamanho da fase dispersa nas blendas com maior concentração em R-PET, do que as blendas com maior concentração em R- PEAD. O EGMA foi mais eficaz na diminuição do tamanho da fase dispersa do que SEBS- <i>g</i> -MAn, devido aos grupos de anidrido maleico do SEBS- <i>g</i> -MAn poderem interagir apenas com as hidroxilas do PET. Os grupos de metacrilato de glicidila podem reagir com as hidroxilas e com os grupos carboxila do poliéster. Análises de DSC mostraram que a adição de compatibilizantes não altera o comportamento de cristalinidade das blendas. Propriedades mecânicas como tração e Impacto das blendas com maior concentração de R-PET são melhoradas com adição de EGMA enquanto as blendas com maior concentração em R-PEAD apresentam melhor desempenho no alongamento e ruptura com adição de SEBS- <i>g</i> -MAn.

Quadro 8 . Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Phase Structure and Viscoelastic Properties of Compatibilized Blends of PET and HDPE Recyclates”, Journal of Applied Polymer Science.

Fonte: Autor “Adaptado de” Pluta; Bartczak; Pawlak; Galeski; Pracella, 2001.

9-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
PET PP	<p>PP-g-MAn: polipropileno graftizado com anidrido maleico</p> <p>PEBD-g-MAn: Polietileno graftizado com anidrido maleico</p> <p>SEBS-g-MAn: poli (estireno- etileno/butileno- estireno) graftizado com anidrido maleico.</p> <p>TPO: liga de poliolefina termoplástica</p>	<p>PET/PP 2/1 1/1 1/2</p> <p>PET/SEBS-g- MAn/PP 70/30/0 70/30/0 30/70/0 56.7/15/28.3 42.5/15/42.5 28.3/15/56.7</p> <p>PET/PP-g-MAn + TPO/PP 53.3/15 + 5/26.7 40/15+ 5/40 26:7/15 + 5/53.3</p> <p>PET/ PEBD-g-MAn/PP 56.7/15/28.3 42.5/15/42.5 28.3/15/56.7</p>	<p>Após os polímeros serem secos, foram misturados em misturador sob atmosfera de argônio por 20 minutos a 275°C. Os filmes obtidos foram moldados por compressão a 275°C.</p>	<p>Foi constatado que os compatibilizantes mais eficientes foram SEBS-g-MAn e o PP-g-MAn + TPO comparados aos compatibilizantes PEBD-g-MAn e o PP-g-MAn sem TPO.</p> <p>A eficiência TPO no PP-g-MAn é similar ao SEBS-g-MAn, pois promove o alívio de tensão interfacial, dificultando a migração do PP-g-MAn para o PP, o que ocasiona melhora da eficiência do PP-g-MAn como compatibilizante.</p> <p>O TPO causa efeito benéfico em relação ao envelhecimento devido à estabilização morfológica da blenda e ao retardamento da cristalização do PET. As blendas não compatibilizadas apresentam crateras durante a fratura provenientes de ligações interfaciais pobres.</p> <p>A adição de 2% em massa de TPO melhora drasticamente esse comportamento, mas ainda foram observadas pequenas crateras. Com o nível de 5% em massa de TPO obteve-se uma dispersão mais fina e uma quantidade superior a 5% leva uma grosseira distribuição da fase dispersa e a uma fratura vítrea.</p>

Quadro 9. Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization”, Polymer.

Fonte: Autor “Adaptado de” Papadopoulou; Kalfoglou, 2000.

10-Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da Blenda	Principais resultados
<p>Foram analisados dois masterbatches</p> <p>PEBD/EBAGMA</p> <p>PET/EBAGMA</p>	<p>EBAGMA: poli(etileno-<i>co</i>-acrilato de butila-<i>co</i>- metacrilato de glicidila).</p>	<p>M1=PEBD/EBAGMA 50/50</p> <p>M2= PET/EBAGMA 50/50</p>	<p>Misturador com velocidade de 32 rpm por 10 minutos.</p> <p>para M1= PEBD/EBAGMA processada a 180°C.</p> <p>Para M2= PET/EBAGMA processada a 260°C.</p>	<p>Ensaio de extração com solvente seletivo indicou que houve grafitação parcial do EBAGMA na cadeia de PEBD em M1 e grafitação total do EBAGMA na cadeia do PET em M2. Estes resultados foram confirmados através de análises de FTIR.</p> <p>Para M2, as análises de FTIR revelaram o desaparecimento dos picos característicos do grupo epóxi, confirmando a reação entre a função do epóxi do compatibilizante e do grupo terminal hidroxila da cadeia PET, ocorrendo abertura do anel do grupo epóxi.</p> <p>Análises morfológicas indicaram a presença de 2 fases que estão bem interligadas para os dois sistemas estudados. Uma dispersão mais fina foi observada no sistema M1.</p> <p>Espera-se que a adição MB1 às blendas PEBD/PET possam produzir melhoria na compatibilidade e um aumento da adesão interfacial entre as duas fases PET/PEBD.</p> <p>Para MB2 a reatividade total dos grupos epóxi com os grupos terminais do PET pode reduzir o grau de interações entre os componentes da blenda PEBD /PET/M2, sendo assim, o compatibilizante M1 pode levar a uma maior interação ente os componentes da blenda quando comparado a M2.</p>

Quadro 10 . Resumo dos principais tópicos apresentados no artigo:” Melt Mixing of Ethylene/Butyl Acrylate/ Glycidyl Methacrylate Terpolymers with LDPE and PET”. Macromol. Mater, Macromol. Mater. Eng.

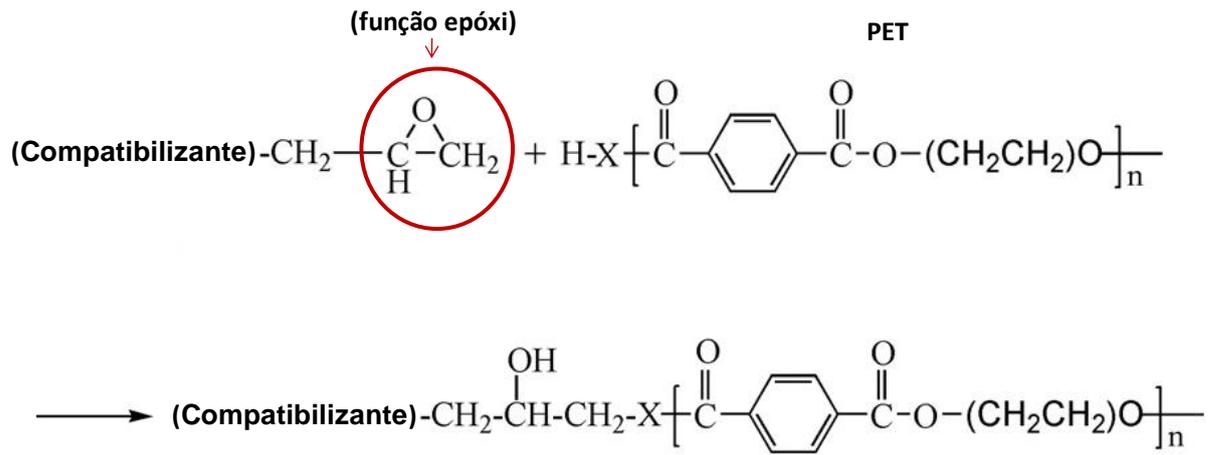
Fonte: Autor “Adaptado de” Benhamida; Kaci; Cimmino; Silvestre; Duraccio, 2009.

Atualmente várias pesquisas sobre blendas de PET e Poliolefinas têm sido desenvolvidas referindo-se a diferentes concentrações de PET, diferentes tipos de compatibilizantes, diferentes equipamentos, métodos de processamento e blendas formadas com polímeros virgens, polímeros virgens com polímeros reciclados e polímeros somente reciclados.

De acordo com os resumos apresentados nos quadros, sendo as poliolefinas polímeros apolares e os poliésteres polímeros funcionais, as blendas formadas por estes materiais são comumente compatibilizadas por compatibilização reativa. A grande maioria dos trabalhos emprega como agentes compatibilizantes, polímeros contendo grupos funcionais que apresentam reatividade com os ácidos carboxílicos (COOH) e as hidroxilas (OH) terminais dos poliésteres. Os grupos funcionais mais utilizados apresentam as funções metacrilato de glicidila (GMA) e o anidrido maleico (MAn) graftizado nas poliolefinas e no SEBS. O grupo GMA possui uma função epóxi que é altamente reativa com o grupo COOH terminal dos poliésteres e que também pode reagir com o grupo OH terminal dos poliésteres, conforme pode ser observado na Figura 12. Entretanto, a reação com o grupo COOH é cerca de 10 a 20 vezes mais rápida que a reação com o grupo OH. O grupo anidrido maleico também pode reagir com os grupos OH dos poliésteres, mas esta reação é reversível e seu equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes com o aumento da temperatura. Por outro lado, a reação do epóxi com os grupos COOH tem o seu equilíbrio deslocado para o sentido dos produtos com o aumento da temperatura. Esta é a razão da função anidrido não ser tão eficaz na compatibilização das blendas de poliésteres. (SADI, 2010).

Outros trabalhos também utilizaram copolímeros contendo as funções GMA e as funções acrilato como poli (etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-MA-*co*-GMA)). Reações de transesterificação podem ocorrer entre os grupos terminais dos poliésteres e os grupos acrilatos. No entanto, estas reações podem ser desconsideradas uma vez que são muito lentas.

Pelas razões descritas acima, o compatibilizante contendo um grupo GMA foi escolhido para a compatibilização reativa das blendas PET/PP e PET/PP-EP estudadas neste trabalho.



Onde : X = -O- ou -O-CH₂CH₂-O-

Figura 16: Reação entre a função epóxi pertencente ao grupo GMA e o PET.
 Fonte: Autor "Adaptado de Tao et al. "2007.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo para compor as blendas de R-PET/PP e R-PET/PP-EP foram o PET reprocessado, PP homopolímero de média fluidez e EP-PP copolímero heterofásico de média fluidez e excelente resistência ao impacto. O compatibilizante testado foi copolímero randômico de etileno: poli (etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-MA-*co*-GMA)), cuja estrutura está representada na Figura 17. Este copolímero, além de apresentar o grupo GMA, apresenta também um grupo acrilato. Todos os materiais utilizados não sofreram purificação prévia. As principais propriedades dos materiais utilizados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Principais propriedades do Polipropileno Homopolímero, Polipropileno Copolímero Heterofásico de Etileno, Politereftalato de etileno Reprocessado e P(E-*co*-MA-*co*-GMA)

Polímero	Código	Fornecedor	Teor (%) em massa	Índice de fluidez (g/10 min) ^a	Densidade (g/cm ³) ^b
PP Homopolímero	HP 550K	Quattor	-	3,5	0,905
PP-EP Copolímero	EP 200K	Quattor	Etileno: 12,5 a 13,5	3,6	0,903
P(E- <i>co</i> -MA- <i>co</i> -GMA)	Lotader AX 8900	Arkema	MA:24 GMA:8	6	0,94
R-PET	-	Clodan	-	21,07	1,33

a: Para o Polipropileno Homopolímero e para o Polipropileno Copolímero Heterofásico de Eteno os ensaios de índice de fluidez foram realiza com 2,16kg e 230°C, para o P(E-*co*-MA-*co*-GMA) ensaio de índice de fluidez foi realizado com 2,16 kg e 190°C estes valores foram fornecidos pelos fabricantes e paraR-PET ensaio de índice de fluidez foi realizado com 2,16 kg e 260°C no equipamento Ceast Italy,.: Melt Flow, Modular Line, modelo 7023.000, realizado no centro universitário da FEI .

b: Ensaio realizado a 23°C para o PP Homopolímero, PP-EP Copolímero e P(E-*co*-MA-*co*-GMA) valores fornecidos pelos fabricantes e para o R-PET ensaio realizado a 21,4°C na empresa Ind. Arteb S.A.

Fonte: Autor

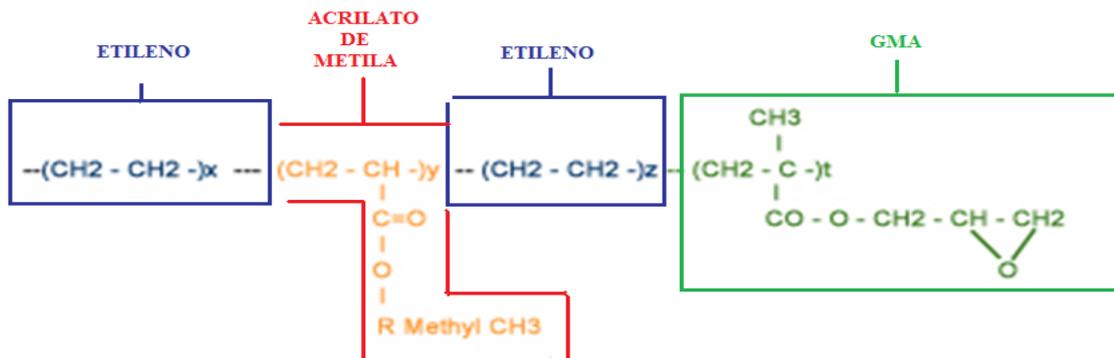


Figura 17: Estrutura química do P(E-co-MA-co-GMA).
Fonte: Autor

3.1 Métodos

a) Processamento das blendas e dos polímeros puros

Os polímeros puros e as blendas foram processados em extrusora co-rotacional de dupla-rosca, modelo Thermocientífic Haake Rheomex modelo PTW 16 OS. A Figura 18 apresenta o aparato experimental utilizado no processamento.



