

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA - PROACAD
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ALINE FERRETTO

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO FOTOPOLIMÉRICO DA
INDÚSTRIA FLEXOGRÁFICA PARA UTILIZAÇÃO COMO
AGENTE DE MODIFICAÇÃO EM SISTEMA EPOXÍDICO
DGEBA/TETA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^o Dr. Elídio Angioletto

**CRICIÚMA
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F387r Ferretto, Aline.

Reaproveitamento de resíduo fotopolimérico da indústria flexográfica para utilização como agente de modificação em sistema epoxídico DGEBA/TETA / Aline Ferretto. - 2019.

116 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2019.

Orientação: Elídio Angioletto.

1. Embalagens flexíveis. 2. Fotopolímero - Reaproveitamento. 3. Elastômeros. 4. Resinas epoxi - Propriedades mecânicas. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.1924

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Aline Ferretto

Reaproveitamento de residuo fotopolimérico da indústria flexográfica para utilização como agente de modificação em sistema epoxídico DGEBA/TETA.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 25 de fevereiro de 2019.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Matheus Vinícius Gregory Zimmermann

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Adriano da Silva

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Dedico esse trabalho aos dois pilares da minha vida, minha mãe Teresinha e minha madrinha Maria Josi, que juntas não mediram esforços para que eu pudesse concretizar este sonho. E a meu pai Ênio Alcides que lá do céu me abençoa sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo término de mais esta etapa da minha vida. Por ter me proporcionado esta oportunidade de aprendizado, guiando meus passos até aqui.

À minha família, principalmente minha mãe Teresinha e minha madrinha Maria Josi pelo apoio incondicional e presença não apenas nessa etapa, mas em toda minha trajetória.

Ao meu orientador Prof. Dr. Elídio Angioletto pela confiança, dedicação e acima de tudo amizade que me concedeu não só durante o período deste trabalho, mas desde que nos conhecemos.

Ao Dr. Newton Luiz Dias Filho, pela ideia, paciência e todo auxílio que me forneceu durante o percurso.

Às colegas e agora amigas, Gisela, Camila, Angélica, Fernanda, Gabriela e Iara pela amizade, companheirismo e alegria transmitida durante estes 2 anos, fazendo com que este período fosse o mais prazeroso possível.

Aos meus colegas do LADEBIMA, pelo convívio diário e troca de conhecimento, em especial Ana Carolina pela ajuda concedida de diversas formas.

À UNESC pela estrutura disponível sendo possível realizar todo o trabalho internamente.

Aos professores e colaboradores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pelo conhecimento e experiência repassados dentro e fora de sala de aula.

À Vivian, secretária do PPGCEM pelas valiosas e esclarecedoras informações.

À empresa Canguru Plásticos, pelo fornecimento das placas fotopoliméricas.

Ao apoio financeiro concedido pela CAPES no início do trabalho e a FAPESC para conclusão do mesmo.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse concluir mais esta etapa com sucesso!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

O segmento de embalagens flexíveis ocupa quase 50 % entre os setores da indústria gráfica brasileira. O método de flexografia para impressão de embalagens utiliza placas flexíveis (fotopolímero) que são compostas por duas camadas com materiais distintos, aspecto que dificulta a reciclagem. A incorporação de resíduos nos processos produtivos reduz custos, diminuindo o volume de extração de matérias-primas e consequente redução do impacto ambiental. Já as resinas epoxídicas são muito utilizadas no setor aeroespacial, automobilístico, naval, como matrizes de estruturas e compósitos, porém possuem uma característica indesejada que é sua baixa resistência a propagação de trincas, o que o torna um material frágil, problema que pode ser solucionado pela adição de elastômeros. O presente trabalho visa o reaproveitamento de placas fotopoliméricas pós-consumo com objetivo de promover melhorias nas propriedades mecânicas no sistema epóxi Diglicidil éter de bisfenol A/ Trietilenotetramina (DGEBA/TETA). Para separação das camadas utilizou-se tolueno como solvente em sistema Soxhlet. Para as formulações utilizaram-se dois tipos de modificadores, o resíduo ao natural, conforme recebido da indústria e apenas a borracha, obtida após processo de separação das camadas. As placas foram moídas em moinho de facas e a borracha por moagem criogênica, obtendo-se granulometria inferior a 0,5 mm. A caracterização do resíduo fotopolimérico através de FT-IR e DSC/TG determinou que a camada de base trata-se do poliéster politereftalato de etileno (PET) e a camada superior uma borracha de estireno butadieno (SBR). Após a incorporação verificou-se que afetam de maneiras distintas as propriedades do sistema. A adição da placa não proporcionou melhoras no Limite de Resistência a Tração (LRT), porém aumentou consideravelmente a Resistência a Fratura (K_{IC}). Para as composições contendo borracha, obteve-se um aumento de 27 % no LRT com adição de 2,5 % de partículas e o K_{IC} também aumentou. As propriedades térmicas como temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de decomposição foram pouco afetadas pela adição de partículas ao compósito. As micrografias ilustraram que o método de moagem interferiu na morfologia das partículas e a adição de maior quantidade de partículas aumenta a quantidade de microvazios interferindo na resistência do compósito. Os resultados demonstraram que a aplicação deste resíduo em sistema epóxi é uma alternativa promissora de reaproveitamento, tanto no aspecto ambiental, quanto na redução dos custos de produção podendo ser utilizado para substituir a

resina virgem, proporcionando ainda uma melhora significativa nas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Embalagens. Fotopolímero. Resíduos. Elastômeros. Epóxi.

ABSTRACT

The flexible packaging segment occupies almost 50% among the sectors of the Brazilian printing industry. The flexography method for packaging printing uses flexible plates (photopolymer) that are composed of two layers with different materials, which makes recycling difficult. The incorporation of waste in production processes reduces costs, reducing the volume of extraction of raw materials and consequent reduction of environmental impact. Epoxy resins are widely used in aerospace, automotive, naval, as structures and composites matrices, but have an undesirable feature that is its low resistance to crack propagation, which makes it a fragile material, a problem that can be solved, by the addition of elastomers. The present work aims at the reuse of post-consumer photopolymeric plates with the objective of promoting improvements in the mechanical properties in the bisphenol A / Triethylenetetramine Diglycidyl Ether (DGEBA / TETA) epoxy system. For the separation of the layers, toluene was used as solvent in Soxhlet system. For the formulations two types of modifiers were used, the natural residue, as received from the industry and only the rubber, obtained after the layers separation process. The plates were ground in a knife mill and the rubber by cryogenic grinding, obtaining a particle size of less than 0.5 mm. The characterization of the photopolymer residue by FT-IR and DSC / TG determined that the base layer is polyethylene terephthalate polyester (PET) and the top layer a styrene butadiene rubber (SBR). Upon incorporation it has been found to affect the system properties in different ways. The addition of the plate did not improve the Tensile Strength Limit (LRT), but considerably increased the Fracture Resistance (K_{IC}). For rubber containing compositions, a 27% increase in LRT with 2.5% addition of particles was obtained and KIC also increased. Thermal properties such as glass transition temperature (T_g) and decomposition temperature were little affected by the addition of particles to the composite. The micrographs illustrated that the milling method interfered with the morphology of the particles and the addition of larger particles increases the amount of microvoids interfering with the composite strength. The results showed that the application of this residue in epoxy system is a promising alternative of reuse, both in the environmental aspect, as in the reduction of production costs and can be used to replace virgin resin, providing a significant improvement in mechanical properties.

Keywords: Packaging; photopolymer, waste, elastomers, epoxy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição das camadas do fotopolímero (virgem) anterior a gravação	37
Figura 2 - Estrutura do óxido de etileno.....	40
Figura 3 - Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A.....	41
Figura 4 – Estrutura resina epóxi (a) antes da cura (estado líquido); (b) após a cura (estado sólido)	43
Figura 5 - Aminas utilizadas como agentes de cura comercial	44
Figura 6 – Estrutura do trietilenotetramina (TETA).....	46
Figura 7 - Monômeros para obtenção da borracha SBR	48
Figura 8 - Placas de fotopolímero (clichê)	55
Figura 9 – Composição das camadas do fotopolímero após revelação .	56
Figura 10 – a) Sistema esquemático do tipo Soxhlet; b) Sistema preparado para separação da camada de poliéster do fotopolímero	57
Figura 11 – (a) Borracha e (b) poliéster após processo de separação....	58
Figura 12 - a) Placas cortadas; b) Moinho de facas; c) Partículas de clichês após moagem; d) Partículas de clichês após peneiramento.....	59
Figura 13 – a) Moinho de alta energia; b) Moagem da borracha; c) Peneiramento; d) Partículas após peneiramento.....	60
Figura 14 - Molde para confecção dos corpos de prova.....	61
Figura 15 - Formato dos corpos de prova usados para os ensaios de tração	61
Figura 16 - Fluxograma de misturas.....	62
Figura 17 – Corpos de prova nas proporções de 0, 2,5 %, 5 % e 7,5 % com a) borracha e b) clichê	63
Figura 18 – Fluxograma de caracterização dos materiais.....	63
Figura 19 - a) Máquina utilizada para o ensaio de tração. b) Realização do ensaio. c) Corpos de prova	64
Figura 20 – a) Modelo do corpo de prova; b) Corpo de prova com entalhe utilizado nos ensaios de K_{IC}	65
Figura 21 – FT-IR da resina epoxídica (DGEBA) destacando as principais bandas	69
Figura 22 - FT-IR do agente de cura trietilenotetramina (TETA) destacando as principais bandas	70
Figura 23 - Análise de FT-IR da placa fotopolimérica antes da separação	71
Figura 24 - Análise de FT-IR da borracha após processo de separação	71
Figura 25 - Análise de FT-IR do poliéster após processo de separação	72
Figura 26 - FT-IR mistura (DGEBA/TETA) após a cura.....	74
Figura 27 - DSC/TG a) Fotopolímero b) Borracha após separação	74

Figura 28 – DSC borracha após separação submetida a temperatura negativa	75
Figura 29 – DSC/TG do poliéster após separação.....	76
Figura 30 – TGA comparativa do fotopolímero, borracha e poliéster ..	77
Figura 31 – Gráfico do Limite de Resistência a Tração (LRT) diferentes percentuais de placa	79
Figura 32 – Gráfico do Módulo (E) com diferentes percentuais de placa	80
Figura 33 - Gráfico das deformações obtidas através do ensaio de tração para os diferentes percentuais de placa	82
Figura 34 - Gráfico de Resistência a Fratura (K_{IC}) com diferentes percentuais de placa	82
Figura 35 – Gráfico do Limite de Resistência a Tração (LRT) com diferentes percentuais de borracha	84
Figura 36 – Gráfico do Módulo (E) com diferentes percentuais de borracha.....	85
Figura 37 – Gráfico das deformações obtidas através do ensaio de tração para os diferentes percentuais de borracha.....	86
Figura 38- Gráfico de Resistência a Fratura (K_{IC}) com diferentes percentuais de borracha.....	87
Figura 39 – Gráfico comparativo de DSC entre o epóxi puro e os diferentes percentuais de placa.....	89
Figura 40 – Gráfico comparativo de TGA entre o epóxi puro e os diferentes percentuais de placa.....	90
Figura 41 – Gráfico comparativo de DSC do epóxi puro e com adição de diferentes porcentuais de borracha	92
Figura 42 – Gráfico comparativo de TGA entre o epóxi puro e os diferentes percentuais de borracha	93
Figura 43 – MEV da superfície das partículas de placa após moagem mecânica: a) ampliação de 17x; b) ampliação de 110x	94
Figura 44 - MEV da superfície das partículas de borracha após moagem criogênica: a) ampliação de 17x; b) ampliação de 100x	94
Figura 45 - MEV das superfícies dos compósitos epóxi/placa: a) 0 % partícula; b) 2,5 % de partículas (c) 5 % de partículas, (d) 7,5 % de partículas	95
Figura 46 - MEV das superfícies dos compósitos epóxi/borracha: a) 0 % partícula; b) 2,5 % de partículas (c) 5 % de partículas, (d) 7,5 % de partículas	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Participação dos segmentos na indústria gráfica.....	35
Tabela 2 – Propriedades do agente de cura TETA	56
Tabela 3- Proporções DGEBA/TETA.....	60
Tabela 4 - Módulo de Young (E), Limite de Resistência a Tração (LRT) e Resistencia a Fratura (K_{IC}) para as diferentes composições com placa	79
Tabela 5 - Deformações obtidas através do ensaio de tração para as composições contendo placa	81
Tabela 6 - Módulo de Young (E) e Limite de Resistência a Tração (LRT) e Resistencia a Fratura (K_{IC}) para as diferentes composições com borracha.....	83
Tabela 7 - Deformações obtidas através do ensaio de tração para as composições contendo borracha	85
Tabela 8 - Temperatura de transição vítrea (T_g) para as diferentes composições com placa.....	88
Tabela 9 - Perda de massa para as misturas contendo placa	91
Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea (T_g) para as diferentes composições com borracha	91
Tabela 11 – Perda de massa para as misturas contendo borracha	93

