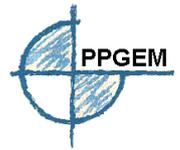




UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica
e de Minas



Dissertação de Mestrado

“Utilização de PET Pós-consumo como Carga para
Borracha Natural”

Autor: Edson Almeida Júnior
Orientador: Professor Rodrigo Oréfice
Março/2012

Edson Almeida Júnior

Utilização de PET Pós-consumo como Carga para Borracha Natural

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Rodrigo Oréfice

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2012

A447u

Almeida Júnior, Edson.

Utilização de pet pós consumo como carga para borracha natural
[manuscrito] / Edson Almeida Júnior. – 2012.
37 f., enc., : il.

Orientador: Rodrigo Oréfice.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.35-37.

1. Engenharia metalúrgica – Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses.
I. Oréfice, Rodrigo Lambert, 1968- . II. Universidade Federal de Minas
Gerais, Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)

Ao meu pai, Edson de Almeida (in memoriam)
e a minha mãe, Joana, pelo exemplo de força,
coragem, dedicação, e honestidade.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ph.D. Rodrigo Oréfice pela orientação deste trabalho.

A banca examinadora.

Aos colegas de mestrado pela amizade e incentivo prestado durante o curso.

Aos alunos, funcionários do Lepcom – Laboratório de Engenharia de Polímeros e compósitos.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A todos os funcionários da Secretaria do PPGEM – Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

As indústrias que abriram as portas para a realização deste trabalho.

Aos amigos Vinícius, Edilaine e Mariana pelo incentivo.

Ao grande amigo Marc pela contribuição e incentivo.

A minha irmã Eusânia e ao seu marido João pelo exemplo de trabalho e compromisso.

A minha mãe Joana pelo apoio e orientação na minha vida.

A minha esposa Paula, que sempre me mostra o melhor caminho a seguir, e a verdadeira importância de tudo.

A minha filha Mariana, que desde que veio ao mundo é o grande motivo das minhas realizações.

E a Deus, pela força, amor, e proteção incondicional.

Sumário

Lista de figuras.....	I
Lista de tabelas.....	I
Lista de equações.....	I
Lista de abreviaturas e siglas.....	II
Resumo.....	III
Abstract.....	IV
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
2.1- Objetivo Geral.....	3
2.2- Objetivos Específicos.....	3
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1- Poli(tereftalato de etileno) (PET).....	4
3.2- Borracha natural (NR).....	8
3.3- Misturas.....	12
3.4- Interface.....	14
4. Experimental.....	17
4.1- Materiais.....	17
4.2- Obtenção e Caracterização do pó-de-PET.....	18
4.3- Formulação da borracha.....	18
4.4- Tratamento da superfície do pó de PET.....	19
4.5- Mistura dos componentes e parâmetros de vulcanização.....	19
4.6- Prensagem das placas de borracha.....	20
4.7- Tração à ruptura.....	21
4.8- Inchamento e perda de massa.....	21
4.9- Microscopia eletrônica de varredura.....	22
4.10- Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	22
5. Resultados e discussão.....	23
5.1- Tração à ruptura.....	23
5.2- Inchamento e perda de massa.....	24
5.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	29
5.4- Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	33
6. Conclusão.....	34
7. Referências.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Unidade de Repetição do PET	5
Figura 2: Poliisopreno.....	8
Figura 3: Curva reológica da borracha a 150 °C.	20
Figura 4: Curvas de resistência à tração das placas vulcanizadas com NR e PET.....	24
Figura 5: Curvas de resistência à tração das placas vulcanizadas com NR, NF e PET..	24
Figura 6: Curvas de grau de inchamento das placas vulcanizadas com NR e PET.....	26
Figura 7: Curvas de grau de inchamento das placas vulcanizadas com NR, NF e PET.	26
Figura 8: Curvas de perda de massa das placas vulcanizadas com NR, e PET.....	27
Figura 9: Curvas de perda de massa das placas vulcanizadas com NR, NF e PET.....	27
Figura 10: Curvas da diferença entre a massa ganha após inchamento(MG) e a massa perdida(MP), das placas vulcanizadas com NR e PET.....	28
Figura 11: Curvas da diferença entre a massa ganha após inchamento(MG) e a massa perdida(MP), das placas vulcanizadas com NR, NF e PET.....	28
Figura 12: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR (amostra N1).	30
Figura 13: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR e PET.	30
Figura 14: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR e...	31
Figura 15: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR e NF	31
Figura 16: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR, NF e PET (amostra N5).	32
Figura 17: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR, NF e	32
Figura 18: Comparação das curvas de DSC entre partículas de PET, NR vulcanizada + PET(amostra N3) e NR não Vulcanizada + PET(amostra N3).	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da NR, cedida pela Rubberplast.....	18
Tabela 2: Características do N330, cedido pela Rubberplast	18
Tabela 3: Formulação das amostras de borracha.	18
Tabela 4: Parâmetros de vulcanização da borracha	20
Tabela 5: Propriedades Mecânicas obtidas após ensaio de tração.....	23

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Relação entre tempo de vulcanização e torque (Morton, 1989).	20
Equação 2: Grau de inchamento (S).	21
Equação 3: Perda de massa (P).....	22

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BHET – Bis Hidroxietil Tereftalato

DMT – Dimetil Tereftalato

EG – Etileno Glicol

GP – Grau de Polimerização

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ISO – Organização Internacional para Padronização

MW – Massa Molar

NBR – Norma Brasileira Registrada

NF – Negro de Fumo

NR – Borracha Natural

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PTFE – Poli(tetrafluoretileno)

PVC – poli(cloreto de vinila)

SSP – Polimerização em Estado Sólido

T_f – Temperatura de Fusão

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

TPA – Ácido Tereftálico

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

Resumo

Uma tentativa otimizada de reaproveitamento de embalagens de poli(tereftalato de etileno) (PET) foi trabalhada neste estudo. Garrafas de PET, pós consumo, foram usadas como carga para a borracha natural (NR). Ambos os polímeros utilizados nesta pesquisa são de grande aplicabilidade e importância na indústria moderna. Como resíduos podem trazer grandes problemas para o meio ambiente, o reaproveitamento de PET, principalmente como agregado em outros materiais, tem se mostrado uma forma economicamente viável no desenvolvimento de novos sistemas poliméricos. Desta forma, produzir uma alternativa viável de reutilização de resíduos de embalagem de PET é o foco deste estudo. Resíduos da trituração de garrafas de PET foram incorporados em borracha natural seguido da vulcanização do sistema. O processo de vulcanização foi monitorado por reometria de torque, enquanto características estruturais foram avaliadas por análise do grau de inchamento e perda de massa, microscopia eletrônica de varredura e calorimetria exploratória diferencial. Os materiais obtidos tiveram ainda suas propriedades mecânicas medidas através de testes de tração. Informações obtidas quanto à estrutura dos novos materiais produzidos e também suas propriedades foram comparadas com as mesmas da NR vulcanizada, NR acrescida com negro de fumo e vulcanizada. A adição do PET não reduziu as propriedades mecânicas da borracha vulcanizada. Tratamento de superfície do PET com radiação ultra-violeta resultou em um ligeiro aumento de propriedades mecânicas. Os resultados de DSC indicam ainda que as partículas de PET sofrem recristalização durante a vulcanização da borracha.

Palavras-chave: Reaproveitamento, poli(tereftalato de etileno), borracha natural.

Abstract

This work describes an optimized attempt of reusing PET poly(ethylene terephthalate) bottles. PET bottles have been used as a filler for natural rubber (NR). Both polymers used in this research are of great applicability and importance in modern industry. Because residues may bring serious environmental problems, reusing of PET, mainly as an additive in other materials, may be seen as an economically feasible way of developing new polymeric systems. Based on these premises, this work aims at finding an alternative for reusing PET bottle residues. Residues of crushed PET bottles were added to natural rubber and the mixture was then vulcanized. The vulcanization process was monitored using torque rheometry, while structural characteristics were evaluated through the degree of swelling and mass loss, scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry. The materials obtained as a result of this process had their mechanical properties measured using tensile tests. Information about the structure of the new materials produced as well as their properties were compared to those of the vulcanized NR and vulcanized NR with addition of carbon black. The incorporation of PET has not reduced the mechanical properties of vulcanized rubber. The surface modification of PET performed by using ultra-violet radiation has slightly increased mechanical properties of the material. The DCS results also indicate that PET particles suffer recrystallization during rubber vulcanization.

Keywords: Reusing, poly(ethylene terephthalate), natural rubber

1. Introdução

A produção anual de lixo em todo planeta é de aproximadamente um bilhão de toneladas, segundo estatísticas da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.E.P.A.). E segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) no Brasil, são produzidos diariamente 125.281 toneladas do que é caracterizado como descarte ou resíduo. De acordo com a Norma Brasileira (NBR) 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, os diversos tipos de resíduos produzidos pelas atividades humanas podem ser enquadrados em: residencial, hospitalar, comercial, agrícola e industrial. Entre os citados pode-se afirmar que os resíduos sólidos industriais são os que mais trazem malefícios para a saúde e meio ambiente, devido ao seu potencial quantitativo e toxicológico.

O volume de resíduos poliméricos como o de pneus de borracha e garrafas (PET) está aumentando em um ritmo rápido. Estima-se que 1 bilhão de pneus chegam ao fim de suas vidas úteis a cada ano, e 5 bilhões a mais deverão ser descartados em uma base regular até o ano de 2030. Até agora uma pequena parte é reciclada e milhões de pneus são apenas armazenados, depositados ou enterrados. Enquanto isso, as garrafas PET representam mais de 300 bilhões de unidades anualmente. A maioria é apenas depositada em aterros. Resíduos de borracha e de PET representam um grave problema ambiental que precisa ser tratado com urgência pela comunidade científica e sociedade em geral. As investigações realizadas até o momento revelam que resíduos de borracha são especialmente recomendados para agregação em estruturas de concreto. Quanto ao PET pós consumo, as investigações mostram que a reutilização deste material é muito dependente do seu tratamento (Torgal, 2012). Quando se fala em reaproveitamento de resíduos, existem algumas formas distintas de tratamento dos mesmos (Tam, 2005): a transformação mecânica do rejeito em outro produto, como é o caso de embalagens de poli(tereftalato de etileno) (PET), quando transformadas em artigos de artesanato ou produtos de uso doméstico; ou o reprocessamento através de tratamento termomecânico do produto, como através da extrusão e injeção. A reciclagem proporciona diversas vantagens: economia de petróleo e energia, geração de renda e empregos, porém não pode ser aplicada a todo tipo de produto, como é o caso de alguns polímeros, como termofixos e borrachas, que não podem ser reciclados de forma direta, pois ainda não existe uma forma eficiente de refundí-los ou despolimerizá-los. E se a reciclagem de um

produto não é possível, tem-se como alternativa queimar o mesmo, transformando-o em energia térmica. Porém alguns polímeros geram gases tóxicos na queima, como o PVC e o PTFE. Para que isso não ocorra, esses materiais devem receber um tratamento específico antes de sofrerem combustão, o que às vezes se torna inviável devido à relação custo benefício (Tam, 2005).

Um dos polímeros sólidos de maior presença como resíduo sólido provem das garrafas de PET. O PET tem experimentado crescimento rápido desde 1970, quando a técnica de moldagem por sopro foi introduzida. Hoje, a embalagem de PET é uma das mais importantes em termos de utilização. Em 2007, o consumo mundial de garrafas de PET foi de 15 milhões de toneladas métricas (Awaja, e Pavel, 2005), representando 8% da demanda total de plásticos tradicionais. O PET é um polímero termoplástico, desenvolvido por dois químicos britânicos Whinfield e Dickson em 1941, formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol, originando um polímero, termoplástico. Utiliza-se o PET principalmente na forma de fibras para tecelagem e de embalagens para bebidas. Possui propriedades termoplásticas, podendo ser reprocessado diversas vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação (Santos, 2005).