Figura 18. Aparato experimental utilizado no processamento.
Fonte: Autor

Antes do processamento, o PET reprocessado foi seco em estufa com ar circulante a 150°C por 6 horas. Todos os polímeros estavam na forma de grânulos. Os polímeros foram misturados manualmente, dentro de um recipiente fechado, devido ao compatibilizante ser borrachoso e poder aderir às paredes do misturador, resultando em perda de material e variações nas composições das misturas.

O processamento das blendas foi realizado em duas etapas:

1) Primeira etapa: o PP ou o copolímero PP-EP (fase dispersa) foram misturados com o agente compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) seguindo as proporções mostradas na Tabela 3. O PP e o copolímero PP-EP puros sofreram o mesmo processamento para garantir a mesma história termo-mecânica da fase dispersa. Ao sair da matriz, os materiais foram resfriados com ar circulante e posteriormente cortados na forma de grânulos por um granulador contendo uma faca rotativa. A Tabela 3.1 apresenta as condições de processamento utilizadas na extrusão da primeira etapa.

Tabela 3. Concentrações do agente compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) misturados com PP ou com o PP-EP na primeira etapa.

PP(g)	P(E-co-MA-co-GMA) (g)	P(E-co-MA-co-GMA) (%)
800	0	0
800	80	10
800	240	30
800	400	50
PP-EP(g)	P(E-co-MA-co-GMA) (g)	P(E-co-MA-co-GMA) (%)
800	0	0
800	80	10
800	240	30
800	400	50

Fonte: Autor

Tabela 3.1. Primeira etapa - Condições de processamento na extrusora do PP, PP-EP puros e das misturas PP ou PP-EP com o agente compatibilizante

Perfil de temperaturas	Valores de referência (°C)
Zona 1	100
Zona 2	180
Zona 3	200
Zona 4	200
Zona 5	200
Zona 6	200
Rotação da Rosca	150 rpm

Fonte: Autor

2) Segunda etapa: o R-PET (fase matriz) foi misturado com o PP ou com o copolímero PP-EP puros ou com as misturas contendo agente compatibilizante, cujas concentrações estão descritas na Tabela 3.2. As condições de processamento estão descritas na Tabela 3.3. Ao sair da matriz, os materiais foram resfriados em banheira de água devido a elevada temperatura que o material sai da matriz e posteriormente cortados na forma de grânulos por um granulador contendo uma faca rotativa.

Tabela 3.2 Concentrações das blendas resultantes obtidas na segunda etapa de processamento na extrusora R-PET com PP ou com o copolímero PP-EP puros ou com as misturas com adição de agente compatibilizante (porcentagem em massa)

R-PET (%)	PP (%)	P(E-co-MA-co-GMA) Resultante (%)
90	10	-
89	10	1
87	10	3
85	10	5
R-PET (%)	PP-EP (%)	P(E-co-MA-co-GMA) (%)
90	10	-
89	10	1
87	10	3
85	10	5

Fonte: Autor

Tabela 3.3. Segunda etapa - Condição de processamento na extrusora R-PET com PP ou com o copolímero PP-EP puros ou com as misturas com adição de agente compatibilizante

Perfil de temperaturas	Valores de referência (°C)
Zona 1	240°C
Zona 2	240°C
Zona 3	240°C
Zona 4	240°C
Zona 5	260°C
Zona 6	245°C
Rotação da Rosca	150 rpm

Fonte: Autor

b) Injeção das blendas e dos polímeros puros

Antes do processo de injeção, as blendas foram acondicionadas em estufa por 6 horas a 150°C, para evitar que a umidade influenciasses os resultados dos ensaios, pois com a umidade o material sofre degradação, resultando na redução da massa molecular que irá causar a redução no valor da viscosidade intrínseca e, conseqüentemente nas suas propriedades físicas.

A confecção dos corpos de prova foi realizada utilizando a Injetora Batternfeld HM 60/350, com diâmetro da rosca de 35 mm e L/D 22, conforme mostra a Figura 19.

Os corpos de prova de tração e impacto foram confeccionados conforme dimensões recomendadas pela norma ASTM D3641. Os parâmetros de processo para injeção estão descritos na Tabela 4.

Antes da realização dos ensaios mecânicos, os corpos de prova injetados foram mantidos em sala climatizada com temperatura de 21°C por no mínimo 72 horas.

Tabela 4. Parâmetros de processo de injeção dos corpos de prova de tração, flexão e impacto

Pressão de Injeção (bar)	650
Pressão de Recalque (bar)	520
Temperatura do Bico (°C)	320
Temperatura Outros (°C)	do bico - 295, 285, 285 e no silo, 25
Temperatura do Molde (°C)	50 a 52
Tempo de Recalque (seg.)	14
Tempo de Resfriamento (seg.)	35
Vazão (cm ³ /s)	25 a 30
Velocidade de dosagem mm/s	120
Volume de Injeção (cm ³)	35
Volume de Recalque (cm ³)	6,82

Fonte: Autor



Figura 19. Injetora Battenfeld 60/350
Fonte: Autor

c) Ensaio de Tração

Para os ensaios de tração, conforme norma ASTM D-638, foram utilizados 5 corpos de prova para cada blenda, em Máquina Universal de ensaios Instron 5567, conforme mostra a Figura 20.

Para este ensaio foi utilizada uma célula de carga de 5 kN, velocidade de 5 mm/min e extensômetro de 50 mm de abertura e deformação até 100%.



Figura 20. Máquina Universal de Ensaio Instron 5567
Fonte: Autor

d) Ensaio de Flexão

Para os ensaios de flexão, conforme norma ASTM D-790. Foram utilizados 3 corpos de prova para cada blenda devido a pequena quantidade de material. Os ensaios foram realizados na Máquina Universal de ensaios Instron 5567, conforme mostra a Figura 20.

Para este ensaio foi utilizada uma célula de carga de 5kN, velocidade de 1,3 mm/min, distância entre apoios de 50 mm até 5% de deformação.

e) Ensaio de Impacto V- Charpy

Para os ensaios de impacto, conforme a norma ASTM D 6110-08, foram utilizados 10 corpos de prova para cada blenda com entalhe em V de 2 mm de profundidade e carga de 2,6 J. Os ensaios foram realizados no equipamento Atlas CS 137, conforme mostra a Figura 21.

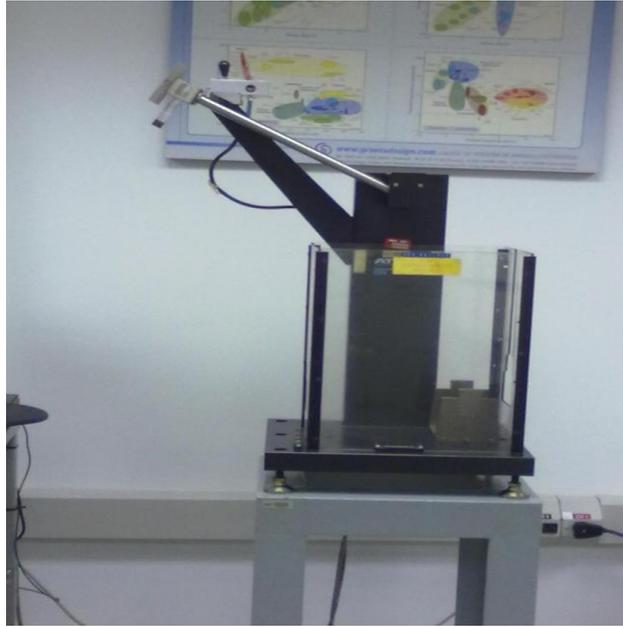


Figura 21. Máquina Analógica Atlas CS137
Fonte: Autor

f) Ensaio de Dureza

Para os ensaios de dureza, conforme norma NBR 7456 foram utilizados 5 corpos de prova para cada blenda. Os ensaios foram realizados em equipamento Instron, modelo 900, com carga de 5 kg, conforme mostra a Figura 22.



Figura 22. Máquina de Dureza Instron 900
Fonte: Autor

g) Ensaios de Temperatura de deflexão térmica (HDT)

Para os ensaios de distorção térmica foram utilizados dois corpos de prova para cada blenda. Os ensaios foram realizados no equipamento HDT-VICAT Ceast Italy, conforme mostra a Figura 23.

Para este ensaio foi utilizado uma tensão de flexão 1,82 MPa, taxa de aquecimento 2°C/ min e distância entre os pontos de fixação igual a 100 mm \pm 0,5 mm com software programado para registrar a temperatura quando a deflexão atingir 0,25mm, conforme norma ASTM D-648 método B.



Figura 23. Máquina HDT- CEAST
Fonte: Autor

h) Ensaios de Temperatura de amolecimento Vicat

Para os ensaios de temperatura de amolecimento Vicat, conforme a norma ASTM D 1525 foram utilizados 2 corpos de prova de cada blenda. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma agulha de 3 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro e carga de 10N, com software programado para registrar a temperatura quando o penetrador atingir 1mm de profundidade nos corpos-de-prova. Os ensaios foram realizados no equipamento HDT-VICAT Ceast Italy, conforme mostra a Figura 23, sendo a configuração do suporte mudado para equipamento Vicat.

i) Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As análises morfológicas das blendas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o equipamento CamScan CS3200LV, conforme mostra a Figura 24.

Para análise no MEV foram utilizados corpos de prova provenientes dos ensaios de impacto, ou seja, os corpos de prova já estavam fraturados. As amostras foram recobertas com ouro antes da observação usando um “sputter coater” da marca Edwards. Foram obtidas em torno de 10 micrografias de cada blenda analisada. A distribuição do diâmetro da fase dispersa foi analisada através da medida do diâmetro de aproximadamente 800 partículas de cada blenda, utilizando-se um software apropriado (Analysis-Olympus).



Figura 24. Microscópio Eletrônico de Varredura CS 3200 LV
Fonte: Autor

j) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um Espectrofotômetro Varian modelo IR 640 pertencente à indústria Arteb S.A. Foram utilizados corpos de prova injetados, pois este equipamento permite análise em materiais injetados por realizar análises por reflectância e reflexão difusa, sem a necessidade de produzir filmes.

k) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo DSC-60 pertencente à Faculdade de Tecnologia de São Paulo. O ensaio variou a temperatura de 25°C a 280°C com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto em atmosfera de nitrogênio.

Foram realizadas análises de DSC para verificar se houve alterações na cristalinidade dos componentes das blendas, na superfície e no interior dos corpos de prova e também para verificar possíveis mudanças nas temperaturas de Tg do R-PET, Tc do R-PET e Tm do R-PET e do PP ou do PP-EP

4 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados sobre o estudo comparativo da morfologia e das propriedades mecânicas e térmicas das blendas R-PET/PP-EP e R-PET/PP compatibilizadas, ou não, com o copolímero Poli (Etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) P(E-*co*-MA-*co*-GMA).

4.1 Análise morfológica

Todas as blendas obtidas neste trabalho apresentaram uma morfologia de dispersão de gotas numa matriz contínua. As Figuras 25 (a-d) e 26 (a-d), obtidas no sentido transversal ao fluxo de injeção, apresentam a morfologia das blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP sem e com adição de agente compatibilizante em diferentes concentrações, respectivamente. Através das imagens das Figuras 25 e 26 é possível verificar a imiscibilidade e a falta de adesão interfacial entre as blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP sem compatibilizante.

No entanto, com a presença do compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA) nota-se uma morfologia mais fina. Estes resultados indicam a efetividade do P(E-*co*-MA-*co*-GMA) como agente compatibilizante para as blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP. Comportamento similar foi observado por BENHAMIDA et al.,(2010) em blendas de PEBD/EBAGMA e

PET/EBAGMA, que também apresentaram um decréscimo do diâmetro da fase dispersa com aumento da concentração de P(E-co-MA-co-GMA) para ambas as blendas estudadas.

A Figura 27 mostra a interação interfacial e a boa adesão promovidas pelo compatibilizante na blenda R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5).

A Figura 28 apresenta as micrografias obtidas por MEV no sentido longitudinal ao fluxo de injeção nas blendas (a) R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3), (b) R-PET/ PP /P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3) com aumento de 3000X. Essas imagens comprovam que as blendas obtidas neste trabalho realmente apresentaram uma morfologia de dispersão de gotas numa matriz contínua.