LISTA DE ABREVIÇÕES

ABIGRAF = Associação Brasileira da Indústria Gráfica
ABTG = Associação Brasileira de Tecnologia Gráfica
ABFLEXO = Associação Brasileira Técnica de Flexografia
AHEW = Equivalente em Hidrogênio Amínico Ativo
ASTM = Sociedade americana para materiais e testes
ATBN = Copolímero butadieno-acrilonitrila com amina
CTB = Ciência e Tecnologia da Borracha
CTBN = copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo terminal carboxila
DGEBA = Diglicidil éter de bisfenol A.
DMA = Análise dinâmico-mecânica
DSC = Calorimetria diferencial de varredura.
EEW = Peso equivalente em epóxi
EG = etileno glicol
EMIC = Equipamento Universal de Ensaio Mecânicos
EVA – Copolímero etileno acetato de vinila
FT-IR = Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.
GPa = Giga Pascal (unidade de tensão e pressão)
IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LRT= Limite de resistência à tração
MEV = Microscopia eletrônica de varredura.
MPa = Mega Pascal (unidade de tensão e pressão)
mPa.s = Mili Pascal.segundo (unidade de viscosidade)
MDPS = (Octa [5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoato de metila] silsesquioxano)
PET = poli(etileno ftalato)
PDMS = (poli(dimetil siloxano))
PHR = *Parts of amines per hundred of resins*
POSS = Oligômeros poliédricos de silsesquioxano.
SBR = Copolímero estireno butadieno
TETA = Trietilenotetramina
Tc = Temperatura de cristalização
Tg = Temperatura de transição vítrea.
Tm = Temperatura de amolecimento/fusão
TGA = Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

σ = Resistência à tração (MPa)

ε = Deformação (mm / %)

δ = Parâmetro de solubilidade

E = Módulo de elasticidade (GPa)

K_{IC} = Resistência à fratura (MPa.m^{1/2})

B = Espessura da amostra (mm)

w = Largura da amostra (mm)

a = Comprimento da trinca (mm)

P_b = Tensão no momento da Fratura (MPa)

σ_o = Tensão inicial (MPa)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVOS GERAIS	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3 RERENCIAL TEÓRICO	35
3.1 INDÚSTRIA GRÁFICA	35
3.1.1 Etapas do processo gráfico	35
3.2 FLEXOGRAFIA	36
3.2.1 Flexografia para embalagens flexíveis	36
3.2.1.1 Fotopolímero	36
3.2.1.1.1 <i>Armazenamento e durabilidade</i>	37
3.3 POLÍMEROS	38
3.3.1 Termoplásticos	39
3.3.2 Elastômeros	39
3.3.3 Termorrígidos	40
3.3.3.1 Epóxi	40
3.3.3.1.1 <i>Diglecil Éter de Bisfenol A (DGEBA)</i>	41
3.3.3.2 Aplicações	42
3.4 AGENTES DE CURA	42
3.4.1 Relação resina e agente de cura	44
3.4.1.1 Trietilenotetramina (TETA)	45
3.5 COMPÓSITOS	46
3.5.1 Compósitos particulados	46
3.6 MODIFICADORES	47
3.6.1 Elastômeros	47
3.6.1.1 Borracha de Estireno Butadieno (SBR)	48
3.7 PORCENTAGENS DE MODIFICADORES	49
3.8 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS	51
3.8.1 Criomoagem	51
3.8.1.1 Moagem com esferas (alta energia)	52
3.9 RECICLAGEM DE POLÍMEROS	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 MATERIAIS	55
4.1.1 Fotopolímero	55
4.1.2 Resina Epóxi	55
4.1.3 Agente de cura	55
4.2 MÉTODOS	56
4.2.1 Separação dos constituintes das placas fotopoliméricas	56

4.2.2 Moagem	58
4.2.2.1 Moagem mecânica.....	58
4.2.2.2 Moagem criogênica.....	59
4.2.3 Mistura	60
4.2.5 Adição dos modificadores	62
4.3 CARACTERIZAÇÃO	63
4.3.1 Análise de FT-IR	64
4.3.2 Comportamento mecânico	64
4.3.3 Análise térmica	66
4.3.4 Análise microestrutural	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 ANÁLISE DE FT-IR.....	69
5.1.1 Resina epóxi (DGEBA)	69
5.1.2 Agente de cura (TETA)	70
5.1.3 Placa fotopolimérica e seus constituintes	71
5.1.4 Compósitos	73
5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	78
5.3.1 Placas fotopoliméricas	78
5.3.2 Compósitos	78
5.3.2.1 Modificador placa.....	78
5.3.2.2 Modificador borracha.....	83
5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	88
5.4.1 Modificador placa	88
5.4.2 Modificador Borracha	91
5.5 ANÁLISE DE MEV.....	94
6 CONCLUSÃO	99
REFERÊNCIAS	103
ANEXOS	113

1 INTRODUÇÃO

A indústria gráfica é bastante diversificada atendendo a diversos setores da economia, com destaque para o segmento de embalagens flexíveis que de acordo com a ABIGRAF (2017) ocupa quase 50 % de participação das indústrias gráficas brasileiras.

A flexografia está se tornando cada vez mais atrativa para os convertedores que estão em busca de uma alternativa viável e eficiente para impressão de embalagens. Este método utiliza formas flexíveis, de borracha (fotopolímero), com as áreas de grafismo em alto-relevo (ABTG, 2012).

Segundo a Associação Brasileira Técnica de Flexografia (2005), a duração dos clichês de fotopolímeros é aproximadamente 1.200.000 cópias, dependendo das condições das máquinas impressoras e também de outras variáveis, tais como exposição das placas a fontes de ozônio e luz solar. Além do desgaste natural qualquer alteração da arte que será impressa exige novas gravações e as placas anteriores não podem mais ser utilizadas para a mesma finalidade, e acabam por ser descartadas.

De acordo com Aléssio e Ribeiro (2003) os fotopolímeros são constituídos por derivados de metacrilatos, fotoiniciadores e outras substâncias químicas que estão depositadas sobre a base de poliéster, utilizadas para garantir estabilidade dimensional e uniformidade de espessura, porém este aspecto prejudica a reciclagem, já que são materiais distintos, com camadas de difícil separação.

Por outro lado a questão dos resíduos vem ganhando importância no cenário mundial. Assuntos como tratamento, destinação e reciclagem de resíduos começam a fazer parte do vocabulário de pessoas comuns. O tema é de interesse premente, pois trata da melhoria da qualidade de vida da população e da menor agressão ao meio ambiente (MACEDO, 2008).

A incorporação dos resíduos da indústria de embalagens nos processos produtivos reduz custos e abre novas oportunidades de negócios, além de reduzir o volume de extração de matérias-primas, preservando os recursos naturais limitados, como consequência direta, tem-se a redução do impacto ambiental e dos custos de produção (RODRIGUES, 2004).

O uso de matérias primas renováveis, assim como subprodutos, outrora resíduos industriais, e materiais reciclados contribui para amenização dessas problemáticas, porque extrai menor quantidade de matérias-primas do meio ambiente e promove o aproveitamento e valorização de resíduos, que seriam descartados (FERNANDES, 2015).

No contexto atual a exigência dos requisitos de desempenho em estruturas aeroespaciais, navais e automobilísticos vem proporcionando o desenvolvimento de novos materiais, bem como de novas técnicas de fabricação. Normalmente elevados valores de resistência e rigidez específicas são procurados, obtendo-se frequentemente soluções por meio da utilização de materiais compósitos, particularmente polímeros termofixos dotados de reforços (CAPELLA et al., 2012).

Resinas epoxídicas são muito utilizadas no setor aeroespacial (peças de aeronave, estojos de foguetes), automobilístico, naval, entre outras, como revestimentos, isolantes e matrizes de estruturas. Também são utilizadas como materiais de matriz para compósitos na fabricação de tubos, varas, raquetes de tênis, entre outros (BARBOSA, 2014; KAR; BANTHIA, 2005).

Uma propriedade indesejada do epóxi é a sua baixa resistência à propagação de trincas, o que o torna um material frágil. Pesquisadores, tentando achar uma solução para este problema, têm adicionado ao epóxi, elastômeros e polímeros termoplásticos (GUIMARÃES, 2001; PEREIRA, 2006).

O desenvolvimento de novos produtos contemplando a reciclagem de materiais são dois campos importantes de pesquisa, que podem ser combinados para atender as necessidades sociais, ambientais e do mercado (MACEDO, 2008).

Segundo Hirayama (2012) o descarte de resíduos de polímeros elastômeros tem sido um problema enfrentado por vários países industrializados ou em desenvolvimento. Rejeitos de borracha vulcanizada oriundos da indústria geram danos ambientais graves quando depositados de maneira inadequada no meio ambiente e representam um desafio para a reciclagem.

Somente na região Sul, devido a grande quantidade de empresas no setor flexográfico, o consumo de fotopolímeros é muito elevado. Após utilização as placas são armazenadas, já que não podem mais ser reutilizadas no processo, e acabam por ocupar espaço físico, pois o descarte em aterros industriais ou a incineração torna-se oneroso para as empresas.

Atualmente não se conhece nenhum processo viável e eficaz para reaproveitamento dos clichês. A proposta deste estudo é utilizar este resíduo oriundo da indústria flexográfica como modificador, proporcionando melhorias nas propriedades mecânicas de sistema epóxi.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Reaproveitar resíduo fotopolimérico da indústria flexográfica como promotor de melhoria nas propriedades mecânicas de sistema epóxi DGEBA/TETA.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o resíduo da indústria flexográfica;
- Avaliar a eficiência do processo de separação das camadas da placa de fotopolímero pelo método Soxhlet;
- Caracterizar o fotopolímero após processo de separação;
- Avaliar a influencia da incorporação de diferentes teores de resíduos (fotopolímero/borracha) em sistema com matriz epoxídica;
- Caracterizar os corpos de prova quanto as propriedades mecânicas, térmicas e características microestruturais.