Outro crescente volume de resíduos sólidos provém da borracha (Yilmaz e Degirmenci, 2008). O primeiro material conhecido como borracha (“caoutchouc” derivado da palavra índia “caa-o-chu”) é o poliisopreno recolhido da seiva da árvore *Hevea Brasiliensis*, látex, sendo por tal fato conhecido como borracha natural (NR). A borracha natural pode reagir com o enxofre a temperaturas elevadas para formar reticulações, ocorrendo a transformação de um estado pegajoso e fundamentalmente plástico num estado elástico (Hofmann, 1989). A borracha natural comercial tem uma pequena quantidade, 4 a 9% em peso, de outros constituintes. Destes, os mais importantes são os antioxidantes naturais e ativadores de vulcanização representados pelas proteínas e ácidos graxos (Morton, 1989). Na indústria da borracha, desde que T. Hancock e Charles Goodyear obtiveram em 1843 e 1844 as primeiras placas de borracha natural, muito se avançou. Essas placas representam o começo da produção de artigos de borracha e da formulação de compostos. Na maioria dos casos, os compostos de borracha baseados em borracha natural ou sintética necessitam ser vulcanizados com enxofre, peróxidos, óxidos metálicos ou combinações dos mesmos. Outros produtos químicos são também necessários para se obter ou melhorar propriedades físicas,

químicas ou térmicas específicas (Morton, 1989). Reservas extrativistas no Brasil da borracha natural cobrem uma área do tamanho de Portugal. As terras indígenas constituem 20% do parque florestal explorado (Salisbury e Schmink 2007).

Dessa forma pode-se perceber a importância do desenvolvimento de pesquisas e estudos focados na utilização sustentável e racional de materiais. Será pesquisada, neste trabalho, uma alternativa para uso de resíduos de PET, através da incorporação destes na borracha natural.

2. Objetivos

2.1- Objetivo Geral

Testar a hipótese de que resíduos de embalagem de PET podem ser usados como aditivo na formulação da borracha.

2.2- Objetivos Específicos

- Obter e caracterizar resíduos de embalagens de PET;
- Formular e vulcanizar borracha natural (NR);
- Formular e vulcanizar NR acrescida com negro de fumo;
- Formular e vulcanizar NR acrescida com resíduos de PET;
- Caracterizar e avaliar propriedades mecânicas dos materiais desenvolvidos.

3. Revisão bibliográfica

3.1- Poli(tereftalato de etileno) (PET)

O PET virgem é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia nas últimas duas décadas, devido ao rápido crescimento na sua utilização. É considerado um excelente material para muitas aplicações e é amplamente utilizado para a produção de recipientes de líquidos (frascos). Ele tem excelente resistência ao impacto, resistência química, clareza, processabilidade, cor e razoável capacidade de estabilidade térmica. Muitas companhias produzem PET virgem globalmente dando-lhe nomes comerciais diferentes, como por exemplo (Awaja, e Pavel, 2005):

- I. Arnite (DSM Engineering Plastics)
- II. Diolen (ENK-Glazstoff)
- III. Melinex (Imperial Chemical Industries Ltd.)

O PET comercial tem uma vasta gama de viscosidade intrínseca, que varia de 0,45 até 1,2 dl g^{-1} com um índice de polidispersão geral igual a 2. A unidade de repetição do PET é mostrada na figura 1. A cadeia de PET é considerada rígida acima da temperatura de transição vítrea (T_g), como muitos outros polímeros. A baixa flexibilidade da cadeia de PET é resultado da presença dos grupos etileno e p-fenileno. Esta inflexibilidade da cadeia afeta significativamente propriedades relacionadas à estrutura do PET, tais como transições térmicas. O processo de produção do PET envolve duas reações de partida diferentes. A primeira reação de partida é uma reação de esterificação onde o ácido tereftálico (TPA) reage com etileno glicol (EG) a uma temperatura entre 240 °C e 260 °C e uma pressão entre 300 e 500 kPa. A segunda reação é a reação de transesterificação onde dimetil tereftalato (DMT) é reagido com EG a 150 °C, 180 °C - 210 °C, 140 °C - 220 °C e 100 kPa. A trans-esterificação é o processo mais preferido devido a fácil purificação. O produto principal desses dois processos é o bis (hidroxietil) tereftalato (BHET). A etapa de pré-polimerização segue em que BHET é polimerizado a um grau de polimerização (GP) de até 30. As condições das reações de pré-polimerização são 250 °C - 280 °C e 2-3 kPa. A terceira etapa é o processo de policondensação em que o GP é incrementado para 100. As condições do processo de policondensação são 280 °C - 290 °C, 270 °C - 285 °C e 50 - 100 Pa. Até esta etapa, o PET é adequado para aplicações que não necessitam de alta massa molar (MW), como fibras e folhas. Polimerização em estado sólido (SSP) pode ser necessária quando uma alta MW PET é

objetivada. SSP é utilizada para aumentar o GP para 150, e também é aumentando o MW. As condições de processamento do SSP são 200 °C - 240 °C, 100 kPa e 05 - 25h. Garrafas de PET que tem viscosidade de 0,7 - 0,81 dl g⁻¹ são normalmente produzidas pela SSP a 210 °C por cerca de 15 - 20h. Fabricantes de PET virgem atualmente produzem co-polímero de PET, tais como ácido isoftálico modificado de PET, ao invés de homopolímero de PET. As garrafas PET são normalmente feitas de PET co-polímero devido à sua menor cristalinidade, ductilidade melhorada, maior capacidade de processo e maior clareza. O PET comercial tem uma temperatura de fusão (T_f) entre 255 °C e 265 °C e. A T_g do PET virgem varia entre 67 e 140 °C (Awaja, e Pavel, 2005).

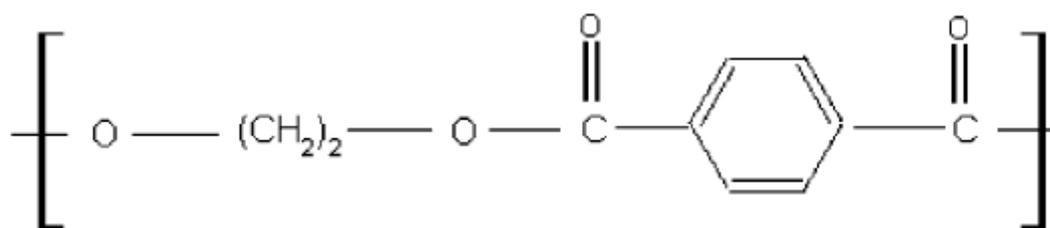


Figura 1: Unidade de Repetição do PET

O PET é também um dos exemplos mais bem sucedido e generalizado de reciclagem de polímeros (Colin, 2004). A reciclagem de garrafas PET pós-consumo tem se tornado um sistema bem estabelecido com sua própria cadeia logística. Em 2007, aproximadamente 4,5 milhões de toneladas de garrafas PET foram coletadas e recicladas ao redor do mundo (Shen, Worrell e Patel, 2007). A reciclagem, como estratégia de minimização de resíduos, oferece três vantagens (Tam, 2005):

- I. Redução da demanda sobre os novos recursos
- II. Redução de transporte e custos de produção de energia
- III. Utilização de resíduos que seriam descartados em aterros sanitários

Na Europa, a quantidade de resíduos de garrafas PET coletadas pós consumo aumentou de 0,2 Mt de 1998 para 1,26 Mt em 2008, representando uma taxa de crescimento anual de cerca de 19%. Cerca de 40% de todas as garrafas PET utilizadas na Europa foram coletadas para reciclagem em 2009 (Plastics Europe, 2009). Prevê-se que a obtenção de resíduos de garrafa na Europa vai continuar aumentando em 10% em um futuro próximo (Glenz, 2007). A reciclagem de PET pode ser vista como uma opção de gestão de resíduos pós-consumo e comparada com outras opções de tratamento,

como aterros e incineração (Tam, 2005). Porém segundo o artigo “Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion (2004)” é importante ressaltar que: durante a sua reciclagem, a molécula de PET pode sofrer processos de degradação irreversível. De acordo com resultados experimentais, dois processos distintos podem ser observados na ausência de oxigênio: o caso de degradação presumivelmente ligado a um rearranjo do grupo éster em ácido e grupos vinila, e uma cisão de cadeia ocorrendo aleatoriamente. Ambos os processos têm conseqüências muito limitadas na prática: primeiro, porque é o resultado de uma reação muito lenta dentro das condições de processamento, segundo, porque a concentração do precursor é muito baixa (normalmente 1 por 4000 monoméricos). Na presença de oxigênio, no entanto, os radicais são formados e, em baixas concentrações de oxigênio, estes últimos podem levar a reticulação por acoplamento radical enquanto que em alta concentração de oxigênio, pode ocorrer a cisão de cadeia. No caso da extrusão, o problema é consideravelmente mais complexo por várias razões:

- I. O oxigênio está em contato com o polímero apenas nas extremidades da máquina. A oxidação é, assim, controlada por difusão.
- II. A distribuição espacial das concentrações de oxigênio no polímero deve levar em conta não só o oxigênio da difusão, mas também o transporte mecânico de partículas de polímero oxigenado através da máquina de extrusão.
- III. Os campos térmicos não são homogêneos.

Não há dúvida, porém, que há uma parte da trajetória da partícula de polímero para a máquina extrusora, onde as condições são favoráveis para reticulação por acoplamento radical. Em princípio, as alterações estruturais deverão ser limitadas devido à baixa oxigenação do polímero durante o processamento. No entanto, há mudanças cumulativas e podem levar, a longo prazo, a condições desfavoráveis, como a reticulação. A caracterização sistemática do grau de ramificação em PET reciclado pode ser então recomendada. A estabilização de antioxidantes trabalhando em alta temperatura, tais como fosfitos, deve melhorar de forma significativa a estabilidade do PET nas condições de processamento (Assadi 2004).

O PET é amplamente utilizado na fabricação de fibras de alta resistência, filmes fotográficos e garrafas para refrigerantes. Com o aumento do consumo de PET, sua reciclagem tem recebido grande atenção para a preservação dos recursos e proteção do

meio ambiente. Resíduos de PET podem ser amolecidos e, em seguida, re-conformados. No entanto, os produtos obtidos a partir de tal processamento têm propriedades inferiores e estão limitados na sua aplicação. Em contraste, na reciclagem química, a despolimerização do PET pode ser realizada originando matéria prima a partir do monômero original, onde resinas virgens com excelentes performances são ressintetizadas. Todos os processos existentes de despolimerização do PET têm vantagens e desvantagens. Metanólise em condições normais podem ser realizadas a temperaturas mais amenas em relação a pressão. No entanto, a taxa de reação é muito lenta, e alguns catalisadores metálicos divalentes, como zinco, chumbo e acetatos de manganês, são necessários para melhorar a taxa de despolimerização. Há assim, alguns problemas na separação e purificação do produto. Hidrólise sob condições ácidas ou básicas pode causar problemas de corrosão e poluição, enquanto que tanto o ácido tereftálico formado na reação e os catalisadores ácidos favorecem a formação de dietileno glicol. Alguns novos métodos experimentais têm sido introduzidos para a decomposição do PET. Como por exemplo, irradiação de microondas foi utilizada como fonte de energia na decomposição do PET, e um calorímetro de alta pressão foi utilizado para medir o grau de decomposição. Nos últimos anos, fluidos supercríticos, água ($T_c = 674,3 \text{ K}$, $P_c = 22,0 \text{ MPa}$) e metanol ($T_c = 512,3 \text{ K}$, $P_c = 8,09 \text{ MPa}$), foram introduzidos para a despolimerização do PET (Yang, 2002).

A utilização de garrafas de PET pós consumo para embalagens de produtos alimentícios não pode ser usada. Isso é proibido, não só pelos requisitos de higiene, regulamentados por atos dos consumidores, mas também por causa da degradação substancial da estrutura molecular. Esta degradação diminuiu a viscosidade de fusão e a resistência mecânica. Sendo assim, a reutilização da matéria-prima do PET é direcionada para enchimentos têxteis e aplicações similares (Tóth, 2004).