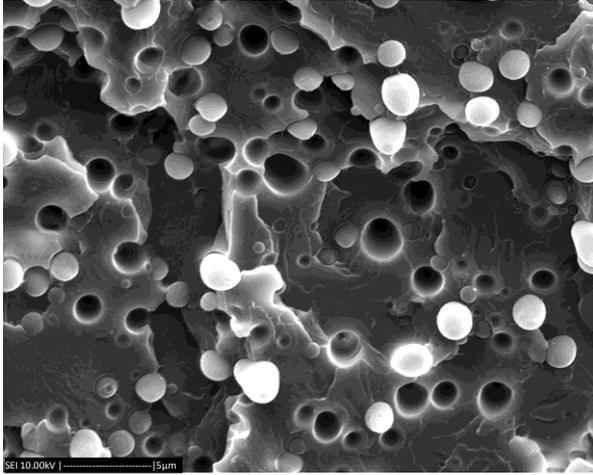
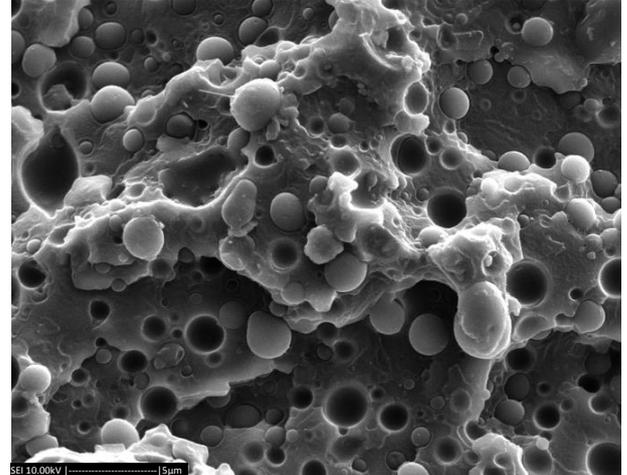
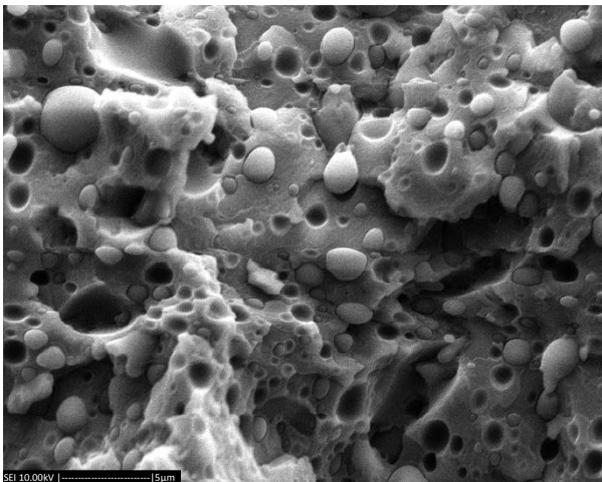
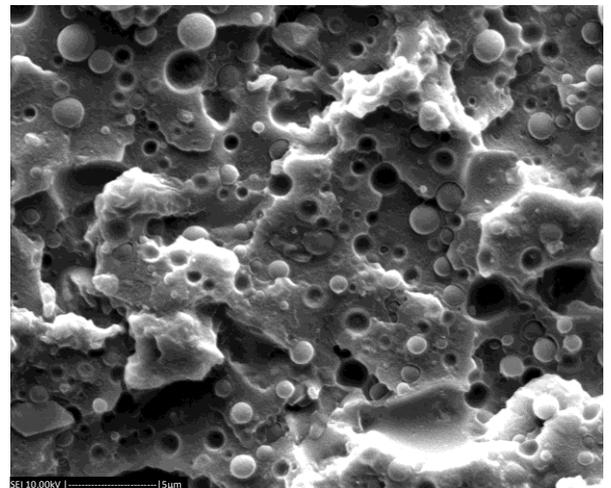
(a) (90/10)**(b) (89/10/1)****(c) (87/10/3)****(d) (85/10/5)**

Figura 25. Micrografias obtidas por MEV das blendas (a) : R-PET/ PP (90/10), (b) R-PET/ PP/P(E-co-MA-co-GMA) (89/10/1), (c) R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3), (d) R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5). Aumento de 3000X, Fonte: Autor

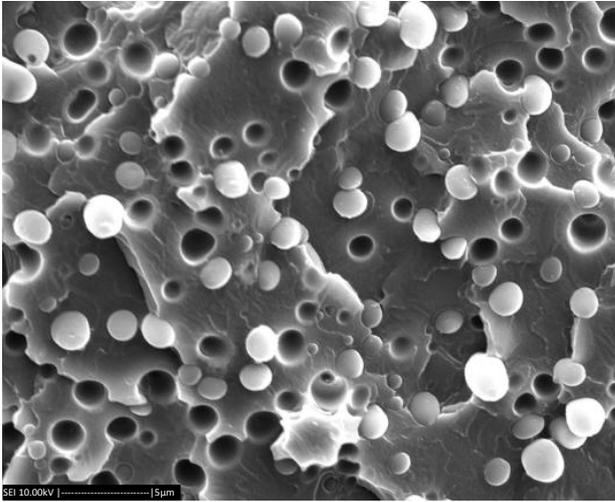
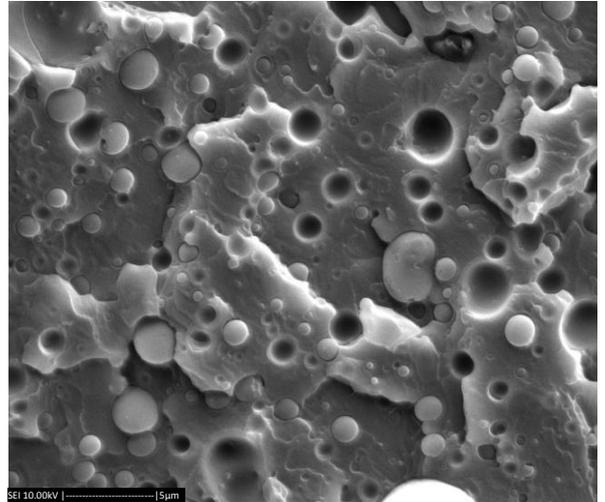
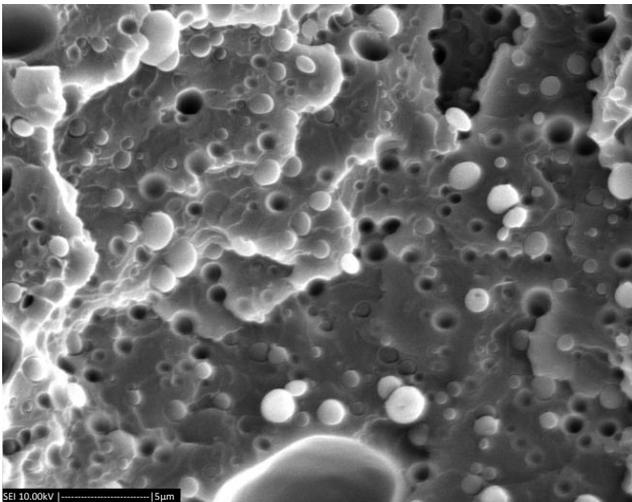
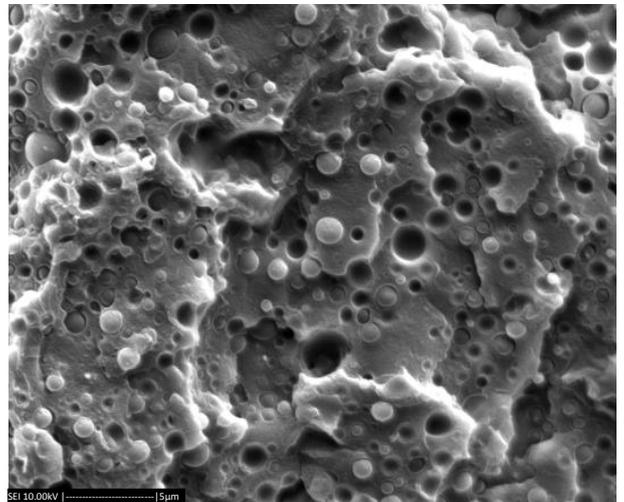
(a) (90/10)**(b) (89/10/1)****(c) (87/10/3)****(d) (85/10/5)**

Figura 26. Micrografias obtidas por MEV das blendas (a) : R-PET/ PP-EP (90/10), (b)R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (89/10/1), (c)R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3), (d) R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5). Aumento de 3000X

Fonte: Autor

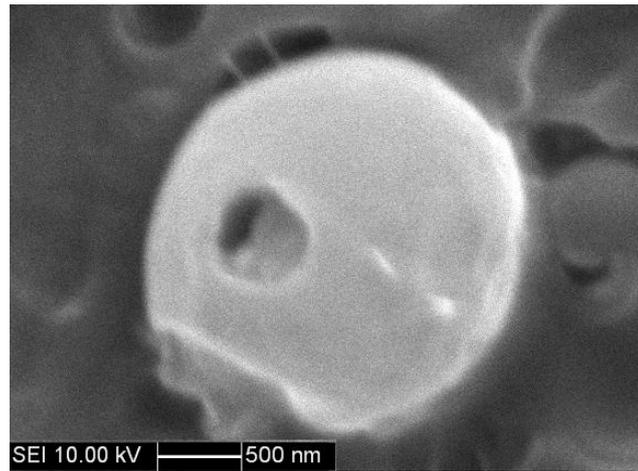


Figura 27. Interação interfacial promovida pelo compatibilizante: blenda R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) com aumento de 5000X.
Fonte: Autor

(a) (87/10/3)

(b) (87/10/3)

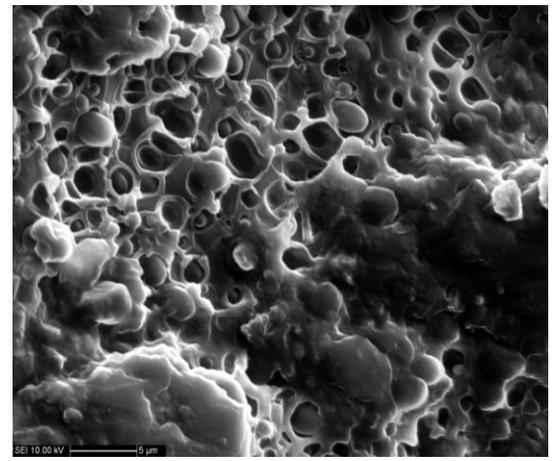
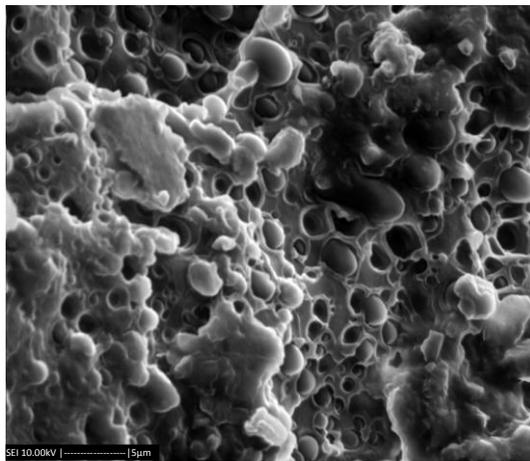


Figura 28. Morfologia das blendas : (a) R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3), (b) R-PET/ PP /P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3), micrografias obtidas por MEV tiradas no sentido longitudinal ao fluxo de injeção. Aumento de 3000X.
Fonte: Autor

A Tabela 5 e a Figura 29 apresentam o diâmetro numérico médio da fase dispersa das blendas estudadas neste trabalho em função da concentração de P (E-co-EA-co-GMA) adicionado. As Figuras 30 a e b apresentam a distribuição do diâmetro da fase dispersa das blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP, sem, e com adição de agente compatibilizante em diferentes concentrações.

A redução de tamanho de partículas (DnR) para uma concentração de compatibilizante foi calculado para R-PET/PP-EP e R-PET/PP, blendas compatibilizadas com P (E-co-EA-co-GMA), utilizando a seguinte equação:

$$D_n R = \frac{D_{no} - D_{nc}}{D_{no}} \times 100\% \quad \dots(3)$$

Sendo D_{no} a média do diâmetro da fase dispersa da mistura sem a adição de compatibilizante e D_{nc} a média do diâmetro da fase dispersa da blenda a uma concentração c de compatibilizante. Os valores obtidos também estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Quantificação da morfologia das blendas PET / PP-PE e PET / PP

Blenda (% em massa)	Dn (μm)	DnR (%)
R-PET/PP-EP (90/10)	1,50 (\pm 0,52)	-
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)(89/10/1)	1,35 (\pm 0,59)	10
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)(87/10/3)	0,91 (\pm 0,45)	39
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)(85/10/5)	0,86 (\pm 0,50)	43
R-PET/PP (90/10)	1,21 (\pm 0,66)	-
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)(89/10/1)	1,04 (\pm 0,49)	14
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)(87/10/3)	0,98 (\pm 0,51)	19
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)(85/10/5)	0,90 (\pm 0,49)	26