3 RERENCIAL TEÓRICO

3.1 INDÚSTRIA GRÁFICA

A indústria gráfica é bastante diversificada, atendendo a diversos setores. Os principais produtos incluem jornais, periódicos/revistas, livros, mapas, calendários, materiais publicitários, rótulos/etiquetas, embalagens de papel cartão, embalagens flexíveis, entre outros (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

Conforme demonstrado na Tabela 1, o segmento de embalagens ocupa quase metade da participação das indústrias gráficas brasileiras, sendo o segmento de maior expressividade.

Tabela 1 - Participação dos segmentos na indústria gráfica

Segmentos da Indústria Gráfica Brasileira	Participação no setor de produção (%)
Embalagens	48,6
Publicações (livros, revistas, manuais e guias)	21,6
Impressos promocionais	8,6
Imp. de segurança/Fiscais/Formulários	6,8
Etiquetas	4,8
Cartões	3,4
Pré-impressão	3,3
Cadernos	2,7
Envelopes	0,2
INDÚSTRIA GRÁFICA	100

Fonte: Adaptado de ABIGRAF, 2017.

3.1.1 Etapas do processo gráfico

Basicamente, o processo gráfico de impressão pode ser dividido em três etapas: pré-impressão, impressão e pós-impressão. A pré-impressão representa o início do processo gráfico e inclui uma sequência de operações que realiza a passagem da imagem, do original para o portador de imagem, também conhecido como forma. A impressão, por sua vez, é a principal parte do processo, onde a imagem é transferida para o meio escolhido. E a terceira e última etapa do processo gráfico, a pós-impressão, consiste no acabamento dos produtos impressos, depende do produto a ser fabricado que é realizado de acordo com os requisitos definidos pelo cliente (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

3.2 FLEXOGRAFIA

A flexografia é um sistema de impressão direta que utiliza formas flexíveis, de borracha ou polímero, com as áreas de grafismo em alto-relevo. A placa ou clichê é sobreposta em cilindro ou porta camisas. Para fixação das placas nos cilindros, utilizam-se métodos variados, no entanto, o mais utilizado é a colagem com fita dupla-face que se trata de uma fita espumada com adesivo em ambos os lados (ROMAN, 1997).

A superfície do cilindro anilox utilizado na flexografia, é formado por cavidades ou células que realizam a dosagem da tinta no clichê. A impressão é realizada diretamente sobre o suporte utilizando tintas fluídas, voláteis e de secagem rápida, ou tinta ultra-violeta (ABTG, 2012).

A flexografia é principalmente utilizada para impressão de embalagens, etiquetas, rótulos, produtos de sacarias, listas telefônicas, jornais, sacolas, entre outros (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

3.2.1 Flexografia para embalagens flexíveis

As embalagens precisam oferecer uma apresentação que seja adequada, uma vez que serve para identificar o produto, informar especificações, código de barra, peso, composição, e ainda, decorar ou propiciar ao produto embalado uma boa aparência (ROMAN, 1997).

A embalagem além de proteger o produto é uma das forças de venda e por isso tem importância e responsabilidade. Assim, a impressão torna-se um fator essencial na fabricação de embalagens plásticas e os transformadores precisam conhecer os princípios básicos deste processo (ROMAN, 1997).

3.2.1.1 Fotopolímero

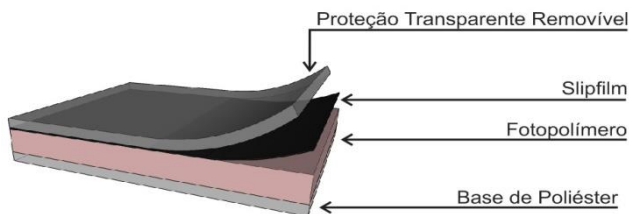
Chapas para impressão podem variar quanto ao tipo de material utilizado, podendo ser fotopolímero, borracha natural ou mista, onde cada uma possui uma finalidade específica. Quando se deseja maior qualidade, normalmente emprega-se o fotopolímero que agrega melhores resultados (ROMAN, 1997; SCARPETA, 2007).

Os fotopolímeros são constituídos por derivados de metacrilatos, fotoiniciadores e outras substâncias químicas que estão depositadas sobre a base de poliéster (ALÉSSIO; RIBEIRO, 2003).

O clichê de fotopolímero virgem (anterior a gravação da imagem) é essencialmente formado por 4 camadas distintas: o poliéster base; o

fotopolímero; a camada anti-aderente (slipfilm); e o poliéster de proteção, conforme demonstrado na Figura 1.

Figura 1 - Composição das camadas do fotopolímero (virgem) anterior a gravação



Fonte: Autor, 2019.

O poliéster base tem a finalidade de sustentar o fotopolímero e garantir a estabilidade dimensional do mesmo.

O fotopolímero, é o material sensível à luz (fotossensível), responsável pela formação das áreas de grafismo e contra-grafismo. Durante a exposição aos raios UV, ocorre a polimerização dos monômeros do fotopolímero (reticulando o material do clichê), deixando essas áreas resistentes a ação química durante o processo de revelação. As áreas não expostas são removidas durante esse processo. A camada anti-aderente (*slipfilm*) é colocada sobre o fotopolímero para prevenir a sua aderência ao poliéster de proteção. (ABTG, 2012)

Finalmente, o poliéster de proteção é a última camada do clichê, tendo a função de proteger o fotopolímero contra riscos, sujidades ou quaisquer outros danos que possam ocorrer durante o transporte da placa. Essa camada é retirada apenas no momento da exposição da chapa. Seu aspecto é fosco e desprende-se com facilidade, diferente do poliéster base que é brilhante (ABTG, 2012).

3.2.1.1.1 Armazenamento e durabilidade

De acordo com a Associação Brasileira de Tecnologia Gráfica - ABTG (2012) os clichês de fotopolímero devem ser armazenados longe das fontes de ozônio e protegidos da luz do sol.

A exposição do fotopolímero em ambiente com ozônio pode deixar o clichê com alguns “pontos” ou pequenos furos, tornando-se inutilizável já que não há recuperação e esses defeitos serão transferidos

para a impressão. Este caso pode ocorrer com facilidade já que o ozônio existe naturalmente na atmosfera, pois é criado pela ação da luz ultravioleta em oxigênio. Ele também é formado por motores e equipamentos elétricos. Em empresas que extrudam os seus próprios filmes, o gás ozônio é formado em largas porções ao redor do tratamento corona e pode ser levado pelo sistema de ventilação até a impressora, entrando em contato com o clichê (ABTG, 2012).

Por ser feito de fotopolímero, o clichê é sensível à luminosidade. Por isso não deve ficar exposto à luz do sol ou de lâmpadas frias. Para proteção deverão ser embalados com papel *kraft* ou embalagem específicas (materiais opacos que impedem a ação da luz). Plásticos não devem ser utilizados, pois prejudicam a dispersão dos gases dos solventes que ficam impregnados nos clichês (ABTG, 2012).

A duração dos clichês de fotopolímeros é acima de 1.200.000 cópias, dependendo das condições de máquinas impressoras e também de outras variáveis, tais como: aspereza do substrato, agressividade dos solventes, presença de ozônio no ambiente de impressão, entre outros (ABFLEXO-FTA, 2005).

Uma arte básica em flexografia utiliza no mínimo quatro, podendo chegar a dez cores em máquinas mais sofisticadas. Cada cor necessita de uma placa fotopolimérica exclusiva, já que neste sistema utiliza-se sobreposição de cores.

A impressão das embalagens envolve uma arte escolhida pelo cliente, que envolve desde a identificação do produto ao marketing da empresa, e qualquer alteração que possa ocorrer na arte, desde textos até imagens exigem novas gravações e as antigas placas não podem mais ser utilizadas para a mesma finalidade, acabam por ser descartadas.

A reciclagem deste material é prejudicada devida sua composição com dois materiais distintos, que são de difícil separação. Por este motivo acabam sendo estocadas, necessitando as empresas possuírem um amplo espaço para armazenamento ou o desembolso de uma grande quantia para descarte em aterros sanitários ou incineração por empresas especializadas.

3.3 POLÍMEROS

Os polímeros são constituídos de macromoléculas orgânicas, sintéticas e naturais, onde os mesmos são baseados nos átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, flúor e em outros elementos não metálicos (BARBOSA, 2014).

Os materiais poliméricos podem ser classificados em termoplásticos, termorrígidos ou termofixos, e elastômeros conforme os tipos de cadeias que são formadas nas ligações (BARBOSA, 2014).

3.3.1 Termoplásticos

As resinas termoplásticas são aquelas que, quando aquecidas, atingem o ponto de fusão, passando do estado sólido para o estado líquido e que, quando resfriadas posteriormente, atingem novamente o estado sólido. Portanto, sua principal característica é que podem ser recicláveis e reaproveitadas várias vezes. Esta característica das resinas termoplásticas é devido ao tipo de estrutura molecular, que é caracterizada por ter ligações lineares que são mantidas através de ligações fracas, fáceis de serem cisalhadas (ligações de Wan der Waals) (CALLISTER, 2008).

3.3.2 Elastômeros

Elastômeros ou borrachas são termos empregados de maneira análoga para designar uma classe de materiais cuja característica peculiar é apresentar uma notável deformação reversível e baixos valores de tensão. Esses materiais possuem a habilidade de serem deformados segundo níveis de deformação muito elevados e, em seguida, retornarem as suas formas originais (ARANTES, 2012).

Elastômeros são polímeros de longas cadeias com numerosas ligações cruzadas ao longo da cadeia principal, atraídas por forças de interação fracas. As ligações cruzadas podem ser obtidas pela ação de agentes de reticulação, como enxofre, peróxidos ou resinas fenólicas, em polímeros convencionais pelo processo de reticulação (também denominado vulcanização ou crosslinking). Estas ligações são mais fortes que as de um polímero convencional, e atribuem a característica de flexibilidade, sendo que quando aquecido ou resfriado, as cadeias deste polímero deslizam-se umas sobre as outras, conferindo uma maior mobilidade, em um processo reversível capaz de ser expandido ou contraído facilmente pela aplicação de uma força externa (ATKINS; DE PAULA, 2002).

3.3.3 Termorrígidos

As resinas termorrígidas são aquelas formadas a partir de um polímero termoplástico (ligações lineares), no qual é adicionado um endurecedor, fazendo com que as ligações lineares se transformem em ligações cruzadas ou em rede. Com o produto final da reação (resina termoplástica+endurecedor), obtém-se um polímero com características de elevada rigidez, baixa resistência à propagação de trincas (K_{IC}) e que, quando aquecido, se degrada, não podendo ser reutilizado (reciclado) (GILFILLAN, 2012; RONG et al., 2001).

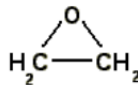
3.3.3.1 Epóxi

As resinas epóxídicas são provavelmente as mais conhecidas da família dos polímeros termorrígidos e possuem grande interesse devido à uma ampla variedade de reações químicas e materiais que podem ser usados na cura e as muitas diferentes propriedades que resultam (HERNÁNDEZ, 2010).

A palavra epóxi origina do grego – “EP” (sobre ou entre) e do inglês -“OXI” (oxigênio). Literalmente o termo significa oxigênio entre carbonos, o qual se refere a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono (BARBOSA, 2014).

O grupo epóxi mais simples é aquele formado por um anel de três elementos, representado pelo óxido de etileno conforme demonstrado na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura do óxido de etileno



Fonte: Barbosa, 2014.