3.2- Borracha natural (NR)

A borracha natural se refere a um cis-coagulado ou produto precipitado do poliisopreno (figura 2), obtido a partir da produção de látex de plantas. Moléculas de borracha são sintetizadas no citoplasma das células vegetais. Os precursores isoprenóides de borracha são sintetizados no citosol. A atividade cis da molécula de borracha aumenta progressivamente para formar um biopolímero. Os comprimentos dos biopolímeros resultantes determinam o peso molecular da borracha. A borracha é um material vital e estratégico utilizado na fabricação de mais de 40.000 produtos de consumo. A borracha sintética tem muitas propriedades não desejáveis e não pode substituir totalmente a borracha natural em várias aplicações de alto desempenho que exigem propriedades como alta resistência à tração e resistência à abrasão. O International Rubber Study Group estima que em todo o mundo o consumo de borracha natural em 2004 foi de 8,4 milhões de toneladas (<http://www.rubberstudy.com>). Atualmente, a maior fonte de borracha natural vem da espécie *Hevea brasiliensis*. No entanto, a alergia ao látex desencadeada pelas proteínas da *H. brasiliensis* afetam 7% da população e pode ser a causa de muitos problemas. Além disso, a cultura da *H. brasiliensis* consiste predominantemente de plantio clonal de árvores em que a falta de diversidade genética torna esta cultura vulnerável ao ataque patogênico. Por estas razões, bem como a instabilidade política e econômica em alguns países produtores e exportadores de *H. brasiliensis*, há um grande interesse em encontrar alternativas comerciais de borracha natural. A história da produção de borracha está repleta de tentativas de identificar fontes alternativas de borracha, tanto de clima temperado e tropicais, mas poucas espécies de plantas conhecidas para produção de borracha são capazes de produzir grandes quantidades do produto com alto peso molecular (Bushman, 2006).

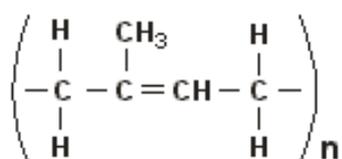


Figura 2: Poliisopreno

Charles Goodyear inventou o processo de vulcanização a partir do enxofre em 1839, e, como resultado de sua descoberta, a indústria da borracha foi expandida de

forma explosiva. A vulcanização é um processo de reticulação pelo qual a estrutura química da borracha é alterada pela conversão das moléculas inicialmente independentes do polímero numa rede tridimensional onde ficam ligadas entre si. A vulcanização converte um emaranhamento viscoso de moléculas com longa cadeia numa rede elástica tridimensional, unindo quimicamente (reticulação) estas moléculas em vários pontos ao longo da cadeia (Hofmann, 1989).

Além da vulcanização, outro procedimento necessário e importante para a obtenção das propriedades desejadas é o uso de cargas. Uma carga, segundo a Norma ISO 1382:1996, é um “ingrediente de composição sólida, normalmente adicionada em quantidades relativas grandes às composições de borracha ou de látex por razões técnicas ou econômicas”. As cargas destinam-se a melhorar as propriedades mecânicas (cargas reforçantes) e baixar o preço do composto (cargas de enchimento ou de diluição). A escolha de uma carga e a sua proporção no composto dependem principalmente das propriedades exigidas ao vulcanizado. As cargas são adicionadas para proporcionar dureza, tenacidade, rigidez, resistência à abrasão, condutividade elétrica, propriedades dinâmicas, menor preço, etc. As cargas influenciam a viscosidade do composto de borracha e a contração. De uma forma geral, quanto maior for o volume de carga maiores serão a viscosidade do composto e os problemas de produção. Os vários tipos de cargas podem ser combinados no mesmo composto de borracha, em função das propriedades pretendidas e do preço desejado. A quantidade máxima de uma carga que é possível incorporar num composto de borracha depende do elastômero, do tipo e quantidade de plastificante utilizado e da natureza e poder reforçante da carga. O negro de carbono, vulgarmente conhecido por negro de fumo, é uma carga preta reforçante e, com a sílica, uma das cargas mais utilizadas. Os negros de carbono são materiais essencialmente constituídos por carbono elementar sob forma de partículas aproximadamente esféricas, de diâmetro máximo inferior a 1µm, aglutinadas em agregados, e são produzidos pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogênio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. A maioria dos negros de carbono é produzida pelo processo de fornalha (BARLOW, 1988).

Os primeiros produtos fabricados a partir de borracha vulcanizada em 1840 foram calçados, mas diversos tipos de produtos de borracha, lençol de borracha e artigos de

borracha dura foram produzidos. Naqueles dias, antes do estabelecimento de plantações na Índia, toda a matéria prima era coletada das florestas brasileiras (Rajan, 2006). A demanda por borracha crua logo ultrapassou o fornecimento, e os preços subiram rapidamente. Naquele tempo havia um grande incentivo econômico para estimular o desenvolvimento de reutilização de sucata de borracha vulcanizada. Um método de reciclagem de sucata de borracha equivale em triturá-la o mais fino possível e misturá-la com borracha nova como enchimento elastomérico. Este foi o primeiro método de recuperação, e uma patente foi concedida a Charles Goodyear por esta técnica. Entretanto, a maioria da demanda e do crescimento estavam no negócio do calçado, e simplesmente usando borracha moída, a qualidade destes produtos não era suficiente para tal aplicação. Botas e sapatos foram os produtos de borracha mais importantes do século XIX. Estes eram formuladas com um baixo teor de enxofre a fim de evitar odores desagradáveis. Como resultado, os mesmos foram levemente vulcanizados facilitando a recuperação. Tal material pode então ser desvulcanizado em uma temperatura mais elevada, mas por um período substancial de tempo mais longo que o ciclo de vulcanização original. Isso é conhecido como processo de aquecimento, patenteado pela Hiram L. Hall em 1858. O produto deste processo de recuperação foi revulcanizado e pode ser misturado com a nova borracha natural, em percentuais maiores. Dois outros importantes desenvolvimentos ocorreram na virada do século XIX, envolvendo a introdução de novas máquinas para melhorar a qualidade da borracha recuperada. Um desenvolvimento foi o refinador, que é um tipo especial de moinho usado para produzir um produto mais suave e mais homogêneo. O outro foi o filtro, que é uma extrusora equipada com uma tela para a remoção de impurezas da borracha. (Rajan, 2006).

As borrachas estão entre os materiais que apresentam resíduos problemáticos por um lado e um potencial valioso como matérias-primas secundárias, por outro lado. Nos últimos anos, cerca de 40% de pneus e resíduos de borracha foram incinerados, 17% reutilizados ou exportados para países fora da União Europeia, 9%, utilizado como reciclado e 20% para outros usos (Kaminsky, 2009). Devido à estrutura química irreversível da borracha, uma reciclagem primária ou secundária só é possível de forma limitada (Kaminsky, 2009).

Mais de cem milhões de toneladas de materiais poliméricos são descartados como lixo a cada ano no mundo (Zhan, 2001). Estes materiais não podem voltar ao meio

ambiente ecológico natural via degradação biológica, como plantas ou animais, porque eles não podem degradar a si mesmos. Eles pertencem à classe dos materiais não-ambientais. Materiais ambientais referem-se a aqueles que podem manter o equilíbrio ecológico. A borracha é um dos três grupos principais de materiais poliméricos usados no mundo. O consumo anual de borracha natural é de mais de 15 milhões de toneladas, e a produção de produtos de borracha é de mais de 31 milhões de toneladas em todo o mundo (Zhan, 2001). Com o desenvolvimento da indústria de borracha, uma grande quantidade de resíduos é produzida no mundo a cada ano. As principais fontes de resíduos de produtos de borracha são: pneus, tubos, correias de transmissão mecânica, calçados entre outros. Atualmente, a quantidade de pneus descartados chega a 10 milhões a cada ano no mundo. Ao mesmo tempo, as técnicas de reciclagem de resíduos de borracha estão mudando quase que diariamente (Zhan, 2001).

A indústria da borracha enfrenta o grande desafio de encontrar uma maneira satisfatória de lidar com o aumento da quantidade de produtos de borracha, que chegam ao final de sua vida útil e são rejeitadas das fábricas como sucata. A reciclagem de resíduos de borracha tem implicações muito importantes, tais como (Rajan, 2006):

- I. Proteção do ambiente: a poluição do ambiente causada por resíduos de borracha está ficando cada vez mais grave. Pilhas de pneus descartados são grandes criadouros para mosquitos e desenvolvimento de doença. Eles espalham infecções, como a encefalite e malária. Entulhos de pneus podem pegar fogo.
- II. Conservação da energia: A matéria prima para a indústria da borracha também é baseada na indústria do petróleo em grande medida, especialmente em países onde recursos de borracha natural são escassos. Mais de 70% da matéria prima para a borracha sintética são feitas a partir do petróleo. Além disso, os resíduos de borracha têm um alto valor combustível com um poder calorífico de aproximadamente $3,3 \times 10^4$ kJ/kg; o mais alto valor no setor de resíduos industriais, semelhantes ao do carvão.
- III. Utilização como matéria prima industrial: regenerada, a borracha não é matéria prima apenas para a indústria da borracha, podendo ser utilizada em outros setores.
- IV. Reduzir os custos e melhorar o tratamento e comportamento dos compostos de borracha.

3.3- Misturas

Nas últimas décadas, plásticos estruturais foram desenvolvidos, principalmente através da criação de compósitos poliméricos e blendas. Misturas de polímeros tem se mostrado um dos meios mais simples e eficazes de desenvolvimento de sistemas de compósitos e blendas de alta performance. Misturas cujos desempenhos superam as dos polímeros iniciais servem de base para resolver uma série de problemas técnicos e econômicos (Pinchuk, 2003).

Existem muitas pesquisas recentes focadas na propriedade de barreira ao gás de compósitos poliméricos. Vários estudos relatam a melhoria desta propriedade em materiais de borracha tais como estireno-butadieno, borracha nitrílica, butadieno e natural, incorporando-se partículas de outros polímeros como PET, PP e PE. Compósitos de NR preenchidos com caulim modificado e silano foram preparados por mistura de fusão. E em comparação com a NR pura, os materiais compósitos exibiram excelentes propriedades mecânicas, boas propriedades de barreira de gás e uma estabilidade térmica muito maior (Zhang, 2010).

Hınıslıoglu e Agar (2004) investigaram a possibilidade de se utilizar vários resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) como aditivos para concreto asfáltico. Os resultados indicaram que os resíduos betuminosos modificados de PEAD ligantes, proporcionaram uma melhor resistência a deformações permanentes.

A substituição de 5% em peso de areia silicosa por pedaços de resíduos de PET triturado permitiram alcançar um concreto caracterizado pela mesma trabalhabilidade e segregação em relação à uma referência semelhante. A resistência à compressão e resistência à tração do concreto contendo resíduos de PET são de 0,4-1,9% inferior aos concretos de referência, mas com uma ductilidade ligeiramente superior. Do ponto de vista ecológico, econômico e de conservação de energia são gerados benefícios a partir da incorporação de resíduos de PET em concreto, sem qualquer tratamento especial. A principal vantagem da reciclagem de PET no concreto é que esse material plástico não precisa ser purificado, nem há a necessidade de remoção de cores, como em outras aplicações comuns da reciclagem do PET (Frigione, 2010).

Caixas de papelão ondulado, embalagens, cartões e outros produtos revestidos de papel têm usos finais que necessitam de resistência ao vapor e a água. Remessas de alimentos em recipientes de papelão ondulado é um exemplo, quando os recipientes

estão sujeitos ao frio, ambientes úmidos, incluindo o derretimento do gelo, que é usado para o envio. Estes recipientes corrugados devem manter sua força e resistência à água durante o transporte. Atualmente, a cera é usada para dar aos recipientes as propriedades desejadas, mas sua utilização pode comprometer a reciclagem do produto. EvCo Research, LLC, desenvolveu uma série de resinas poliésteres de PET reciclado. Estas resinas de poliéster podem ser adicionadas internamente ou para revestir externamente fornecendo excelente anti-absorção e resistência à água, enquanto torna o recipiente reciclável. No entanto, o vapor de água ainda pode migrar para as fibras de papel e enfraquecer a construção. Um revestimento reciclável, com uma maior resistência ao vapor d'água, pode aumentar a resistência do recipiente, minimizando falhas e possibilitando um potencial de redução do peso base, o que proporciona uma economia de custos das fibras. Um estudo piloto foi feito em laboratório confirmando tal hipótese (Zou, 2006).

