



INFLUÊNCIA DA COMPATIBILIZAÇÃO DA BLEND PET RECICLADO/EPDM NO SEU DESEMPENHO AO IMPACTO

Cassio Bolba¹ (cassio.bolba@gmail.com), Bruno Felipe Bergel¹ (bruno-bergel@hotmail.com), Ruth Marlene Campomanes Santana¹ (ruth.santana@ufrgs.br)
1 UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

RESUMO

Com o objetivo de encontrar uma alternativa para a redução de resíduos sólidos no meio-ambiente, buscou-se viabilizar o uso da garrafa PET pós consumo em uma aplicação mais nobre. Então, objetivou-se melhorar as suas propriedades de resistência ao impacto utilizando EPDM como agente tenacificante e o PE-g-MA como agente compatibilizante. As garrafas PET foram submetidas a um processo de reciclagem mecânico passando pelas etapas de pré-lavagem, moagem, secagem, misturas (formulações), nova moagem e injeção de corpos de provas. Após, os corpos de prova foram submetidos a análises tais como, análise da mistura, ensaio de densidade e ensaio de resistência ao impacto. Ao fim dos ensaios, pode-se notar grande melhora na propriedade de resistência ao impacto, concluindo-se que quanto maior a quantidade de agente tenacificante maior é a resistência ao impacto.

Palavras-chave: Reciclagem; PET; Tenacificação.

INFLUENCE OF PET-RECYCLED/EPDM BLEND COMPATIBILIZATION ON IMPACT RESISTANCE PERFORMANCE

ABSTRACT

With the goal of finding an alternative solution to reduce the solid waste on environment, this paper pursue to enable the use of PET post-consumption bottles in a more advanced application, in this case, increase the mechanical properties of impact resistance using EPDM rubber as toughening agent and PE-g-MA as compatibilizer agent. The PET bottles were submitted to a mechanical recycling process going through steps such as pre-washing, milling, drying, mixing, milling again, and specimen injection. After, the specimens were submitted to analysis such as: mixing, density and impact resistance analysis. Finally, the results showed a great increase on impact resistance on blend with EPDM, where, it's clear that the more toughening agent, the higher is the impact resistance.

Keywords: Recycling; PET; Toughening;

1. INTRODUÇÃO

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

De acordo com HENDGES (2014), o procedimento adequado para os resíduos de PET é a sua destinação para a reciclagem e somente desta forma é possível diminuir a pressão sobre os recursos naturais, no caso o petróleo do qual o PET é originário e evitar seu acúmulo em locais inadequados. Além disso, esta substância tem um ciclo de vida de mais de 100 anos e por este motivo os produtos artesanais não são aconselháveis como forma de reutilização, voltando



rapidamente ao meio ambiente, muitas vezes, fragmentados e/ou misturados com outras substâncias, dificultando uma destinação adequada.

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

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

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

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

Freitas (2010) afirma que para que o PET reciclado possa vir a ser utilizado em tais aplicações de altíssimas solicitações, será necessário que o mesmo venha a ser processado com a utilização de aditivos. Os agentes tenacificantes, neste caso o EPDM, tem como objetivo atuar como um concentrador de tensão, desta forma, o material pode absorver energia de impacto e impedir ou atrasar falhas graves no material. Assim, acredita-se que a tenacificação através deste agente possa conferir ao PET reciclado uma aplicação mais nobre, e conseqüentemente despertar o interesse de outras indústrias na utilização de matéria-prima reciclada, principalmente para aplicações que requerem altas solicitações ao impacto.

1.2 Compatibilização

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



melhorar a aderência entre as fases e para estabilizar as morfologias entre a mistura que levar a um melhor desempenho.

Segundo Khamwichit (2006), o compatibilizador comumente utilizado é um enxerto (grafitização) ou um copolímero de bloco capaz de gerar uma interação favorável e/ou uma reação química com os componentes da mistura. Pode ser adicionado separadamente à mistura ou pode ser formado *in situ* por meio de funcionalidades reativas adequadas durante a fusão. Um compatibilizante adequadamente escolhido pode resultar em propriedades mecânicas melhores, e muitas vezes com efeitos sinérgicos onde o compatibilizador reside na interface polímero-polímero. Este processo reduz a energia interfacial entre os componentes da mistura e retarda a coalescência da fase dispersa através de estabilização estérica. Estes efeitos promovem uma distribuição estável e da fase dispersa dentro da fase de matriz. Conseqüentemente, este processo melhora a adesão interfacial entre os componentes da mistura e reduz a possibilidade de falha interfacial.