Fonte: Autor

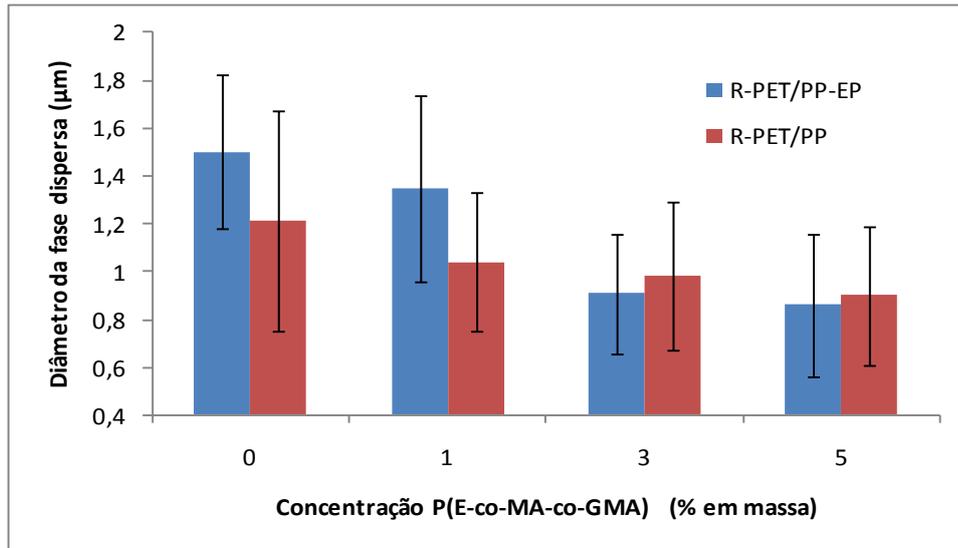
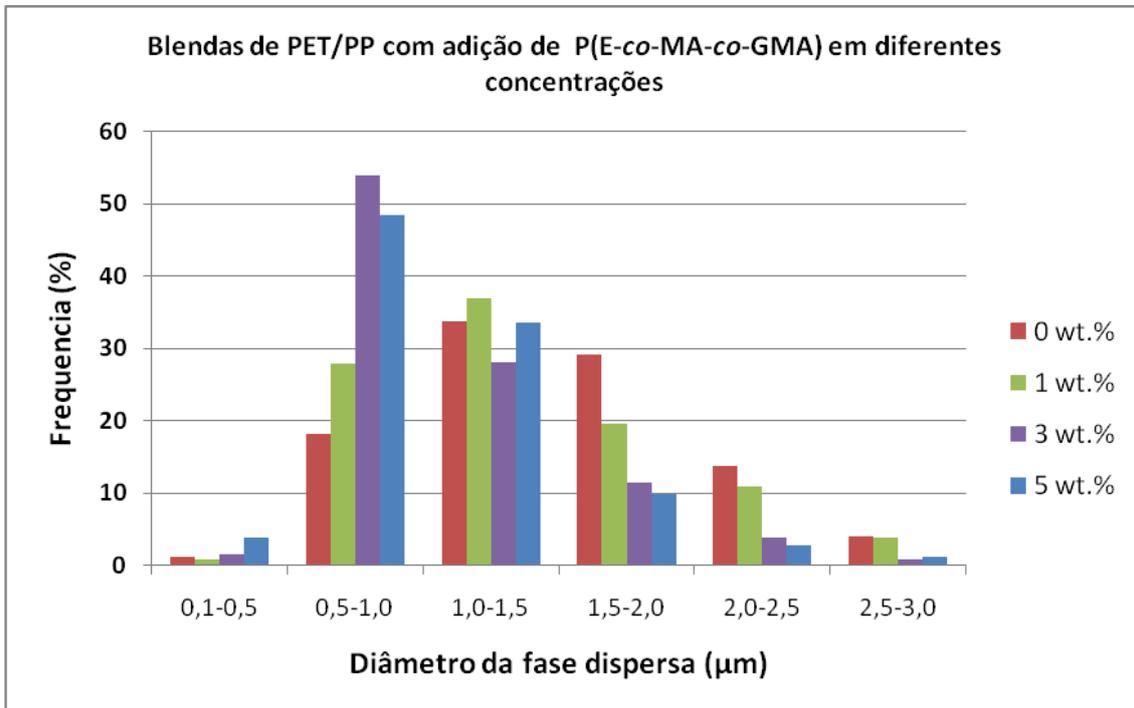


Figura 29. Diâmetro médio das partículas da fase dispersa em função da concentração de agente compatibilizante adicionado nas blendas R-PET/PP-EP e R-PET/PP.

Fonte: Autor

(a)



(b)

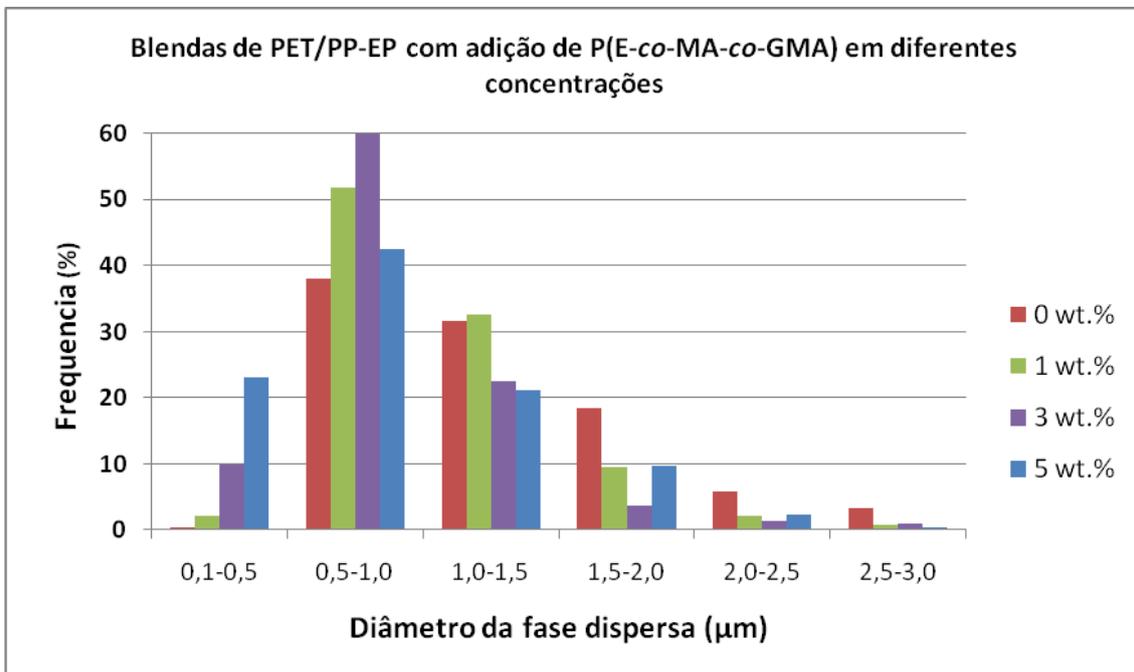


Figura 30. Distribuição do diâmetro da fase dispersa das blendas (a) R-PET/PP e (b) R-PET/EP-PP sem e com adição de agente compatibilizante em diferentes concentrações.

Fonte: Autor

Observa-se que o diâmetro da fase dispersa decresce com o aumento da concentração do compatibilizante, indicando a efetividade do P(E-*co*-MA-*co*-GMA) como agente compatibilizante para as blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP.

Ainda que o diâmetro da fase dispersa da blenda R-PET/PP sem compatibilizante tenha um valor menor, a eficácia do compatibilizante foi maior para as blendas R-PET/PP-EP, para a qual a redução do diâmetro foi de 43% em comparação a 26% para a blenda R-PET/PP, ambas modificadas com 5% de P(E-*co*-MA-*co*-GMA).

4.2 Análises de Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR)

Foram realizados análises de FTIR para verificar a ocorrência da reação entre os grupos epoxi presentes no compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA) com os grupos terminais do PET.

Segundo TSA; CHANG,(1996), as bandas 846, 909 e 995 cm^{-1} são vibrações características de grupos epóxi presentes no compatibilizante (EGMA) etileno-*co*-metacrilato de glicidila. Quando a reação dos grupos epoxi do compatibilizante ocorre com os grupos terminais do PBT nota-se o desaparecimento das bandas (909 e 995 cm^{-1}), indicando que ocorreu a abertura do anel epoxi e que de fato ocorreu a reação com os grupos terminais do PBT.

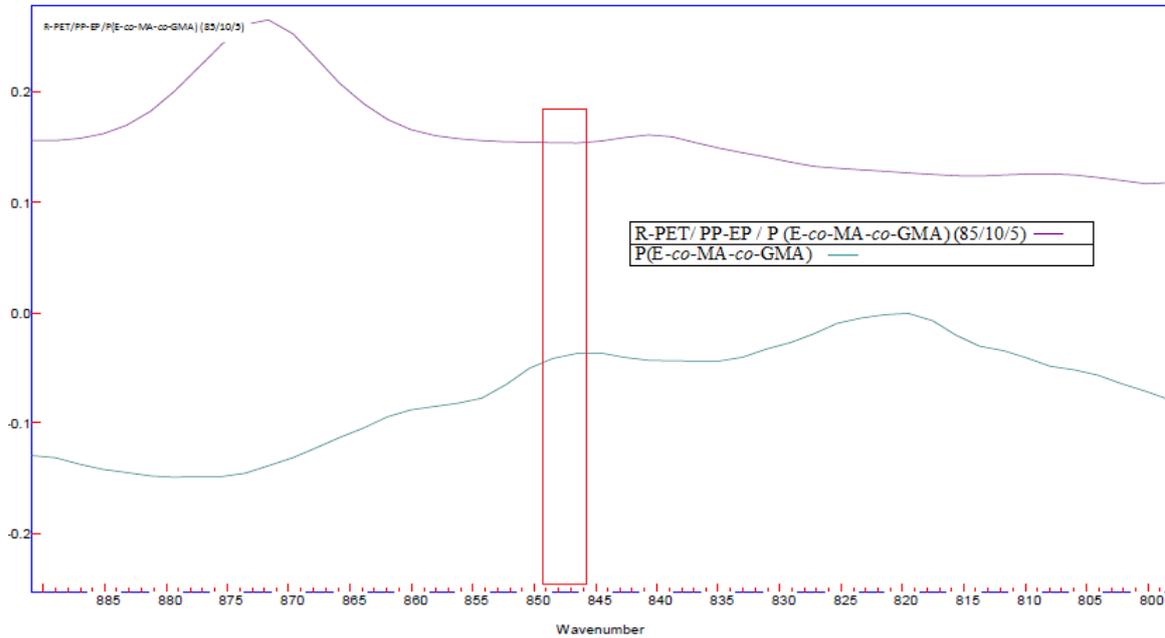
KALFOGLOU, et al.,(1995), cita em seu estudo o desaparecimento da banda 912 cm^{-1} presentes nos compatibilizantes E-EA-GMA poli(etileno-*co*-acrilato de etila-*co*- metacrilato de glicidila e E-GMA poli(etileno-*co*-metacrilato de glicidila) em virtude da abertura do anel epóxi após reagir com os grupos terminais do PET.

As Figuras 31a e 31b mostram os espectros de FTIR obtidos para a blenda R-PET/PP-EP/P(E-*co*-MA-*co*-GMA) (85/10/5) e para o compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA) para banda 846 cm^{-1} e para as bandas 909 e 912 cm^{-1} , respectivamente. A Figura 31c e 31d mostram os espectros de FTIR obtidos para a blenda R-PET/PP/P(E-*co*-MA-*co*-GMA) (85/10/5) e para o compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA) para banda 846 cm^{-1} , 909 e 912 cm^{-1} , respectivamente e as Figuras 31 (e) e 31 f mostram os espectros de FTIR obtidos para a blenda R-PET/PP/P(E-*co*-MA-*co*-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA), R-PET/PP-EP/P(E-*co*-MA-*co*-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA) para a banda 995 cm^{-1} .

Pode-se observar que não foi possível reconhecer os picos característicos em 846, 909, 912 e 995 nas blendas analisadas. Este desaparecimento das bandas do grupo epóxi pode ser um indício da reação deste grupo com os grupos terminais do PET. No entanto, esta análise

deve ser feita com cuidado devido à baixa concentração de agente compatibilizante presente na blenda o que pode ocasionar erros de interpretação dos resultados.

(a)



(b)

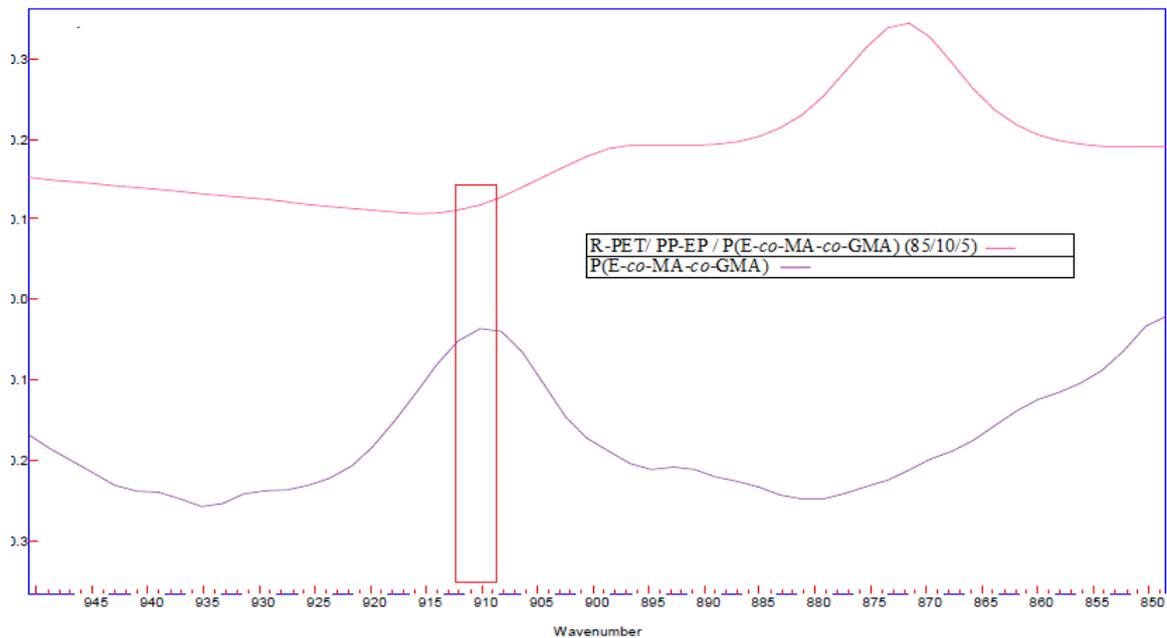


Figura 31 – Os espectros de FTIR obtidos (a) Para a blenda R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para a banda 846 cm^{-1} , (b) R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para as bandas 909 e 912 cm^{-1} .