PET e PEAD são usados extensivamente em materiais de embalagem, e suas taxas anuais de crescimento de produção e consumo têm cada vez mais um aumento acentuado. A combinação de PET e PEAD pode produzir propriedades incomuns e, portanto, misturas de PEAD reciclado (R-PEAD) / R-PET têm atraído maior interesse para a fabricação de compósitos. Madeira reforçada com PEAD/PET pode ser produzida através de uma tecnologia de extrusão. A fraca adesão interfacial entre matriz e microfibras PEAD/PET pode ser significativamente melhorada. Resultados semelhantes podem ser obtidos para R-PEAD/R-PET e farinha de madeira. As propriedades mecânicas do PEAD global podem ser melhoradas pelas microfibras de PET. A farinha de madeira melhora a resistência ao impacto do compósito desenvolvido (Lei, 2010).

A preocupação ecológica global resulta em um grande interesse em materiais naturais renováveis. Fibras orgânicas naturais renováveis podem oferecer a possibilidade de atuar como reforços biodegradáveis e a criação de materiais alternativos. Muito trabalho tem sido feito no estudo e desenvolvimento geral de compostos de termoplásticos/fibras naturais. Tal estratégia tem gerado sucesso comprovado de aplicação em vários domínios, tais como: madeira, decks e gradeamento, janelas perfis, vigas de parede, esquadrias, móveis, paletes, cercas, docas, perfis arquitetônicos, cascos de barcos e componentes automotivos (Lei, 2010).

Recentemente, vários tipos de resíduos de diferentes estruturas e origens (agrícola, residencial, industrial, etc.) têm sido propostos como aditivos para misturas de carvão para a produção de coque metalúrgico, a fim contribuir para a proteção do meio ambiente e dos recursos naturais. O uso de aditivos químicos no processamento de coque é uma das formas de influenciar a decomposição do carvão, com possíveis efeitos tais como (Krzysińska,2010):

- I. Catalisação
- II. Mudança na quantidade e na qualidade dos produtos de pirólise
- III. Melhoria das propriedades do carvão
- IV. Melhoria da coqueria do carvão.

O desenvolvimento adequado da fluidez do carvão na carbonização a temperaturas elevadas é um pré-requisito para produção de carbono de alta qualidade. Portanto, um grande número de estudos sobre a termoquímica de conversão de carvão misturado com vários tipos de resíduos poliméricos tem sido realizado. O efeito de vários polímeros polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS), e PET) sobre o carvão durante o aquecimento tem sido amplamente investigado (Krzysińska,2010).

3.4- Interface

Mistura de polímeros é, atualmente, uma das mais atraentes rotas para desenvolver rapidamente novos materiais e para produzi-los com baixo custo. Como a maioria dos polímeros é imiscível, misturas poliméricas consistem geralmente em sistemas de fases. Esses materiais são muito promissores, pois cada fase constitutiva mantém suas propriedades intrínsecas. Infelizmente, tais misturas apresentam geralmente propriedades mecânicas pobres. Estas são devido à baixa compatibilidade dos polímeros, o que leva a uma morfologia instável grosseira e a falta de aderência interfacial. A eficiência interfacial e melhoria da aderência interfacial têm sido extensivamente discutidas. Para se obter materiais de alto desempenho, a compatibilização da mistura tem de ser alcançada. Este processo pode ser obtido pela adição do bloco apropriado ou enxerto de componentes durante o processamento. Os blocos diferentes dos copolímeros devem ter afinidade por qualquer uma das duas fases da mistura. Misturas poliméricas também podem ser geradas utilizando um processo de

mistura reativa, ou seja, compatibilização reativa. A cinética da reação interfacial exerce um papel importante nas misturas de polímeros preparados por processamento reativo, uma vez que irá influenciar diretamente na estrutura e, nas propriedades das misturas desenvolvidas. A eficiência da compatibilização reativa de pares de polímeros imiscíveis tem sido estudada em relação à natureza das espécies reativas. Recentemente a compatibilização de misturas de estireno-acrilonitrila e borracha com anidrido maleico, foi estudada usando-se cadeias reativas de amina primária. Foi demonstrado que tanto a estrutura, bem como a estabilidade do copolímero formado durante o processamento está intimamente relacionada com a reatividade das cadeias (Martin,2003).

O fraco grau de compatibilidade termodinâmica dos componentes poliméricos geralmente é motivo de processabilidade e propriedades insuficientes das misturas. A melhoria da adesão entre os componentes é possível através de compatibilização química pela introdução de um terceiro componente, ou seja, um compatibilizante (Cp) na mistura. A boa compatibilidade pode ser garantida pela introdução do Cp em bloco, e os copolímeros enxertados através da melhoria da aderência na interface e perfeita distribuição dos diferentes componentes do polímero e estruturas estabilizadas. Apesar de extensa pesquisa e um grande número de publicações na área de extrusão reativa de misturas de polímeros, a natureza dos processos que garantam a compatibilidade dos componentes e propriedades das misturas resultantes ainda são insuficientes. Para desafiar novas investigações às regularidades da mistura de polímeros e interação de componentes, novas idéias e métodos de investigação não-tradicionais são necessários (Pinchuk, 2003).

A maioria das misturas de polímeros tem um grande obstáculo termodinâmico, a imiscibilidade, tanto para polímeros virgens como para polímeros reciclados. Como conseqüência, a adesão entre as moléculas individuais da mistura é muito baixa. A fim de melhorar a adesão, pequenas quantidades de aditivos podem ser adicionadas às misturas poliméricas, a fim de obter boa adesão interfacial e reduzir a tensão interfacial entre os componentes. No entanto, o uso de aditivos é por vezes limitado devido às características da superfície. Portanto, pode ser interessante modificar a superfície de forma controlada para melhorar a, adesão e a compatibilidade entre os materiais misturados. Dados experimentais mostram que o TiO_2 induz modificações na superfície

do PEAD. A adição de nanopartículas de TiO_2 também aumenta a rugosidade da superfície do PET. Outra forma de modificar a superfície de um polímero é através da sua exposição à radiação ultravioleta (UV). Este processo pode alterar a composição química e/ou a morfologia da superfície, através da fixação de grupos funcionais, o que pode levar a uma melhor eficiência interfacial (Vladuta, 2009).

A velocidade de cristalização de alguns polímeros pode ser aumentada com a adição de nanopartículas incorporadas a polímeros como o PET, funcionando como agentes de nucleação heterogêneos. Verifica-se que nanopartículas de Si_3N_4 podem efetivamente acelerar a nucleação do PET, quando agregado a outros polímeros (Hao, 2012).

Embora muitos trabalhos têm discutido os efeitos de compatibilização em propriedades morfológicas e mecânicas de blendas imiscíveis, os detalhes das interfaces nestas misturas ainda não estão claros devido da falta de dados quantitativos. Por exemplo, é amplamente aceito que a melhoria das propriedades mecânicas de uma blenda compatibilizada é resultado da melhoria da adesão interfacial. Em poucos relatos, no entanto, foram quantificados os valores de adesão interfacial porque esta é difícil de ser medida. Recentemente alguns trabalhos desenvolveram um novo método para determinação da fração em massa de interfaces no material multicomponente por meio da modulação da calorimetria exploratória diferencial (M-TDSC). Este método usa o incremento da capacidade calorífica, na temperatura de transição vítrea para quantificar o teor de multifases de uma mistura interfacial, e tem sido aplicada com êxito para medir o conteúdo interfacial do poli(metacrilato de metila) e outras misturas termoplásticas. Esta técnica torna possível alcançar uma melhor compreensão das interfaces em blendas poliméricas (Pang, 2000).

A temperatura também influencia a interação interfacial e determinação do vínculo estável em misturas polimérica. Em misturas de PET com borracha natural, o aumento de temperatura no processamento provoca a diminuição da aderência. Isto é principalmente devido à quebra das ligações de hidrogênio e interações de dispersão, podendo ser considerado como um parâmetro de estabilidade de ligação. Existe uma temperatura ideal para relação estável/instável para a adesão, que chega a seu nível máximo. Verifica-se que a temperatura de vulcanização de 150°C é a melhor temperatura de vulcanização para misturas de PET e borracha (Jamshidi, 2005).

4. Experimental

4.1- Materiais

Os polímeros usados neste estudo foram o poli(tereftalato de etileno) (PET), e a borracha natural (Tab.1). Garrafas de PET de dois litros pós-consumo foram coletadas, lavadas, cortadas e trituradas. Os componentes usados para a formulação do elastômero (NR Vulcanizada) foram: enxofre (S) (grau de pureza igual a 99,9%), óxido de zinco (ZnO) (grau de pureza igual a 99,7%), ácido esteárico ou estearina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), 2-mercapto benzotiazol ou MBT($\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$), óleo extensor neutro leve parafínico (NLP). O negro de carbono (N330) ou negro de fumo (N330) (Tab. 2) foi utilizado como carga de reforço em algumas formulações. O “número de iodo” (“iodine number”) indica a massa de iodo absorvida pelo negro de carbono, expressa em g/Kg (ou em alguns trabalhos nmg/g), sob condições em que o número de iodo, Norma ASTM D 1510, é aproximadamente igual à área superficial. A estrutura, que é uma característica associada ao número de partículas por agregado, as dimensões e forma dos agregados e à densidade das partículas entrelaçadas, são medidas pela absorção de um líquido, dibutilftalato (DBP) ou óleo parafínico, Norma ASTM D 2414-04, “Standard Test Method for Carbon Black - Oil Absorption Number (OAN)”, segundo a qual tanto pode ser usado o DBP como o óleo parafínico, para negros de carbono da série N, de acordo com a classificação ASTM D 1765, até ao ponto onde o negro de carbono, seco e quebradiço, começa a juntar-se. Neste ponto o líquido enche os vazios no interior dos agregados. Da absorção de DBP pode-se calcular o volume médio dos agregados individuais, fazendo descontos adequados para o volume de líquido entre os agregados no ponto final.

Os componentes para a formulação básica, assim como a formulação básica da borracha vulcanizada, foram cedidos pela empresa Rubberplast localizada na cidade de Contagem – MG – Brasil.

Tabela 1: Composição da NR, cedida pela Rubberplast

Constituinte	Porcentagem
Umidade	0,3 - 1,0
Extrato de acetona	1,5 - 4,5
Proteínas	2,0 - 3,0
Cinzas	0,2 - 0,5
Hidrocarboneto	91,0 - 96,0

Tabela 2: Características do N330, cedido pela Rubberplast

Negro de carbono	Nº de iodo (g/kg)	DBP (10 ⁻⁵ m ³ /kg)	Área superficial média (m ² /g)
N330	90	120	70 - 99

4.2- Obtenção e Caracterização do pó-de-PET

Para triturar as garrafas de PET foi utilizado um Moto Esmeril da marca Black&Decker modelo BT3600BR. As partículas obtidas foram peneiradas por peneiramento convencional em uma malha de 500µm. Foram obtidos então 25g de pó de PET (passante na peneira).

4.3- Formulação da borracha

A formulação básica das borrachas processadas nesta pesquisa pode ser acompanhada na tabela abaixo (Tab.3).

Tabela 3: Formulação das amostras de borracha.

Componentes, ppp*/ Amostra	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7
NR	100	100	100	100	100	100	100
S	3	3	3	3	3	3	3
Zno	5	5	5	5	5	5	5
Ácido Esteárico	1	1	1	1	1	1	1
Óleo	5	5	5	5	5	5	5
TBS	1	1	1	1	1	1	1
Negro de Fumo	-	50	-	-	50	50	15
PET	-	-	10	10	10	10	10
Total	115	165	125	125	175	175	145

*PPP: Partes por peso de NR.

As formulações das amostras N1 e N2 foram cedidas pela empresa Rubberplast, anteriormente citada, sendo formulações básicas de produtos industriais. Nas amostras N3 e N4, foi acrescentado o pó de PET, e o pó de PET envelhecido (exposto a radiação UV), respectivamente. Nas amostras N5 e N6 além do pó de PET e PET envelhecido, respectivamente foi acrescentado negro de fumo. E na amostra N7 foram acrescentados PET (não tratado com UV), e negro de fumo em menor proporção.

