

**Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais**



**Dissertação de Mestrado**

**Ivis Fernanda Teles Alves**

**BLENDA DE PEUAPM/PET: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA**

**Belo Horizonte**

**Janeiro de 2014**

Ivis Fernanda Teles Alves

**BLENDA DE PEUAPM/PET: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa de Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Alexandre Rangel de Sousa

Belo Horizonte

Janeiro de 2014

Alves, Ivis Fernanda Teles.  
A474b Blenda de PEUAPM/PET : obtenção e caracterização mecânica /  
Ivis Fernanda Teles Alves. – 2014. -  
53 f. : il. ; tabs. ; grafs. –

Orientador: Alexandre Rangel de Sousa.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2014.  
Bibliografia.

1. Polímeros (materiais). 2. Blendas. 3. Polietileno. 4. Reciclagem.  
I. Sousa, Alexandre Rangel. II. Título.

CDD: 620.1123



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*

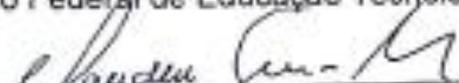
***“BLENDAS DE PEUAPM/PET: OBTENÇÃO E  
CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA”***

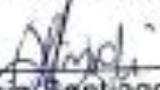
Autor: Ivis Fernanda Teles Alves

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Rangel de Sousa

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alexandre Rangel de Sousa (ORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 16 de Janeiro de 2014.

## **Agradecimentos**

Ao professor Alexandre Rangel pela atenção e cordialidade, por orientar e acreditar no trabalho proposto mesmo nos momentos de dificuldade. Ao CEFET-MG pela bolsa de auxílio estudantil. Ao professor Rodrigo Oréfice por disponibilizar o laboratório de processamento de polímeros para o auxílio de meus estudos. E finalmente à minha família que sempre esteve comigo, auxiliando e motivando a conclusão deste trabalho.

## Resumo

Este estudo objetivou o desenvolvimento de blendas por meio da mistura de polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) com poli(tereftalato de etileno) (PET), processadas por meio de compressão térmica, com intuito de avaliar as propriedades mecânicas de resistência à tração, impacto e desgaste. Foi avaliada ainda, a influência da massa molar nas propriedades mecânicas das blendas utilizando dois tipos de PEUAPM; um com massa molar de  $8,0 \times 10^6$  g/mol e o outro com  $3,0 \times 10^6$  g/mol. As amostras da blenda foram produzidas com as seguintes proporções: 90%PEUAPM/10%PET; 80%PEUAPM/20%PET e 70%PEUAPM/30%PET. As amostras foram caracterizadas pelos ensaios de tração, impacto e desgaste. Foi realizada ainda a caracterização térmica dos polímeros puros PET e PEUAPM por Calorimetria Exploratória Diferencial DSC; a caracterização da microestrutura da superfície de fratura após o ensaio de tração via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, finalmente, a avaliação da absorção de água pelas blendas desenvolvidas. A adição de PET na blenda leva a um decréscimo nas propriedades de tensão de ruptura, deformação na ruptura, tenacidade e resiliência em comparação com o PEUAPM puro. Em relação à massa molar, o PEUAPM de maior massa molar (A) obteve uma redução percentual nos valores de tensão na ruptura menor do que o de menor massa molar (B) até a adição de 20%PET na blenda. A deformação na ruptura apresentou uma redução brusca para as duas massas molares, sem variação significativa entre elas. No ensaio de impacto realizado, não ocorreu rompimento dos corpos de prova; as amostras submetidas ao ensaio de desgaste não apresentaram desgaste significativo pelo período estudado.

Palavras chave: PEUAPM. PET. Blenda. Massa molar polimérica. Moldagem por compressão térmica.

## Abstract

This study aimed to develop blends by mixing polyethylene of ultra -high molecular weight (UHMWPE ) with poly ( ethylene terephthalate ) ( PET ) , processed by thermal compression to obtain the mechanical properties of tensile strength , impact and wear. With molar ratio of  $8.0 \times 10^6$  g / mol mass and the other with  $3.0 \times 10^6$  g / mol, molar mass of the influence on the mechanical properties of the blends using two types of UHMWPE was also evaluated. Samples of the blends were produced with the following proportions of the two polymers: 90% PEUAPM/10% PET, 80% UHMWPE / PET 20% and 70% PEUAPM/30% PET. The mechanical properties were characterized by tensile, impact and wear. Thermal characterization of pure PET and UHMWPE polymers by differential scanning calorimetry DSC was also performed , to characterize the microstructure of the fracture surface after the tensile test via Scanning Electron Microscopy (SEM ) and finally , evaluating the water absorption of the blends developed . The addition of PET in the blend leads to a decrease in the properties of tensile strength, elongation at break, toughness and resilience compared to the pure UHMWPE. In relation to the molecular weight, the higher the molar mass of UHMWPE (A) had a percent reduction in the tensile values lower than the lower molar mass (B) by the addition of 20% PET blend at break . The elongation at break showed a marked reduction for the two molar masses, with no significant difference between them. In impact tests performed, there was no disruption of the specimens, samples subjected to wear test showed no significant wear the studied period

Key words: UHMWPE. PET. Blend. Polymeric molecular weight. Thermal compression molding.

## Lista de figuras

Figura 1: Símbolo característico e fórmula estrutural do PET. ....	19
Figura 2: Processamento do PET: (a) enrolamento de folhas de garrafas verde/incolor; (b) processamento. ....	31
Figura 3: Processamento das amostras: (a) agitação; (b) colocação no molde metálico; (c) preenchimento do molde e (d) material fundido em resfriamento no molde metálico. ....	32
Figura 4: Amostras prontas .....	33
Figura 5: Esquema do equipamento de desgaste .....	35
Figura 6: Ensaio de desgaste: (a) montagem do equipamento; (b) conjunto montado; (c) ordem de posicionamento e montagem das amostras.....	35
Figura 7: Recipientes contendo as amostras submersas em água para o ensaio de absorção de água.....	36
Figura 8: Resultados dos ensaios de tração do PEUAPM puro A (maior massa molar) e B (menor massa molar).....	37
Figura 9: Resultados dos ensaios de tração das blendas PEUAPM/PET .....	38
Figura 10: Gráfico dos resultados de tensão de ruptura relativa e deformação na ruptura relativas das blendas com PEUAPM A. ....	38
Figura 11: Tensão de ruptura relativa e deformação na ruptura relativas das blendas com PEUAPM B.....	39
Figura 12: Imagens obtidas por MEV das amostras puras PEUAPM (a) e (b) com menor massa molar -B- e (c) e (d) com maior massa molar -A.....	41
Figura 13: Imagens obtidas por MEV das amostras das blendas: (a) PEUAPM B/ 10% PET; (b) PEUAPM A / 10% PET. ....	42
Figura 14: Imagens obtidas por MEV das amostras blendas: (a) PEUAPM B/ 20% PET; (b) PEUAPM B/ 30% PET; (c) PEUAPM A / 20% PET; (d) PEUAPM A / 30% PET. ....	42
Figura 15: Curva resultante do ensaio DSC do PEUAPM puro A e B.....	44
Figura 16: Curva resultante do ensaio DSC do PET puro.....	45
Figura 17: Amostras após o ensaio de desgaste. ....	47
Figura 18: Resultados do ensaio de desgaste das blendas PEUAPM/PET, A: PEUAPM com maior massa molar e B: PEUAPM com menor massa molar. ....	48
Figura 19: Gráfico dos resultados do ensaio de absorção de água .....	49

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades do polímero PEUAPM .....	17
Tabela 2: Propriedades do PET .....	20
Tabela 3: Matriz de amostras preparadas .....	31
Tabela 4: Valores do desvio padrão para tensão e deformação, ambas na ruptura .	39
Tabela 5: Valores de resiliência e tenacidade para PEUAPM puro A e B e as blendas PEUAPM/PET em suas proporções de estudo. ....	40

## Sumário

Agradecimentos .....	5
Resumo .....	6
Abstract .....	7
Lista de figuras .....	8
Lista de Tabelas .....	9
Sumário .....	10
1 Introdução .....	12
2 Objetivos .....	14
2.1 Objetivo Geral .....	14
2.2 Objetivos Específicos .....	14
3 Revisão bibliográfica .....	15
3.1 Polietileno de ultra-alto peso molecular - PEUAPM .....	15
3.2 Poli(tereftalato de etileno)- PET .....	18
3.2.1 Características .....	18
3.2.2 Reciclagem do PET .....	21
3.3 Blendas .....	22
3.1 Definições.....	22
3.2 Aplicações .....	23
3.3 Blendas de PEUAPM e PET .....	26
3.4 Compatibilizantes .....	27
4 Material e métodos.....	30
4.1 Material utilizado .....	30
4.2 Preparo das amostras .....	31
4.3 Ensaio.....	33
5. Resultados e discussão.....	37
5.1 Ensaio de Tração .....	37
5.2 Ensaio de Impacto.....	40
5.3 MEV: Análise das microestruturas das blendas .....	41
5.4 DSC.....	44
5.5 Ensaio de desgaste .....	47
5.6 Ensaio de absorção de água.....	48

6 Conclusão .....50

7 Referências .....51

## 1 Introdução

As blendas poliméricas são o caminho mais rápido na ciência dos polímeros para geração de materiais comerciais de alto desempenho a partir de outros disponíveis comercialmente. A maioria dos polímeros não forma blendas totalmente miscíveis, mas, mesmo as blendas imiscíveis ou heterogêneas combinam importantes características dos constituintes. Quando a dispersão entre fases é próxima a 1 $\mu$ m, existe boa adesão entre fases e coalescência na temperatura de processamento. Combinando as propriedades dos diferentes componentes, resulta em materiais que podem ter alta resistência mecânica, baixa permeabilidade a água e oxigênio, opacidade e outras características que as tornam extremamente interessantes para numerosas aplicações. Outras vantagens como uma única operação de processo, possibilidade de reciclagem e baixo investimento de capital para fabricação, em comparação à síntese de novos polímeros, também são encontradas. Elas são cada vez mais utilizadas nas indústrias de embalagens, especialmente substituindo embalagens que utilizam camadas múltiplas (DEMARQUETTE, 1997; AGRAWAL *et al*, 2008).

O polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM), é uma poliolefina considerada plástico de engenharia com aplicações de alto desempenho, tem uma massa molar cerca de 10 vezes superior em relação ao Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Sua longa cadeia molecular sem ramificações, com grau de cristalinidade elevado, confere ao PEUAPM propriedades como resistência ao desgaste e resistência ao impacto, superiores a outros polímeros. Sua aplicação em grandes solicitações mecânicas é vasta, indo desde a área de biomateriais em implantes, à área de mineração em filtros e revestimentos de equipamentos (COUTINHO *et al*, 2003).

Os poliésteres, como o poli(tereftalato de etileno) (PET) estão entre os termoplásticos mais consumidos e disponíveis em grandes quantidades a partir do descarte doméstico, este fato gera um desafio tecnológico e ambiental para suas corretas reciclagem e caracterização mecânica. O objetivo maior é possibilitar um novo ciclo de vida na forma de novos produtos. Uma opção viável de reciclagem é a mistura de PET reciclado com outros polímeros para produzir blendas (MARCONCINI, 2006).

Especificamente sobre blendas de PET com poliolefinas, elas podem oferecer um balanço entre propriedades mecânicas, estabilidade química e térmica. Porém, a imiscibilidade entre estas duas classes de polímeros, poliésteres e poliolefinas, leva à formação de blendas com baixa adesão e alta tensão interfacial, aliadas a uma grosseira separação de fases, resultando em propriedades mecânicas e de barreira química e térmica com valores inferiores, em comparação aos polímeros constituintes puros (MARCONCINI, 2006).

Considerando o fato do PEUAPM ser um polímero de engenharia, a grande disponibilidade de PET e a falta de dados sobre as propriedades mecânicas desta blenda com o PEUAPM em maior proporção, o objetivo deste estudo é avaliar as propriedades mecânicas do material ou blenda polimérica de polietileno de ultra-alto peso molecular -PEUAPM - com adição de poli(tereftalato de etileno)-PET, este em menor proporção. Será também avaliada se existe alguma influência do valor da massa molar, do polímero em maior proporção, nas propriedades mecânicas deste material.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver blendas por meio da mistura de polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) com poli(tereftalato de etileno) (PET), processadas por meio de compressão térmica, para avaliação das propriedades mecânicas de resistência a tração, impacto e desgaste.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Produzir corpos de prova da blenda com as seguintes proporções dos dois polímeros: 10%PET/90%PEUAPM; 20%PET/80%PEUAPM e 30%PET/70%PEUAPM.
- Realizar os ensaios mecânicos de tração, impacto e desgaste nas blendas e amostras puras de PEUAPM utilizados.
- Avaliar a influência da massa molar, do polímero em maior proporção, nas propriedades mecânicas das blendas.
- Analisar termicamente os materiais puros PEUAPM e PET por DSC.
- Analisar a morfologia das blendas via MEV.
- Desenvolver um equipamento, em escala laboratorial, para ensaio de desgaste em polímeros.