Resinas epoxídicas têm como principais características o alto módulo de elasticidade (E), baixa densidade, boa resistência à corrosão, baixas condutividades, elétrica e térmica, e boa aderência, além de fácil processamento (BARBOSA, 2014).

Algumas características dessas resinas são muito importantes, tais como o peso molecular que é imensurável (insolúvel), estabilidade térmica, adesividade, resistência à abrasão, baixa contração após a aplicação do agente de cura, baixa densidade que varia entre 1,15 –

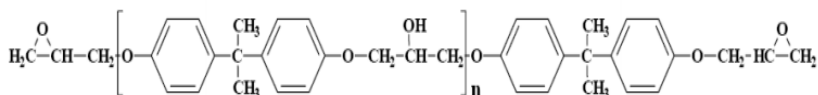
1,20 g/cm, baixa condutividade e resistência a solventes (BARBOSA, 2014; ROSA, 2017).

Em muitas aplicações, sua baixa resistência à fratura é a sua maior deficiência. Após a cura, os sistemas epóxi apresentam pequena contração, em média na ordem de 2 %. Este comportamento indica que para formar o sistema curado é necessário um baixo grau de rearranjo molecular. Quanto à estabilidade química, o epóxi é um dos termorrígidos mais inertes e possui boa estabilidade dimensional em serviço (PIRES et al., 2005).

3.3.3.1.1 Diglicil Éter de Bisfenol A (DGEBA)

Cerca de 90% da resina epóxi é preparada a partir da reação de bisfenol A (2,2-bis (4'-hidroxifenil) propano) e epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano). Essa reação produz a resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), tendo sua estrutura química representada na Figura 3 (ALMEIDA, 2005; BECKER, 2011; PEREIRA, 2006).

Figura 3 - Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A



Fonte: Becker, 2011.

A resina epóxi DGEBA é atualmente, uma das resinas mais usadas, pois é versátil e de baixo custo. Essa pode ser encontrada em forma líquida, sólida ou semi-sólida (BARBOSA, 2014).

É uma resina epóxi difuncional mais comumente utilizada por apresentar muitas propriedades atrativas como fluidez, baixo encolhimento durante a cura e facilidade de transformação. Os produtos curados possuem boa resistência química, física e excelente umidade (LOPES, 2011).

As resinas epóxi podem ser classificadas através do EEW (“*equivalent epoxy weight*”) ou seu peso equivalente em epóxi. O cálculo do EEW é a relação entre o peso molecular da resina e o número de anéis epoxídicos, é utilizado para calcular proporções estequiométricas de reagentes para reação ou cura de resinas epóxi (QUINAYÁ, 2017).

As resinas líquidas possuem EEW de 190 até 229, as semi-sólidas de 230 a 459 e as sólidas acima de 460, podendo chegar até 5000. As resinas que tem EEW até 229, sendo este o caso do DGEBA se comportam como líquidos a temperatura ambiente (ALMEIDA, 2005; PEREIRA, 2006; RANGEL, 2006).

3.3.3.2 Aplicações

Atualmente, resinas epóxi constituem mais de 90 % do material de resina de matriz utilizado em compósitos avançados, são capazes de reduzir o custo de fabricação de 20 a 30 %, além de reduzir a massa em até 25 % (KAR; BANTHIA, 2005; BARBOSA, 2014).

Resinas epoxídicas constituem as matrizes poliméricas mais utilizadas em compósitos encontrados nas indústrias eletroeletrônicas, nas construções civis e manutenções industriais, são muito utilizadas no setor aeroespacial (peças de aeronave, estojos de foguetes), automobilístico, naval, entre outras, como revestimentos, isolantes e matrizes de estruturas. Também são utilizadas como materiais de matriz para compósitos na fabricação de tubos, varas, raquetes de tênis, eixos do clube, produtos de tooling (ferramental), moldes entre outros (ANDRÉS, 1998; BARBOSA, 2014; FERNANDES, 2015; HERNÁNDEZ, 2010; KAR; BANTHIA, 2005).

Algumas de suas aplicações mais interessantes são encontradas nas indústrias aeroespaciais e militar onde são desenvolvidos projetos de compósitos, incluindo estrutura tubular, estabilizador vertical e horizontal. Atualmente, esta mesma indústria tem desenvolvido bicicletas, tacos de golfe, carros de corrida e instrumentos musicais mais leves (LOPES, 2011).

3.4 AGENTES DE CURA

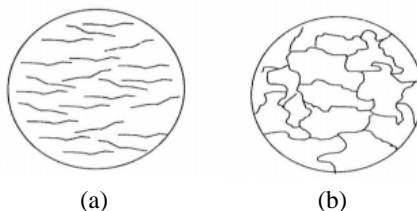
As resinas epoxídicas possuem capacidade de transformar-se em um sólido termorrígido, tendo como ponto de partida um líquido. Isto ocorre através de um processo chamado de reação de cura, utilizando-se um agente de cura (endurecedor) (BARBOSA, 2014).

Os agentes de cura são catalisadores que promovem a abertura do anel epoxídico, que gera a ligação com um grupo amina do endurecedor, realizando uma reação de cura (ROSA, 2017).

Através dos agentes de cura, pode-se transformar o epóxi, cuja estrutura molecular é linear, em um polímero termorrígido com ligações cruzadas (Figura 4). Isto resulta em uma estrutura tridimensional

insolúvel e infusível pela formação de ligações cruzadas durante a cura (BARBOSA, 2014).

Figura 4 – Estrutura resina epóxi (a) antes da cura (estado líquido); (b) após a cura (estado sólido)



Fonte: Lopes, 2011.

No processo de cura de uma resina termorrígida ocorrem dois fenômenos macroscópicos: a gelificação e a vitrificação. A gelificação corresponde à formação de moléculas altamente ramificadas, em que o sistema aumenta sua viscosidade e passa de um líquido viscoso à um gel elástico (elastomérico). A medida que a reação acontece a mobilidade do sistema fica mais restrita e o processo de cura continua lentamente pela diminuição da mobilidade molecular devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas, que leva a um acréscimo na temperatura de transição vítrea e nas propriedades mecânicas do material, ou seja a vitrificação (WEIHERMANN, 2015).

O processo de cura de uma resina termorrígida é considerado complexo, fazendo com que haja mudanças nas propriedades químicas e físicas de uma determinada mistura resina/endurecedor (PEREIRA, 2006).

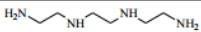
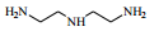
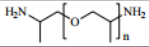

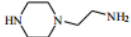

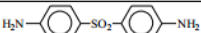
A escolha de determinado agente de cura depende da aplicação, dos métodos de processamento, condições de cura e da combinação de características desejadas: propriedades físicas, químicas, térmicas, mecânicas e elétricas, viscosidade, temperatura de transição vítrea (T_g), vida útil, limitações toxicológicas e custo (PEREIRA, 2006).

Os agentes de cura são classificados em dois tipos relacionados a temperatura em que ocorre a reação. Com a utilização de agentes de cura a frio ocorre a polimerização rapidamente e à temperatura ambiente. Já com o agente de cura à quente, a polimerização pode ocorrer em temperatura ambiente, mas de forma mais rápida entre 120 e 250°C (ALMEIDA, 2005; RANGEL, 2006).

Dentre os compostos químicos utilizados como endurecedores, as aminas são muito utilizadas, devido à sua elevada reatividade, que permite uma cura rápida. Além disso, são de baixo custo e de fácil manipulação. Os agentes de cura mais comuns são aminas primárias e secundárias, fenóis, tióis, ácidos carboxílicos, aminas ternárias, entre outros (MILAGRES, 2015; HERNÁNDEZ, 2010).

A Figura 5 apresenta exemplos de estruturas de aminas comerciais mais utilizadas como agente de cura.

Figura 5 - Aminas utilizadas como agentes de cura comercial

Fórmula estrutural	Nome
Alifáticas	
	trietilenotetramina (TETA)
	dielenotriamina (DETA)
	poli(oxipropilendiamina)
Cicloalifáticas	
	1,2- ciclohexanodiamina (DAC)
	N - etilpiperazinaamina (AEP)
Aromáticas	
	4,4'- diaminodifenilmetano (DDM)
	4,4'- diaminodifenilsulfona (DDS)

Fonte: Pereira, 2006.

3.4.1 Relação resina e agente de cura

O conhecimento das relações de mistura e taxa de cura é muito importante para se conhecer a morfologia, propriedades mecânicas e durabilidade do compósito final, sendo de extrema importância a razão grupo epoxídico/amina na densidade de ligações cruzadas e nas propriedades do material final (PEREIRA, 2006).

González-García et al. (2005) relata que as melhores propriedades são alcançadas quando se utiliza a relação estequiométrica entre a resina epóxi e os agentes de cura, pois nesta condição o sistema consegue a estrutura de rede mais completa porque alcança a conversão máxima, e

como consequência disto é possível obter a temperatura de transição vítrea máxima ($T_{g_{\alpha}}$) onde o sistema vitrifica.

A estequiometria é a expressão numérica da relação entre grupos reativos em uma reação. A relação estequiométrica é a proporção de mistura na qual há um grupo reativo da resina para um grupo reativo do endurecedor, ou seja, 1 Equivalente de resina (EEW) reage com 1 Equivalente em Hidrogênio Amínico Ativo (AHEW) de endurecedor.

A relação estequiométrica entre resina e endurecedor é também representada pelo parâmetro "partes em massa de agente de cura por cem partes de resina" (Phr, do inglês *parts of amines per hundred of resins*). A Equação 1 descreve esta relação:

$$\text{Phr} = \frac{\left[\frac{M - \text{NH}_3}{n^\circ \text{H}} \right]}{\frac{M_n}{F}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Tem-se no numerador a massa equivalente de hidrogênios ativos do agente de cura, e no denominador a massa equivalente da molécula da resina. Os parâmetros da equação são: $M - \text{NH}_3$ (massa molar do grupamento amina); $n^\circ \text{H}$ é o número de hidrogênios ativos; M_n a massa molar média da molécula da resina e F funcionalidade (número médio de sítios reativos da resina por monômero do polímero).

3.4.1.1 Trietilenotetramina (TETA)

O agente de cura trietilenotetramina (TETA) é caracterizado por cura a frio em temperatura ambiente, não sendo necessária a elevação da temperatura para que ocorra a reação de endurecimento. Além de ser um endurecedor, também age como diluente, reduzindo a viscosidade da mistura facilitando o processo de moldagem, também atuando como redutor de custo, devido a seu baixo valor e facilidade de compra, devido a essas características é um dos agentes mais utilizados (PEREIRA, 2006; ROSA, 2017).

O composto TETA consiste em uma poliamina alifática contendo quatro grupos aminas em sua estrutura que são divididas em dois grupos de aminas primárias ($-\text{NH}_2$) e dois grupos secundários ($-\text{NH}$), possuindo no total seis hidrogênios reativos a serem liberados, conforme demonstrado na Figura 6.

As propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos/partículas dependem do tamanho da partícula, da aderência partícula/matriz e da carga da partícula. Granulometria tem evidente efeito sobre estas propriedades mecânicas (AMARAL, 2009).

3.6 MODIFICADORES

Uma propriedade indesejada do epóxi é a sua baixa resistência à propagação de trincas, o que o torna um material frágil. Pesquisadores, tentando achar uma solução para este problema, têm adicionado ao epóxi diversos modificadores, sejam eles flexíveis (elastômeros, termoplásticos, etc) ou rígidos (microesferas de vidro, partículas inorgânicas, nanopartículas, POSS, etc) (GUIMARÃES, 2001; PEREIRA, 2006).