2. OBJETIVO

A proposta deste trabalho é desenvolver um material reciclado mecanicamente a partir de poli (tereftalato de etileno) pós-consumo, e por meio da adição de um agente tenacificante (EPDM) possa ser obtido um material que apresente melhoria das propriedades mecânicas, especialmente, a resistência ao impacto, em comparação a materiais que necessitam alta resistência a impacto, bem como: capacetes de proteção, equipamentos de proteção para esportes radicais, para-choques de carro, entre outros.

3. MATERIAIS

Na seção a seguir, serão descritos os materiais utilizados nesta pesquisa, e suas principais características.

3.1 Garrafas PET Recicladas

As garrafas PET foram coletadas de diferentes fontes de descarte. Por ser uma garrafa pós consumo, procurou-se observar o estado de limpeza da garrafa para que não fosse necessário mais que um simples procedimento limpeza. Portanto, o material coletado estava em bom estado de conservação, normalmente, oriundo de descarte recente, isto é, garrafas a pouco tempo expostas ao ambiente de descarte com sua forma física mais próxima do produto final possível. Utilizou-se obrigatoriamente garrafas pós-consumo de bebidas carbonatadas, tais como refrigerantes e água mineral. Não foram utilizadas garrafas que continham produtos como óleo de cozinha, pois segundo estudo de Mancini *et.al.* (2007), o resíduo deixado por esse tipo de produto necessita de uma lavagem mais elaborada, caso contrário, o processo de reciclagem pode vir a ser comprometido devido a impurezas retidas no material. Segue abaixo, na figura 1, uma imagem da quantidade de garrafas coletadas em uma parte deste estudo.



Figura 1. Garrafas pós-consumo de PET coletadas



As garrafas pós-consumo são normalmente descartadas da forma que foram adquiridas, ou seja, na maioria dos casos elas ainda detêm outros componentes de diferentes materiais, como rótulo (em PEBD ou PP), tampa (em PP), e podem ter outros tipos de identificações como papéis adesivos. Previamente à lavagem, estes outros elementos compostos por diferentes materiais foram separados e descartados devidamente e então esses materiais foram submetidos a lavagem simples, isto é, uma limpeza interna e externa, utilizando água residencial até que não fosse mais possível observar resquícios de bebidas e outros materiais. Após a lavagem, as garrafas foram secas por 5 dias à temperatura ambiente.

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

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

3.2 Agente tenacificante EPDM

O EPDM trata-se de um polímero de alto peso molecular e distribuição média com excelentes propriedades mecânicas, além de boa aceitação de grandes quantidades de cargas e plastificantes e boa processabilidade. Este produto possui aplicações diversas, como vedações e mangueiras automotivas. É uma borracha cristalina de etileno-propileno com média taxa de ENB (etilideno-norborneno). A alta viscosidade Mooney e a média taxa de etileno resultam em excelente desempenho ou como carga, ou como plastificante, ou como agente de tenacificação como o objetivo de elevar a resistência mecânica. O elevado teor de ENB assegura uma cura rápida, sendo adequado para aplicações com alto teor de cargas e em misturas com outros graus



de ENB para melhorar as taxas de extrusão e propriedades físicas. O EPDM utilizado para este trabalho foi o Keltan 6675, cedido pela Kraton.

3.3 Agente Compatibilizante POLYBOND

Uma vez que a blenda PET-EPDM não é miscível, tornou-se necessário a utilização de um agente de compatibilidade que como citado anteriormente, atua na interface dos polímeros imiscíveis criando uma ponte entre eles. O agente compatibilizante utilizado foi o Polybond 3349, cedido pela Addivant. Este material trata-se de polietileno de baixa densidade (PEBD) grafitado com Anidrido Maléico (MA), PE-g-MA em uma taxa de 1 a 1,4%.