### 3 Revisão bibliográfica

#### 3.1 Polietileno de ultra-alto peso molecular - PEUAPM

O polietileno -PE- é o plástico mais vendido no mundo atualmente. Dada sua grande versatilidade de massas molares e possibilidades de copolimerização, pode ser quase transparente ou translúcido, rígido ou flexível, natural ou pigmentado. Desenvolvido comercialmente em 1940, possui fácil processabilidade, não é tóxico e higroscópico, além de possuir preço reduzido o que torna seu consumo elevado (Marconcini e Ruvolo, 2006).

O polietileno possui estrutura simples em comparação a outros polímeros, possibilitando a síntese por vários processos, variando as características finais de densidade, massa molar e distribuição de massa molar, explicando-se assim a sua variedade de processamento e de aplicações.

O polietileno -PE- é obtido pela polimerização do monômero gasoso etileno ( $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ , olefina simples ou alceno) em reator sob determinadas condições de temperatura e pressão. De acordo com a pressão no processo de polimerização:

Alta pressão (1000atm a 3000atm e temperatura 100 a 300°C):

- PEBD - polietileno de baixa densidade e PEMD - polietileno de média densidade com alto grau de ramificações longas e curtas ao longo da cadeia principal.

Baixa pressão(10 a 15atm e temperatura 20 a 80°C):

- PEAD - polietileno de alta densidade; PEMD - polietilenos de média densidade com ramificações de menor número e comprimento; PEBDL - polietileno de baixa densidade linear; PEAD - polietileno alto peso molecular; PEUBD - polietileno de ultra-baixa densidade e o PEUAPM - polietileno de ultra-alto peso molecular.

O polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM, UHMWPE-sigla em inglês- ou ainda polietileno de altíssimo peso molecular), segundo Bittencourt (2010), é um polímero sintético composto de cadeias parafínicas, lineares ou ramificadas, massa molar média igual ou superior a  $2,5 \times 10^6$ g/mol.

A primeira síntese do polietileno ocorreu em 1898 pelo alemão Hans von Pechmann acidentalmente ao aquecer o diazometano, foi um pó branco ceroso, caracterizado como uma longa sequência de  $\text{CH}_2$  denominada polimetileno. Já a

síntese para um produto industrial, ocorreu na década de 1930 por pesquisadores do ICI Chemicals que misturaram eteno e benzaldeído, sob pressão elevada, resultando na formação de um pó com o mesmo aspecto da primeira síntese. Em sequência a estes trabalhos, foram estudados catalisadores que proporcionassem a produção do polímero a pressões mais baixas (à base de trióxido de cromo em 1951 por pesquisadores da Phillips e à base de haletos metálicos e compostos de alquilalumínio em 1953 por Karl Ziegler). Em 1954, o italiano Giulio Natta realizou a síntese de polipropileno com diferentes taticidades (ou arranjos de cadeia), possibilitando posteriormente a aplicação deste catalisador para a produção industrial de PEAD (catalisadores Ziegler-Natta, em 1963 estes dois pesquisadores receberam o prêmio Nobel em química e esta classe de catalisadores recebeu esta denominação). Na década de 1980, os catalisadores metallocenos possibilitaram a produção de polietileno com faixas de densidade superiores e consequentes propriedades aprimoradas não conseguidas com catalisadores Ziegler - Natta ou Phillips na polimerização (SUZUKI, 2009).

As estruturas químicas do PEUAPM e do PEAD são semelhantes e de cadeia linear. O PEUAPM é produzido por polimerização em suspensão do monômero eteno a baixa pressão (10 a 15atm e 80°C), utilizando catalisador Ziegler na presença de haletos metálicos e compostos alquilalumínio com adição, ao final do processo, de estearato de cálcio (para evitar aglutinação do pó). Este processo possibilita a produção de cadeias com até doze milhões de gramas por mol (aproximadamente 15 vezes maior que as cadeias de PEAD) (SUZUKI, 2009).

O PEUAPM apresenta massas molares nas faixas: baixa ( $3,0 \times 10^6$ g/mol), média ( $5,0 \times 10^6$ g/mol) ou alta ( $7,0$  a  $10,0 \times 10^6$ g/mol). Branco e opaco, com tamanhos de partícula disponíveis variando o diâmetro médio de 130  $\mu$ m a 190  $\mu$ m. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é -120°C. Já a temperatura de fusão ( $T_m$ ) 135°C e grau de cristalinidade de 45% (KURTZ, 2008). Sua longa cadeia molecular sem ramificações, com grau de cristalinidade elevado, confere ao PEUAPM propriedades como resistência ao desgaste e resistência ao impacto, superiores em comparação a outros polímeros. Além disso, ele possui estabilidade química a uma ampla gama de materiais como ácidos, álcalis, solventes, combustíveis detergentes e oxidantes (COUTINHO, 2003). Silva (2013) cita ainda que o PEUAPM está sujeito a reações de degradação induzida por radiação ultravioleta e oxigênio com consequente redução de suas propriedades mecânicas. A Tabela 1 mostra algumas

propriedades do PEUAPM, com destaque às propriedades de tenacidade e alongamento. Não ocorre fratura no ensaio de impacto segundo a norma ASTM 256 e que sua deformação na ruptura pode alcançar até 500%.

Tabela 1: Propriedades do polímero PEUAPM

PROPRIEDADE	UNIDADE	FAIXA / VALOR
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,928 a 0,941
Tensão de ruptura	MPa	28 a 42
Deformação na ruptura	%	200 a 500
Módulo de flexão	GPa	0,7 a 1,2
Resistência ao impacto ASTM 256/ Tenacidade	J/m	Não Fratura
Dureza Rockwell R		67
Temperatura de deflexão térmica	°C	50

Fonte: Coutinho *et al*, 2006

De acordo com Braskem (2009), o polietileno de ultra-alto peso molecular PEUAPM tem um peso molecular cerca de 10 vezes superior ao das resinas de polietileno de alta densidade (PEAD). Essa massa molar ultra-alta resulta em propriedades mecânicas, em especial a resistência ao impacto e à abrasão, superiores em comparação a outros polímeros termoplásticos. Considerado um plástico de engenharia ele é utilizado em várias aplicações com solicitação de alto desempenho. Coutinho (2003) comenta que a temperatura de trabalho não deve ser superior a 80°C.

Segundo Bittencourt (2009), o polietileno de ultra-alto peso molecular não pode ser submetido a métodos de processamento por fusão, convencionais para outros polímeros, como as moldagens por extrusão ou injeção. Essa limitação existe, pois o PEUAPM possui alta viscosidade no estado fundido nas temperaturas de processamento (próximo a zero medido a 190°C com massa de 21,86kg) (SILVA, 2013). Ou seja, o PEUAPM só pode ser processado por técnicas de processamento de pó por compactação seguido de sinterização a temperaturas próximas ao seu ponto de fusão .

Braskem (2009) comenta que esse material não apresenta fluxo, nem em temperaturas acima de seu ponto de fusão (133°C), portanto, as técnicas de processamento são especiais como a extrusão RAM (pistões hidráulicos) e a

moldagem por compressão. Esses processos geram peças semi-acabadas, como tarugos e placas ou ainda peças porosas. Após estes processos as peças semi-acabadas são usinadas nas dimensões finais da peça desejada utilizando as mesmas técnicas de manufatura usadas para madeira ou metal, como a serragem, o fresamento, o aplainamento, a perfuração, torneamento e ainda a calandragem de chapas porosas finas para a produção de separadores de bateria para a indústria automotiva.

O PEUAPM pode ser empregado nas áreas:

- Médica: composição de próteses, revestimento em peças de articulação para implantes, filtros de sangue;
- Mecânica: revestimentos para redução de atrito e aumento de resistência ao impacto em peças de equipamentos agrícolas, mineração e construção civil como rotores de bombas, gaxetas de válvulas, filtros, peneiras;
- Indústria alimentícia: por ser inerte e ter baixo nível de porosidade, facilita limpeza e dá maior segurança biológica nos equipamentos utilizados (CALLISTER, 2002).

## **3.2 Poli(tereftalato de etileno)- PET**

### **3.2.1 Características**

O poli(tereftalato de etileno) - PET- é um polímero termoplástico poliéster. Possui elevadas resistências mecânica, ao impacto e química, suporta o contato com agentes agressivos, baixa permeabilidade a gases e odores.

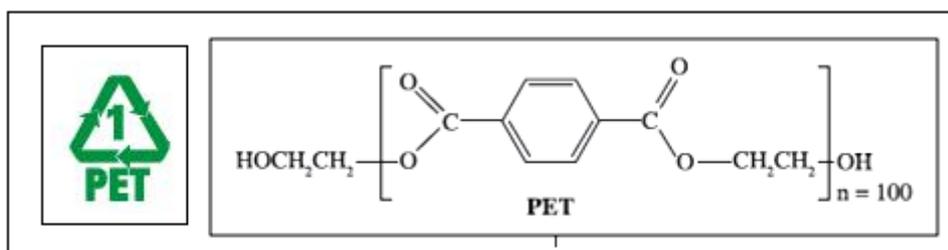
Considerado o melhor e mais resistente plástico de utilização comum ou comercial, além de transparente e brilhante, quando amorfo, tem grande utilização na fabricação de garrafas, frascos e embalagens para refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, medicamentos, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, destilados, isotônicos, cervejas, entre vários produtos (MARCONCINI, 2006; MATOS, 2009).

O poli(tereftalato de etileno) - PET- é o produto resultante da condensação do etilenoglicol com ácido tereftálico. Este polímero semicristalino da família do poliéster foi sintetizado pela primeira vez em 1941 com elevada massa molar, já em 1942

teve sua descoberta como fibra patenteada por J. R. Whinfield e J.T. Dickson (MARCONCINI, 2006). A motivação para pesquisas sobre poliéster era sua produção em larga escala viável para substituição de fibras têxteis já utilizadas, mas com abastecimento comprometido devido a Segunda Grande Guerra (destruição dos campos pela guerra). Outras aplicações surgiram devido à comprovação de sua elevada resistência mecânica (exemplo: pneus em 1962) e processabilidade (embalagens PET nos Estados Unidos da América e Europa no início de 1970). O PET chegou ao Brasil com o histórico semelhante ao do resto do mundo nas aplicações da indústria têxtil 1988 e embalagens (principalmente de refrigerantes) 1993 (MATOS, 2009).

A sigla PET é utilizada internacionalmente na designação desta resina, inclusive as embalagens fabricadas com este material possuem o símbolo característico de identificação de plásticos e o número 1 referente ao PET (SPINACÉ, 2005; MATOS, 2009). A Figura 1 contém sua fórmula estrutural.

Figura 1: Símbolo característico e fórmula estrutural do PET.



Fonte: Vanini, 2013

Ainda segundo MATOS (2009), percebe-se que o grupo rígido benzênico, presente na cadeia principal, confere ao polímero uma elevada resistência mecânica. Isto possibilita a utilização do PET em substituição a outros materiais como vidro, PVC, latas de aço e alumínio.

Segundo ISOLDI (2003), a produção industrial do PET ocorre pelos métodos:

- Transesterificação do dimetil-tereftalato (DTM) com etilenoglicol: método mais antigo, mas ainda realizado por algumas empresas, menos utilizado devido à grande dificuldade da obtenção do ácido com pureza suficiente;

- Esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com etilenoglicol (EG): método mais atual que proporciona melhor qualidade da resina obtida.

O ácido tereftálico é obtido pela oxidação do p-xileno, já o etilenoglicol (MEG) é sintetizado a partir do etileno. Inicialmente o PET é obtido na forma amorfa por reação das substâncias em altas pressão e temperatura, então a resina é cristalizada e polimerizada para aumentar sua massa molar e sua viscosidade. Na primeira etapa é formado o bis-2-hidroxietil-tereftalato (BHET ou monômero da polimerização). O monômero é transferido para polimerização sob alto vácuo ocorrendo a policondensação líquida. O glicol é eliminado da reação devido o aumento da viscosidade intrínseca do polímero (em torno de 0,6d/L). O polímero amorfo é então retirado do reator, resfriado, solidificado e armazenado. Na segunda etapa, pós-condensação no estado sólido, a resina PET amorfa é cristalizada e polimerizada continuamente (aumento da viscosidade intrínseca a 0,8d/L). A resina é então embalada, pronta para a comercialização (ISOLDI, 2003; RESINA, 2011).

Ainda segundo ISOLDI (2003), o PET é um material higroscópico que pode atingir até 0,6% em massa de absorção de água, portanto, antes da realização do processo de fusão, ele deve ser submetido à secagem controlada, caso contrário a resina sofrerá um rápido processo de degradação por hidrólise devido a este nível de umidade. Esta degradação reduz a massa molar, a viscosidade intrínseca e as propriedades físicas da resina. A Tabela 2 mostra as características do poli(tereftalato de etileno)-PET- segundo Carvalho (2000):

Tabela 2: Propriedades do PET.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Resistência ao impacto Izod / Tenacidade	20 J/m
Peso específico	1,27 g/cm <sup>3</sup>
Dureza superficial	54Rc
Ponto de fusão	240 °C a 280 °C
Temperatura de transição vítrea	75°C
Temperatura de cristalização	170 °C

Fonte: CARVALHO (2000).