3.6.1 Elastômeros

Diversos métodos têm sido propostos para aumentar a resistência de resinas epóxi e um dos mais bem-sucedidos é com materiais compósitos baseados em "epóxi-borracha", e seu uso vem aumentando devido ao seu desempenho e grande variedade de propriedades funcionais (IREZ et al., 2017; RAMOS et al., 2005).

Entre os diferentes modificadores de epóxios, partículas de borracha demonstram desempenho superior no aprimoramento da dureza. Tem sido amplamente relatado que a adição de partículas de borracha pode aumentar tenacidade à fratura significativamente (CHANDRASEKARAN et al., 2013; QUAN et al., 2018).

Resinas epoxídicas são frequentemente modificadas pela incorporação de um elastômero, formando uma segunda fase durante a cura, alterando a morfologia do material. A incorporação de uma fase elastomérica em uma matriz termorrígida é um meio comum de aumentar a resistência à fratura (K_{IC}) (ALMEIDA, 2005).

A tenacificação de um dado material polimérico modifica significativamente as suas propriedades mecânicas. O comportamento mecânico do polímero tenacificado por borracha está relacionado com a sua morfologia, aspectos como tamanho de partículas, concentração e grau de adesão entre as fases definem a eficiência do aditivo (COSTA, 2009).

Os elastômeros mais utilizados nos estudos de modificação de resinas epoxídicas são: o CTBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final carboxila), ATBN (copolímero butadieno-acrilonitrila

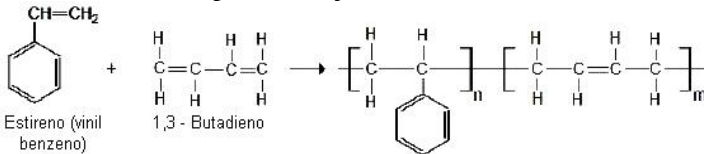
com grupo amino terminal), PDMS (poli(dimetil siloxano)), e SBR (copolímero estireno-butadieno) (ALMEIDA, 2005; PEREIRA, 2006).

Zhao et al (2013) realizaram estudo com resina epoxídica (diglicidil éter de Bisfenol-F) modificada com nano-borracha nitrílica-butadieno NR utilizando dietil tolueno diamina como agente de cura. Os resultados mecânicos mostraram que a resistência à tração, tensão de falha e tenacidade à fratura (K_{IC}) das resinas epóxi modificadas foram simultaneamente reforçadas pela introdução do NR. A resistência à tração e a tenacidade à fratura (K_{IC}) na mistura de NR-epóxi foi aumentada em 40,2 e 48,3 % respectivamente em comparação com o epóxi puro.

3.6.1.1 Borracha de Estireno Butadieno (SBR)

É um copolímero de estireno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) e de butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), conforme demonstrado na Figura 7, os SBR's comuns apresentam aproximadamente 23 % de estireno e 77 % de butadieno (GRISON et al., 2010).

Figura 7 - Monômeros para obtenção da borracha SBR



Fonte: CTB, 2014.

O elastômero de SBR é sintético, mas é bastante parecido com a borracha natural, embora menos elástico, é mais homogêneo. A vulcanização é feita a temperaturas que vão desde 120 a 170 °C. A dosagem normal de enxofre é de 2,0 phr e de 1,5 a 2,0 phr de acelerador (GRISON et al., 2010).

A melhoria das propriedades físico-mecânicas é obtida com a adição de cargas reforçadoras: negros de fumo e sílicas precipitadas. É compatível com a maioria dos elastômeros, ou seja, mistura-se bem com outros tipos de borracha, porém não resiste a derivados de petróleo, ozônio, radiação UV (GRISON et al., 2010).

Atualmente o SBR é o elastômero sintético de maior utilização mundial e junto com a borracha natural, compartilham cerca de 75 % do mercado mundial de elastômeros, sendo utilizado principalmente na indústria automobilística, seu alto consumo esta principalmente

interligado com a produção de pneus, além de grande quantidade de artefatos para as mais variadas aplicações (ARANTES, 2012; GRISON et al., 2010).

Choi et al. (2004) reforçaram um sistema epóxi de silsesquioxano OC/DDM (octa(dimetilsiloxietilciclohexil) - silsesquioxano/diamino difenil metano) com partículas do elastômero SBR (copolímero estireno-butadieno) com diâmetro de aproximadamente 100 nm. O sistema formado apresenta excelentes características de E (~2,3 GPa) e estabilidade térmica (perdeu 5 % de massa a 410 °C). A caracterização do sistema OC/DDM/SBR mostrou que a adição de SBR provocou significativo acréscimo nos valores de K_{IC} e pequena influência sobre os valores de “E” e estabilidade térmica. Com o acréscimo de 8 % de SBR, K_{IC} aumentou de 0,60 para 0,95 Mpa.m². As conclusões foram tomadas pelas medidas de DMA, testes mecânicos e MEV, sendo que o último mostrou fases separadas não dispersas do elastômero, o que pode ter interferido na redução da Tg e tensão de ruptura.

3.7 PORCENTAGENS DE MODIFICADORES

Ramos et al. (2005) realizou estudo com resina epóxi (DGEBA) modificado com copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado em carbóximo (CTBN), em proporções que variam de 5 a 20 phr com tamanho de partícula entre 1 e 4 µm., utilizando piperidina como agente de cura. Os resultados de resistência ao impacto da resina epoxídica modificada foram superiores comparado ao epóxi puro, demonstrando que a presença de partículas elastoméricas levam os materiais a fraturarem de forma semelhante a materiais dúcteis. Para o CTBN, quanto maior a quantidade adicionada, melhores as propriedades de resistência ao impacto.

Pires (2006) utilizou composições dos sistemas DGEBA/DETA com adição de 5, 10 e 15 % em massa de modificador MDPS (Octa [5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoato de metila] silsesquioxano). Através de ensaios mecânicos constatou-se que a composição 0,6/10 (ponto estequiométrico, com a adição de 10 % de MDPS) obteve o melhor desempenho, apresentando um acréscimo no valor de K_{IC} de 110 % em relação à composição 0,6/0 (ponto estequiométrico, sem a adição de MDPS). Este acréscimo de K_{IC} foi acompanhado de uma redução de 16 % no valor do módulo de Young.

Pereira (2006) comparou o sistema convencional DGEBA/TETA com o sistema modificado com a presença de 5, 10 e 15 % de MDPS. A formulação no ponto estequiométrico n=0,67 com adição de 5 % de

modificador alcançou melhor desempenho na combinação de suas propriedades, com 86 % de aumento de K_{IC} e 8,6 % de decréscimo em E em relação ao sistema sem modificador (0 %).

Rosa (2017) estudou as características mecânicas e térmicas de materiais compósitos a base de resina epoxídica curada DGEBA/TETA com a adição de porcentagens específicas de fibras de buriti. Foram utilizadas fibras com diâmetro de 0,17 mm e comprimento de 30 mm em porcentagens em massa de 1, 5, 10, 15 e 17,6 % do total do compósito. O melhor resultado LRT foi obtido no compósito com 5 % de fibras, com o aumento de cerca de 11,98 % em relação a resina pura.

Barbosa (2014) realizou caracterização mecânica e térmica para verificar influência da adição de ciclodextrina e fibras vegetais em matriz termofixa (DGEBA/TETA) com composições de (1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15 %), percebendo-se que uma mistura contendo mais que 10 % de fibras (bagaço de cana de açúcar) e 15 % de ciclodextrina é impossibilitada pois a viscosidade da mistura fica alta, a ponto de a mistura não conseguir tomar a forma do molde do corpo de prova. Os melhores resultados foram encontrados com a adição de 5 % do modificador.

Kar e Banthia (2005) estudaram um compósito formado pela modificação do sistema epoxídico DGEBA/TETA com o elastômero polibutadieno com grupo amino terminal (ATBN). Os resultados mecânicos mostraram acréscimo de resistência ao impacto de aproximadamente 100 J/m no material até 360 J/m com adição de 15 % de ATBN, em massa.

Kim (2017) utilizou fibras de borracha natural epoxidadas (ERFs) com diâmetro médio de 6,2 μm desenvolvidas através de eletrofiação e depositadas diretamente em resinas epóxi. O aumento de ERFs carregando de 0 a 20 % em peso para a resina epóxi aumenta significativamente a tensão de fratura de 1,2 % para 13 % e tenacidade de 0,3 MPa para 1,9 MPa por um fator de 7. Entretanto, a resistência à tração e o módulo de Young diminuem aproximadamente 34 % de 58 a 34 MPa e de 1,4 a 0,9 GPa, respectivamente.

Olmos et al. (2013) realizou estudo da incorporação de partículas elastoméricas de pneus para investigar seu potencial uso como modificadores de dureza em termofixos à base de epóxi (DGEBA) com endurecedor DAMP (1,5-diamino-2-metilpentano), variando o percentual de borracha em 0 %, 1 %, 2 %, 4 % e 10 % em peso, com tamanho de partícula na faixa de 0,02 a 2000 μm . O comportamento desses materiais sob condições mais hostis (Testes Charpy) revelou que

a incorporação de partículas de pneus em concentrações abaixo de 4 % em peso mantêm ou aumentam ligeiramente a energia absorvida.

3.8 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

3.8.1 Criomoagem

A criogenia (*criogen* – do grego, geração de frio) pode ser entendida, em linhas gerais, como a produção e utilização de frio muito intenso, alcançado por alguns gases no estado líquido (CORDEIRO, 2007).

A criomoagem consiste na utilização de líquido criogênico para a moagem de diversos materiais, onde o calor gerado pelo atrito durante a operação é rapidamente absorvido pelo líquido a baixa temperatura, evitando a decomposição térmica do produto e a emissão de elementos voláteis na atmosfera. O processo criogênico permite reduzir pequenas partículas, de maneira econômica, os materiais elásticos e termosensíveis, uma vez que controla o acúmulo de calor nos equipamentos de moagem. A importância desta técnica está em sua capacidade de controlar a uniformidade, o tamanho e o formato destas partículas. A moagem criogênica pode ser aplicada, por exemplo, na produção de polímeros, corantes concentrados em pó e na reciclagem de borracha e plástico (JONNA; LYONS, 2005).

Segundo Gonzalez e Santana (2012) no processo de moagem criogênica a borracha granulada é resfriada abaixo da sua temperatura de transição vítrea (T_g), tornando-se quebradiça podendo ser facilmente moída e obtendo-se pós bastante finos e descontaminados.

O nitrogênio líquido é o meio de refrigeração preferido porque ele propicia um bom contato físico com a borracha e porque ele mantém uma atmosfera inerte durante a moagem (PIEROZAN, 2007).

Gente et al. (2004) realizou estudo de crio-cominuição de resíduos plásticos, realizando testes sob diferentes condições de temperatura e pré-condicionamento de amostras adotando como agentes refrigerantes CO_2 e nitrogênio líquido. Os resultados dos testes realizados mostram que crio-cominuição melhora a eficácia da redução do tamanho dos plásticos e aumenta tamanho da superfície de partículas trituradas em comparação com um processo de fragmentação realizado à temperatura ambiente.

A moagem da borracha SBR por meio do uso de nitrogênio demonstra grande viabilidade técnica para a aplicação em processos industriais, pois apresenta alto rendimento na produção de partículas de

borracha com dimensões reduzidas em tempo de operação curto (HYRAYAMA, 2012).