4. MÉTODOS

4.1 Formulação e Misturas

O material moído foi misturado no LaPol da UFRGS na extrusora da marca Thermo Scientific, modelo HAAKE Rheomix OS. O material foi processado em lotes de 50g (incluindo aditivos quando necessário) devido à limitação da máquina. O mesmo procedimento foi adotado para todos os lotes de misturas. Logo, a extrusora era limpa, e então aquecida à 265°C. Nesta temperatura o material foi então adicionado e processado a velocidade constante de 60 RPM por 5 minutos. As formulações estão descritas de acordo com a tabela 1. Após o nome do material objeto deste estudo, o PET, é seguido da letra “T” que identifica o PET translúcido. Em seguida, o primeiro algarismo numérico representa a % de EPDM da mistura. O último número representa a % do agente compatibilizante PE-g-MA.

A seguir, o material foi levado novamente para o moinho Retsch, moído e peneirado novamente para então seguir para a etapa de injeção dos corpos de prova para os ensaios de resistência mecânica.

Tabela 1. Formulações das misturas

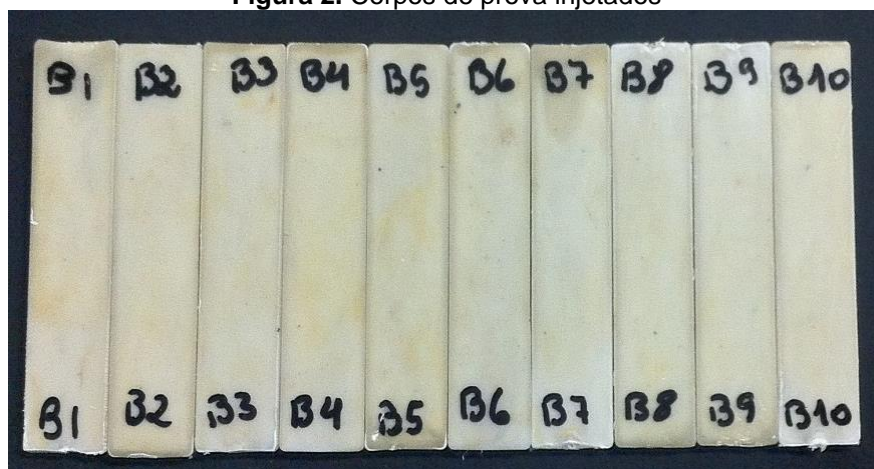
DESCRIÇÃO	%EPDM	%PE-g-MA
PET-T-0-0	0	0
PET-T-5-3	5	3
PET-T-10-3	10	3
PET-T-15-3	15	3

4.2 Injeção

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



Figura 2. Corpos de prova injetados



4.3 Ensaio Resistência ao Impacto

Após a injeção dos corpos de prova, eles foram submetidos ao teste de resistência ao impacto de acordo com os procedimentos da norma ASTM D256. O equipamento utilizado para tal foi a máquina de Impacto Izod Ceast Impactor II, que também se encontra no LaPol da UFRGS.

4.4 Ensaio de Densidade

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

Primeiramente, foi óbito o peso das amostras secas, as quais foram medidas em triplicata para posteriormente terem sua média calculada, assim resultando em três medições. Em seguida, a cesta do aparato de medição foi imersa no becker e foi obtido o seu peso sem amostras. Por fim, as amostras foram mergulhadas uma a uma na cesta e obtido seus pesos imersos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão descritos os resultados obtidos em cada etapa já mencionada anteriormente.

5.1 Formulação e Misturas

Durante a etapa de formulação e misturas, os materiais foram processados em extrusora duplas rosca, percebendo-se uma alteração na viscosidade do material logo ao fim das misturas. Ao analisar os dados fornecidos pelo software do próprio equipamento, percebeu-se que a medida que a porcentagem de EPDM crescia, também crescia o pico de torque máximo, de acordo com a tabela 2. Entre formulação contendo 5% de EPDM e a contendo 15%, houve um aumento de 31,62% no valor do torque máximo. Também, notou-se que ao final dos 5 minutos de processo, houve o aumento da energia utilizada pelo sistema para que a mistura fosse feita em rotação constante. Novamente, entre a composição contendo 5% de EPDM e a contendo 15%, houve um aumento de 82,54% de energia utilizada, passando de 5,86kJ na composição de 5% para 9,31kJ na composição contendo 15%.