### 3.2.2 Reciclagem do PET

A reciclagem do PET acontece em três etapas básicas. A primeira é a recuperação, ou seja, inicia no momento do descarte e termina com a confecção do fardo, que se torna sucata comercializável. A segunda etapa é a que é a compra da sucata em fardos e fim na produção de matéria-prima reciclada. A terceira e última etapa é a transformação que é basicamente a reutilização da matéria-prima oriunda das garrafas de PET pós-consumo para a fabricação de novas peças.

Segundo o 6º Censo da Reciclagem do PET no Brasil, divulgado pela Associação Brasileira da Indústria do PET (Abipet), o mercado nacional do poli(tereftalato de etileno) -PET- reciclado cresceu 3,6% em 2009. Isso quer dizer que o Brasil no ano de 2009 reciclou 262 mil toneladas de material pós-consumo correspondente a 55,6% das 471 mil t de novas embalagens produzidas no país.

Em comparação com outros países, no ano de 2009, o Brasil reciclou mais do que a Europa, cuja taxa de recuperação foi de 48,4%, e os Estados Unidos 28%, já o Japão reciclou 77,9% (MERCADO, 2011).

A reciclagem, comercialmente e industrialmente, segundo Pacheco:

Em uma economia globalizada, na qual o ambiente competitivo é cada vez mais acirrado, as empresas necessitam de vantagens diferenciais para permanecerem no mercado. Assim, o mercado passou a ser mais exigente e privilegia a escolha de produtos de companhias que utilizem tecnologias de produção e métodos de gerenciamento que preservem o meio ambiente. A entrada em vigor do conjunto de normas ambientais ISO 14.000 (International Standardization Organization) veio fortalecer ainda mais essa preocupação com o meio ambiente. Deve-se ressaltar que, em paralelo à preocupação ecológica, existe todo o aspecto financeiro, pois, em futuro breve, a falta de preocupação com o aspecto ambiental pode trazer prejuízos vultosos para as companhias (PACHECO, 1999, p.1).

A indústria do PET reciclado ainda esbarra na falta de coleta seletiva, o que contribui para uma capacidade ociosa superior a 30% (PESO, 2011).

Alguns exemplos de aplicação do material recuperado ou reciclado são o segmento têxtil, fabricação de piscinas, caixas-d'água e bancadas de mármore sintético, assim como cabines de caminhões, embalagens de detergente líquido (100% PET reciclado) e de cosméticos (30% PET reciclado), tubulações de edificações (PESO, 2011; TUBOS, 2010).

### 3.3 Blendas

#### 3.1 Definições

As blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros sem que ocorra necessariamente a reação química entre os componentes. Segundo De Paoli (2008) blenda é uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros. A preparação se dá por meio de processamento mecânico como extrusão, mistura mecânica, calandragem; ou por processos químicos/físicos como dissolução de polímeros seguida de evaporação do solvente, precipitação em um não solvente ou ainda polimerização *in situ* (polimerização de um monômero em espaços definidos). Esta mistura possibilita a combinação de propriedades de cada material, o que torna o desenvolvimento de um novo produto mais viável economicamente do que a síntese polimérica (LIBIO, 2011).

Segundo Gomes, Barbosa e Soares (1992), as blendas poliméricas são o caminho mais rápido na ciência dos polímeros para geração de polímeros comerciais de alto desempenho a partir de outros polímeros disponíveis comercialmente. Demarquette e Kamel (1997) definem que as blendas são originadas quando dois ou mais polímeros ou copolímeros são mecanicamente misturados sob fusão. Suas características finais dependem da morfologia e dimensões da fase dispersa e da tensão interfacial entre os constituintes da mistura. A maioria dos polímeros não forma blendas totalmente miscíveis, definidas por apresentarem uma única temperatura de transição vítrea  $-T_g-$  e homogeneidade de fases na escala de 5 a 10nm (DE PAOLI, 2008). Mas, mesmo as blendas imiscíveis ou heterogêneas, combinam boas e importantes características dos constituintes quando a dispersão entre fases é próxima a 1 $\mu$ m, há boa adesão entre fases e coalescência na temperatura de processamento. Elas são chamadas de compatíveis.

Ainda segundo Demarquette e Kamel (1997), as blendas resultam em materiais que tem suas propriedades intermediárias às dos materiais constituintes. Outras vantagens como única operação de processo, possibilidade de reciclagem e baixo investimento de capital para fabricação também são encontradas. Elas são

cada vez mais utilizadas nas indústrias de embalagens, especialmente substituindo embalagens que utilizam camadas múltiplas.

Um fator importante é a miscibilidade que é avaliada pela quantidade de fases formadas no novo polímero constituído. Quando existe apenas uma fase a blenda é miscível, ou seja, existe uma mistura polimérica sem segregação de qualquer um dos constituintes. Mesmo as blendas imiscíveis podem ser desenvolvidas tendo como objetivo alguma propriedade específica, sendo consideradas pela ótica tecnológica como compatíveis. Manipulação em proporções de mistura, adição de agentes compatibilizantes e alteração de parâmetros de processamento são formas de possibilitar o destaque das características ou propriedades objetivadas para este novo polímero (LIBIO, 2011).

### 3.2 Aplicações

Alguns exemplos de blendas:

- Borracha nitrílica / poli(cloreto de vinila) (NBR/PVC): Desenvolvida em 1942, a blenda de poli(cloreto de vinila) (PVC) com borracha nitrílica (NBR) foi a primeira blenda termoplástica comercial e é uma das mais importantes blendas poliméricas miscíveis comerciais. A borracha nitrílica era utilizada como plastificante polimérico permanente do PVC, pois elas são os principais modificadores poliméricos em compostos de PVC na forma de blendas poliméricas, e podem ser consideradas plastificantes poliméricos de alta massa molar, alta permanência, porém com baixa eficiência de plastificação. São observadas, com essa adição, melhorias na resistência ao ozônio, ao envelhecimento e à resistência química do PVC. O PVC tem sua característica estrutural que proporciona a morfologia com uma otimização de propriedades mecânicas. Isto ocorre quando as partículas de borracha estão randomicamente dispersas entre as partículas primárias do PVC, melhorando as propriedades de abrasão, rasgamento e tração e as propriedades do extrudado da blenda da NBR. Os termoplásticos, modificados com elastômeros, possuem a possibilidade

de aumento significativo da tenacidade sob impacto de polímeros frágeis mediante a incorporação de uma fase borrachosa dispersa. Esta blenda é uma borracha com resistência ao ozônio, química e à abrasão, rasgamento e tração (PASSADOR, 2007);

- Quitosana/Poli(álcool vinílico): engenharia de tecidos- matriz dérmica (COSTA JR, 2008);
- Blendas produzidas por eletrofiação: (PICCIANI, 2012)
  - Blenda de poli( $\epsilon$ -caprolactona)/colágeno: possui boas propriedades mecânicas dada à excelente biocompatibilidade e propriedade de adesão celular do colágeno. Foi verificado que as nanofibras obtidas permitiram uma orientação durante o crescimento de células do tecido ósseo humano;
  - Blenda de quitosana e poli(óxido de etileno) (PEO) em nanofibras: possuem excelentes propriedades em aplicações envolvendo a membranas de filtração para íons de cromo em solução;
  - Blendas de náfion e poli(ácido acrílico) (PAA): A eletrofiação do polieletrólito náfion requer a formação de uma blenda com outro polímero. A adição de um segundo polímero à solução de náfion tem o objetivo inicial de promover um grau de emaranhamento de cadeia dos polímeros em solução, necessário no processo de eletrofiação, esta adição de PAA à solução de náfion aumenta sua força iônica, suprime a formação de grandes agregados e, conseqüentemente, aumenta a viscosidade da solução da blenda. As nanofibras formadas com diâmetro médio de 90 nm apresentaram elevada estabilidade em água, o que indica uma variedade de aplicações como em células combustíveis.
- Matrizes asfálticas /poliestireno reciclável/pó de pneu/lignina organossolúvel (Cap20/PS/PN/LIG): aumento da impermeabilidade reduzindo deterioração pela água, fragilidade a baixas temperaturas e redução do desgaste a abrasão do asfalto (BOTARO, 2006);
- Poli(tereftalato de butileno)/ terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) - PBT/ABS- : blenda imiscível e suas morfologias são instáveis durante seu processamento. A presença do compatibilizante torna a

microestrutura mais refinada, com tamanhos de domínios de ABS menores e com boa dispersão na matriz de PBT. Como compatibilizante reativo utilizado na proporção de 0,2 a 5% foi o copolímero aleatório poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) (MMA-GMA) composição de 88% metacrilato de metila (MMA), 10% metacrilato de glicidila (GMA) e 2% de acrilato de etila (EA). O MMA é miscível com o copolímero SAN do ABS e os grupos epóxi, existentes na cadeia do polímero GMA, reagem rapidamente com os grupos carboxilas e hidroxilas do final da cadeia do polímero PBT formando a interface (PBT/SAN) dos polímeros imiscíveis PBT e ABS. O EA foi utilizado para prevenir a abertura de cadeias que comumente ocorrem com polímeros de acrílicos em Polianilina/poliuretano: elevada condutividade e baixo limite de percolação para blindagem de radiação eletromagnética na faixa de microondas - 8 e 18GHz (PESSAN, 2004);

- Copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) modificado com 1-dodecanotiol (EPDMSDD). Este aditivo fornece a melhor combinação de resistência à tração e rasgamento associado à processabilidade para o reaproveitamento de resíduos da borracha EPDM (ZATTERA, 2012);
- Policarbonato/poliestireno: boas propriedades de transparência óptica, estabilidade térmica e mecânica de resistência ao impacto ou tenacidade (ORÉFICE, 2004);
- Blenda biodegradável:
  - Ecovio, blenda copoliéster biodegradável [Ecoflex]/ poli(ácido láctico) [PLA] é uma blenda biodegradável utilizada na produção de embalagens, filmes, tubetes para reflorestamento, sacolas plásticas e embalagens para cosméticos . Após o consumo, o descarte em aterros sanitários pode ser realizado sem causar impacto ao meio ambiente, podendo ser biodegradado por bactérias e fungos, restando apenas água, gás carbônico e biomassa (CASARIN, 2013);
- Polietileno de alta densidade virgem/Polietileno de alta densidade reciclado: madeira plástica, eletrodutos, conduítes, lonas, embalagens flexíveis, componentes automotivos (CRUZ, 2008);

- Blenda PP isotático e PEAD apresenta resistência à tração e melhora a resistência ao impacto do PP, indicando que, apesar de imiscível, a blenda de PP com PEAD não é incompatível (HAMESTER, 2010).

### 3.3 Blendas de PEUAPM e PET

De acordo com Marconcini e Ruvolo (2006), poliésteres, como o poli(tereftalato de etileno) (PET) estão entre os termoplásticos mais consumidos e disponíveis em grandes quantidades a partir do descarte doméstico, este fato gera um desafio tecnológico e ambiental para suas corretas reciclagem e caracterização mecânica. O objetivo maior é possibilitar um novo ciclo de vida na forma de novos produtos. Uma opção viável de reciclagem é a mistura de PET reciclado com outros polímeros para produzir blendas. Especificamente sobre blendas de PET com poliolefinas, elas oferecem um balanço de propriedades mecânicas, e estabilidade química e térmica. Porém, a imiscibilidade entre estas duas classes de polímeros, poliésteres e poliolefinas, leva à formação de blendas com pobre adesão e alta tensão interfacial, com uma grosseira separação de fases, resultando em pobres propriedades mecânicas e de barreira.

Não foram encontradas referências na literatura sobre a blenda de PEUAPM e PET com maior proporção de PEUAPM. A conhecida imiscibilidade destes polímeros possivelmente é a causa da falta de dados para esta proporção específica. Marconcini e Ruvolo (2006) indicam esta imiscibilidade entre poliésteres (PET) e poliolefinas (PEUAPM), salientando que é verificada uma baixa adesão e alta tensão de interfaces com separação grosseira entre fases o que reduz as propriedades mecânicas da blenda.

Ainda segundo Marconcini e Ruvolo (2006), para minimizar o efeito da imiscibilidade, durante a etapa de mistura, deve ser adicionado ou formado um terceiro elemento que atua como compatibilizante na interface dos dois polímeros, limitando a segregação de fases além de melhorar as propriedades na blenda.

### 3.4 Compatibilizantes

Para blendas poliméricas, o fator de maior importância é a miscibilidade das fases constituintes. Esta miscibilidade é avaliada pela quantidade de fases formadas no novo polímero. Quando existe apenas uma fase a blenda é miscível, ou seja, existe uma mistura polimérica sem segregação de qualquer um dos constituintes.