3.8.1.1 Moagem com esferas (alta energia)

A liga mecânica de metais elementares é talvez a aplicação mais amplamente conhecida de moagem com esferas. No entanto, também tem sido extensivamente usada para fabricar uma variedade de materiais, incluindo compostos heterogêneos que contêm polímeros (DELOGU et al., 2017).

Moinhos consistem numa câmara cilíndrica com um eixo giratório, que será parcialmente preenchido com pó e esferas. À medida que o tambor gira, as esferas experimentam forças centrífugas que as empurram contra a parede do tambor. Depois de subir parte da parede do tambor, elas caem conseqüentemente pela força da gravidade na mistura subjacente de bolas e pó. À medida que o eixo gira, mantêm as esferas e os pós agitados, impondo vigorosos processos de fricção (DELOGU et al., 2017).

Processos de moagem (sob condições criogênicas) permitem obter pó de borracha. A moagem de alta energia é um novo método de processamento para obter materiais com propriedades de alto desempenho e, além disso, para obter valorização de resíduos plásticos (OLMOS et al., 2013).

Bruyere et al. (2016) realizaram estudo de moagem criogênica de resíduo automotivo (ASR) rico em material plástico (41 %) e borracha (21 %) utilizando moinho com esferas de 20 mm de diâmetro e tanto recipiente quanto esferas de aço inoxidável.

Smith et al. (2000) realizou estudo em liga mecânica criogênica de poli(metacrilato de metila) com Polisopreno e Poli(etileno-alt-propileno), utilizando razão de esferas de 1:10, com esferas de aço de 6,4 e 7,9 mm de diâmetro.

Olmos et al. (2013) realizou moagem de resíduos de pneus, em condições criogênicas em moinho de alta energia com esferas de 25 mm de diâmetro e rotação de 2000 rpm, obtendo partículas com tamanho variando de 0,02 a 2000 μ m.

3.9 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

O avanço mundial no consumo de produtos industrializados tem causado o aumento na geração de resíduos sólidos que produzem

impactos ambientais graves e que representam um desafio para o gerenciamento do lixo em grandes cidades (SENG, 2011).

A produção mundial de polímeros tem alcançado o nível de 150 milhões de toneladas por ano, com um crescimento aproximado de 5 % ao ano. Por outro lado, a reciclagem não atinge 30 % do volume total que é produzido (PARK, 2008).

Os materiais poliméricos têm merecido atenção especial neste cenário, uma vez que os rejeitos pós-consumo e pós-industrial destes materiais têm aumentado em quantidade e em proporção com relação a outros materiais como o vidro, metais e madeira (HYRAYAMA, 2012).

Os resíduos poliméricos causam danos ao meio ambiente, pois de maneira geral, levam muito tempo para sofrerem degradação espontânea e, quando queimados, produzem gases tóxicos. Apesar de serem considerados substratos inertes, possuem índices de decomposição variáveis (quase desprezíveis) por elementos ambientais, como luz, umidade, calor e microorganismos. Quando degradados podem gerar substâncias de prolongada persistência e de restrito controle ambiental. (MANO et al, 1991; RODRIGUES, 2004).

Os resíduos poliméricos podem gerar impactos, à atmosfera, solo, lençol freático e ecossistema, durante todo seu ciclo de vida, seja nas dependências da empresa e, principalmente, em sua etapa de destinação final (CORDEIRO, 2007).

Os polímeros, de um modo geral, apresentam degradação lenta e nas borrachas (elastômeros), este fato é potencializado pela presença de ligações cruzadas e de outros aditivos presentes na composição como antioxidantes e cargas que dificultam não somente a degradação, como também o seu reaproveitamento, pois afetam o processamento da mistura. Uma forma de reutilização de resíduos de borracha é transformá-lo em pó, e utilizá-lo como carga em novas formulações. Este procedimento apresenta como vantagem o baixo custo (CARMO, et al., 2012).

Segundo Hyrayama (2012) os polímeros elastoméricos, são considerados de difícil reciclagem por apresentar estrutura química que impedem a remoldagem do material por simples aquecimento. Devido a esta dificuldade, os rejeitos elastoméricos quase sempre são depositados em locais inadequados, causando uma série de problemas como o assoreamento de rios, a proliferação de insetos peçonhentos e a liberação de gases poluentes quando queimados.

Os termoplásticos devidos suas características que possibilitam serem aquecidos e resfriados diversas vezes, são considerados os materiais plásticos de maior reciclabilidade, porém apesar da existência

de uma grande variedade de termoplásticos, apenas cinco deles representam cerca de 90 % do consumo nacional, sendo estes o PE, o PP, o PS, o PVC e o PET que fica em segundo lugar nesta classificação (SPINACE; PAOLI, 2005).

Muitos produtos do mercado não são produzidos com um único tipo de material, como é o caso de embalagens, que são produzidos com filmes multicamadas, tais como politereftalato de etileno (PET), BOPA (Poliamida biorientada), alumínio, entre outros, quando uma estrutura é composta por diversos materiais, este fator inviabiliza a reciclagem devido à incompatibilidade dos mesmos, e a união de ambos que normalmente é feita por adesivos. Nestes casos a devida reciclagem após o seu uso, dificilmente acontece (TEIXEIRA, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Fotopolímero

Aproximadamente 10 kg de material (clichê) após descarte foram doados pela empresa da região Canguru Plásticos Ltda para execução deste estudo. A fotografia dos fotopolímeros é apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Placas de fotopolímero (clichê)



Fonte: Autor, 2019.

4.1.2 Resina Epóxi

A resina epóxi utilizada neste estudo é o éter diglicidil de bisfenol (DGEBA) adquirida da MAXEPOXI, na forma de um líquido viscoso translúcido de nome comercial Araldite F. Sua estrutura química possui peso equivalente epóxido na faixa de 183,8-190,8 g/eq.epóxido, teor epóxido 5,30-5,45 eq/Kg, densidade 1,1-1,12 g/cm³, viscosidade 10000-14000 cP e peso específico de 1,17 g/cm³ a temperatura de 25 °C, conforme informações do fabricante.

4.1.3 Agente de cura

O agente TETA foi adquirido da MAXEPOXI, empresa HUNTSMAN de São Paulo. A Tabela 2 apresenta as principais características e propriedades deste agente.

Tabela 2 – Propriedades do agente de cura TETA

PROPRIEDADES/AGENTE	TETA
Nome comercial	Aradur 951
Fórmula Química	$C_6H_{18}N_4$
Densidade (g/cm^3) a T_{amb}	0,98
Viscosidade (mPa.s)	30
Massa molar (g/mol)	146,17
Estado físico	Líquido
Textura	Gorduroso
Cor	Incolor
Odor	Amoníaco
Temp. de Cura	T_{amb}

Fonte: Adaptado informações do fabricante, 2019.

4.2 MÉTODOS

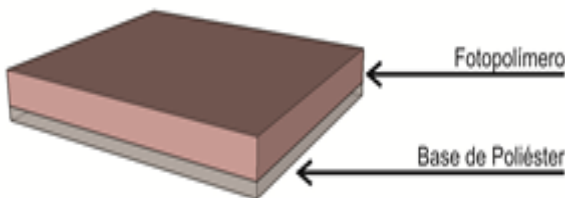
Para as formulações utilizaram-se dois tipos de modificadores, o resíduo ao natural, conforme recebido da indústria após descarte, que será mencionado no decorrer do trabalho como placa fotopolimérica e/ou clichê. O outro modificador é a borracha, oriunda do mesmo resíduo, porém obtida após processo de separação das camadas.

Os processos para obtenção destes materiais particulados foram diferentes e serão apresentadas a seguir.

4.2.1 Separação dos constituintes das placas fotopoliméricas

O fotopolímero após o processo de revelação mantém duas camadas unidas conforme representado na Figura 9.

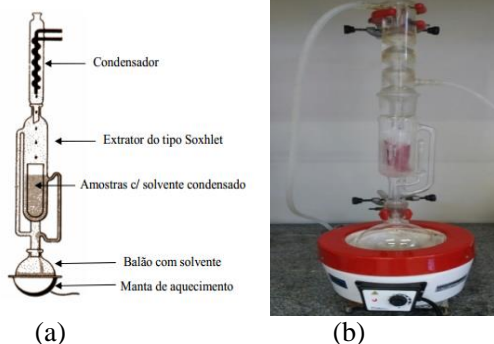
Figura 9 – Composição das camadas do fotopolímero após revelação



Fonte: Autor, 2019.

Para separação da camada base de poliéster do fotopolímero utilizou-se um sistema do tipo Soxhlet, que consiste em um condensador, um extrator do tipo Soxhlet, um balão volumétrico e uma manta de aquecimento (Figura 10 a).

Figura 10 – a) Sistema esquemático do tipo Soxhlet; b) Sistema preparado para separação da camada de poliéster do fotopolímero



Fonte: (a) Cordeiro, 2007; (b) Autor, 2019.

Amostras com cerca de 8cm de comprimento por 5cm de largura foram cortadas e inseridas dentro do sistema. Os clichês foram submetidos em contato com solvente a quente em sistema do tipo Soxhlet, conforme demonstrado na Figura 10 b).

Neste sistema o solvente evapora e condensa sobre o material sólido, quando o solvente condensado ultrapassa certo volume, é sifonado e volta para o balão, onde é aquecido, e novamente evaporado. O soluto (solvente) é concentrado no balão, e o sólido (placas) no extrator, após o término dos ciclos o sistema é aberto e o material é retirado.

De acordo com estudo de Cordeiro (2010) empregando nove diferentes solventes para avaliar a eficiência de separação da camada de poliéster do fotopolímero através do método de determinação do parâmetro de solubilidade (δ), comprovou que o tolueno apresenta percentual de inchamento (S) de 75 %, sendo o inchamento máximo de 77,38 %. Assim, optou-se utilizar o tolueno como solvente no processo de separação.

Após escolha do solvente determinou-se o número de ciclos de extração necessários para máxima eficiência de separação. A eficiência máxima foi arbitrada como sendo o número de extrações sucessivas

necessárias para separar 100 % das amostras. Foram empregados vinte corpos de prova por lote, determinado de acordo com a capacidade do equipamento e eficiência de separação. Para a quantidade determinada são necessários dois ciclos completos.

A Figura 11 ilustra o aspecto da borracha e poliéster após processo de separação.

Figura 11 – (a) Borracha e (b) poliéster após processo de separação



Fonte: Autor, 2019.

Após a separação dos materiais que compõem a placa, optou-se dar sequência utilizando apenas a borracha como modificador, devido a pouca quantidade de poliéster que é obtida no processo, já que participa em menor escala na placa fotopolimérica e possui baixa densidade, necessitando-se de um grande volume de material para alcançar o peso compatível para adição nas misturas.

4.2.2 Moagem

As placas fotopoliméricas e a borracha após separadas passaram por diferentes processos de moagem devido suas características e com objetivo de diminuição de custos.

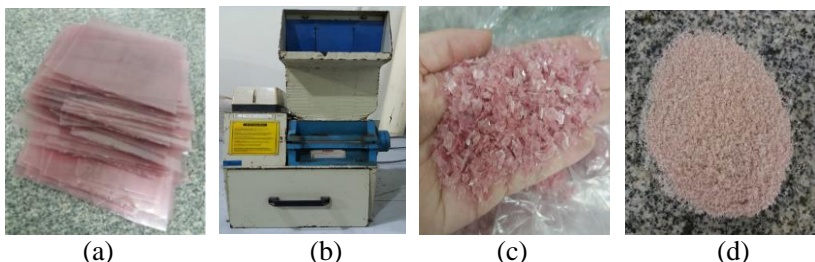
4.2.2.1 Moagem mecânica

As placas por possuírem determinada rigidez foram moídas através de moagem mecânica, um método simples e eficaz para obtenção de material particulado, sem necessidade de adição de nenhum líquido refrigerante, diminuindo assim os custos de produção.