4.4- Tratamento da superfície do pó de PET

Cada proporção do pó de PET das amostras N4 e N6 foi exposta a radiação ultravioleta (UV). Para tal exposição foi utilizada uma lâmpada de UV com potência igual a 36 W. O tempo de exposição para cada proporção foi de 15 min, e a distância entre a amostra e a lâmpada foi de 200mm. Imediatamente após o tratamento, cada proporção foi misturada aos outros componentes das formulações das amostras N4 e N6.

4.5- Mistura dos componentes e parâmetros de vulcanização

Para misturar os componentes e determinar os parâmetros de vulcanização da borracha, foi utilizado o equipamento Thermo-Haake. Tal equipamento é um tipo de misturador que permite: (i) adicionar aditivos de forma controlada, (ii) monitorar temperatura e torque durante a mistura, (iii) analisar o processo em pequenas quantidades de material.

Os componentes foram então misturados, obtendo-se uma massa de aproximadamente 57g para cada amostra. Com os dados coletados no equipamento foi traçada a curva reológica da borracha (Fig.3) e os parâmetros ideais de vulcanização foram determinados segundo dados da amostra N1 (Tab.4).

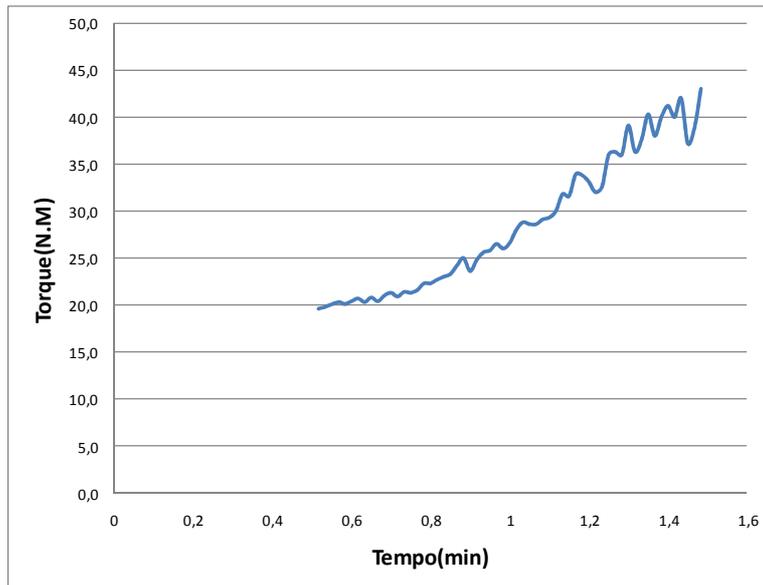


Figura 3: Curva reológica da borracha a 150 °C.

Tabela 4: Parâmetros de vulcanização da borracha

ML ^a (N.m)	MH ^b (N.m)	t _{s2} ^c (min)	t ₉₀ ^d (min)
19,6	43	0,8	1,4

^atorque mínimo; ^btorque máximo; ^ctempo de pré-cura; ^dtempo ótimo de cura.

- **ML** - torque mínimo;
- **MH** torque máximo;
- **ts2** - tempo de segurança, tempo correspondente a um binário de (ML + 2 unidades); também se usa ts5, para designar o tempo correspondente a um binário de (ML + 5 unidades)
- **t'x** - tempo ótimo de vulcanização, tempo para se atingir x% de aumento de binário, ou seja, tempo correspondente a um binário igual a

$$M_L + \frac{x(M_H - M_L)}{100} \times 100$$

Equação 1: Relação entre tempo de vulcanização e torque (Morton, 1989).

4.6- Prensagem das placas de borracha

A mistura dos componentes foi feita usando-se um tempo de 5min à uma temperatura de 50°C, para evitar a vulcanização do sistema. Logo após a mistura, todas as amostras foram divididas em quatro partes iguais. Com a utilização de um molde de 1x75x110mm, cada parte foi prensada em uma prensa termoeletrica, com capacidade de

300 °C e 15 toneladas. A temperatura utilizada foi de 150 °C, 5,6MPa de pressão e um tempo de prensagem igual a 1,4 min., conforme parâmetros da curva reológica caracterizados na figura 3. Após a prensagem, o molde foi resfriado ao ar livre durante 30 min., e o material foi então desmoldado obtendo-se placas de borracha vulcanizada.

4.7- Tração à ruptura

O ensaio de tração foi realizado conforme norma ASTM D 1412, onde cinco corpos de prova, para cada tipo de amostra foram testados, totalizando 35 corpos de prova em forma de gravatas modelo Die C, com espessuras de 1 mm e comprimento base de treze mm. Os corpos de prova foram submetidos à tração até a ruptura na velocidade de 500 mm/min, no equipamento EMIC modelo DL3000 com célula de carga 100 kgf.

4.8- Inchamento e perda de massa.

O inchamento foi feito a uma temperatura de 23°C, aproximadamente. Foram selecionadas cinco amostras de cada placa de borracha, com dimensões de aproximadas de 1×2×2mm. Cada amostra foi pesada e imersa em Xilol. Portanto, cada tipo de material ficou imerso por um período que variou de dez a cinquenta minutos. Sendo que a primeira amostra ficou imersa durante dez minutos, a segunda durante 20 minutos e assim sucessivamente. Após este período, cada amostra foi devidamente pesada. O grau de inchamento (S) foi calculado pela relação apresentada na equação (2). As amostras foram então levadas à uma estufa onde permaneceram por 2 horas à temperatura de 100 °C sendo pesadas novamente. A perda de massa (P) foi então calculada pela relação apresentada na equação (3).

$$S\% = \frac{M_i - M_p}{M_p} \times 100$$

Equação 2: Grau de inchamento (S).

$$P\% = \frac{M_p - M_s}{M_p} \times 100$$

Equação 3: Perda de massa (P).

Onde: M_p é o peso da amostra antes do inchamento, M_i é o peso da amostra após o inchamento, e M_s é o peso da amostra seca em estufa.

4.9- Microscopia eletrônica de varredura

As características de dispersão do PET e da interface PET/borracha foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) através do equipamento da marca Jeol modelo JSM-6360. Para esta análise de cada placa prensada de borracha, foi retirada uma amostra de 1x2x13mm. Essas amostras foram então fraturadas criogenicamente na direção longitudinal das mesmas. Após a fratura, a superfície fraturada de cada amostra foi metalizada com uma camada de 10nm de ouro. As amostras foram então presas a um suporte cilíndrico de alumínio com dimensões iguais à $\varnothing 40 \times 5$ mm, devidamente identificadas, levadas ao equipamento e analisadas.

4.10- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para esta análise foi utilizado o equipamento SEIKO 220U. Foram analisadas partículas de PET, NR acrescida com PET(amostra N3) antes da vulcanização e NR acrescida com PET(amostra N3) após a vulcanização. A massa utilizada para a análise de cada amostra foi igual a 10mg.

5. Resultados e discussão

5.1- Tração à ruptura

Os resultados dos ensaios de tração nas amostras preparadas estão apresentados na Tabela 5 e nas Figuras 4 e 5. Pode-se perceber na Tabela 5, que as amostras que exigem maior tensão para serem inicialmente deformadas em uma unidade são as amostras que possuem negro de fumo (amostras N2, N5, N6 e N7), ou seja, tais amostras possuem maior módulo de elasticidade. Percebe-se ainda que o alongamento é maior para as amostras que não possuem negro de fumo. Na Figura 4 nota-se que a adição do PET não reduziu as propriedades mecânicas da borracha vulcanizada e que o tratamento do PET resultou em um ligeiro aumento em algumas propriedades: aumento da resistência (amostra N4) e aumento do alongamento (amostra N3). Na figura 5, fica claro o efeito de reforço do negro de fumo. A adição simplesmente do PET na amostra com 50% de NF gerou redução das propriedades, possivelmente devido à redução da quantidade de polímero no sistema. Proporções menores de NF e PET geraram aumento substancial das propriedades que se aproximaram dos valores observados para a NR com NF.

Tabela 5: Propriedades Mecânicas obtidas após ensaio de tração.

AMOSTRA	$(\bar{E} \pm S \text{ MPa})$	$(\bar{\sigma} \pm S \text{ MPa})$	$(\bar{\epsilon} \pm S \text{ mm/mm})$
N1	1,3±0,00	18,2±0,10	13,9±0,05
N2	3,2±0,03	24,6±0,10	7,8±0,10
N3	1,2±0,00	17,2±0,07	14,1±0,12
N4	1,4±0,00	18,5±0,17	13,7±0,11
N5	1,7±0,00	13,0±0,10	7,6±0,11
N6	2,4±0,01	16,5±0,11	7,0±0,05
N7	2,1±0,00	19,8±0,08	9,4±0,06

Onde: E (módulo de elasticidade); σ (resistência à tração); ϵ (alongamento); S (desvio padrão).

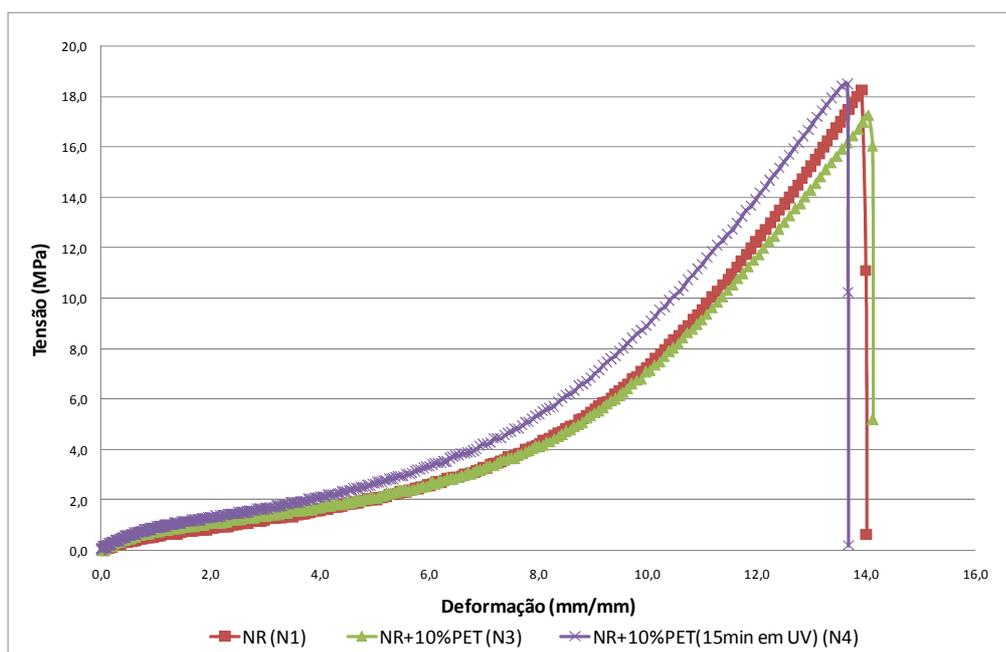


Figura 4: Curvas de resistência à tração das placas vulcanizadas com NR e PET.