Na ocorrência de separação de fases, tem-se a imiscibilidade entre estes polímeros. A miscibilidade/imiscibilidade está ligada ao comportamento termodinâmico da mistura que considera as interações existentes entre os constituintes (interações dipolo-dipolo, íon-dipolo, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals). Termodinamicamente, a miscibilidade é possível quando a variação molar da energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ) for favorável (negativa), portanto o produto entre a temperatura absoluta e a variação molar de entropia deve ser maior que a variação molar de entalpia ( $T\Delta S_m > \Delta H_m$ ). Além de miscível, este sistema também deve ser estável e para isso deve satisfazer a relação abaixo que considera a dependência da energia livre de mistura com a temperatura e composição:

$$\left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0$$

Em que:  $\Delta G_m$  é variação molar da energia livre de mistura,  $\Phi_i$  é fração volumétrica de cada componente  $i$ ;  $P$  é pressão e  $T$  temperatura absoluta.

A classificação de blendas quanto à miscibilidade é a seguinte:

- Blendas miscíveis:  $\Delta G_m$  e  $\Delta H_m$  negativos, estrutura monofásica (as forças de atração específicas existem, assim há mistura íntima entre os polímeros constituintes); propriedades finais intermediárias as de cada constituinte puro. (ex: temperatura de transição vítrea  $-T_g$  única com valor entre os dos componentes puros).
- Blendas parcialmente miscíveis: coexistência de duas ou mais fases, constituídas individualmente por sistemas homogêneos; normalmente uma das fases é a matriz e a outra a fase dispersa na matriz; como  $T_g$  final são encontrados valores referentes a cada constituinte puro, deslocados apenas

pela proporção de cada constituinte. Normalmente o tamanho de partículas da fase dispersa está entre 1 e 3  $\mu\text{m}$ .

- Blendas imiscíveis:  $\Delta G_m$  e  $\Delta H_m$  positivos, as forças de repulsão predominam e assim há separação em fases distintas constituídas por cada elemento puro; a  $T_g$  encontrada é a idêntica para cada constituinte puro; tamanho de partículas da fase dispersa entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  (LIBIO, 2011)

Mesmo as blendas imiscíveis podem ser desenvolvidas buscando atingir alguma propriedade de interesse, assim elas são consideradas pela ótica tecnológica como compatíveis. Manipulação em proporções de mistura, adição de agentes compatibilizantes e alteração de parâmetros de processamento são formas de possibilitar o destaque das características ou propriedades objetivadas para este novo polímero.

Especificamente sobre compatibilizantes, pode-se avaliar sua participação na blenda como um terceiro polímero (ou ainda outra blenda) que atuará na interface garantindo a distribuição homogênea da fase dispersa na matriz assim como uma melhoria na adesão entre fases. Eles podem ser copolímeros em bloco, randômicos ou cadeias enxertadas que possuam elementos ou estrutura química semelhante a cada constituinte da blenda, tendo assim grupos reativos compatíveis com os do sistema imiscível (LIBIO, 2011).

O compatibilizante pode ser reativo ou não reativo. Os agentes não reativos, normalmente copolímeros em bloco ou grafitizados em que cada componente deve ser compatível com cada um dos homopolímeros da mistura, são preferenciais, pois dispensam o controle da reação química (GOMES; BARBOSA; SOARES, 1992).

Nos estudos sobre blendas de poliésteres e poliolefinas são verificadas baixa adesão e alta tensão de interfaces com separação grosseira entre fases o que reduz as propriedades mecânicas da blenda. Portanto, é grande a necessidade de aplicação de elementos compatibilizantes para melhor dispersão de fases do novo polímero formado (MARCONCINI, 2006).

Os compatibilizantes citados por Marconcini e Ruvolo (2006), em sua revisão histórica para a blenda de poliésteres e poliolefinas são:

- 20% de copolímero estireno-etileno 1-buteno hidrogenado-butadieno-estireno (SEBS);
- 20 pcr de SEBS-g-MA, com 2% de anidrido maleico (MA);
- Etileno glicidil metacrilato (EGMA);
- Compatibilizante comercial SEBS-g-MA na faixa de 0 a 10%;
- Compatibilizante copolímero estireno-etileno 1-buteno hidrogenado-butadieno-estireno (SEBS) (Kraton G-1652);
- Anidrido maleico (Kraton FG 1901X);
- Compatibilizante um copolímero de etileno e ácido metacrílico parcialmente neutralizado com zinco (Surlyn);
- 5 pcr de EAA etileno ácido acrílico;
- 5% em massa glicidil metil acrilato (GMA) na forma de HDPE-g-GMA e um copolímero estatístico contendo 1% em massa de GMA na forma etileno-metil acrilato-glicidil metil acrilato (70:29: 1% em massa) denominado Lotader AX8920.

## 4 Material e métodos

### 4.1 Material utilizado

Foram utilizados para a realização deste trabalho os seguintes polímeros:

- Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) com dois valores de massa molar média:

- $8,0 \times 10^6$  g/mol
- $3,0 \times 10^6$  g/mol

- Poli(tereftalato de etileno) (PET) proveniente de garrafas de refrigerante descartadas.

O PEUAPM foi adquirido na forma em pó, como disponível comercialmente para processamento por compressão térmica (compressão seguida de aquecimento).

Não foi encontrado no mercado o PET na forma em pó. Seu processamento mais comum ocorre por injeção que utiliza pellets (grãos provenientes da extrusão) ou lascas do material cortado por moinhos de facas (comumente utilizado na reciclagem). Portanto, o PET proveniente de garrafas verdes e incolores foi processado em esmeril para obtenção de um pó, peneirado posteriormente em peneira padronizada em aço Inox ASTM 40/ MESH/TYLER 35 (Abertura 0,425mm), Figura 2. Esse peneiramento teve como objetivo unicamente a eliminação de pedaços grandes, que impeçam sua dispersão na matriz de PEUAPM, de acordo com as proporções desejadas na presente pesquisa.

Figura 2: Processamento do PET: (a) enrolamento de folhas de garrafas verde/incolor; (b) processamento.



Fonte: a autora

Não foi utilizado compatibilizante nesta pesquisa, pois, foram encontrados no mercado apenas produtos em forma de pellets, o que inviabilizaria sua dispersão na matriz de PEUAPM nas proporções necessárias. Uma possível injeção e posterior processamento em esmeril também foram eliminados, já que o reprocessamento térmico do compatibilizante seria considerado uma nova variável no processo.

#### 4.2 Preparo das amostras

A Tabela 3 mostra as proporções de adição de PET que foram utilizadas para este trabalho. Também foram preparadas amostras puras de PEUAPM para comparação de suas propriedades com as das blendas estudadas e também para a validação do processamento térmico.

Tabela 3: Matriz de amostras preparadas

PROPORÇÃO	MASSA MOLAR MÉDIA	
	ALTA	BAIXA
PEUAPM 100%	1	2
PEAUAPM 90% - PET 10%	3	4
PEAUAPM 80% - PET 20%	5	6
PEAUAPM 70% - PET 30%	7	8

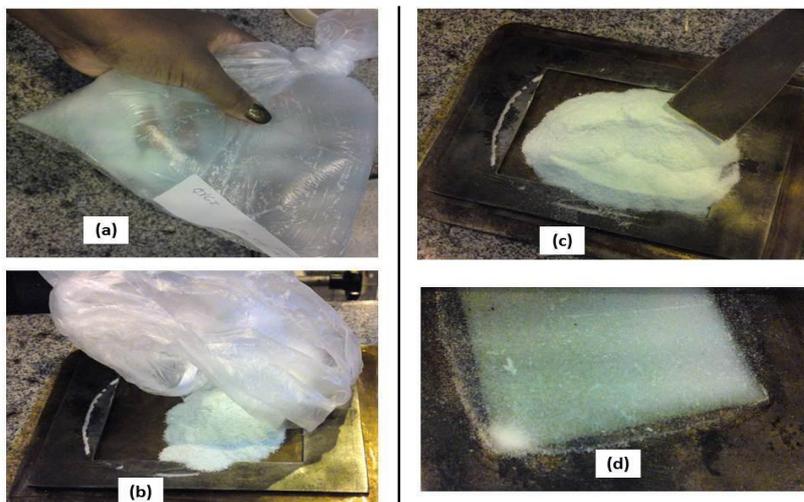
Fonte: A autora

O processo de fabricação utilizado foi o de compressão térmica utilizando prensa térmica. Este processamento consiste em transformar um material polimérico, colocado na cavidade de um molde, em uma peça de forma definida, por meio da aplicação de calor e pressão. Após fabricações utilizando diversas condições de temperatura, tempo de processamento e degasagem e carga; as condições de compressão escolhidas para fabricação das amostras foram:

- Temperatura: 270<sup>o</sup>C
- Carga: 5 toneladas
- Degasagem (retirada de carga para saída de vapores): a 9 e 15 minutos
- Tempo total de processo: 30 minutos
- Resfriamento: retirada da prensa e resfriamento em água a temperatura ambiente.

A Figura 3 apresenta o processamento das amostras. Os materiais utilizados foram pesados e posteriormente misturados em um saco por meio do processo de agitação. Esta mistura foi então colocada no molde metálico (aço inox não especificado) e em seguida na prensa, onde foram executadas as etapas de aquecimento, degasagem e aquecimento final. No término desses processos, a placa de polímero, ainda no molde, foi resfriada em água corrente em temperatura ambiente, a retração da placa da blenda, após seu resfriamento, possibilitou a retirada do molde. As placas de amostras prontas e resfriadas, Figura 4, foram cortadas em guilhotina no formato de tiras para execução dos ensaios propostos nesta pesquisa.

Figura 3: Processamento das amostras: (a) agitação; (b) colocação no molde metálico; (c) preenchimento do molde e (d) material fundido em resfriamento no molde metálico.



Fonte: a autora

Figura 4: Amostras prontas

**IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS**

MASSA MOLAR  $3 \cdot 10^6$  g/mol

1: PEUAPM puro

3: 80% PEUAPM / 30%PET

2: 70% PEUAPM / 30% PET

4: 90% PEUAPM / 10% PET

MASSA MOLAR  $8 \cdot 10^6$  g/mol

5: PEUAPM puro

7: 80% PEUAPM / 30%PET

6: 70% PEUAPM / 30% PET

8: 90% PEUAPM / 10% PET

Fonte: a autora

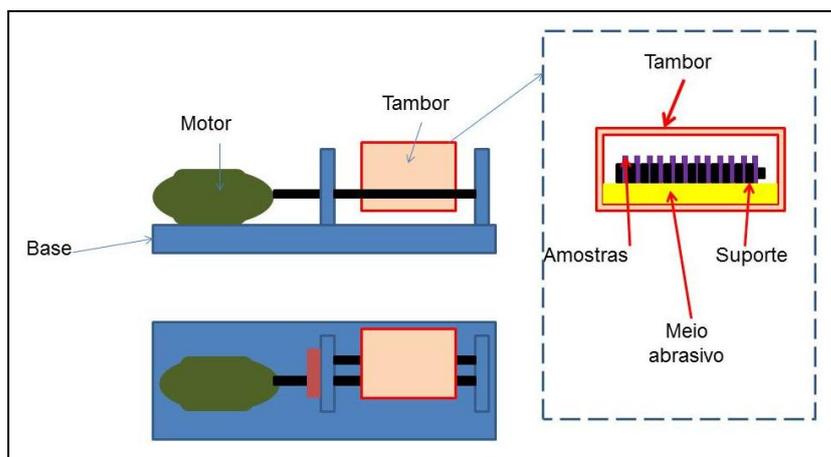
### 4.3 Ensaios

Foram realizados neste trabalho os seguintes ensaios:

- Ensaio de tração: Foram ensaiadas cinco amostras (corpos de prova) de cada blenda (10%, 20% e 30% PET) para as duas massas molares estudadas assim como das amostras puras de PEUAPM. Parâmetros dos ensaios de tração: amostras em tiras retangulares de dimensão 10X50X2[mm], temperatura 24°C, velocidade de ensaio 10mm/min. O equipamento utilizado foi o Shimadzu AG-X 10N-10kN. Dados obtidos: tensão e deformação ambas na ruptura, resiliência e tenacidade.
- Resistência ao impacto Izod: Foram submetidos ao ensaio cinco amostras (corpos de prova) de cada blenda (10%, 20% e 30% PET) para as duas massas molares estudadas assim como das amostras puras de PEUAPM. Parâmetros dos ensaios de tração: amostras em tiras retangulares de dimensão 10X50X2[mm], temperatura 24°C, entalhe com profundidade 2mm, velocidade 3,5m/s, pêndulo 9J. Ensaio tipo Izod. Equipamento XJ-25Z/50Z Series Impact, Time Group Inc.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A análise via MEV, das amostras poliméricas, proposta neste estudo é da superfície de fratura após ensaio de tração. Ou seja, foram analisadas as superfícies de fratura de um corpo de prova de cada blenda que foi submetido ao ensaio de tração (total de oito corpos de prova). O recobrimento superficial metálico das amostras utilizado foi ouro com deposição por 10 minutos e a corrente 3mA. Equipamento SSX 550 Shimadzu.
- Calorimetria exploratória diferencial (DSC): Foram avaliadas, neste estudo, as amostras de PEUAPM e PET para caracterização dos polímeros puros assim como as blendas estudadas. A rampa de aquecimento tem temperatura inicial 30°C até 220°C e a de resfriamento de 220°C até 30°C; tanto a taxa de aquecimento e resfriamento foram a 10°C/min, o cadinho aberto e a atmosfera de nitrogênio. Equipamento DSC 60 Shimadzu.
- Ensaio de desgaste: A característica principal do PEAUPM é sua resistência ao desgaste por abrasão. No presente trabalho, foi projetado e desenvolvido pela autora, um equipamento protótipo para ensaio de desgaste em escala laboratorial; ilustrado nas figuras 5 e 6. Este equipamento é uma forma alternativa aos métodos comuns de elevado custo para execução. Seu princípio de ensaio é semelhante ao método de abrasão Los Angeles. Ou seja, tambor em rotação para acomodação de meio abrasivo e amostras ensaiadas. Foram submetidas ao ensaio uma amostra de cada blenda (10%, 20% e 30% PET) para as duas massas molares estudadas assim como das amostras puras de PEUAPM, todas fabricadas por compressão térmica. Também foram submetidas ao ensaio de desgaste oito amostras de PET em tiras retiradas de garrafas (verde e incolor), para validação do equipamento proposto. Condições do ensaio: 18 horas de duração, rotação do tambor 75rpm, meio abrasivo lama de areia (300g areia e 600ml água) e temperatura ambiente (25°C aproximadamente). O procedimento de avaliação utilizado foi a gravimetria (variação de massa): secagem das amostras por 2 horas à 65°C e posterior pesagem antes do ensaio; após o ensaio foi realizada a segunda etapa de secagem (também por 2 horas à 65°C ) e pesagem, assim como a inspeção visual de superfícies ou regiões de desgaste nas amostras (se ocorreu alguma ruptura, alteração de cor ou aspecto).

Figura 5: Esquema do equipamento de desgaste



Fonte: a autora

Figura 6: Ensaio de desgaste: (a) montagem do equipamento; (b) conjunto montado; (c) ordem de posicionamento e montagem das amostras.



Fonte: a autora

- Ensaio de absorção de água: Considerando que o meio abrasivo, utilizado no ensaio de desgaste, foi a lama de areia e água, e também a característica higroscópica do PET, foi realizado o ensaio de absorção de água. O objetivo deste ensaio é avaliar a absorção de água em cada blenda para o período de 1 a 5 dias. As amostras foram mergulhadas na água, pelos períodos de 1 a 5 dias conforme Figura 7. Cada recipiente abriga uma amostra de cada blenda para o período de dias considerado de absorção. O procedimento de avaliação utilizado foi a gravimetria (variação de massa), ou seja, as amostras foram pesadas antes do ensaio e após cada dia de ensaio, totalizando 30 amostras. Temperatura ambiente (25°C aproximadamente).

Figura 7: Recipientes contendo as amostras submersas em água para o ensaio de absorção de água



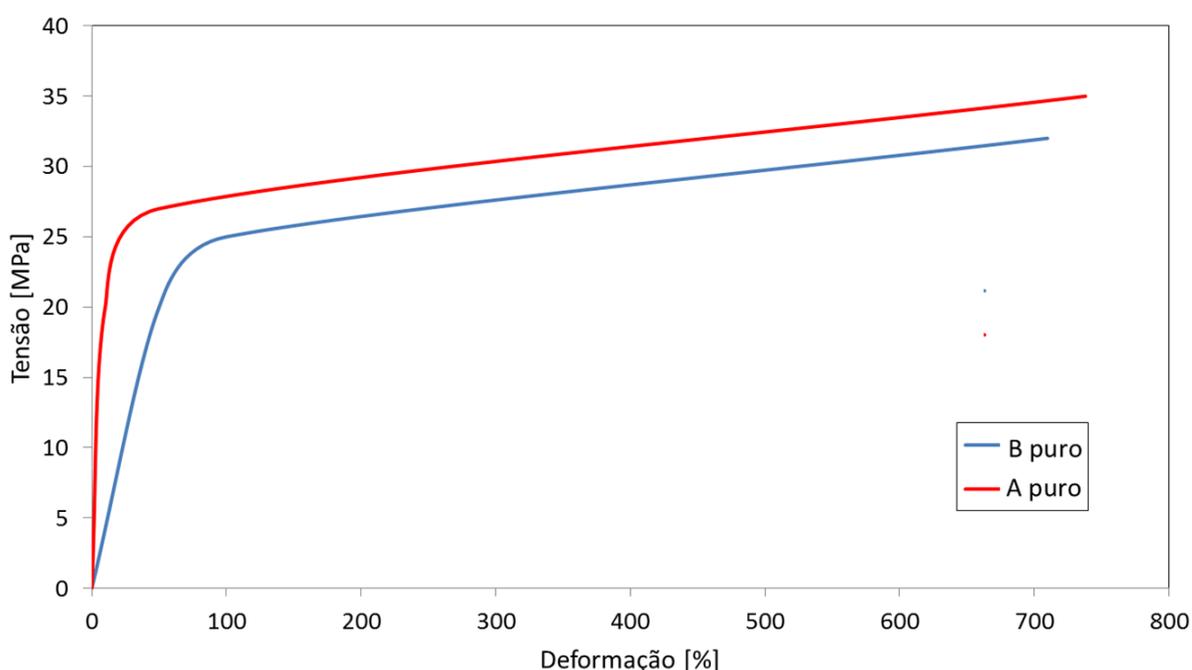
Fonte: a autora

## 5. Resultados e discussão

### 5.1 Ensaio de Tração

A Figura 8 mostra as curvas de ensaios de tração dos dois PEUAPM puros usados no atual estudo, os quais têm massas molares: A igual a  $8,0 \times 10^6$  g/mol e B igual a  $3,0 \times 10^6$  g/mol. Observa-se que as curvas Tensão *versus* Deformação para as amostras puras apresentaram valores de tensão de ruptura e deformação na ruptura, superiores aos definidos pelo fabricante (30MPa / 300% para A e B). O que demonstra que o processamento das amostras por compressão térmica não comprometeu as propriedades do polímero.

Figura 8: Resultados dos ensaios de tração do PEUAPM puro A (maior massa molar) e B (menor massa molar)

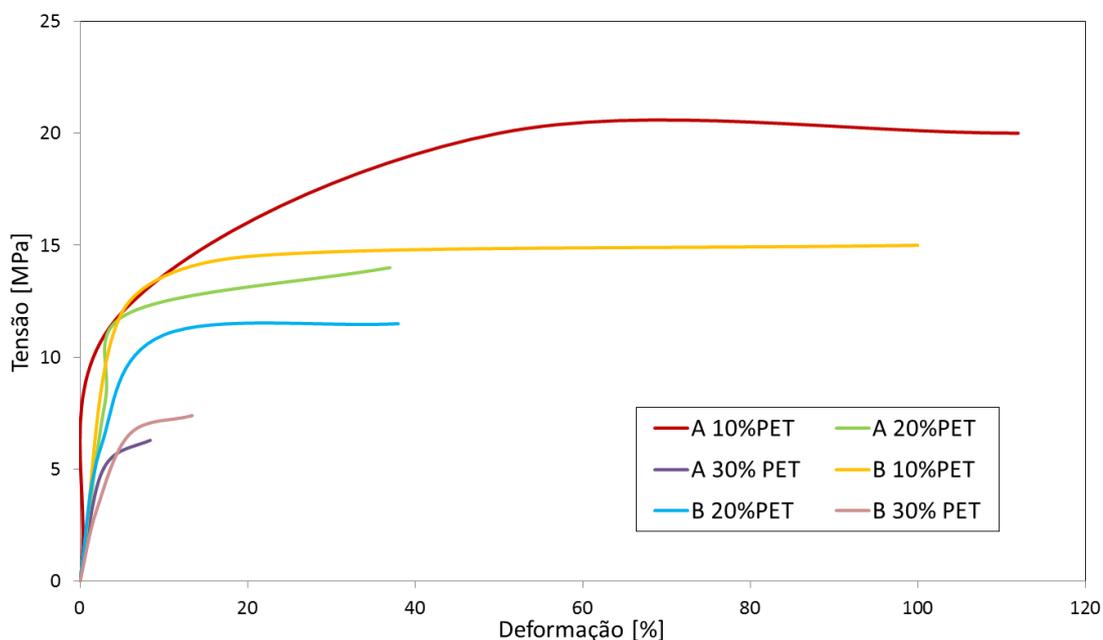


Fonte: A autora

A figura 9 apresenta os resultados dos ensaios de tração das blendas PEUAPM e PET. Foi observado que quanto maior o percentual de PET adicionado, maior a redução da tensão e deformação na ruptura. Com relação a influência da massa molar, o PEUAPM de maior massa molar (A) proporciona uma redução percentual nos valores de tensão na ruptura menor (23%) do que o de menor massa molar (B) (25%) até o percentual de 20%PET na blenda. Para valores de

deformação na ruptura, a redução foi brusca (98%) para as duas massas molares sem variação significativa entre elas.

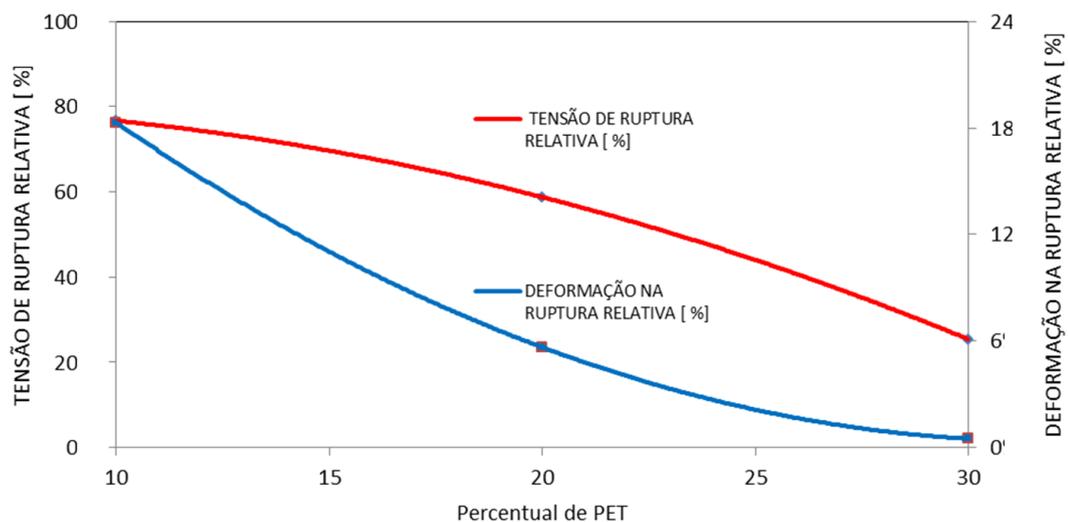
Figura 9: Resultados dos ensaios de tração das blendas PEUAPM/PET



Fonte: a autora

A Figura 10 mostra as mudanças percentuais dos dados tensão de ruptura e deformação na ruptura do PEUAPM A (maior massa molar), em relação ao PEUAPM puro.

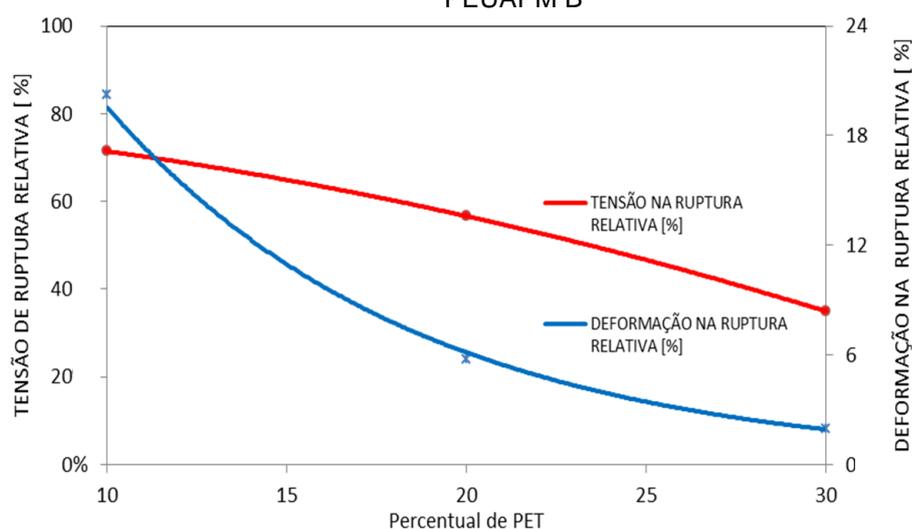
Figura 10: Gráfico dos resultados de tensão de ruptura relativa e deformação na ruptura relativas das blendas com PEUAPM A.