As placas foram cortadas em tamanhos menores (Figura 12 a) e posteriormente colocadas no moinho de facas (Figura 12 b) marca Mecanofar, Modelo MF160, para diminuição da partícula utilizando malha de 12 mm, obtendo-se partículas conforme ilustrado na figura 12-c. Após moagem as placas passaram por processo de peneiramento

manual em malhas de 6 *mesh* (3,36 mm), 9 (2 mm) e 32 *mesh* sucessivamente, obtendo-se por fim partículas menores que 0,5mm (Figura 12 d).

Figura 12 - a) Placas cortadas; b) Moinho de facas; c) Partículas de clichês após moagem; d) Partículas de clichês após peneiramento



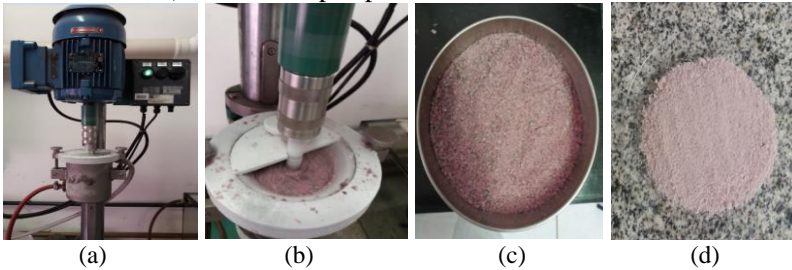
Fonte: Autor, 2019.

4.2.2.2 Moagem criogênica

Devido à natureza da borracha que exibe propriedades elásticas optou-se em realizar a moagem criogênica após processo de separação, com objetivo de obter partículas menores e mais uniformes.

As amostras foram colocadas em moinho de alta energia marca Netzsch/modelo Atritor (Figura 13 a) com atmosfera de nitrogênio líquido (Figura 13 b) com abastecimento manual, esferas de aço inoxidável de 6 mm de diâmetro, comercializado pela empresa Intebra (São Paulo) com razão respeitando a regra dos terços, um terço de volume de material, um terço de volume de bolas de moagem e um terceiro volume vazio (BRUYERE et al., 2016), rotação de 1400 rpm (Nível 8), tempo total de moagem de 3 horas com intervalos de 15 em 15 minutos para retirada do material e peneiramento, separando as partículas mais finas e retornando as mais grosseiras para o processo até que todo o material estivesse totalmente particulado.

Figura 13 – a) Moinho de alta energia; b) Moagem da borracha; c) Peneiramento; d) Partículas após peneiramento



Fonte: Autor, 2019.

O peneiramento realizou-se logo após a moagem criogênica para melhor eficiência, segundo Bruyere et al. (2016) partículas frias peneiram melhor que as amostras em temperatura ambiente.

Para retirada da umidade da borracha, as amostras foram colocadas em estufa a 60 °C para secagem. A Figura 13 d) apresenta a amostra de borracha após peneiramento chegando a mesma granulometria da placa (<0,5 mm).

4.2.3 Mistura

A relação estequiométrica da mistura entre a resina epóxi (DGEBA) e o agente de cura TETA é de 4 grupos aminas para 6 grupos epoxídicos, obtendo-se relação de 0,67. Outra forma de representação é o Phr que para a mistura em questão é 13 (13 gramas para cada 100 gramas de resina).

A Tabela 3 apresenta um resumo das proporções entre a resina (DGEBA) e o agente de cura utilizado.

Tabela 3- Proporções DGEBA/TETA

Agente de cura	N*	Phr*	% Agente de Cura	% DGEBA
TETA	0,67	13,0	11,5	88,5

Fonte: Autor, 2019.

*N= n° de grupos amina/n° grupos epoxídicos.

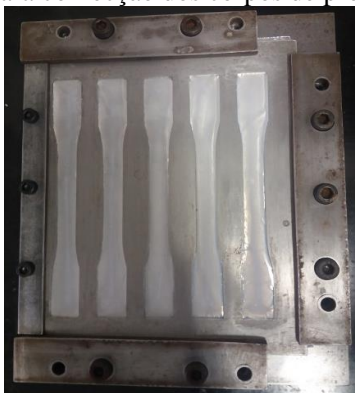
* Phr= partes/ cem partes de resina.

A resina foi pesada e misturada de forma manual junto com o agente de cura a frio (TETA) por cerca de 1 minuto nas proporções descritas em um becker (50 ml) com auxílio de um bastão de vidro. As misturas foram colocadas em vácuo por 15 minutos para retirada das bolhas e posterior derramamento no molde.

4.2.4 Modelagem dos corpos de prova

Os corpos de prova foram confeccionados através de um molde de aço inoxidável (Figura 14), previamente revestido de papel alumínio e desmoldante de cera de carnaúba (Marca Tecglaze-N da Polinox do Brasil) para facilitar a remoção (FERNANDES, 2015).

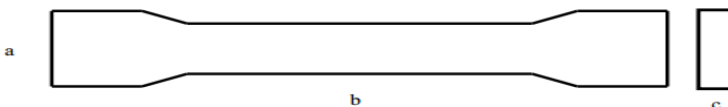
Figura 14 - Molde para confecção dos corpos de prova



Fonte: Autor, 2019.

O formato dos corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos foi definido de acordo com a norma ASTM D638, ilustrado na Figura 15, com dimensões de $a \times b \times c$ (13,0 x 165,0 x 3,0 mm) respectivamente.

Figura 15 - Formato dos corpos de prova usados para os ensaios de tração



Fonte: Pires, 2006.

Após cura em que o corpo de prova adquire certa resistência (cerca de 3 a 4 horas após derramamento no molde) os corpos de prova são desmoldados e armazenados em lugar seco durante dez dias para posterior análise. Todas as amostras foram lixadas com lixa de granulação 80 para retirada das rebarbas devido ao transbordamento do

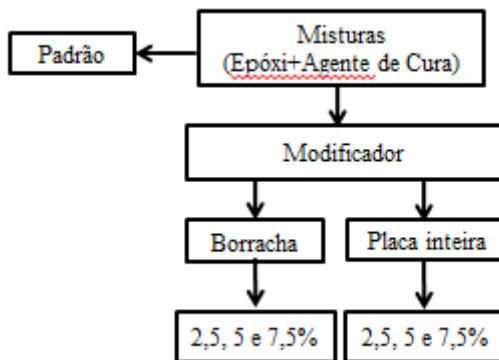
polímero no molde, com o objetivo de obter superfície polida para redução da possibilidade de falhas capazes de produzirem fraturas prematuras.

4.2.5 Adição dos modificadores

Ao sistema DGEBA/TETA adicionou-se os modificadores separadamente nas seguintes proporções em massa: 2,5, 5 e 7,5 %, estas porcentagens foram determinadas de acordo com a literatura, conforme descrito na Seção 3.7 que demonstram adições máximas de 15% em grande parte dos estudos, em que os melhores resultados são alcançados em torno de 5% de adição dos modificadores.

Para comparação utilizou-se uma amostra padrão sem adição de nenhum modificador (0 %). O fluxograma da Figura 16 descreve esta etapa.

Figura 16 - Fluxograma de misturas

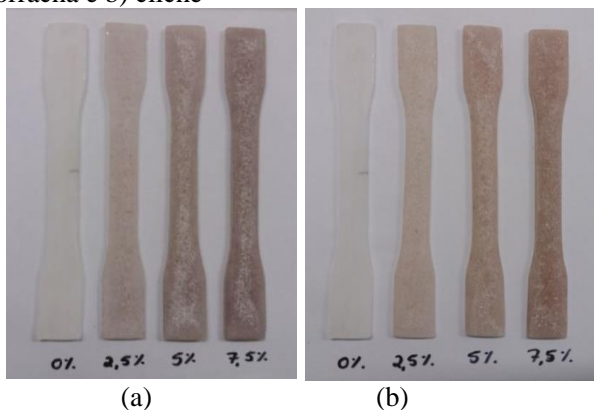


Fonte: Autor, 2019.

Manteve-se a metodologia de preparo para as formulações contendo os modificadores apenas adicionando o terceiro elemento e invertendo a ordem de mistura, deixando o catalizador por último, este procedimento permite a pré-reação entre resina epóxi e a borracha antes da adição do endurecedor (SOBRINHO et al., 2012).

As Figuras 17 a) e b) apresentam os corpos de prova com os modificadores borracha e clichê respectivamente nas composições estudadas.

Figura 17 – Corpos de prova nas proporções de 0, 2,5 %, 5 % e 7,5 % com a) borracha e b) clichê

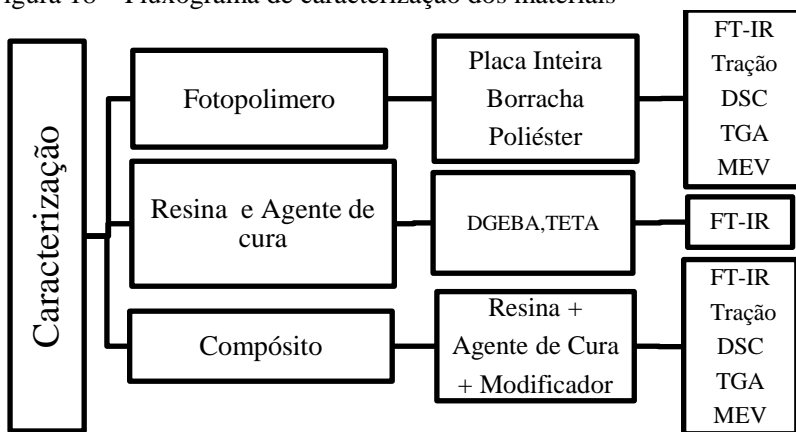


Fonte: Autor, 2019.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações de todos os materiais e do compósito estão descritos de maneira esquemática no fluxograma da Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma de caracterização dos materiais



Fonte: Autor, 2019.

4.3.1 Análise de FT-IR

O método foi aplicado em diversas etapas do estudo, para caracterização das placas fotopoliméricas, comprovação química da resina e agente de cura, assim como avaliação de cura dos compósitos. A análise realizou-se em equipamento SHIMADZU (Modelo IR-Prestige 21), com ensaio realizado na faixa do espectro de 4000 a 500 cm^{-1} em temperatura ambiente.

Para análise da resina e dos catalizadores utilizou-se a técnica com pastilha KBr e para verificação da eficiência do processo de cura dos compósitos realizou-se análise por Refletância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflection – ATR*).

4.3.2 Comportamento mecânico

O comportamento mecânico do fotopolímero foi executado como forma de caracterização mecânica inicial do resíduo para verificação de sua resistência no estado natural, seguindo a norma ASTM D638, segundo Cordeiro (2007) é considerada a principal norma ASTM para o procedimento de ensaio mecânico de resistência a tração de materiais poliméricos.

Devido características elásticas as placas fotopoliméricas foram ensaiadas em velocidade de 5 mm/min, utilizando força de 10 kN em máquina universal EMIC DL 10000 (Figura 19 a), os corpos de prova estão demonstrados na Figura 19 c).

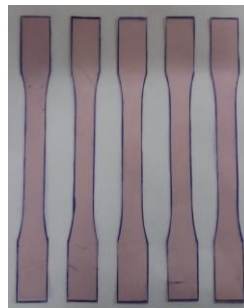
Figura 19 - a) Máquina utilizada para o ensaio de tração. b) Realização do ensaio. c) Corpos de prova



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor, 2019.