Fonte: Autor

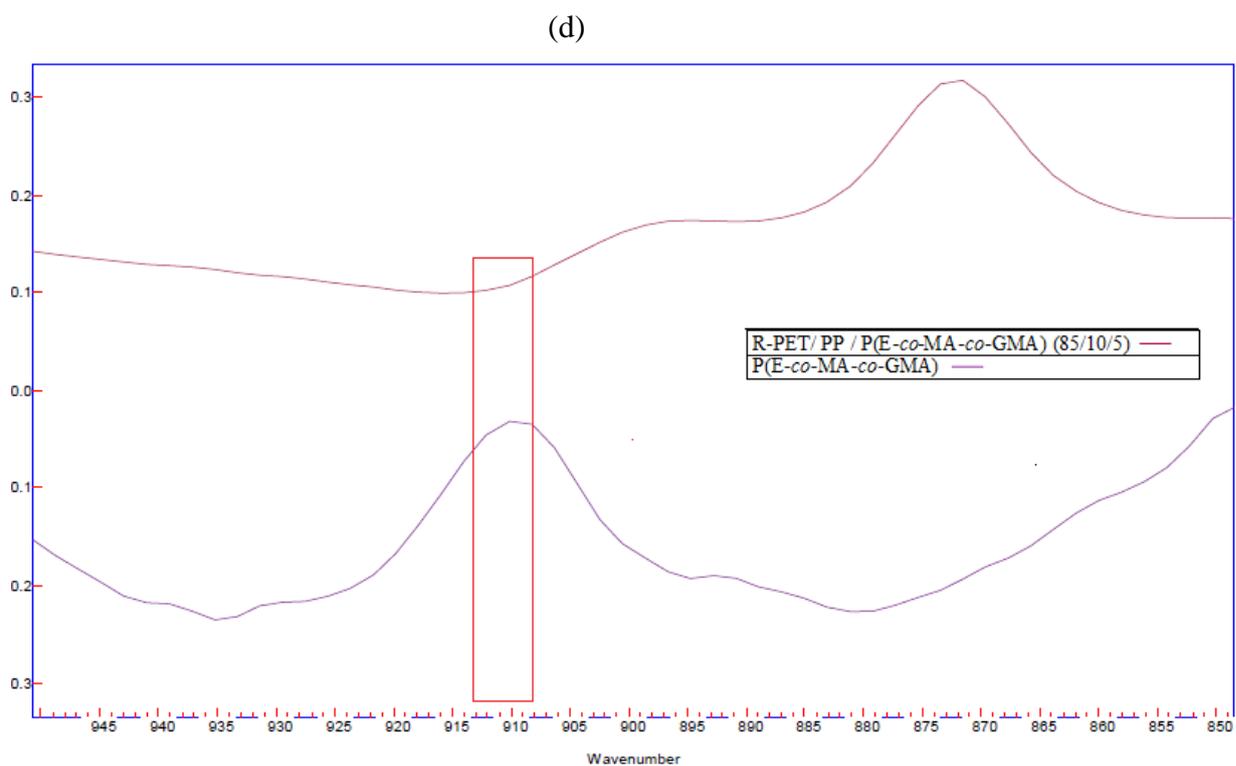
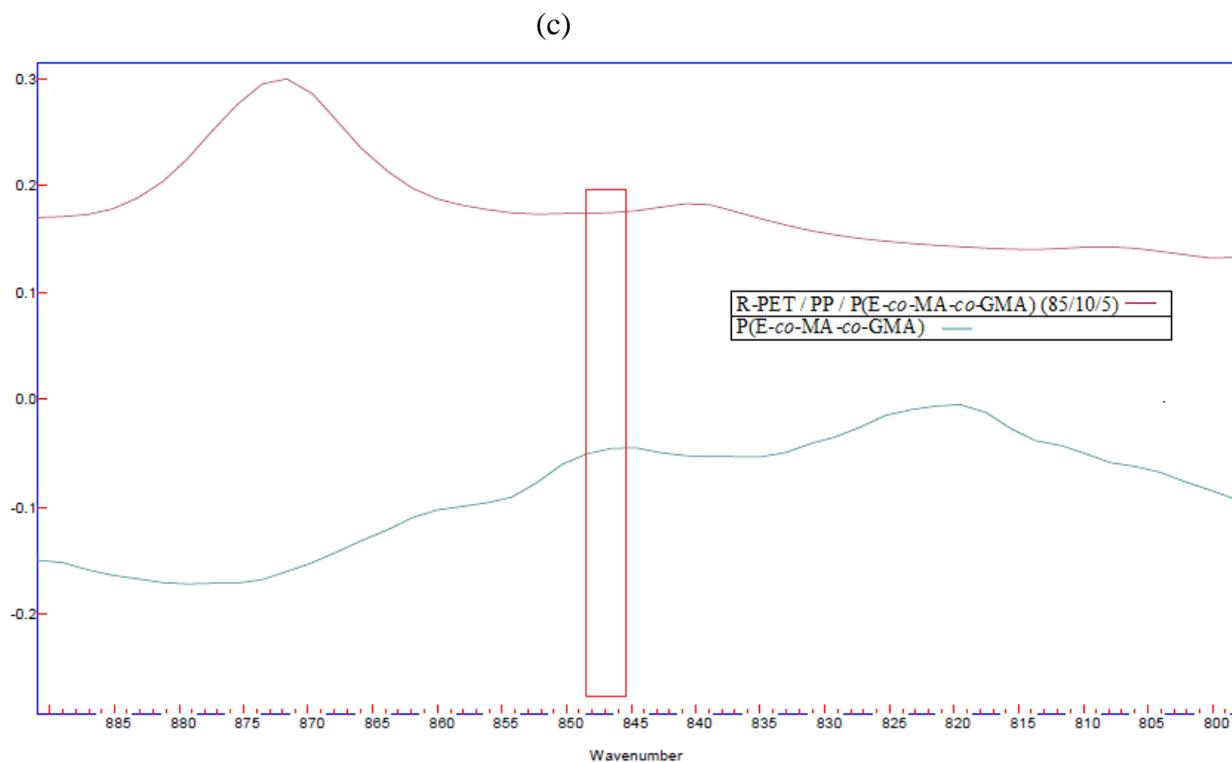
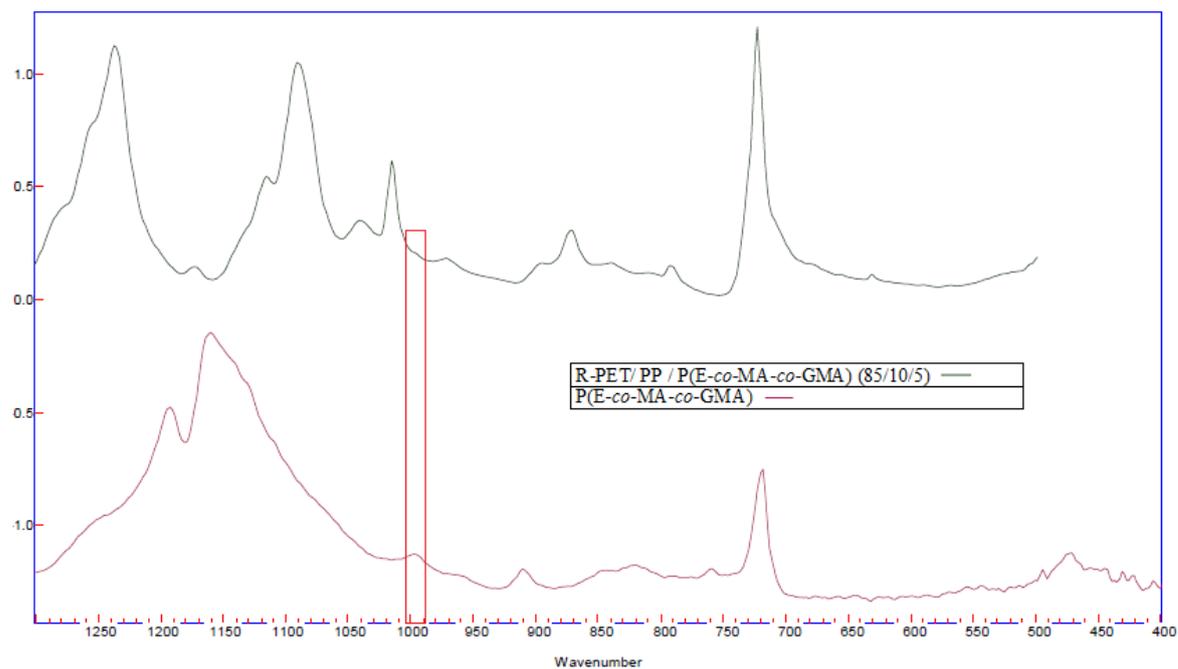


Figura 32 – Espectros de FTIR obtidos (c) Para a blenda R-PET/PP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para a banda 846 cm^{-1} , (d) R-PET/PP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para as bandas 909 e 912 cm^{-1} .

Fonte: Autor

(e)



(f)

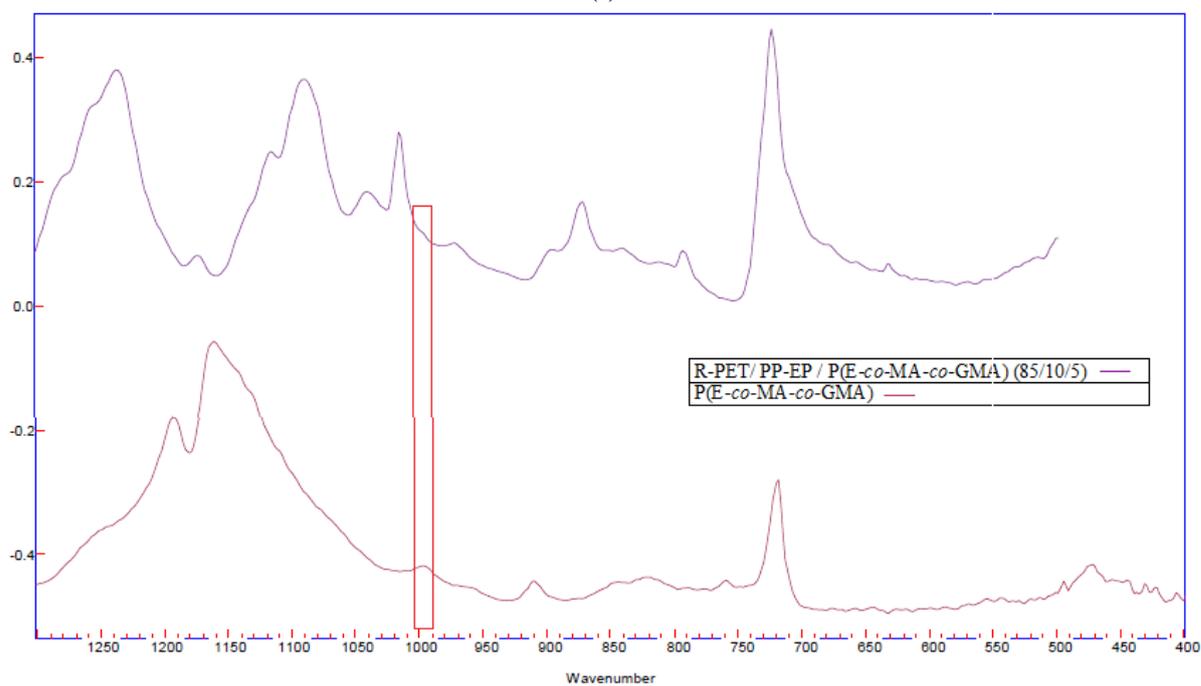


Figura 33 – Espectros de FTIR obtidos (e) R-PET/PP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para a banda 995 cm⁻¹, (f) R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5) e compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) para a banda 995 cm⁻¹.

Fonte: Autor

4.3 Caracterização Térmica

4.3.1 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 34 apresenta as curvas DSC das blendas R-PET/PP-EP e R-PET/PP sem adição de compatibilizante e com adição de 5% em massa de compatibilizante de amostras provenientes do interior dos corpos de prova injetados. Através destas curvas, é possível observar a temperatura de transição vítrea (T_g) do R-PET, as temperaturas de fusão (T_m) do PP ou PP-EP. Não foi possível a obtenção da T_g do PP ou PP-EP uma vez que são abaixo da temperatura ambiente e o equipamento de DSC utilizado realiza ensaios somente a partir da temperatura ambiente. Também verificou-se que o R-PET apresentou cristalização a frio sendo este um comportamento característico do PET quando apresenta baixa cristalinidade inicial. As curvas de DSC de amostras das blendas R-PET/PP-EP e R-PET/PP provenientes da superfície dos corpos de prova injetados apresentaram comportamento similar, assim como as blendas contendo de 1 e 3% em massa de compatibilizante.