Fonte: a autora

As blendas compostas pelo PEUAPM – A (maior massa molecular), tem uma conseqüente redução das propriedades de tensão de ruptura e deformação na ruptura em relação ao PEUAPM puro. A Figura 11 mostra estas mesmas propriedades para as blendas formadas com o PEUAPM – B (menor massa molar). É observada também uma redução no valor destas propriedades com a adição de PET na blenda.

Figura 11: Tensão de ruptura relativa e deformação na ruptura relativas das blendas com PEUAPM B



Fonte: a autora

Tabela 4: Valores do desvio padrão para tensão e deformação, ambas na ruptura

	Tensão de ruptura [N/mm <sup>2</sup> ]		Deformação na ruptura [%]	
	Blendas com PEUAPM B	Blendas com PEUAPM A	Blendas com PEUAPM B	Blendas com PEUAPM A
10%PET	9,02	1,12	19,8	18,35
20%PET	0,53	2,30	12,82	0,53
30%PET	2,19	1,35	2,47	1,75

Fonte: a autora

Turchette e Felisberti (2000) citam que quanto maior a massa molar, menor a miscibilidade das blendas. No presente estudo realizado das blendas PEUAPM/PET, comparando os dois tipos de massa molar de PEUAPM utilizadas, a redução, nas propriedades mecânicas, é menor para as blendas compostas pelo PEUAPM de maior massa molar até 20% de adição de PET. Entre 20% e 30% de adição de PET, a menor redução nas propriedades de tensão e deformação, ambas na ruptura, encontradas são para blendas formadas com o PEUAPM - B (menor massa molar). A Tabela 4 mostra os valores calculados de resiliência (área sob a curva tensão

deformação do valor médio no regime elástico) e tenacidade (área total sob a curva tensão deformação do valor médio) das blendas assim como para os PEUAPM A e B puros.

Tabela 5: Valores de resiliência e tenacidade para PEUAPM puro A e B e as blendas PEUAPM/PET em suas proporções de estudo.

	B				A			
	B PURO	10% PET	20% PET	30% PET	A PURO	10% PET	20% PET	30% PET
RESILIÊNCIA [MPa]	0,75	0,7	0,55	0,2	8,8	0,4	0,59	0,042
TENACIDADE [MPa]	140,22	14,2	3,63	0,69	208	18,8	4,6	0,28

Fonte: a autora

Os valores de resiliência e tenacidade sofreram também uma redução com a adição de PET. A resiliência e tenacidade são dependentes da morfologia da blenda. A imiscibilidade entre PEUAPM e PET gera uma baixa interação entre fases e conseqüentemente aumenta a fragilidade da blenda formada (PASSADOR, 2006). Os baixos valores de deformação na ruptura e tensão na ruptura, em comparação aos apresentados para os PEUAPM puros B e A, trazem como consequência a baixa tenacidade e resiliência da blenda. Para a resiliência foi apresentada uma redução de até 71% (B 70%PEUAPM/30% PET) e 99,5% (A 70%PEUAPM/30% PET). A tenacidade foi reduzida em até 99,5% (B 70%PEUAPM/30% PET) e 99,8% (A 70%PEUAPM/30% PET).

## 5.2 Ensaio de Impacto

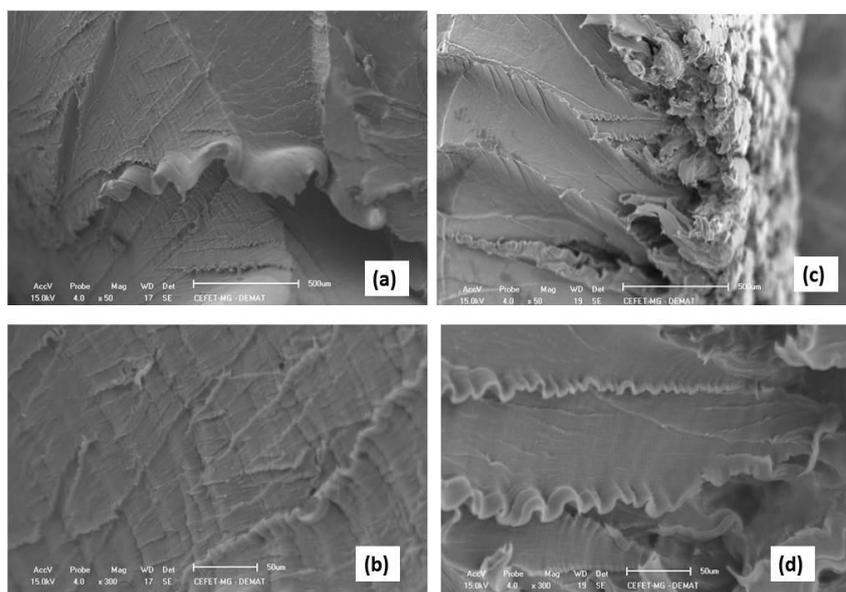
Foram realizados os ensaios de impacto para as amostras de PEUAPM A e B puros, assim como para as blendas PEUAPM/PET. Nenhuma das amostras apresentou rompimento durante a realização do ensaio. O PEUAPM tem como principal característica a resistência ao impacto. COUTINHO (2003) comenta que a longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM, dentre outras propriedades, alta resistência à fratura por impacto. Este fato foi verificado no ensaio de impacto realizado nas amostras puras de PEUAPM. A adição de PET a matriz de PEUAPM leva à criação

de uma blenda imiscível, com baixa adesão interfacial. Ou seja, era esperado que ocorresse redução dos valores das propriedades mecânicas (MARCONCINE E RUVOLO, 2006). Mas, mesmo com a redução nos valores de tenacidade; obtidos pelo ensaio de tração; durante o ensaio de impacto não ocorreu ruptura dos corpos de prova. Pode ser concluído que a adição de PET, até o percentual de 30% não gera ruptura nas amostras das blendas, no ensaio de impacto, para as condições de ensaio deste trabalho.

### 5.3 MEV: Análise das microestruturas das blendas

As blendas PEUAPM/PET submetidas ao ensaio de tração, assim como as amostras puras de PEUAPM A e B, tiveram sua morfologia analisada via microscopia eletrônica de varredura. A figura 12 apresenta as imagens obtidas por MEV das amostras de PEUAPM puras A e B.

Figura 12: Imagens obtidas por MEV das amostras puras PEUAPM (a) e (b) com menor massa molar -B- e (c) e (d) com maior massa molar -A.

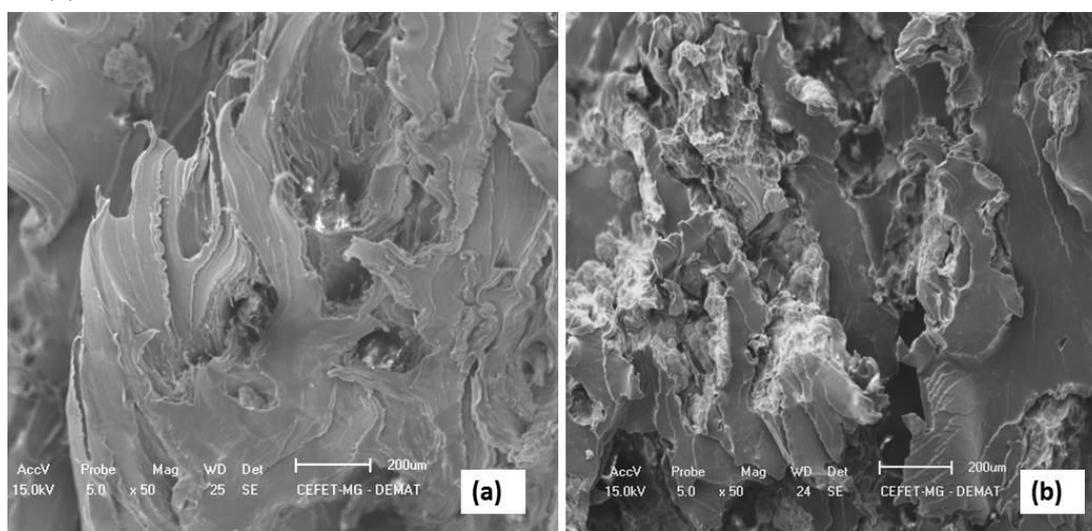


Fonte: a autora

Na figura 12 é observada uma estrutura em forma de lâminas triangulares com cristas na borda. Provavelmente este formato deve-se ao deslizamento e estiramento de camadas de PEUAPM (lâminas triangulares) até seu rompimento (cristas). As imagens também apresentaram uma camada (0,5mm) de estrutura porosa na superfície externa da blenda A, Figura 12(c). Esta é uma concentração maior de PEUAPM no fundo do molde metálico de fabricação. Esta concentração é

verificada também macroscopicamente nas placas produzidas, caracterizada por uma cor branca localizada em sua superfície inferior, ou seja, a superfície que ficou em contato com a parte inferior do molde metálico. Isto pode caracterizar um processo de aquecimento irregular da prensa, que ocorre preferencialmente no bloco superior, e com maior efeito no polímero A, para todas as amostras, possivelmente por sua maior massa molar. A figura 13 apresenta as imagens de MEV para a blenda composta por (a) PEUAPM B/10% PET; (b) PEUAPM A/10% PET.

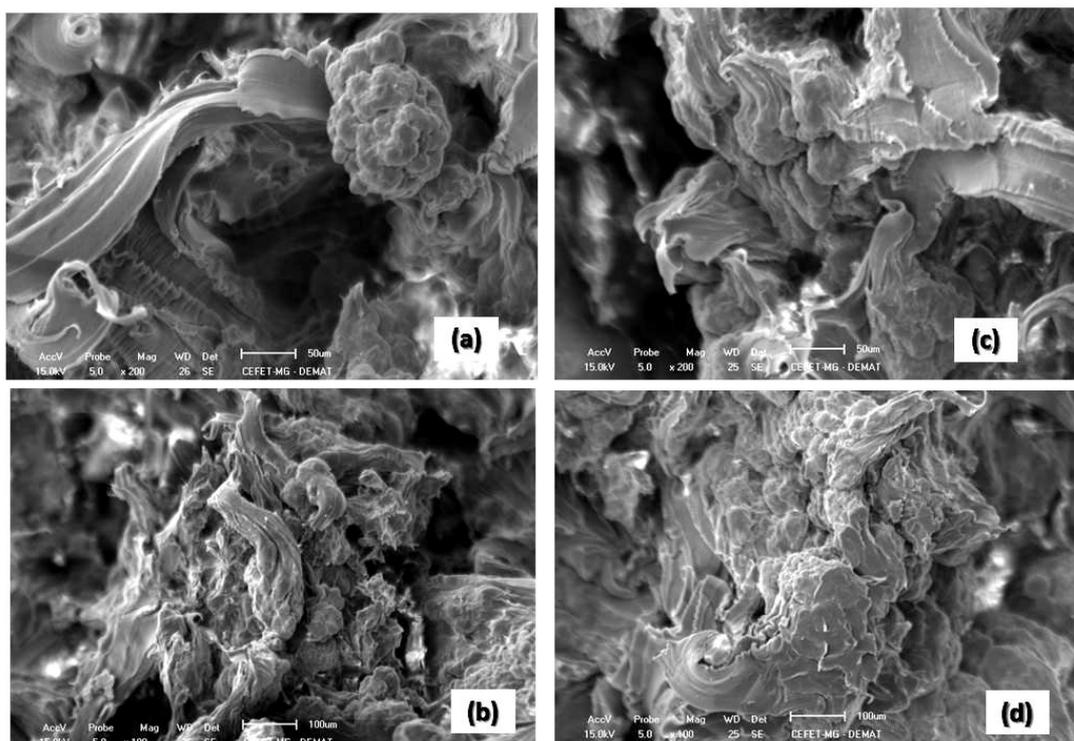
Figura 13: Imagens obtidas por MEV das amostras das blends: (a) PEUAPM B/ 10% PET; (b) PEUAPM A / 10% PET.



Fonte: a autora

São observadas, nestas imagens, as estruturas em forma de lâminas triangulares com cristas na borda semelhantes às apresentadas nos polímeros puros (PEUAPM A e B Figura 12). Além disso, são apresentados grãos incrustados, possivelmente o PET disperso na matriz de PEUAPM. Especificamente, a Fig. 13 (b), contém uma estrutura com menos cristas que a da Figura 13(a) e mais regiões porosas geradas provavelmente pelo arrancamento dos grãos de PET durante o ensaio de tração. A Figura 14 mostra as imagens para as blends nas demais proporções de PET para PEUAPM A e B.

Figura 14: Imagens obtidas por MEV das amostras blends: (a) PEUAPM B/ 20% PET; (b) PEUAPM B/ 30% PET; (c) PEUAPM A / 20% PET; (d) PEUAPM A / 30% PET.