Atribui-se esta variação ao aumento da quantidade de EPDM, uma vez que este é um elastômero de cadeias longas, e misturando-se ao PET, aumenta a viscosidade do material fundido.



Tabela 2. Resultados Torque Máximo e Energia na etapa de mistura

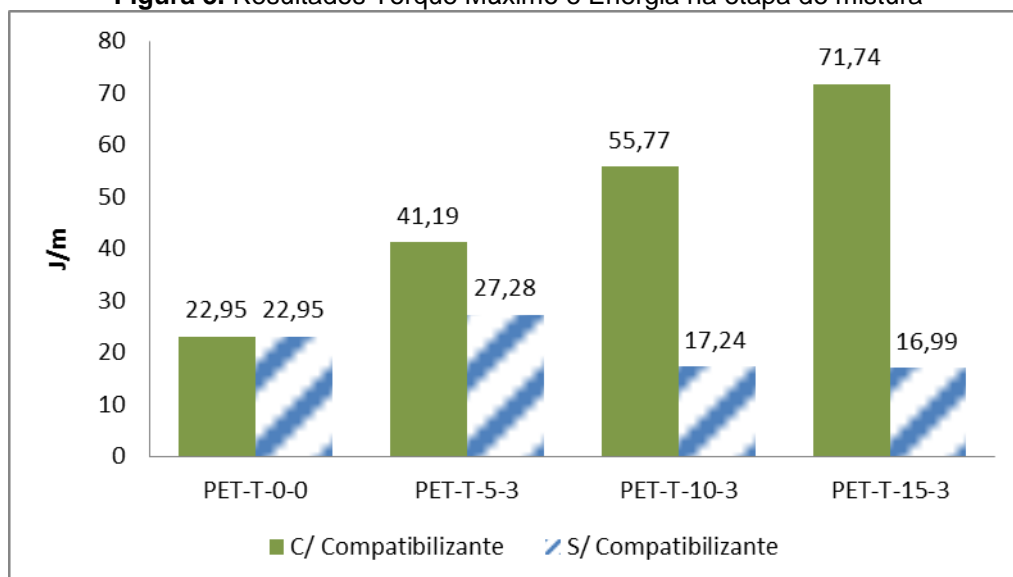
FORMULAÇÃO	%EPDM	%PE-g-MA	TORQUE MÁX. (Nm)	ENERGIA (kJ)
PET-T-0-0	0%	0%	21,5	5,1
PET-T-5-3	5%	3%	22,5	5,86
PET-T-10-3	10%	3%	26,2	7,97
PET-T-15-3	15%	3%	28,3	9,31

5.2 Ensaio Resistência ao Impacto

A figura 3 representa os resultados obtidos na avaliação de resistência ao impacto das blendas produzidas neste projeto. As colunas verdes representam as formulações estudadas, nas quais há a presença do agente compatibilizante PE-g-MA para ser a interface PET/EPDM. A formulação sem agente tenacificante EPDM e agente compatibilizante, nada mais é que apenas o PET pós-consumo, o qual apresentou uma energia de resistência ao impacto na casa dos 22J/m. À medida que a porcentagem de EPDM aumentou para 5%, 10% e 15%, observou-se um aumento da energia de resistência ao impacto praticamente proporcional. Entre a mistura PET-T-0-0 (PET pós consumo) e a mistura PET-T-5-3 (com 5% de EPDM e 3% de PE-g-MA) houve o aumento de praticamente 100% no valor de resistência. Comparando o PET-T-0-0 com PET-T-15-3, observa-se que o valor de energia é três vezes maior, tendo um aumento de 212%.