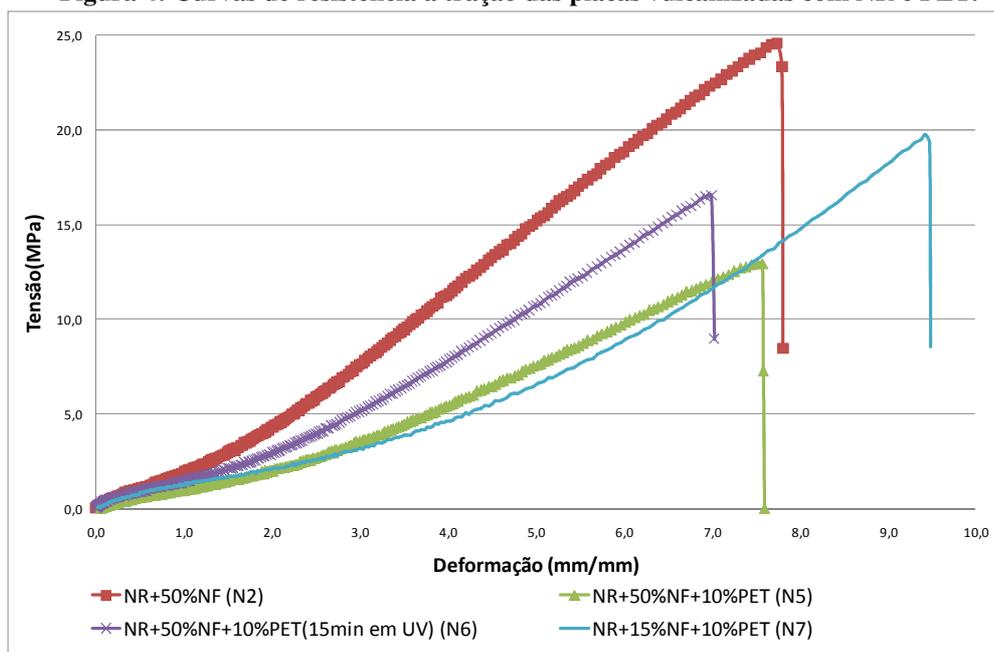


Figura 5: Curvas de resistência à tração das placas vulcanizadas com NR, NF e PET.

5.2- Inchamento e perda de massa

As curvas de inchamento, Figuras 6 e 7, revelam a eficiência da vulcanização na geração de ligações cruzadas e também o nível de interação entre as partículas de carga e NR. Em geral, menores valores de inchamento são devido a maiores níveis de vulcanização obtidos e maiores interações carga-NR. A presença da carga pode ampliar

ou reduzir o efeito da vulcanização através de fenômenos como adsorção de componentes etc. A perda de peso segue o caminho oposto, como se pode perceber nas Figuras 8 e 9. As Figuras 10 e 11 mostram que diferença entre a massa ganha com o inchamento e a perda de massa é crescente até um determinado instante, onde acontece estabilização entre estes parâmetros. Esta estabilização, provavelmente, se deve ao fato de que neste instante, o espaço existente no material devido às ligações cruzadas, foi totalmente preenchido com solvente e a perda de massa foi interrompida. Na Figura 11 nota-se ainda que tal diferença foi bem menor para a amostra com 15% de NF e 10% de PET (amostra N7), sendo também a amostra que apresentou maior estabilidade para tal parâmetro. Este fato pode estar relacionado a uma maior compactação das ligações cruzadas, nesse material. Quando os valores de massa perdida durante o ensaio são descontados do valor medido de inchamento, tem-se o grau de inchamento real. Pelas figuras 6, 8 e 10, percebe-se que a presença das partículas de PET na borracha vulcanizada não resultou em alteração apreciável do nível de inchamento. Como a presença das partículas de PET gera redução da quantidade de polímero disponível para inchamento, a pequena alteração no inchamento em comparação com a borracha natural sem PET indica que há efetivamente uma diminuição na densidade de ligações cruzadas quando da introdução do PET provavelmente devido à restrições na evolução das reações de vulcanização (adsorção de aditivos da vulcanização, etc.). Para a borracha natural com PET modificado, há uma perda maior de massa durante o ensaio como consequência da lixiviação de algum componente não integrado no sistema. No entanto, tal perda, que potencialmente poderia gerar maiores níveis de inchamento, é compensada possivelmente por um maior grau de interação entre as partículas de PET modificado e a borracha natural que agiriam como agentes de ligação cruzada. No caso dos sistemas com negro-de-fumo e partículas de PET, os resultados de avaliação do grau de inchamento (Figuras 7, 9 e 11) mostram uma tendência de diminuição do inchamento quando há incremento nas possibilidades de interação entre as partículas e a borracha, como é o caso da amostra que contém 50% de negro-de-fumo e 10% de PET modificado. A presença do PET não modificado nas misturas tende a aumentar o grau de inchamento como resposta a uma mais reduzida interação partícula-borracha. Tal fato também é verdade para a perda de massa (Figura 9) que apresenta maior magnitude

para amostras com PET não modificado, o qual não seria capaz de exercer o papel de ligação cruzada, além de poder interferir na conversão da reação de vulcanização.

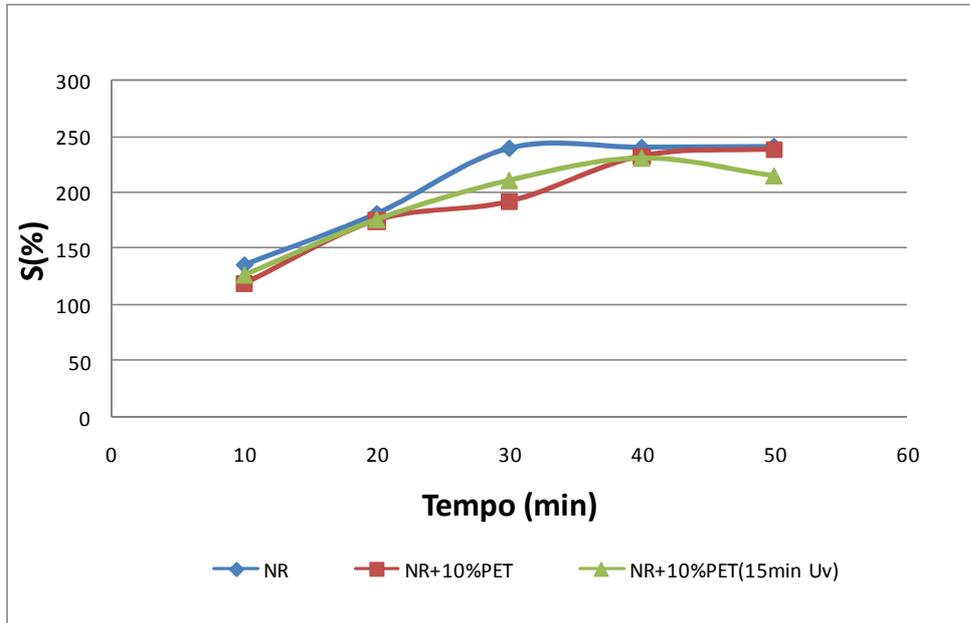


Figura 6: Curvas de grau de inchamento das placas vulcanizadas com NR e PET.

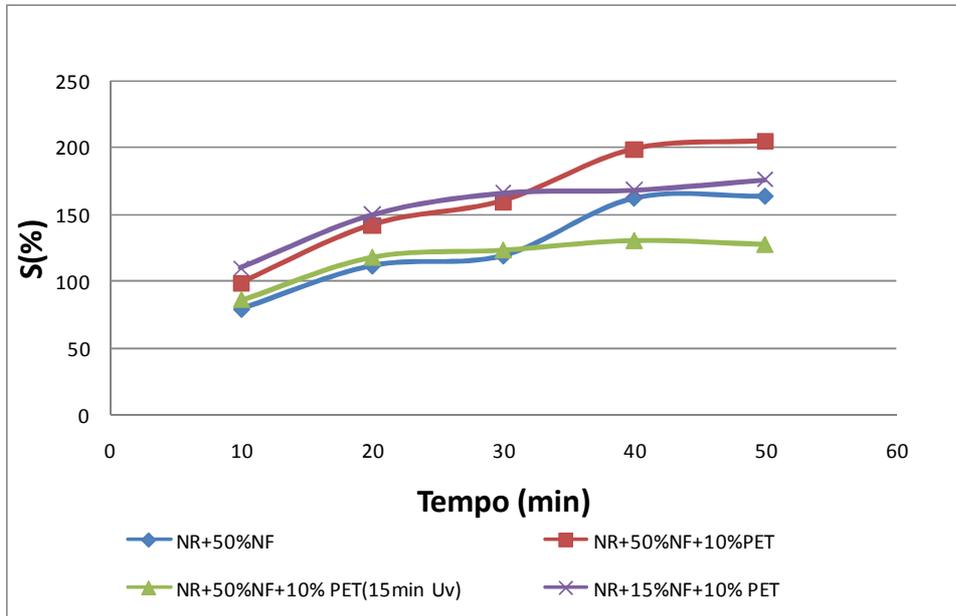


Figura 7: Curvas de grau de inchamento das placas vulcanizadas com NR, NF e PET.

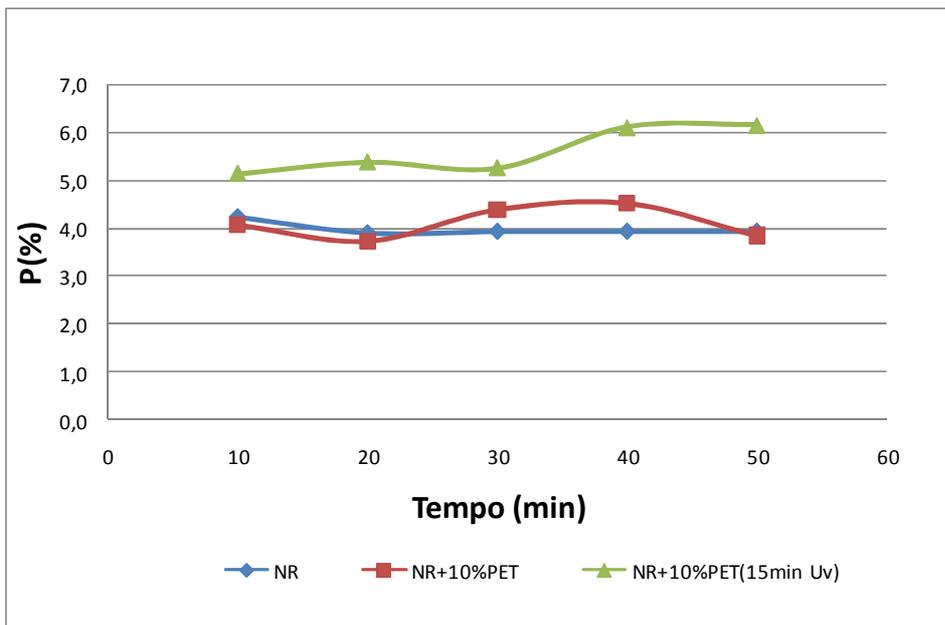


Figura 8: Curvas de perda de massa das placas vulcanizadas com NR, e PET.

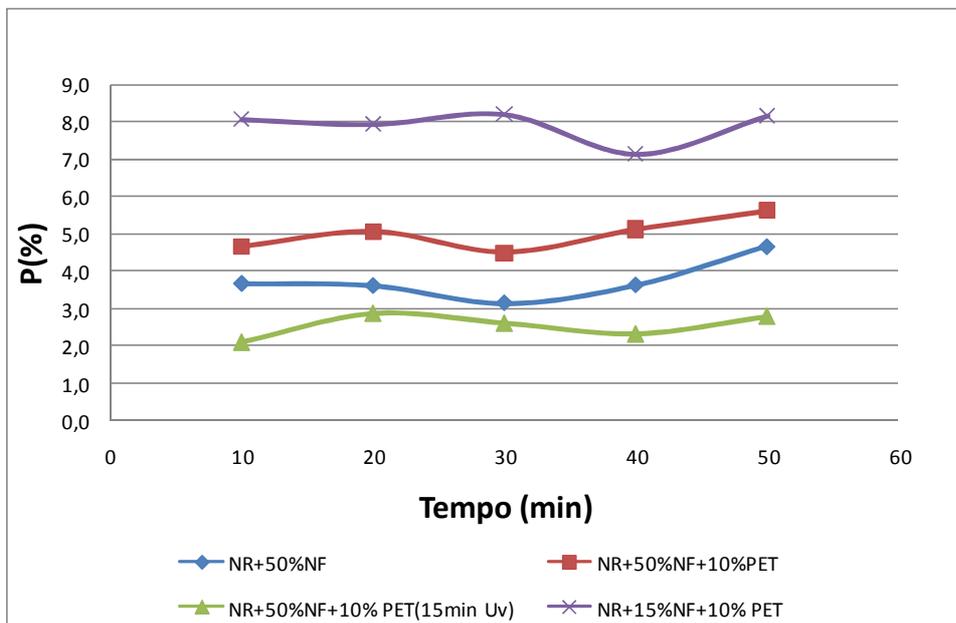


Figura 9: Curvas de perda de massa das placas vulcanizadas com NR, NF e PET.