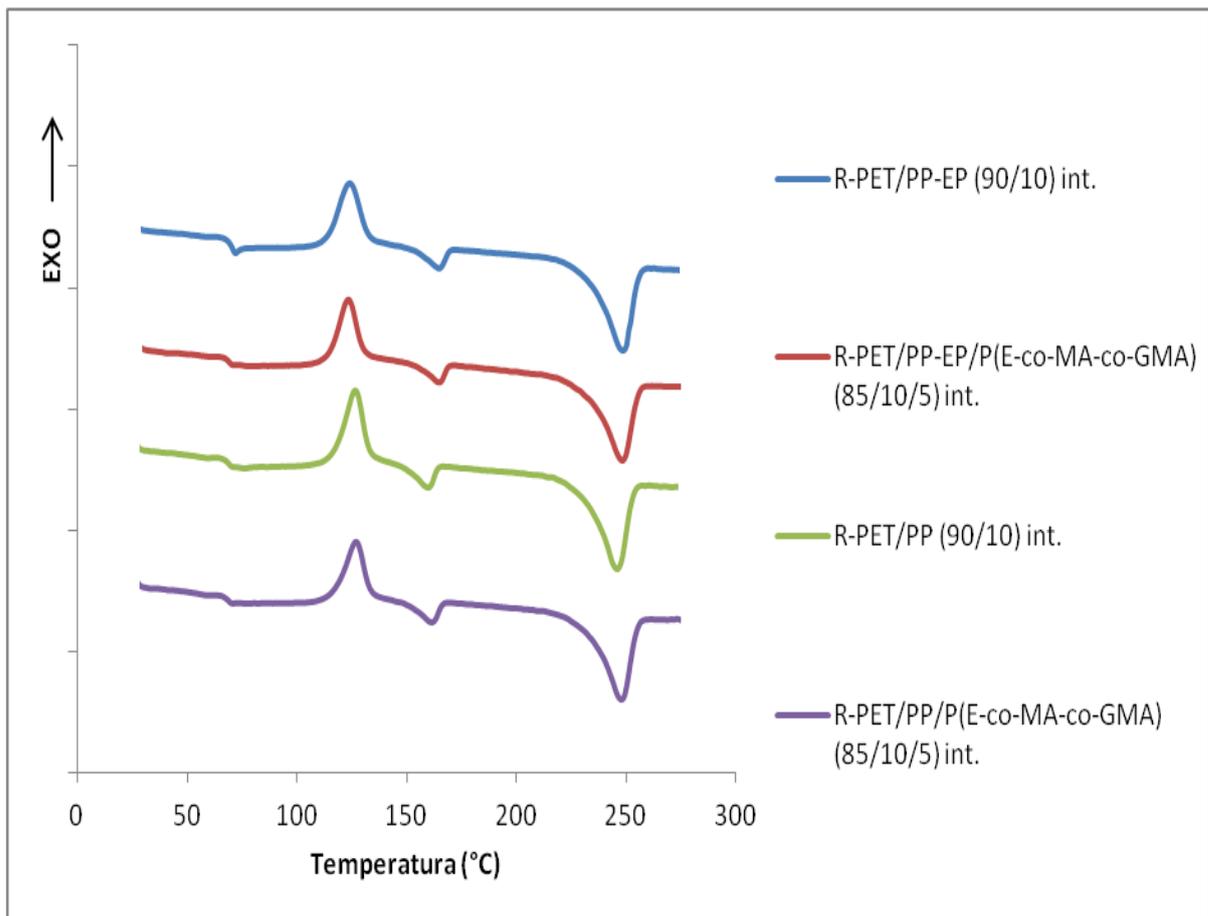


Figura 34. Curvas DSC das Blendas R-PET/PP-EP, R-PET/PP sem compatibilizantes e com 5% de compatibilizante.

Fonte: Autor

A Tabela 6 apresenta os valores de Tg, Tm e Tc do R-PET e a Tabela 7 apresenta os valores de Tm do PP ou PP-EP para as blendas estudadas. Pode-se observar que não houve mudanças significativas tanto nas temperaturas características do R-PET quanto nas do PP ou PP-EP. Esperava-se um decréscimo na temperatura de transição vítrea (Tg) do R-PET, devido à compatibilização. É possível que este tipo de análise não tenha sensibilidade suficiente para a observação de mudanças.

As Tgs do PP e do PP-EP não foram observadas, pois a Tg destes polímeros ocorre abaixo da temperatura ambiente e o equipamento onde os ensaios foram realizados não possuía dispositivo para análises em temperatura abaixo da ambiente.

Tabela 6: Caracterização Calorimétrica do R-PET nas Blendas R-PET/PP-EP, R-PET/PP sem compatibilizantes e com 5% de compatibilizante

Blenda	Amostra	R-PET						
		Cristalização a frio			Fusão			
		Tg (°C)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	$\Delta H_m - \Delta H_c$ (J/g)	Xc% R-PET
R-PET (puro)	aleatório	70	129	30	248	51	21	15
R-PET/ PP-EP (90/10)	interior	71	129	26	248	45	19	15
	superfície	70	127	26	248	47	21	16
R-PET/ PP-EP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5)	interior	69	127	27	248	50	23	18
	superfície	69	127	24	247	45	21	14
R-PET/ PP (90/10)	interior	69	124	26	248	45	19	15
	superfície	72	128	26	248	45	19	17
R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5)	interior	69	123	27	248	50	23	18
	superfície	68	125	25	248	43	18	16

Fonte: Autor

Tabela 7: Caracterização Calorimétrica do PP ou PP-EP nas Blendas R-PET/PP-EP, R-PET/PP sem compatibilizantes e com 5% de compatibilizante

Blenda	Amostra	PP ou PP-EP		
		Fusão		
		T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c % PP ou PP-EP
PP-EP (puro)	aleatório	167	64	38
R-PET/ PP-EP (90/10)	interior	162	7	41
	superfície	160	7	43
R-PET/ PP-EP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5)	interior	162	8	43
	superfície	162	7	38
PP (puro)	aleatório	164	97	59
R-PET/ PP (90/10)	interior	165	7	44
	superfície	164	7	42
R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5)	interior	165	7	47
	superfície	164	6	41

Fonte: Autor

A porcentagem de cristalinidade (X_c %) dos componentes das blendas foi determinada pela relação (CALVÃO et al. 2010):

$$X_c\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times \omega} \times 100\% \quad \dots(4)$$

Sendo ΔH_m= calor de fusão de cada componente da blenda; ΔH_m⁰ = calor de fusão do polímero 100% cristalino, tendo sido adotado 119,8 J/g para R-PET, citado por PLUTA, et al., (2001) e 190,0 J/g para PP e PP-EP citado por CAMPOS, et al., (2010). O valor calor de fusão do PP e do PP-EP 100% cristalinos foi considerado o mesmo, uma vez que não foram encontrados valores para o PP-EP na literatura e ω = fração em massa de cada fase, tendo sido adotado 0,9 para R-PET e 0,1 para PP e PP-EP considerando os cálculos realizador por Calvão et al., (2010).

Como o R-PET apresentou uma cristalização a frio durante o aquecimento nos ensaios de DSC (após passar pela sua T_g), a cristalinidade obtida, considerando o calor de fusão do R-PET, não representa a cristalinidade inicial da amostra ensaiada e sim a cristalinidade inicial mais a cristalinidade obtida durante o ensaio. Por essa razão, a porcentagem de cristalinidade inicial (original) do R-PET foi calculada considerando os cálculos realizados por BANDYOPADHYAY, et al., (2007), através da subtração de $(\Delta H_m - \Delta H_c)$, sendo ΔH_m a entalpia de fusão do R-PET e ΔH_c a entalpia de cristalização a frio do R-PET, cujo resultado foi dividido pelo calor de fusão para o PET 100% cristalino (119,8 J/g), multiplicado por ω (0,9).

Não foram observadas mudanças em relação à superfície e ao interior dos corpos de prova analisados das blendas estudadas.

Para a T_c do R-PET, a adição do compatibilizante não provou mudanças significativas nas blendas.

A porcentagem de cristalinidade do R-PET não foi influenciada quando adicionado PP, PP-EP e compatibilizante na blenda.

No entanto, nota-se um pequeno aumento da porcentagem de cristalinidade do PP-EP com a mistura de R-PET e compatibilizante na blenda e ocorreu um decréscimo na porcentagem de cristalinidade do PP com a mistura de R-PET e compatibilizante na blenda. Estes resultados observados foram contrários aos observados por PLUTA, et al.,(2001) estudando as blendas R-PET e R-PEAD compatibilizadas com poli(etileno-*co*- metacrilato de glicidila) (EGMA) ou poli(estireno-etileno/butileno- estireno) graftizado com anidrido maleico (SEBS-*g*-MAn). Os autores observaram que o polietileno presente nas blendas influenciou na cristalização do PET. No entanto, o PET não alterou significativamente a cristalização do polietileno. E a adição dos compatibilizantes não alterou o comportamento de cristalização dos componentes das blendas.

Verificou-se também que as T_m do R-PET, PP e PP-EP praticamente não variaram, mantendo-se entre 247 °C a 248°C para o R-PET, para o PP, entre 160 °C a 162°C e para PP-EP entre 164°C e 165°C.

4.3.2 Ponto de Amolecimento Vicat e Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos dos ensaios de Ponto de Amolecimento Vicat e Deflexão por Temperatura HDT.

Observa-se que ocorreu um pequeno aumento da temperatura de Amolecimento Vicat comparando o R-PET com as blendas sem compatibilizante. Para as blendas R-PET/PP/P(E-co-MA-co-GMA) houve um pequeno decréscimo na temperatura Vicat e para as blendas R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) nota-se um discreto aumento da temperatura sendo mais perceptível nas blendas R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)(85/10/5). Mas de uma maneira geral o que nota-se que as alterações são muito pequenas.

Também não foram observadas mudanças significativas nas temperaturas para o ensaio de HDT das blendas com e sem adição de compatibilizante em comparação ao R-PET puro.

Tabela 8 – Temperaturas obtidas nos ensaios de Ponto de Amolecimento Vicat e Deflexão por Temperatura HDT

	Vicat (°C)	HDT (°C)
R-PET	79,3 (± 0,1)	62,0 (± 0)
PP processado	151,3 (± 1,5)	53,9 (± 0,5)
PP-EP processado	145,5 (± 1,5)	52,7 (±0,2)
R-PET/PP (90/10)	77,4 (± 0,2)	62,0 (± 0,1)
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)(89/10/1)	78,4 (±0,6)	63,3 (±0,1)
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)(87/10/3)	78,9 (± 0,0)	62,2 (±0,1)
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)(85/10/5)	77,4 (±0,3)	62,3 (±0,1)
R-PET/PP-EP (90/10)	76,6 (±0,8)	63,0 (±0,1)
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)(89/10/1)	76,6 (±0,5)	62,0 (±0,2)
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)(87/10/3)	77,2 (±0,2)	61,7 (±0,1)
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)(85/10/5)	76,4 (±0,3)	61,2 (±0,4)

Fonte: Autor

4.4 Dureza

A Tabela 9 apresenta as durezas Shore D instantâneas e após 15s.

Comparando as durezas instantâneas com as durezas após 15s, verifica-se que há decréscimo na dureza, após 15s. Isto ocorre devido à natureza viscoelástica dos polímeros que após um tempo com uma deformação constante, relaxam e conseqüentemente, a dureza diminui.

Comparando as blendas com e sem compatibilizantes, nota-se que são pequenas as alterações tanto nas durezas Instantâneas como nas durezas após 15s.

Tabela 9 – Dureza Shore D

Blenda	Dureza Instantânea	Dureza após 15 s
R-PET	73 (± 1)	69 (± 1)
PP	70 (± 1)	64 (± 1)
PP-EP	64 (± 1)	54 (± 1)
R-PET/ PP (90/10)	73 (± 1)	68 (± 1)
R-PET/ PP/P(E-co-MA-co-GMA) (89/10/1)	71 (± 1)	67 (± 1)
R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3)	72 (± 2)	68 (± 1)
R-PET/ PP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5)	70 (± 1)	66 (± 1)
R-PET/PP-EP (90/10)	72 (± 1)	66 (± 1)
R-PET/PP-EP/ P(E-co-MA-co-GMA) (89/10/1)	73 (± 1)	67 (± 1)
R-PET/PP-EP/ P(E-co-MA-co-GMA) (87/10/3)	72 (± 1)	67 (± 1)
R-PET/PP-EP/ P(E-co-MA-co-GMA) (85/10/5)	72 (± 1)	66 (± 1)

Fonte: Autor

4.5 Propriedades Mecânicas

4.5.1 Resistência ao Impacto

A Tabela 10 apresenta os resultados de resistência ao impacto para os polímeros puros R-PET, PP e PP-EP e para as blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP, modificados ou não, com compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) em diferentes concentrações.

Tabela 10: Resultados dos ensaios de impacto.

	Resistência ao impacto (J/m)
R-PET	17,0 (\pm 1,7)
PP	35,0 (\pm 1,9)
PP-EP	Não fraturou
R-PET/PP-EP 90/10	18,6 (\pm 0,8)
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA) 89/10/1	20,7 (\pm 1,3)
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co- GMA)87/10/3	22,5 (\pm 0,8)
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co- GMA)85/10/5	32,0 (\pm 1,0)
R-PET/PP 90/10	15,5 (\pm 1,1)
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co- GMA)89/10/1	17,5 (\pm 0,3)
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co- GMA)87/10/3	18,6 (\pm 0,6)
PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)85/10/5	21,7 (\pm 0,4)

Fonte: Autor

A Figura 35 apresenta o gráfico comparativo da resistência ao impacto das blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP, modificados ou não, com compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) em diferentes concentrações.

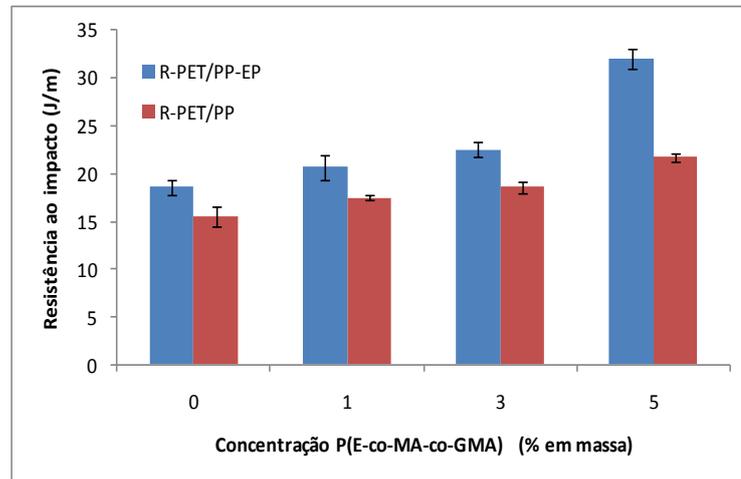


Figura 35: Gráfico comparativo das propriedades de resistência ao impacto.