As colunas listradas em azul são valores referentes as propriedades de resistência ao impacto do PET pós consumo misturado com EPDM, porém sem a adição do agente compatibilizante PE-g-MA. Observa-se que o acréscimo de 5% de EPDM conferiu um leve aumento no valor de resistência ao impacto, porém, nas misturas com 10% e 15% observou-se um decréscimo deste valor. Segundo KHAMWICHIT (2006), este comportamento pode ser explicado pelas fracas propriedades mecânicas resultantes da interação desfavorável entre os segmentos moleculares dos componentes da mistura, demonstrando a importância do agente compatibilizante.

Figura 3. Resultados Torque Máximo e Energia na etapa de mistura





6. CONCLUSÃO

A resistência ao impacto da blenda PET pós-consumo com o agente tenacificante EPDM aumentou significativamente o seu desempenho em resistência ao impacto, sendo ele proporcional ao aumento do agente tenacificante, logo, quanto mais EPDM maior a resistência ao impacto. O agente compatibilizante PE-g-MA, provou-se eficiente em aumentar a interface de contato entre o PET e o EPDM, possibilitando o aumento da resistência ao impacto. Tal resultado pode servir como estímulo para a reciclagem do PET pós-consumo como uma alternativa para a redução de seu descarte no meio ambiente.

Para trabalhos futuros, será necessário variar a quantidade tanto do agente tenacificante quanto do agente compatibilizante, para então poder conhecer a composição ideal para esta blenda.

REFERÊNCIAS

HENDGES, A. S. Brasil se destaca no reuso do PET. Revista Cidadania & Meio Ambiente. V.9, n. 52, 2014.

AUTOR DESCONHECIDO. Reciclagem de PET no Brasil. Revista Ambiente Brasil. 2015.

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

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

FUNG, K.L.; LI, Robert. A study on the fracture characteristics of rubber toughened poly(ethylene terephthalate) blends. Revista Polymer Testing. V1, n. 24, p. 863-872, 2005.

TANRATTANAKUL et al. Effect of elastomer functionality on toughened PET. Revista Polymer. V.38, n.16, p. 4117-4125, 1997.

SARON, C; BIMESTRE, B. H. Recuperação de propriedades de rejeitos de pet por meio de extrusão reativa com extensores de cadeia. Revista Iberoamericana de Polímeros. V.15, n. 5, p.252-260, 2014.

TANRATTANAKUL et al. Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer. Revista Polymer. V.38, n.9, p. 2191-2200, 1997.

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

RZAYEV, Z.M. O. Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials. Revista International Review of Chemical Engineering. V.3, n.2, p. 153-215, 2011.

FINK, J. K. Reactive polymers: Fundamental and applications – A consive guide to industrial polymers. Estados Unidos da América: editora William Andrew Publishing, 2005, 809p.

OOSTENBRINK A. J.; GAYMANS R. J. Maleic anhydride grafting on EPDM rubber in the melt. Revista Polymer. V. 33, n. 14, 1992.



COLLYER A. A. Rubber Toughened Engineering Plastics. Estados Unidos da América: Editora Chapman & Hall, 1994. 374p.

BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. Handbook of Elastomers. Estados Unidos da América: Editora Marcel Dekker, 2000, 944p.

OLAGOKE, O. Handbook of thermoplastics. Estados Unidos da América: Editora Marcel Dekker, 1997, 1072p.

KHAMWICHIT, A. Toughening of Polyester-based Polymers via Reactive Compatibilization. Texas, Estados Unidos da América, 178p, 2006. Dissertação (doutorado) – Universidade do Texas.

SCHEIRS, J.; E. LONG, T. E. Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters. Estados Unidos da América: Editora John Wiley & Sons, 2005, 784P.

Norma ASTM D792, 2008, "Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement". ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, Estados Unidos da América, www.astm.org.

Norma ASTM D5628, 2010, " Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimens by Means of a Falling Dart (Tup or Falling mass)". ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010, Estados Unidos da América, www.astm.org.

WILEY, J. Processing and Finishing of Polymeric Materials. Estados Unidos da América: Editora John Wiley & Sons, 2012, 1476p.

KESKKULA, H. Rubber-Modified Thermoplastics. Estados Unidos da América: Editora iSmithers Rapra Publishing, 2000, 131p.