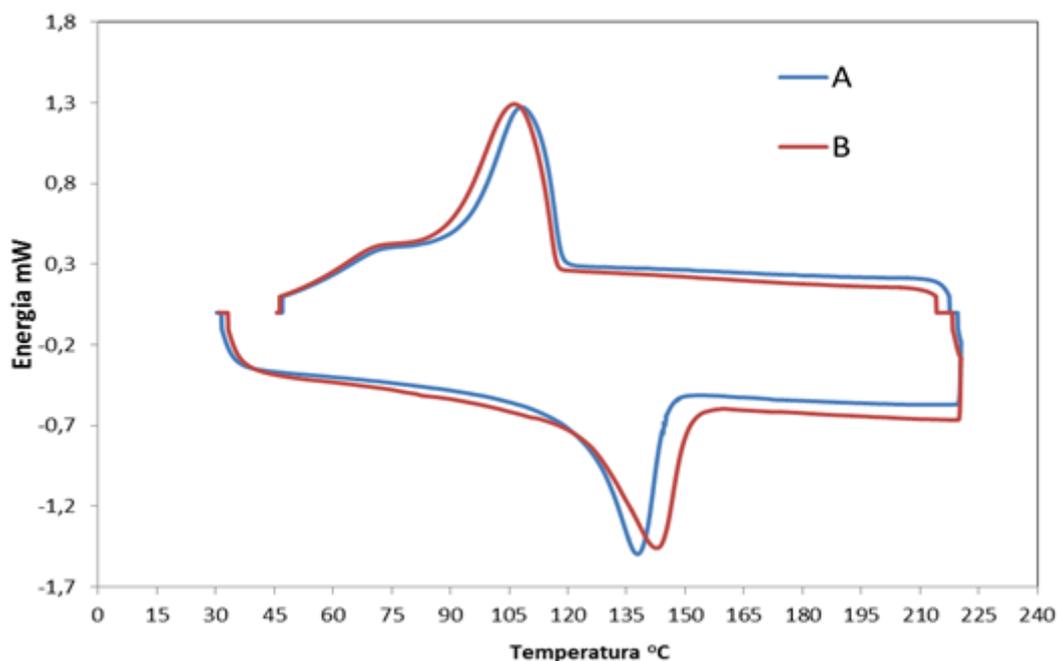
Fonte: a autora

Entre elas não existem diferenças significativas. Todas apresentam um aglomerado de PEUAPM e sua deformação exposta como estiramento de grão na forma de laminas triangulares com cristas na borda. O tipo de estrutura observada nas amostras puras diferencia-se da apresentada nas blendas pela presença de aglomerados de grãos de PEUAPM. Ou seja, a presença do PET dificulta a fusão do PEUAPM, gerando na blenda estes grãos aglomerados e, portanto, diminuindo a coesão do material. Este fato pode explicar as reduções na tensão e deformação ambas na ruptura. Munaro (2007) cita que a estrutura com fases segregadas, presente em blendas imiscíveis, dificulta o desnovelamento das cadeias poliméricas da matriz, PEUAPM, o que pode explicar a ruptura precoce e a pouca deformação das blendas com adição de PET em comparação com o PEUAPM puro.

## 5.4 DSC

A análise térmica dos materiais puros por DSC foi realizada com duas rampas, uma de aquecimento e outra de resfriamento. A Figura 15 apresenta as curvas PEUAPM puro A (azul) e B (vermelho).

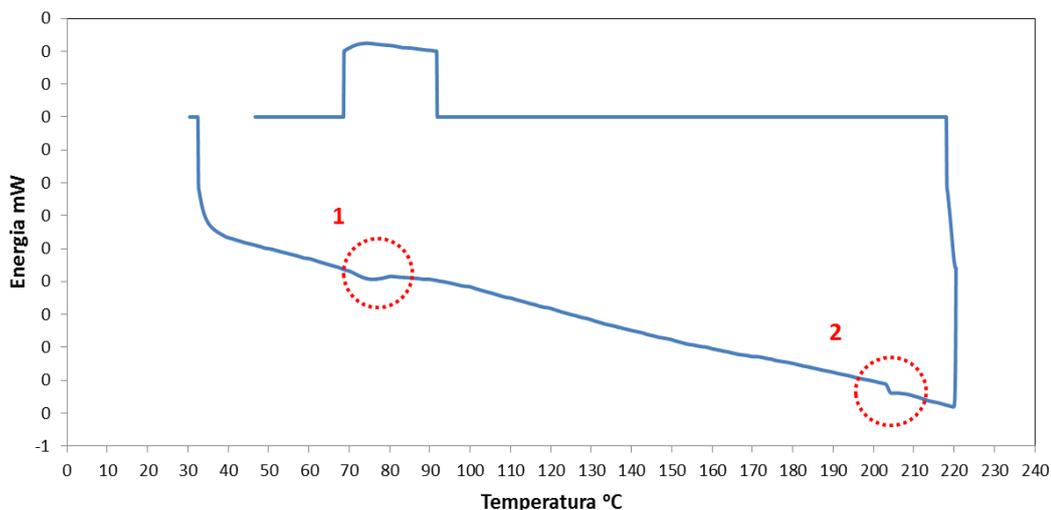
Figura 15: Curva resultante do ensaio DSC do PEUAPM puro A e B



Fonte: a autora

Cada curva (A e B) mostra as duas rampas, a primeira rampa de aquecimento na parte inferior da curva, a segunda rampa de resfriamento na parte superior da curva. O ponto de fusão ocorre na faixa de 135 a 145°C representado pelo pico na curva inferior. O segundo pico encontrado, na curva superior, temperatura de 105°C representa o ponto de cristalização dos polímeros após a primeira fusão seguida de resfriamento. Os dados apresentados estão de acordo com o esperado. Já a figura 16 representa a curva DSC para o PET proveniente de garrafas.

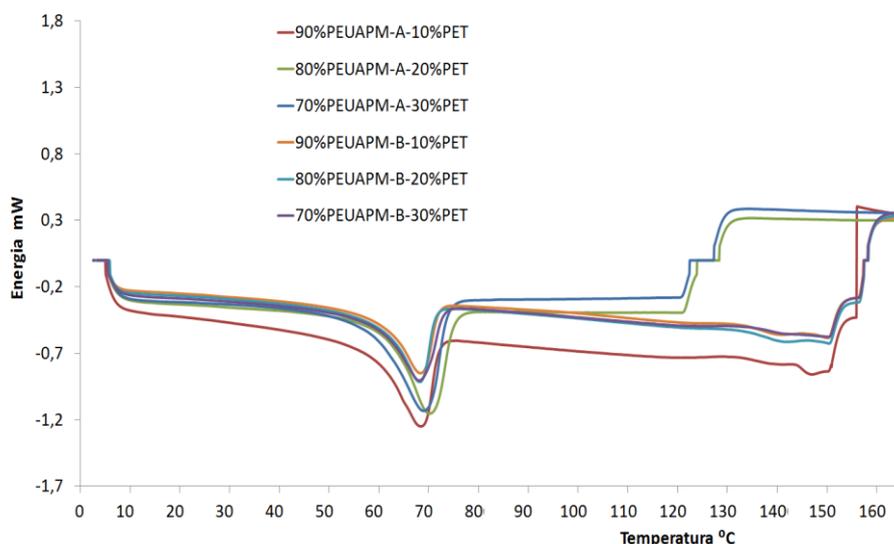
Figura 16: Curva resultante do ensaio DSC do PET puro



Fonte: a autora

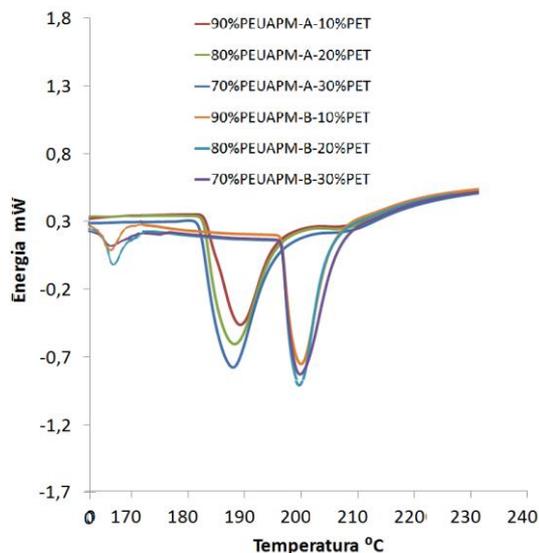
Nesta, são visualizadas dois vales 1 e 2 referentes a temperatura de transição vítrea 78°C e fusão 205°C respectivamente. A temperatura de transição vítrea encontrada está de acordo com o encontrado na literatura. A temperatura de fusão é mais baixa do que o esperado; isto pode indicar que o PET utilizado teve seu tamanho de cadeia molecular reduzido durante o processamento, para forma garrafa, e como consequência, também uma redução na temperatura de fusão (CALLISTER, 2002). As figuras 17 e 18 representam as curvas DSC para as amostras provenientes das blendas PEUAMP e PET para as proporções de adição de 10%, 20% e 30% de PET e ambas massas molares de PEUAPM A e B.

Figura 17: Curvas resultantes do ensaio DSC Blendas até 165°C



Fonte: a autora

Figura 18: Curvas resultantes do ensaio DSC Blendas até 240°C



Fonte: a autora

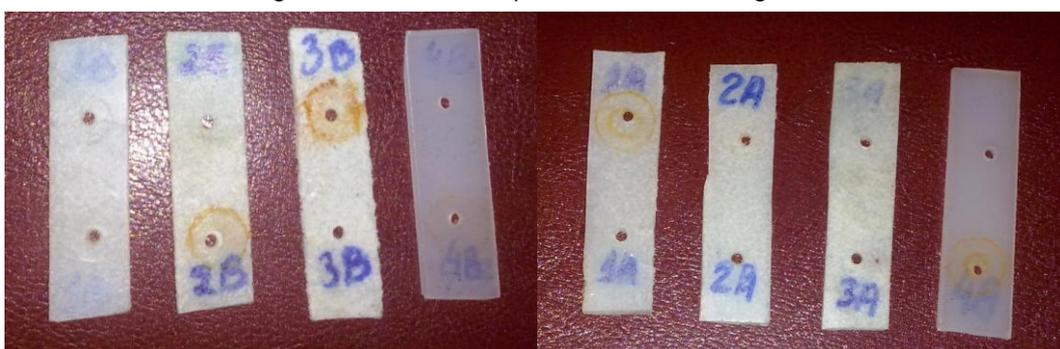
Na faixa de 65 °C a 75°C é visualizado um vale referente a temperatura de transição vítrea do PET. A faixa de 160°C a 165°C apresenta os vales característicos da temperatura de cristalização do PET. Em comparação com o encontrado na literatura (170 °C) esta variação indica que existe um grau de cristalização diferenciado em cada blenda, causado possivelmente no processo de fabricação na etapa de resfriamento do material no molde. Foi observada ainda, nas figuras 17 e 18, a presença de deslocamento dos vales de fusão tanto do PEUAPM quanto do PET para todas as blendas sendo que para o PEUAPM o vale indicativo do ponto de fusão não foi nítido como os das amostras puras. A temperatura de fusão do PEUAPM variou de 130 °C a 155°C, e o menor valor encontrado foi para 80%PEUAPM-A-20%PET, e o maior para 80%PEUAPM-B-20%PET. Já para o PET, a temperatura de fusão variou de 190 °C a 200 °C. Estes deslocamentos dos pontos de fusão, indicam uma interação entre os dois polímeros utilizados, ou seja, existe, em certo grau, uma característica miscível entre eles. Considerando a imiscibilidade química entre estes polímeros, assim como a não utilização de agentes compatibilizantes neste trabalho, conclui-se que a interação apresentada seja proveniente da dispersão do PET de uma forma que possibilitou uma menor formação de fases segregadas nas blendas estudadas (MARCONCINI, 2009) e redução na resistência a ruptura de 23 a 25% até a adição de 20% de PET. Além disso, o deslocamento do ponto de fusão do PEUAPM, indicado na análise por DSC, é compatível com as imagens via MEV. Estas apresentaram grãos aglomerados de

PEUAPM, que provavelmente indicam uma dificuldade de fusão deste na presença de PET.