Fonte: Autor

Pode-se observar que a adição de PP-EP no R-PET, mesmo sem a adição de agente compatibilizante, resulta num aumento da resistência ao impacto quando comparado ao R-PET puro. Verifica-se também que a blenda R-PET/PP-EP não modificada apresenta um maior valor de resistência ao impacto que a blenda R-PET/PP não modificada. Nota-se que o copolímero PP-EP puro já apresenta elevada resistência ao impacto. Este comportamento pode estar relacionado às seqüências etileno-propileno presentes no copolímero PP-EP, que contribuem para a sua natureza elastomérica.

Quando o compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) é adicionado às blendas R-PET/PP-EP e R-PET/PP, observa-se um aumento dos valores de resistência ao impacto para ambas as blendas. PIETRASANTA et al. (1999), estudando blendas de PET/PEAD, PRACELLA et al. (2002), estudando blendas de R-PET/PEAD e R-PET/R-PE, FRIEDRICH et al. (2004), estudando blendas de R-PET/PP e PLUTA et al. (2001), estudando blendas R-PET e R-PEAD, todas compatibilizadas com copolímeros contendo a função metacrilato de glicidila (GMA) observaram também aumento nos valores de resistência ao impacto das blendas.

No entanto, quando o compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) é adicionado às blendas R-PET/PP-EP, a resistência ao impacto destas blendas apresenta um pronunciado aumento quando comparado às blendas R-PET/PP modificadas com o mesmo compatibilizante. Estes

resultados podem sugerir que as seqüências de etileno presentes tanto no copolímero P(E-*co*-MA-*co*-GMA) como no copolímero PP-EP, aumentam as interações entre as cadeias nas blendas R-PET/PP-EP/P(E-*co*-MA-*co*-GMA), resultando numa maior compatibilidade em comparação com as blendas R-PET/PP/P(E-*co*-MA-*co*-GMA).

MARTÍNEZ et al. (2005) obteve comportamento similar, realizando um estudo comparativo entre as blendas PP/EVA e PP-EP/EVA onde mostrou que a seqüência de etileno presentes tanto no copolímero PP-EP, quanto no EVA, resultaram numa maior eficiência da compatibilização.

4.5.2 Resistência à Tração e à Flexão

As Tabelas 11 e 12 apresentam os resultados das propriedades mecânicas em tração e flexão dos polímeros puros R-PET, PP e PP-EP e das blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP modificadas, ou não, com compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA) em diferentes concentrações. As Figuras 36 e 37 apresentam gráficos comparativos das propriedades mecânicas das blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP modificados, ou não, com compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA) em diferentes concentrações.

A resistência a tração e o módulo de elasticidade aparente das blendas R-PET/PP-EP e R-PET/PP apresentaram um decréscimo com o aumento da concentração de P(E-*co*-MA-*co*-GMA), sendo que as blendas R-PET/PP-EP apresentaram valores menores em comparação às blendas R-PET/PP. Comportamento semelhante pode ser observado para os valores de resistência a flexão e módulo em flexão. Este comportamento pode estar relacionado à natureza elastomérica das seqüências de etileno presentes tanto no P(E-*co*-MA-*co*-GMA) como no copolímero PP-EP.

Comportamento similar foi observado por PIETRASANTA et al.,(1999), estudando blendas de PET/PEAD, PRACELLA et al.,(2002) estudando blendas de R-PET/PEAD, R-PET/R-PE, FRIEDRICH et al.,(2004) estudando blendas de R-PET/PP, todas compatibilizadas com o copolímero (etileno-*co*-metacrilato de glicidila) (E-GMA) e KACI et al., estudando as blendas PEDB/PET e R-PEDB/R-PET compatibilizadas com o copolímero poli (etileno-*co*- acrilato de butila-*co*- metacrilato de glicidila) (EBAGMA).

O alongamento na ruptura das blendas R-PET/PP-EP apresenta um pronunciado aumento com adição de compatibilizante quando comparado às blendas R-PET/PP. Este comportamento pode indicar que as seqüências de etileno presentes tanto no copolímero P(E-*co*-MA-*co*-GMA) como no copolímero PP-EP aumentam as interações entre as cadeias nas blendas R-PET/PP-EP/P(E-*co*-MA-*co*-GMA), resultando numa maior compatibilidade em

comparação com as blendas R-PET/PP/P(E-co-MA-co-GMA). Resultados semelhantes foram observados por MARTÍNEZ et al.,(2005).

Através das análises morfológicas das blendas é possível verificar que as blendas R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA) apresentam menor diâmetro de partícula, o que contribuí para comportamento mecânico mencionado anteriormente.

Tabela 11: Resultados dos ensaios de tração

	Módulo de elasticidade aparente (MPa)	Resistência a tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
R-PET	2672 (\pm 162)	57,9 (\pm 0,5)	>100
PP	1295 (\pm 112)	28,9 (\pm 0,9)	>100
PP-EP	1135 (\pm 125)	20,4 (\pm 0,3)	>100
R-PET/PP-EP 90/10	2405 (\pm 89)	45,8 (\pm 0,5)	53,7 (\pm 3,7)
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)89/10/1	2384 (\pm 117)	43,3 (\pm 0,5)	60,8 (\pm 4,2)
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)87/10/3	2146 (\pm 63)	39,6 (\pm 0,2)	86,7 (\pm 4,8)
R-PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)85/10/5	2140 (\pm 80)	35,9 (\pm 0,1)	99,1 (\pm 5,3)
R-PET/PP 90/10	2499 (\pm 151)	47,3 (\pm 0,5)	34,5 (\pm 3,7)
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)89/10/1	2443 (\pm 86)	45,5 (\pm 0,2)	35,8 (\pm 4,2)
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)87/10/3	2249 (\pm 162)	40,7 (\pm 0,6)	49,9 (\pm 4,8)
R-PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)85/10/5	2210 (\pm 195)	36,8 (\pm 0,7)	49,4 (\pm 5,3)

Fonte: Autor

Tabela 12 : Resultados dos ensaios de resistência a flexão em três pontos

	Módulo em flexão (0,3% def.) (MPa)	Resistência a Flexão (5% def.) (MPa)
PET	2426 (\pm 14)	87,3 (\pm 0,5)
PP	1205 (\pm 45)	39,4 (\pm 1,3)
EP	1003 (\pm 10)	29,2 (\pm 0,1)
PET/PP-EP 90/10	2146 (\pm 67)	69,2 (\pm 1,7)
PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)89/10/1	2045 (\pm 22)	65,2 (\pm 0,7)
PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)87/10/3	1844 (\pm 62)	63,4 (\pm 1,7)
PET/PP-EP/(P(E-co-MA-co-GMA)85/10/5	1817 (\pm 9)	57,2 (\pm 0,9)
PET/PP 90/10	2163 (\pm 21)	73,9 (\pm 0,3)
PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)89/10/1	2101 (\pm 78)	69,2 (\pm 0,5)
PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)87/10/3	2009 (\pm 86)	65,0 (\pm 1,8)
PET/PP/(P(E-co-MA-co-GMA)85/10/5	1870 (\pm 30)	61,3 (\pm 0,4)

Fonte: Autor

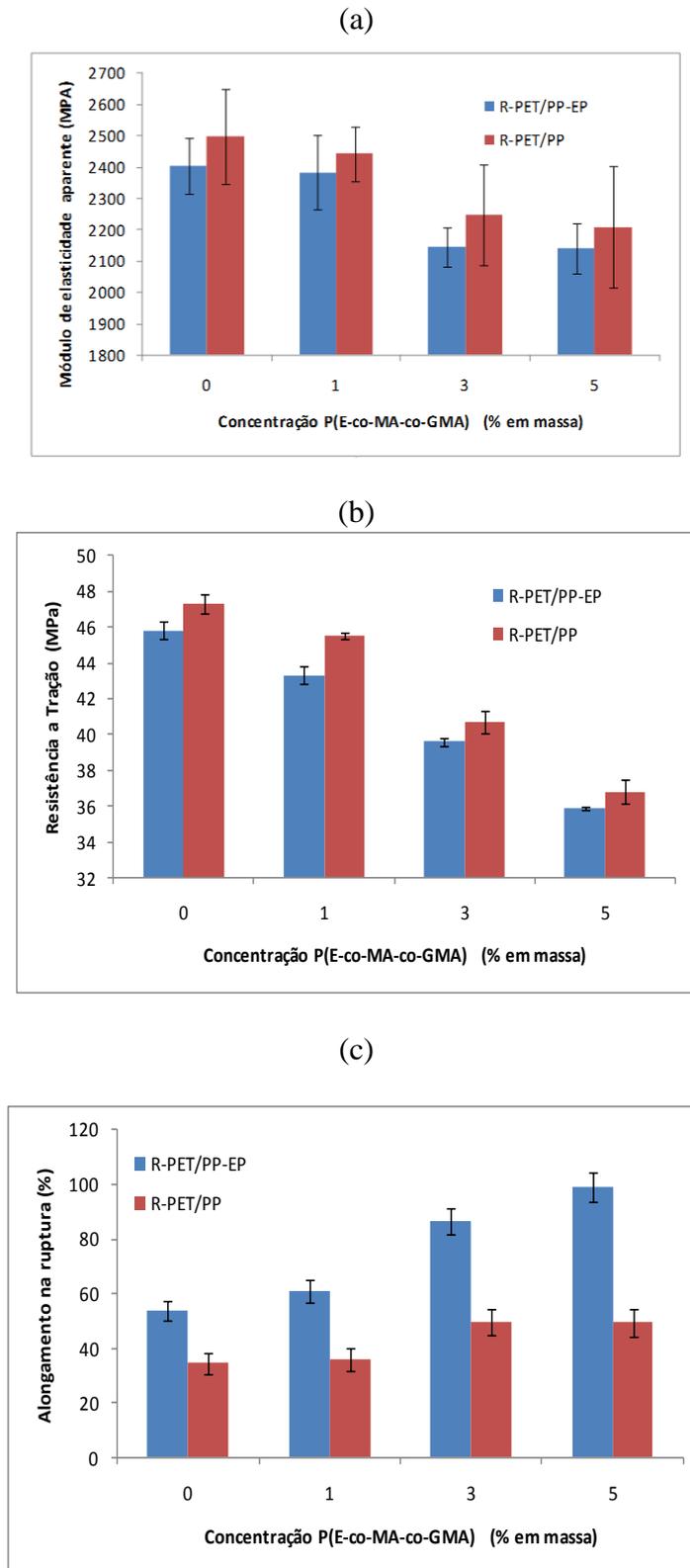
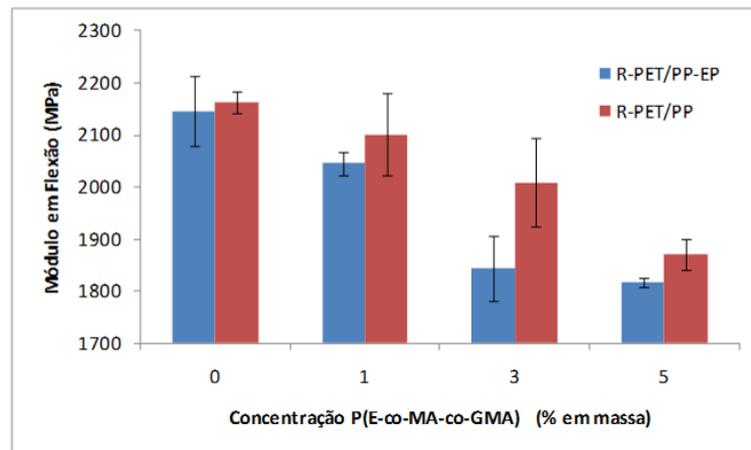


Figura 36: Gráficos comparativos das propriedades mecânicas em tração das blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP modificadas, ou não, com compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) em diferentes concentrações: Módulo de elasticidade aparente (a), Resistência a tração (b), Alongamento na ruptura (c).

Fonte: Autor

(a)



(b)

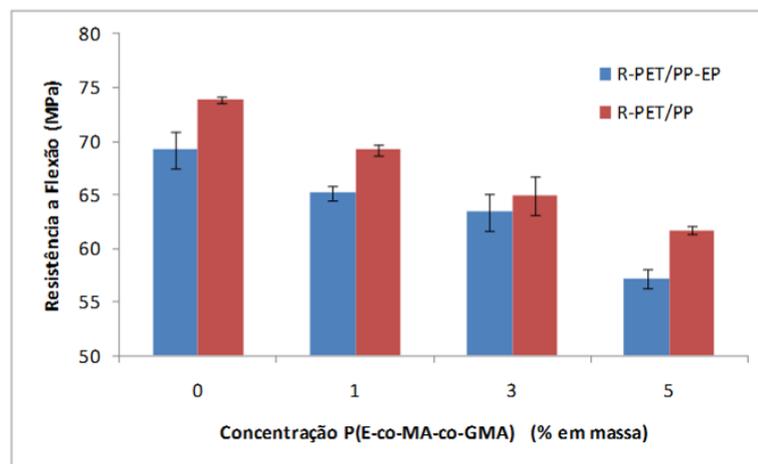


Figura 37: Gráficos comparativos das propriedades de Módulo em Flexão (a) e Resistência a Flexão (b) das blendas R-PET/PP e R-PET/EP-PP modificadas, ou não, com compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) em diferentes concentrações.

Fonte: Autor

5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação foi abordado um estudo comparativo da morfologia e das propriedades mecânicas e térmicas das blendas R-PET/ PP e R-PET/PP-EP, com e sem adição do compatibilizante Poli (etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) P(E-*co*-MA-*co*-GMA), cuja concentração variou de 1 a 5 % em massa.