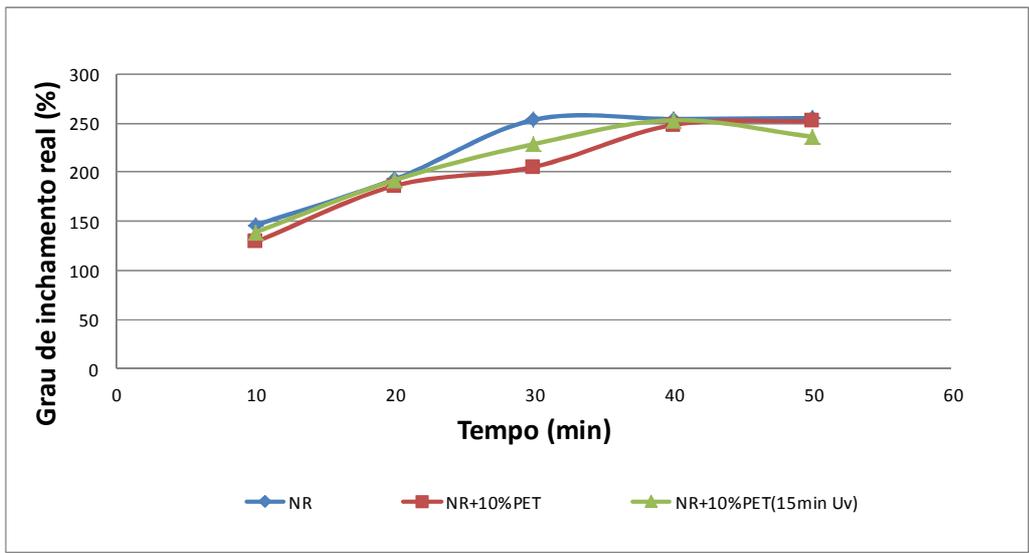


Figura 10: Curvas da diferença entre a massa ganha após inchamento(MG) e a massa perdida(MP), das placas vulcanizadas com NR e PET.

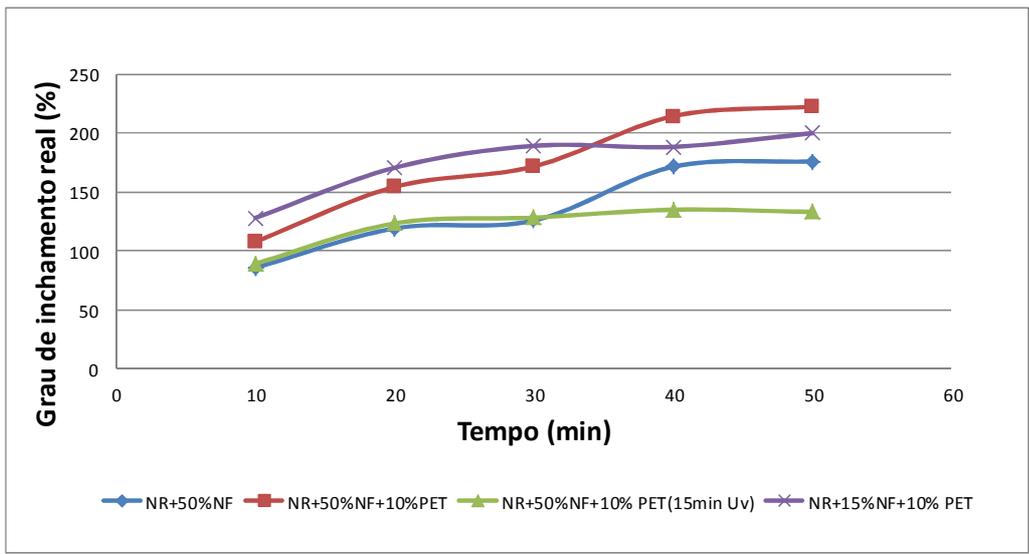


Figura 11: Curvas da diferença entre a massa ganha após inchamento (MG) e a massa perdida(MP), das placas vulcanizadas com NR, NF e PET.

5.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens feitas por MEV da amostra N1 mostram, na Figura 12, um material homogêneo apresentando picos (regiões claras), e depressões (regiões escuras). Na Figura 13 aparentemente há pouca interação entre NR e PET (amostra N3), já que as partículas não estão incrustadas no polímero. Já na Figura 14, as partículas de PET estão bem inseridas e compatibilizadas com a matriz. É interessante lembrar que o material analisado nesta imagem foi o material (amostra N4) que apresentou melhora em suas propriedades mecânicas. As Figuras 15 (amostra N2) e 16 (amostra N5) mostram superfícies bem rugosas, porém as partículas de PET, não são perceptíveis. Este fato pode estar relacionado a uma menor eficiência da distribuição do PET nas placas vulcanizadas com PET e NF ou no fato das partículas de PET possam estar encobertas pelas partículas de negro-de-fumo e polímero.

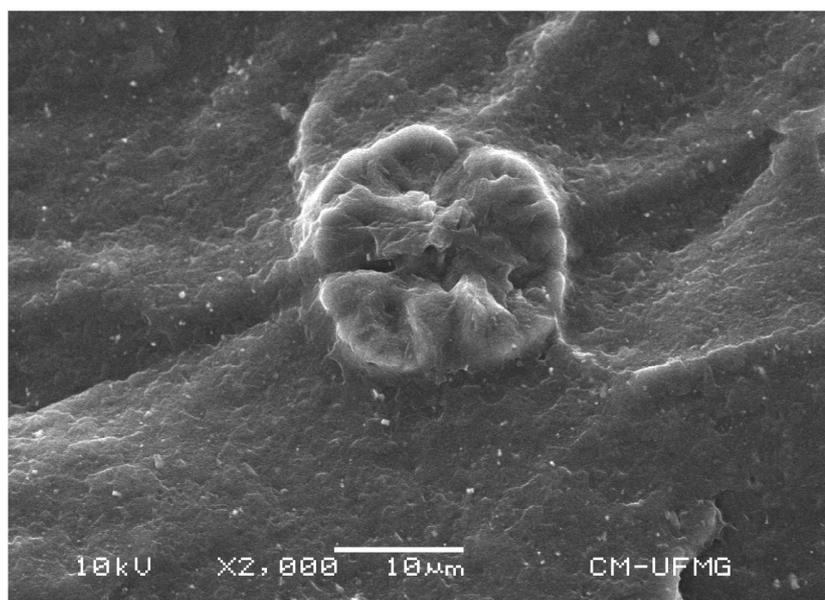


Figura 12: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR (amostra N1).

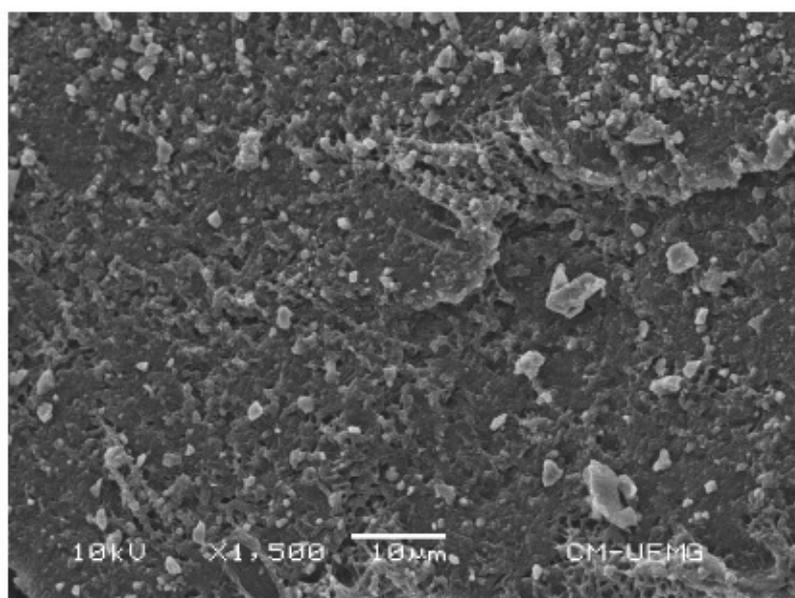


Figura 13: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR e PET. (amostra N3)

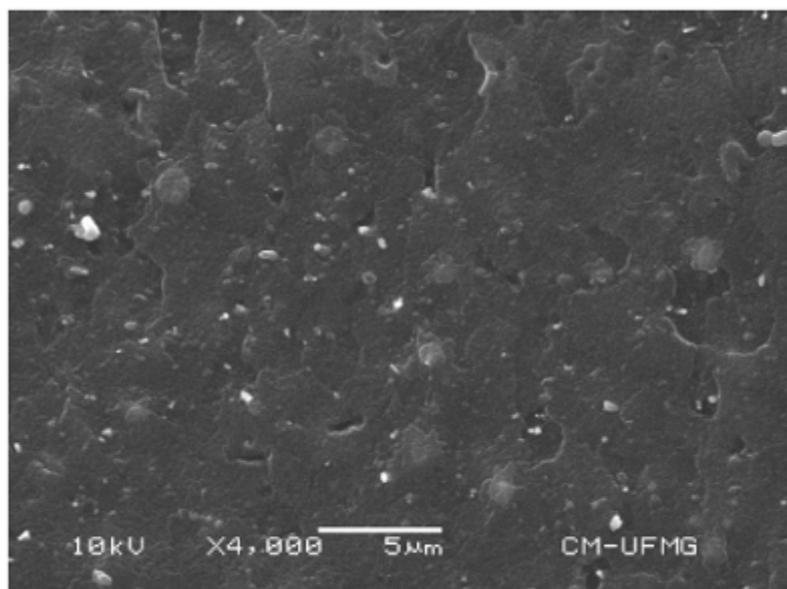


Figura 14: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR e PET (15min. em UV) (amostra N4).

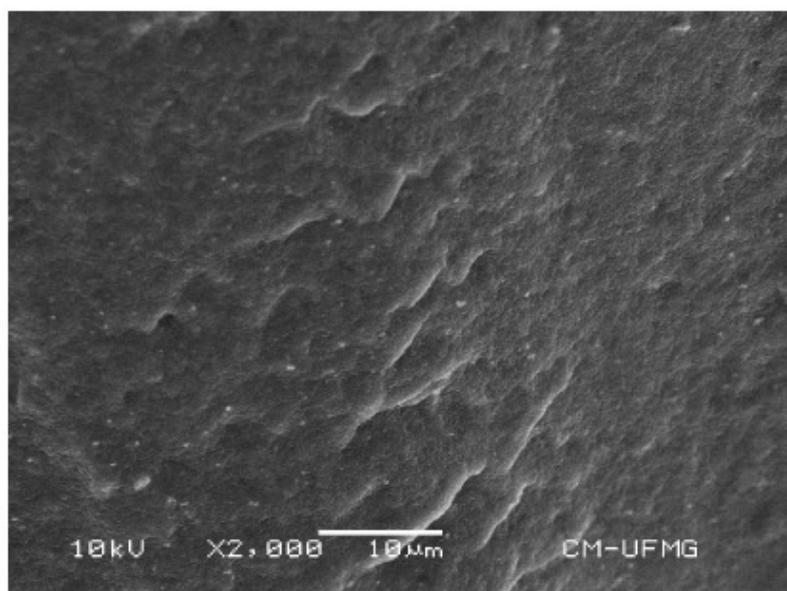


Figura 15: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR e NF (amostra N2).