### 5.5 Ensaio de desgaste

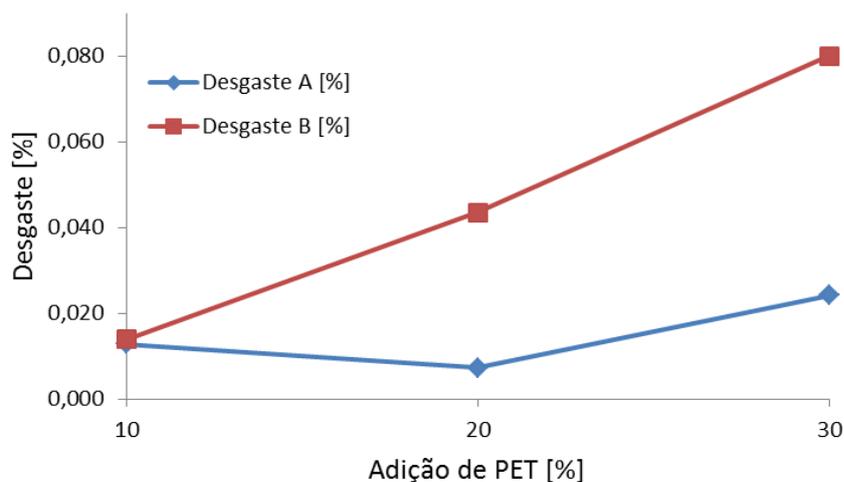
As amostras puras de PEUAPM A e B foram submetidas ao ensaio de desgaste com o equipamento criado e não apresentaram desgaste pelo período estudado. As amostras foram pesadas no início e final do processo e não houve diferenças das massas após o ensaio. Também na inspeção visual, representada na Figura 17, não foram encontradas regiões ou pontos que configurassem algum desgaste. Este fato corresponde às informações encontradas na literatura, como o citado por Callister (2002) uma das características mecânicas do PEUAPM é sua resistência à abrasão. Para as amostras das blendas, o desgaste encontrado, Figura 18, variou entre 0,007% e 0,080%. Como comparativo, as amostras puras de PET alcançaram um desgaste de 0,171%. Ou seja, observa-se que a adição de PET até o percentual de 30% em massa na blenda PEUAPM/PET não compromete a resistência ao desgaste, em comparação ao PET puro. Para as blendas, também não foi verificada, na inspeção visual, pontos ou regiões características de desgaste.

Figura 17: Amostras após o ensaio de desgaste.



Fonte: a autora

Figura 18: Resultados do ensaio de desgaste das blendas PEUAPM/PET, A: PEUAPM com maior massa molar e B: PEUAPM com menor massa molar.

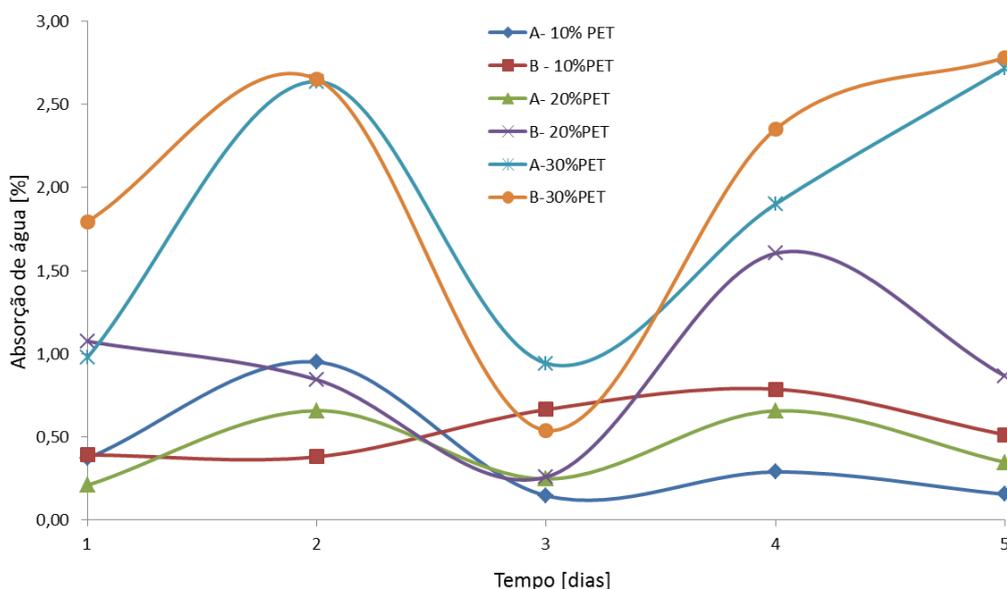


Fonte: a autora

## 5.6 Ensaio de absorção de água

A figura 19 apresenta os resultados do ensaio de absorção de água. Os valores encontrados neste ensaio, calculados pelo método gravimétrico (variação percentual da massa) estão entre 0,15% e 2,78% em massa. Na literatura é encontrado o valor de absorção para o PET de 0,6% em massa (ISOLDI, 2003). A adição de PET dificulta a sinterização do PEUAPM, gerando na blenda grãos aglomerados de PEUAPM aumentando assim a porosidade do material. Os valores de absorção, superiores ao do PET, encontrados para absorção de água nas blendas, podem ser explicados por esta porosidade das amostras verificada nas imagens do MEV. Foi constatado também que os dias com maior absorção foram o segundo e quarto dia. Era esperado um aumento da absorção até um valor determinado, mas não uma redução da absorção como o verificado no gráfico nos dias 3 e 5. Mesmo em amostras de mesma proporção de PET podem ocorrer pontos de maior concentração de PET (aumentando a absorção desta amostra em específico) já que não ocorre mistura durante a sinterização, assim como pontos com maior presença da já citada porosidade (o que aumentaria a superfície de contato com a água e facilitaria a sua absorção) (BOUCHONNEAU, 2010). O desvio padrão, encontrado nos ensaios de tração, também evidencia este fato.

Figura 19: Gráfico dos resultados do ensaio de absorção de água



Fonte: A autora

Relacionando estes resultados com os obtidos no ensaio de desgaste, a correta avaliação do desgaste destas blendas seria inviável sem a secagem das amostras antes e após o ensaio. Os valores encontrados para o desgaste alcançam seu máximo com 0,08% da massa para o período de 5 dias, e a absorção 2,78% para o mesmo período. Assim, se o ensaio for realizado sem a secagem, as massas finais seriam maiores do que as iniciais caso ocorresse um desgaste menor ou igual a absorção de água das amostras.

## 6 Conclusão

A partir do ensaio de tração realizado com as blendas PEUAPM/PET, observa-se que a adição de PET leva a um decréscimo nas propriedades de tensão de ruptura, deformação na ruptura, tenacidade e resiliência em comparação com o PEUAPM puro. Em relação à massa molar, o PEUAPM de maior massa molar (A) obteve uma redução percentual nos valores de tensão na ruptura menor (23%) do que o de menor massa molar (B) (25%) até o percentual de 20%PET na blenda. A deformação na ruptura apresentou uma redução brusca (98% de redução) para as duas massas molares sem variação significativa entre elas.

No ensaio de impacto realizado, não ocorreu rompimento dos corpos de prova. Apesar da adição de PET na matriz de PEUAPM levar à criação de uma blenda imiscível, com baixa adesão interfacial e consequente redução nos valores de propriedades mecânicas, observa-se que a adição de PET, até o percentual de 30% não gerou ruptura nas amostras das blendas, no ensaio de impacto, para as condições de ensaio deste trabalho.

As amostras PEUAPM puras A e B, submetidas ao ensaio de desgaste não apresentaram desgaste significativo pelo período estudado. Foram realizadas análises de variação de massa e análises por inspeção visual. Para as amostras das blendas, o desgaste encontrado variou entre 0,007% e 0,080%. Como comparativo, as amostras de PET; provenientes de garrafas; alcançaram um desgaste de 0,171%. Ou seja, observa-se que a adição de PET até o percentual de 30% em massa na blenda PEUAPM/PET ocasiona um desgaste menor que o apresentado pelo PET puro. Para as blendas, também não foi verificada na inspeção visual pontos ou regiões características de desgaste.

Na análise de absorção de água pelas blendas, os valores encontrados calculados pelo método gravimétrico (variação percentual da massa), estão entre 0,15% e 2,78% em massa, esses superiores ao encontrado na literatura para o PET de 0,6% em massa. Este fato pode ser explicado pela porosidade das amostras verificada nas imagens da análise via MEV.

## 7 Referências

- AGRAWAL, P. *et al.* Reometria de torque, propriedades mecânicas e morfologia de blendas compatibilizadas de PA6/PEAD. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, nº2, p.152-157, 2008.
- BITTENCOURT, B. A. *et al.* Moldagem por compressão a frio do polietileno de ultra-alto peso molecular. Parte 1: Influência do tamanho, distribuição e morfologia da partícula na densidade a verde. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.19, n.3, p.181-187, 2010.
- BOUCHONNEAU, N. *et al.* Análise da absorção de água em dois polímeros expandidos. . **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.20, n.3, p.224-230, 2009.
- BRASKEM UTEC. **Boletim técnico Braskem**, maio 2009. Disponível em: <[http://www.braskem.com.br/site/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/boletins/pdf\\_catalogos/UTEC.pdf](http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/boletins/pdf_catalogos/UTEC.pdf)>. Acesso em: 23 maio 2011 (Catálogo comercial).
- CALLISTER J., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 589p.
- CARVALHO, T. J. A; *et al.* Propriedades mecânicas e morfologia de uma blenda polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS . **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, nº2, p.82-89, 2000.
- CASARIN, S. A. *et al.* Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros Ciência e Tecnologia**,v.23, n.1,p 115 -122, 2013.
- COSTA JR., E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v.31, n.6, p 1460 -1466, 2008.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. de Santa. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, nº 1, p.1-13, 2003.
- DEMARQUETTE, N. R.; KAMEL, M. R. Comparação entre o Método da Gota Pendente e o Método da Gota Girante para Medida da Tensão Interfacial entre Polímeros. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.7, n.3, p.63-70, jul 1997.
- DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2008.288p. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 03 junho 2013 (versão on-line).
- GOMES, A. S.; BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G. Agentes compatibilizantes não reativos para blendas poliméricas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.2, n.2, p19-24. jun 1992.
- HAMESTER, L. R. **Avaliação do comportamento térmico da blenda PP/PEAD utilizada na fabricação de monofilamentos**. 2010. 29f. Dissertação (Graduação)-Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ISOLDI, A. B. G. **Estudo do efeito da dose de radioesterelização sobre as propriedades do poli(tereftalato de etileno)- PET reciclado**. 2003. 72f. Dissertação (mestrado)- Ciências na área de tecnologia nuclear- Aplicações, IPEN- Universidade de São Paulo.

KURTZ, S. **The UHMWPE Handbook- Principles and clinical applications in total joint replacement**. 1.ed.London, UK: Elsevier Inc,2004.379p.

LIBIO, I. C. **Efeito de agentes de compatibilização em blendas de PS/EPDM**. 2011. 92f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MARCONCINI, J. M.; RUVOLO, A. F. Análise termodinâmica do comportamento mecânico na região elástica de blendas de poli(tereftalato de etileno) reciclado e poliolefinas recicladas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.16, n.4, p.323-331, out. 2009.

MATOS, T. F. L. **Avaliação da viabilidade de reintegração de resíduos de PET pós-consumo ao meio produtivo**. 2009. 289f. Tese (doutorado) - Escola de engenharia de São Carlos- Ciências da engenharia ambiental

MERCADO da reciclagem do PET cresce no país. **Revista Plástico Moderno**, 435.ed. jan. 2011. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/reportagem.php?rrid=753&rppagina=2>>. Acesso em: 24 maio 2011.

MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização do setor elétrico**. 2007. 66 f. Tese (doutorado) – Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-graduação em engenharia – PIPE, setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

PACHECO, E. B.; HEMAIS, C. A. Mercado para produtos reciclados a base de PET/HDPE/Ionomero. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.9, n.4, out. 2009.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. Blendas PVC/NBR por processamento reativo I: desenvolvimento do processo de vulcanização dinâmica *in situ*. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**,v.17, n.2, p 80-84, 2007.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A; RODOLFO JÚNIOR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, nº 13, p. 174-181, 2006.

PESO leve. **Revista Plástico Moderno**, 427.ed. maio 2011. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/reportagem.php?rrid=753&rppagina=2>>. Acesso em: 24 maio 2011.

PESSAN, L. et al. Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda Polimérica PBT/ABS durante as Etapas de Mistura por Extrusão e Moldagem por Injeção. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**,v.14, n.2, p.83-92, 2004.

PICCIANI, P. H et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, v.22, n.2, p.178-185, 2012.

RESINA PET - O que é PET. **Associação Brasileira da Indústria do PET**. Disponível em:

<<http://www.abipet.com.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=81>> Acesso em: 26 maio 2011.

SILVA, C. R. **Propriedades mecânicas de blendas de polipropileno com polietileno de ultra-alto peso molecular**. 2013. 99f. Dissertação (Mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, Marco A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química nova**, v.28, n.1, p 65-72, 2005.

SUZUKI, K. C. **Investigação do uso de polietileno de ultra-alto peso molecular como matriz em compósitos reforçados com fibras de vidro**. 2009. 26f. Dissertação (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

TUBO de PET reciclado. **Revista plástico moderno**, 342.ed. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm342/reciclagem1.htm>>. Acesso em: 24 maio 2011.

TURCHETTE, R.; Felisberti, M. I. **Avaliação da influência da massa molar e da composição de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) sobre a miscibilidade de suas blendas com o poli(metacrilato de metila)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 43, 2000, São Paulo. Anais... ABM, 2000, p4851-4860.

ZATTERA, A. J. et al. Efeito de EPDM Modificado nas Propriedades Mecânicas e no Processamento de Composições de EPDM Contendo Resíduo de EPDMR. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.22, n.1, p-22-26, 2012.