Foi apresentada uma revisão bibliográfica contendo diversos estudos sobre a compatibilização de blendas poliolefinicas com poliésteres.

Na porção experimental, foram avaliadas a morfologia e as propriedades mecânicas, por meio dos ensaios citados neste trabalho.

As seguintes observações puderam ser feitas a partir dos resultados expostos nesta seção:

- Foi encontrada, neste estudo, uma morfologia de dispersão de gotas de PP ou de PP-EP na matriz de R-PET e verificou-se que as blendas sem adição do compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA) apresentaram imiscibilidade e falta de adesão interfacial, tornando perceptível que a adição do compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA) promoveu uma melhor adesão interfacial e um decréscimo do diâmetro na fase dispersa.

- Para uma concentração de 5% em massa do compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA), a redução do diâmetro foi mais pronunciada para a blenda R-PET/EP-PP, para a qual a redução foi de 43%, do que para a blenda de R-PET/PP, para a qual a redução foi de 26% em relação a blenda sem compatibilizante indicando a eficácia do compatibilizante foi maior para as blendas R-PET/PP-EP devido a presença de etileno presentes no compatibilizante e no PP-EP aumentando as interações entre as cadeias nas blendas R-PET/PP-EP.

- Nas análises de Infravermelho verificou-se que as bandas relativas do grupo epóxi (909/912 e 846 cm^{-1}), provenientes do compatibilizante P(E-*co*-MA-*co*-GMA), desapareceram nas blendas, provavelmente devido à abertura do anel do grupo epóxi. Esta abertura do grupo epóxi pode estar relacionada com a reação entre o grupo epóxi com o final da cadeia do R-PET.

- Nas análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a porcentagem de cristalinidade do R-PET não foi influenciada quando adicionado PP, PP-EP e compatibilizante na blenda. No entanto, observou-se um pequeno aumento da porcentagem de cristalinidade do PP-EP com a mistura de R-PET e compatibilizante na blenda e ocorreu um decréscimo na porcentagem de cristalinidade do PP com a mistura de R-PET e compatibilizante na blenda.

- Não foram observadas mudanças significativas nas temperaturas de fusão (T_m) do R-PET, PP e PP-EP nas blendas com e sem adição de compatibilizante, bem como na T_c e T_g do R-PET.

- Para ambas as blendas (R-PET/PP e R-PET/PP-EP), o ensaio de Amolecimento Vicat, ensaios de Deflexão por temperatura e ensaios de Dureza Shore D, não foram observadas mudanças significativas quando adicionado o compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA).

- Em relação às propriedades mecânicas, o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto apresentaram valores maiores para a blenda R-PET/PP-EP sem adição de compatibilizante, quando comparada com a blenda R-PET/PP sem adição de compatibilizante. Este comportamento pode estar relacionado às sequências etileno-propileno presentes no copolímero PP-EP, que contribuem para a sua natureza elastomérica.

- As mesmas blendas R-PET/PP-EP apresentaram valores ainda maiores para alongamento na ruptura e resistência ao impacto, a partir da adição do compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA). Estes resultados podem indicar que as sequências de etileno, presentes tanto no compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) como no copolímero PP-EP, aumentam as interações entre as cadeias nas blendas R-PET/PP-EP/P(E-co-MA-co-GMA), resultando numa maior compatibilidade, quando comparado com as blendas R-PET/PP/P(E-co-MA-co-GMA). Este comportamento mecânico também se deve a morfologia da blenda R-PET/PP-EP, que apresenta um menor diâmetro da fase dispersa.

- Também foi possível verificar um decréscimo nos valores de resistência à tração e o módulo de elasticidade aparente para as blendas R-PET/PP e R-PET/PP-EP para o aumento da concentração do compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA).

- Obteve-se resultados similares para os valores de resistência a flexão e módulo de flexão, com as blendas R-PET/PP-EP apresentando valores menores, quando comparadas as blendas R-PET/PP. Conforme pré-suposto, estes resultados podem estar relacionados à natureza elastomérica das sequências de etileno, presentes tanto no P(E-co-MA-co-GMA) como no copolímero PP-EP.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se para trabalhos futuros as seguintes linhas de investigação:

- a) Estudo da morfologia e das propriedades mecânicas e térmicas de blendas de PET Reciclado/ PP e PET Reciclado/Copolímero PP-EP em diferentes composições compatibilizados ou não com o copolímero poli (etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) P(E-*co*-MA-*co*-GMA)
- b) Estudo do comportamento reológico das blendas de PET Reciclado/ PP e PET Reciclado/Copolímero PP-EP compatibilizados ou não com o copolímero poli (etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) P(E-*co*-MA-*co*-GMA)

PUBLICAÇÕES

1. “Recycled PET/PP and recycled PET/PP-EP blends compatibilized or not with ethylene/ethyl acrylate/ glycidyl methacrylate terpolymer (P(E-coEA-co-GMA) : morphology and mechanical properties”, Proceedings of 27th Processing Polymer Society Annual Meeting PPS-27, Marrakesh, Marrocos, 2011.

Autores: A.M.C. Souza, C.B. Caldeira

REFERÊNCIAS

Associação brasileira da indústria do PET, Censo da Reciclagem do PET, 2009-2010. Disponível em < <http://www.abiPET.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3.htm> > Acesso em: 19 de junho de 2011

Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, Panorama dos Resíduos sólido no Brasil 2009. Disponível em

BEZZAN, A.L. Introdução, In: _____. **Blendas tenacificadas de poliamida 6 e copolímero de polipropileno.** 2006. p. 9. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade São Francisco, Itatiba, 2006.

BENHAMIDA, A et al. Melt mixing of ethylene/butyl acrylate/ glycidyl methacrylate terpolymers with LDPE and PET. **Macromol. Mater. Eng.** 2009, v. 294, p. 122–129.

CAMPOS, A.; MARCONATO, J.C. ;FRANCHETTI, S.M.M. Biodegradação de filmes de PP/PCL em solo e solo com Chorume. **Polímeros**, 2010, Vol. 20, 295-300.

CANEVAROLO Jr., S. V. Comportamento térmico dos polímeros. In: _____. **Ciência dos Polímeros**. 2. São Paulo, Brasil : Artliber, 2006. p. 149 -162.

CARANTI, L. R. A. Taticidade. In: _____. **Estudo da influência dos teores de fibra, agente compatibilizante e tamanho nas fibras nas propriedades de compósitos de polipropileno com fibra de bambu.** 2011. p. 19. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica de Materiais e processos) – Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “ Padre Sabóia de Medeiros” (FEI), São Bernardo do Campo, 2011.

Companhia das Fibras 2005. Disponível em < <http://www.setorreciclagem.com.br/modules.php?name=News&file=article&sid=32323.htm> > .Acesso em 22 de junho de 2011.

MAIER, C.; CALAFAUT, T. **Polypropylene: the definitive user’s guide and databook.** New York: Plastics Design Library, p. 3-5.

DEMARQUETTE, N.R. Revisão e perspectivas, metalurgia e materiais. **Revista Misturas Poliméricas**, São Paulo, p.848-857, set. 1994.

EL-NASHAR, D.E.; MAZIAD, N.A.; SADEK, E. M. Improving low-density polyethylene /poly(ethylene terephthalate) blends with graft copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 2008, Vol.110, p. 1929-1937.

FAYT, R.; JEROME, R. : Molecular design of multicomponent polymer systems. XII. Direct observation of the location of a block copolymer in low-density polyethylene-polystyrene blends, **Journal of Polymer Science.**, 1986, Vol. 24, p. 25-28.

FUN, S.F. **Physical Chemistry of Macromolecules**. 2. New York: John Wiley & Sons, 2004, p. 29.

FRIEDRICH, K. et al. Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties. **Composites Science Tecnology**, 2004, Vol. 65, p. 107-116.

KACI,M.; BENHAMIDA, A.; CIMMINO, S. Blends of low density polyethylene (LDPE)/polyethylene terephthalate (PET) compatibilised with terpolymer of ethylene N- butyl acrylate glycidyl methacrylate (EBAGMA), **Macromolecular Materials and Engineering**, 2005, Vol. 290, p. 987-995.

KIM, Dukjoon ; KIM, Seong Kim. Barrier Property and Morphology of Polypropylene/Polyamide Blend Film. **Korean J. Chem. Eng.**, Coréia, p. 776-782, 2003.

LEPERS, J.C.; FAVIS, B.; LACROIX, C.: The influence of partial emulsification on coalescence suppression and interfacial tension reduction in PP/PET blends, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 1999, Vol. 37, p. 939-951.

MACAÚBAS, P. H. P.; DEMARQUETTE, N. R.: Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers, **Polymer**, 2001, Vol.42, p. 2543-2554.

MAJUMDAR, B.; PAUL, D.R.: “**Reactive Compatibilization**”, Polymer Blends: Formulation, New York, John Wiley, 2000, v. 1.

MARCONCINI, J.M.; FILHO, R.A. Análise termodinâmica do comportamento mecânico na região elástica de blendas de poli (Tereftalato de Etileno) reciclado e poliolefinas recicladas. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, 2006, Vol 16, p. 323-331.

MARTÍNEZ, H. B.M. et al. Compatibility mechanisms between EVA and complex impact heterophasic PP-EPx copolymers as a function of EP content. **European Polymer Journal**, 2005, Vol. 41, p. 519-525.

MUNÓZ, P. A. D. Polipropileno. In._____.**Grafitização de anidrido maleico em polipropileno, por processamento reativo, na presença de nanopartículas**. 2010. p. 21. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica de Materiais e processos) – Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “ Padre Sabóia de Medeiros” (FEI), São Bernardo do Campo, 2010.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4ed. New York, USA : John Wiley , p.24, 2004.

_____. Estereoquímica da polimerização. In: _____. **Principles of polymerization**. 4 ed. New York, USA : John Wiley. Inc., p.696, 2004.

PAPADOPOULOU.C.P.; KALFOGLOU. N. K.; Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization. **Elsevier Science** 2000, Vol. 41, p. 2543-2555.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends**. New York: John Wiley,2000, p. 540-541.

PIETRASANTA, Y. et al. Reactive compatibilization of HDPE/PET blends by glycidyl methacrylate functionalized polyolefins. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 1999, Vol. 200, p. 142-149.

PLUTA. M.; BARTCZAK. Z.; PAWLAK. A.; GALESKI. A.; Pracella. M. Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates. **Journal of Applied Polymer Science**, 2001, Vol. 82, p. 1423-1436.

PRACELLA, M. et al. Compatibilization and Properties of PET/Polyethylene Blends Based on Recycled Materials. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 203, p. 1473-1485.

RICCHINI, R. **Pelo Fluxo Reverso**. 2001. Disponível em [http:// www. setorreciclagem.com.br/modules.php?name=News&file=article&sid=579.htm](http://www.setorreciclagem.com.br/modules.php?name=News&file=article&sid=579.htm)>. Acesso em :22de junho de 2011

ROMÃO.W, SPINACÉ. M.A.S. ; DE PAOLI, .M.A. Poli (Tereftalato de etileno), PET : uma revisão sobre os processos de síntese, Mecanismo de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: ciência e Tecnologia**, São Paulo, Vol.19, p. 121-132, jan. 2009.

SADI, R. K. Generalidades. In: _____. **Estudo da compatibilização e da degradação de blendas de Polipropileno/Poli (3-Hidroxibutirato) (PP/PHB)**. 2010. f 18. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

_____. Revisão Bibliográfica. In: _____. **Estudo da compatibilização e da degradação de blendas de Polipropileno/Poli (3-Hidroxibutirato) (PP/PHB)**. 2010. f 50. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SOUZA, A. M. C. Generalidades. In: _____. **Avaliação de tensão interfacial entre poliolefinas**. 2002. 2.f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

_____. Morfologia das Blendas Poliméricas. In _____. **Avaliação de tensão interfacial entre poliolefinas**. 2002. 9-18f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SOUZA, A.M.C ; DEMARQUETTE, N. R. . Influence of Coalescence and Interfacial Tension on the Morphology of PP/HDPE Compatibilized Blends. **Polymer**, 2002, Vol. 43, p. 3959-3967.

SPERLING, L.H. **Introduction to physical polymer science**. 4 ed. Pennsylvania, USA : Wiley, p. 692, 2006.

THOMPSON, C. Tipos de Polipropileno In: _____. **Avaliação da contração e coeficiente de expansão térmico linear em copolímeros heterofásicos**. 2009. p. 15-16.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em engenharia de Materiais)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul . (UFRGS) Rio Grande do Sul, 2009.

UTRACKI, L.A. **Polymer blends handbook**, Vol 1. Netherlands: Kluwer Academic, p. 295-296,2002.

_____. **Polymer blends handbook**: Introduction to Polymer Blends. Netherlands: Kluwer Academic, p. 12, 2002.

_____. **Polymer blends handbook**: Reactive Compatibilization of Polymer Blends. Netherlands: Kluwer Academic, p. 340, 2002.

_____. . **Polymer alloys and blends**: thermodynamics and rheology. New York:, Hanser, p. 2, 1990.

WILLIAM J.K; JAMES.H. H ; JEFFREY. A. M, **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York, USA : Marcel Dekker, 2003, cap. 2, p. 2- 4.

WANG,Y. et al. Dependence of impact strength on the fracture propagation direction in dynamic packing injection molded PP/EPDM blends, **Polymer**. Vol .44, p. 4261-4271, jul 2003.

WU, S.: Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering and Science**. Vol. 27, p. 335-343, 1987.

YOON, K.H .; LEE,H.W.; PARK,O.O. Properties of Poly(ethylene terephthalate) and Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene Blends by Reactive Processing. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 70, p. 389-395, 1998.