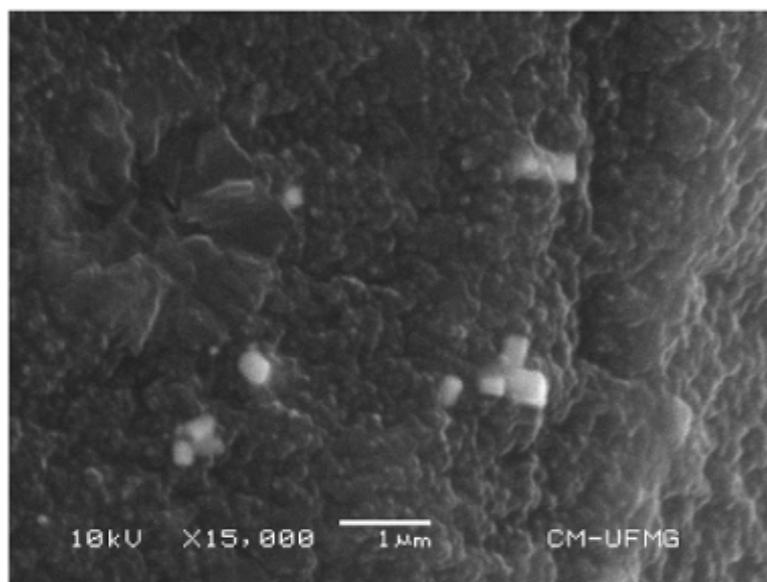


Figura 16: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR, NF e PET (amostra N5).

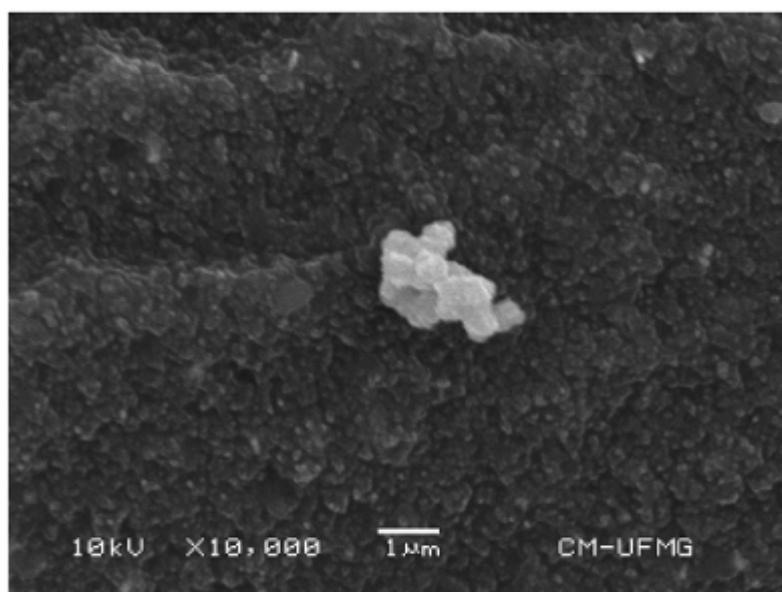


Figura 17: Imagem de MEV da superfície fraturada da placa vulcanizada com NR, NF e PET (15 min. em UV) (amostra N6).

5.4- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas da análise DSC, mostradas na figura 18, revelam que as partículas de PET sofrem recristalização durante a vulcanização da borracha, já que o pico de recristalização do PET (à 120°C) não aparece na curva da borracha vulcanizada com PET. Isto significa que as partículas de PET no sistema vulcanizado apresentam maior porcentagem de cristalização, sendo possivelmente mais rígidas e resistentes.

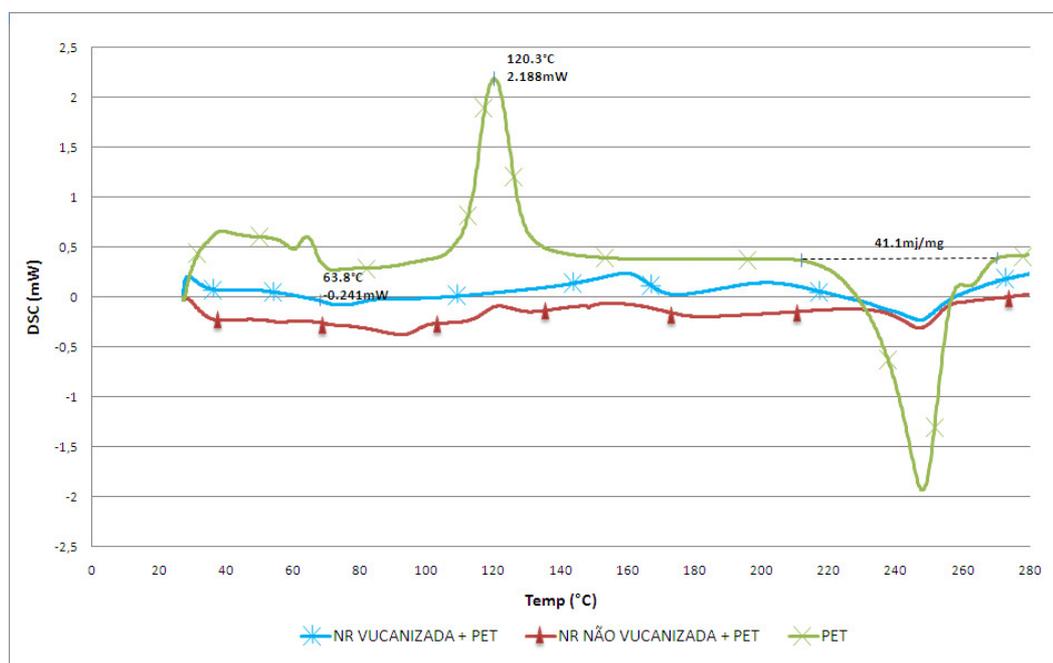


Figura 18: Comparação das curvas de DSC entre partículas de PET, NR vulcanizada + PET(amostra N3) e NR não Vulcanizada + PET(amostra N3).

6. Conclusão

A partir dos resultados obtidos fica evidente que existe a possibilidade de incorporação de resíduos de embalagem de PET na formulação da borracha. Foi demonstrado que a incorporação de partículas de PET em borracha natural não causa redução drástica nas propriedades da borracha vulcanizada. Além disso, a combinação das partículas de PET com negro-de-fumo pode gerar materiais com propriedades mecânicas mais altas que a borracha natural pura após vulcanização. Foi observado também que a modificação da superfície das partículas de PET com radiação UV leva a maiores incrementos nas interações com o polímero, resultando em materiais com maiores propriedades mecânicas e menores inchamentos em solvente. Quanto à aplicabilidade do material desenvolvido, são necessários trabalhos futuros onde as variáveis específicas de cada processo de aplicação deverão ser detalhadas e trabalhadas, analisando-se a resposta do material a essas variáveis.

7. Referências

- ASSADI R. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Polymer* 45 (2004) 4403–4412, Paris, France, April 2004
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Classificação de resíduos sólidos. NBR 10004, 1987
- ASTM D 2414-04, “Standard Test Method for Carbon Black - Oil Absorption Number (OAN), 1958
- ASTM D1765 - 10 Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products, 1958
- AWAJA F., PAVEL D. Recycling of PET. *European Polymer Journal* 41 (2005) 1453–1477, Melbourne, Australia, February 2005
- BARLOW, FRED W., Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics, Marcel Dekker, 1988.
- BARTCZAK Z. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers. *Polymer* 40 (1999) 2331–2346, Wilmington, USA, June 1998
- BUSHMAN B.S. Identification and comparison of natural rubber from two *Lactuca* species. *Phytochemistry* 67 (2006) 2590–2596, Athens, USA, October 2006
- COLIN X. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Polymer* 45 (2004) 4403–4412, Paris, France, April 2004
- FRIGIONE M. Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete. *Waste Management* 30 (2010) 1101–1106, Lecce, Italy, January 2010
- GLENZ W. Polyethylene Terephthalate(PET). *Kunststoffe* 2007(10):76–80.
- HAO W. et al. Non-isothermal crystallization kinetics of recycled PET-Si₃N₄ nanocomposites/ *Polymer Testing* 31 (2012) 110–116
- HOFMANN W. Rubber Technology Handbook, Hanser., Balikesir, New York, 1989
- <http://www.epa.gov/> [accessed on 11 Nov2010]
- <http://www.ibge.gov.br/home/> [accessed on 11 Nov2010]
- <http://www.plasticseurope.org/Content/Default.asp?PageID=989> [accessed on 16 Feb2009].

INTERNATIONAL STANDARD ISO 1382:1996 - Rubber Vocabulary.

JAMSHIDI M. Study on cord/rubber interface at elevated temperatures by H-pull test method. *Applied Surface Science* 249 (2005) 208–215, Tehran, Iran, November 2004

KAMINSKY W. Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 334–337, Hamburg, Germany, November 2009

KRZESIŃSKA M. TGA and DMA studies of blends from very good coking Zofiówka coal and various carbon additives: Weakly coking coals, industrial coke and carbonized plants. *International Journal of Coal Geology* 81 (2010) 293–300, Gliwice, Poland, July 2009

LEI Y. Wood plastic composites based on microfibrillar blends of high density polyethylene/poly(ethylene terephthalate). *Bioresource Technology* 101 (2010) 3665–3671, Baton Rouge, United States, December 2009

MARTIN P. Reactive compatibilization of blends of polybutyleneterephthalate with epoxide-containing rubber. The effect of the concentrations in reactive functions. *Polymer* 44 (2003) 5251–5262, Louvain-la-Neuve, Belgium, June 2003

MATHIEU L.M. Processing of homogeneous ceramic/polymer blends for bioresorbable composites. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1606–1614, Lausanne, Switzerland, November 2005

MORTON M., Rubber Technology, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, NY, 1989

ORÉFICE, R. L. Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato-Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura. *Polímeros: Ciências e Tecnologia*, São Carlos, v.14, n002, p129-133, jun. 2004

PANG Y.X. Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer* 41 (2000) 357–365, Republic of China, January 1999

PINCHUKA L.S. Spontaneous polarization of polymer blends. *Polymer* 44 (2003) 5031–5037, Poznan, Poland, April 2003

RAJAN V.V. Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 811–834, Kerala, India, August 2006

S. HINISLIOGLU, E. AGAR. Use of waste density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix. *Materials Letters* 58 (3–4), 267–271

SALISBURY D.S., SCHMINK M. Cows versus rubber: Changing livelihoods among Amazonian extractivists. *Geoforum* 38 (2007) 1233–1249, Gainesville, United States, March 2007

SANTOS A.S.F. Characterization of effluents through a typical plastic recycling process: An evaluation of cleaning performance and environmental pollution. *Resources, Conservation and Recycling* 45 (2005) 159–171, São Carlos, Brazil, January 2005

SHEN L, et al. Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling. *Resour Conserv Recy* (2010), doi:10.1016/j.resconrec.2010.06.014

SILVA, J. S. *Estudo do Reaproveitamento dos Resíduos Sólidos Industriais na Região Metropolitana de João Pessoa*. João pessoa: Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, 2004. 111p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Urbana).

TAM, V. W. Y.; TAM C. M. Evaluations of existing waste recycling methods: A Hong Kong study. *Building and Environment* 41 (2006), Hong Kong, p1649–1660, June 2005

TORGAL F. PACHECO et al. Properties and durability of concrete containing polymeric wastes (tyre rubber and polyethylene terephthalate bottles): An overview / *Construction and Building Materials* 30 (2012) 714–724

TÓTH. K. Radiation-assisted PET recycling using glass fiber reinforcement and reactive additives. *Polymer Radiation Physics and Chemistry* 69 (2004) 143–147, Budapest, Hungary, June 2003

VLADUTA C. Correlations between the structure and the morphology of PET–rubber nanocomposites with different additives. *Materials Science and Engineering B* 165 (2009) 221–226, Brasov, Romania, July 2009

YANG. Y. Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling. *Polymer Degradation and Stability* 75 (2002) 185–191, Shanxi, China, July 2001

YILMAZ A., DEGIRMENCI N. Possibility of using waste tire rubber and fly ash with Portland cement as construction materials. *Resources, Waste Management* 29 (2009) 1541–1546, Balikesir, Turkey, December 2008

ZHANG Y. et al. Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending / *Applied Clay Science* 50 (2010) 255–259

ZHAN M. The status of recycling of waste rubber. *Materials and Design* 22 (2001) 123–127 PR China, 2001

ZOU Y. The study of PET recyclable polymers as paper coatings. *Progress in Organic Coatings* 60 (2007) 127–131, Atlanta, United States, July 2007