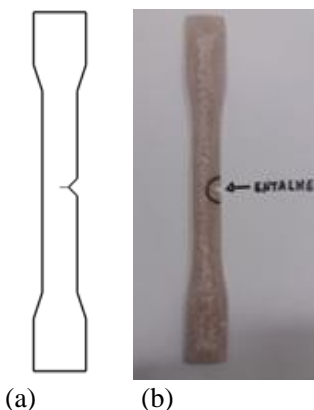
Os compósitos foram ensaiados utilizando o mesmo equipamento, porém com velocidade inferior de 1 mm/min (QUAN, 2015) com célula de carga de 10kN. Com objetivo de avaliar diversas propriedades mecânicas dos compósitos, tais como módulo de elasticidade, limite de resistência à tração, etc. Todos os ensaios mecânicos realizaram-se em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Para determinação do K_{IC} (resistência a fratura) o procedimento foi executado seguindo a norma ASTM E399, considerada a principal norma técnica utilizada para determinação da resistência à propagação de trincas (ALMEIDA, 2005; PEREIRA, 2006).

A pré-fissura na forma de uma fenda é introduzida usando uma lâmina nova de navalha batendo de leve um entalhe em forma de V, e posteriormente introduzindo uma trinca no centro do entalhe, a razão entre o comprimento da trinca e a largura do corpo de prova foi de 0,50-0,55.

A Figura 20 a) apresenta o modelo esquemático e o corpo de prova após a realização do entalhe é apresentado na Figura 20 b).

Figura 20 – a) Modelo do corpo de prova; b) Corpo de prova com entalhe utilizado nos ensaios de K_{IC}



Fonte: Pires, 2006; Autor, 2019.

Durante o ensaio os corpos de prova foram submetidos a tração até o rompimento e a tensão no momento da fratura foi registrada e utilizada para determinação do valor de K_{IC} , calculado pela Equação 2.

$$K_{IC} = Y\sigma_0 a^{1/2} \quad \text{Equação (2)}$$

$$Y = \left[1,99 - 0,41 \left(\frac{a}{w} \right) + 18,70 \left(\frac{a}{w} \right)^2 - 38,48 \left(\frac{a}{w} \right)^3 + 53,85 \left(\frac{a}{w} \right)^4 \right] \quad \text{Equação (3)}$$

$$\sigma_0 = \frac{P_b}{Bw} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde P_b é a tensão no momento da fratura, B e w são a espessura e a largura da amostra e a é o comprimento da trinca induzida no corpo de prova.

Para cada propriedade mecânica avaliada foram utilizados no mínimo 4 corpos de prova.

A análise de variância das propriedades mecânicas foi avaliada utilizando a ferramenta estatística Teste T e Teste F.

4.3.3 Análise térmica

Para avaliação do comportamento térmico do resíduo fotopolimérico antes e após separação empregou-se as técnicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) em conjunto no equipamento (Marca Netzsch-Bruker/ Modelo STA 449 F3), em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min, com temperatura máxima de 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Após as análises iniciais verificou-se a necessidade da caracterização da borracha em temperaturas negativas para determinação de sua Tg, o ensaio foi então aplicado utilizando-se equipamento (Marca NETZSCH DSC 3500/Modelo DSC3500A-01) com atmosfera de nitrogênio com fluxo de 250 ml/min, com faixa de temperatura entre -60 e 165 °C com taxa de aquecimento de 10 K/min.

Para análise das propriedades térmicas do compósito para determinação da temperatura de transição vítrea (Tg) e degradação foram executadas as mesmas análises utilizadas para o resíduo, com a mesma taxa de aquecimento e atmosfera, porém elevando-se a temperatura até 1000 °C.

Esta técnica é aplicada após os ensaios mecânicos, em que se usa uma fração de material dos corpos de prova para realização dos ensaios.

4.3.4 Análise microestrutural

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é possível verificar a microestrutura do material, com o objetivo de identificar a formação dos microvazios provocados quando as partículas são adicionadas ao epóxi, assim como analisar a interação entre a matriz/reforço do compósito.

A técnica também foi aplicada para verificação da morfologia das partículas após moagem.

O método foi executado no SENAI de Criciúma, em equipamento (Marca JEOL/Modelo JSM-6390). Devido à necessidade de se obter uma superfície condutora, as amostras foram cobertas com uma fina película de ouro aplicado por *sputtering* em uma metalizadora (Marca Denton vacuum/Modelo desck IV).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DE FT-IR

Empregou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para comprovação da composição química da resina Epóxi (DGEBA) e do agente de cura (TETA) utilizados neste estudo.

O resíduo também foi caracterizado pela mesma técnica para identificação dos compostos das placas fotopoliméricas antes e após processo de separação.

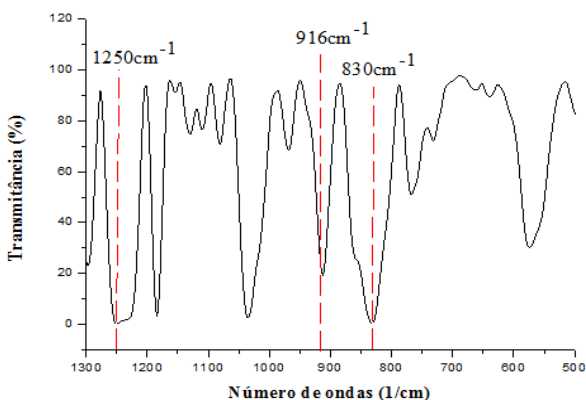
Ao final da execução dos corpos de prova a técnica foi aplicada para verificação da reação de cura.

5.1.1 Resina epóxi (DGEBA)

O anel epoxídico possui três bandas características de absorção na região do infravermelho a cerca de 1250 cm^{-1} , de $860\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ e de $750\text{-}865\text{ cm}^{-1}$.

A Figura 21 apresenta o espectro da resina epóxi para comprovação de sua composição química, destacando as principais bandas.

Figura 21 – FT-IR da resina epoxídica (DGEBA) destacando as principais bandas



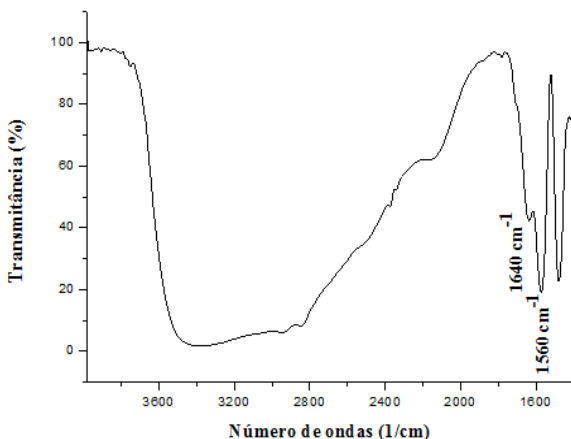
Fonte: Autor, 2019.

A primeira banda, situada em aproximadamente 1250 cm^{-1} corresponde à deformação axial simétrica do anel epóxi, na qual todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase. A segunda banda aparece em torno de 916 cm^{-1} , atribuída à deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e ocorre contração das ligações C-O. Uma terceira banda aparece geralmente na região em torno de 830 cm^{-1} , associada à deformação simétrica no plano da ligação C-O-C (PIRES, 2006; VECCHIA, 2003).

5.1.2 Agente de cura (TETA)

O trietilenotetramina (TETA) possui composição química composta basicamente de ligações C-H e grupos aminas (NH), a Figura 22 apresenta o espectro deste agente de cura destacando as principais bandas.

Figura 22 - FT-IR do agente de cura trietilenotetramina (TETA) destacando as principais bandas



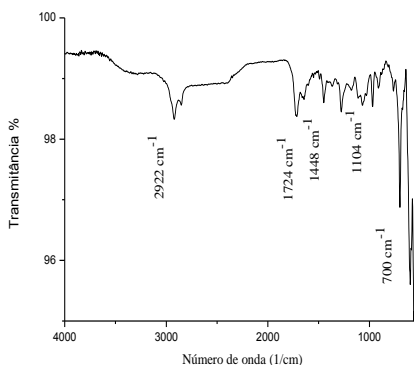
Fonte: Autor, 2019.

Fernandez (2018) relata o aparecimento de uma banda característica na faixa de 3500 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} para a ligação N-H e outra flexão de N-H típica de aminas primárias em 1640 e 1560 cm^{-1} .

5.1.3 Placa fotopolimérica e seus constituintes

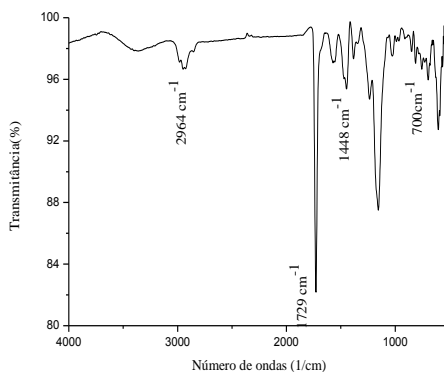
Os resultados das análises de FT-IR do resíduo são apresentados a seguir, a Figura 23 mostra a placa fotopolimérica após recebimento da indústria e as Figuras 24 e 25 os materiais após processo de separação, borracha e poliéster respectivamente.

Figura 23 - Análise de FT-IR da placa fotopolimérica antes da separação



Fonte: Autor, 2019.

Figura 24 - Análise de FT-IR da borracha após processo de separação



Fonte: Autor, 2019.

A banda encontrada em 2922 cm^{-1} (Figura 23) é típica de polímeros, e designa frequências observadas para as vibrações de C–H. Segundo Pavia (2015) a hibridização afeta a constante de força, em que as ligações são mais fortes na ordem: $sp > sp^2 > sp^3$, com vibrações 3300 cm^{-1} , 3100 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} respectivamente. De acordo com esta afirmação, o pico encontrado pode ser atribuído ao estiramento C–H (sp^3).

O pico em 2964 cm^{-1} (Figura 24) pode ser atribuído a ligações C–H do grupo metil. Gunasekaran et al. (2006) relatam que são encontrados em todos os materiais de borracha espectros com bandas que ocorrem em torno de 2964 cm^{-1} .

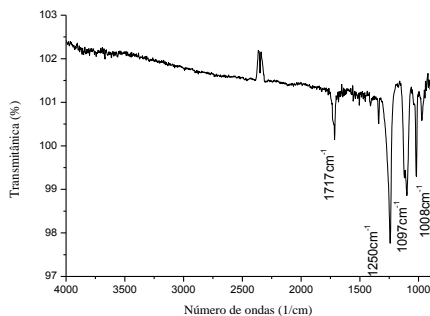
A banda de 1724 e 1729 cm^{-1} encontrada nos dois espectros respectivamente, pode ser atribuída ao estiramento de ligação C=O (carbonila), podendo ser explicada pela presença de metacrilatos que compõem o fotopolímero. Cordeiro (2010) relata banda em 1727 cm^{-1} para compostos carbonilados.

A banda 1448 cm^{-1} é atribuída a vibração C–H do tipo tesoura para o grupo CH_2 . A banda 700 cm^{-1} corresponde a deformação de C=C que pode ser atribuído ao poliestireno SBR, Gunasekaran et al. (2006) reportam banda análoga, situada em 704 cm^{-1} para o SBR.

A banda em 1104 cm^{-1} corresponde a ligação (O=C–O–C), Elnagar et al. (2014) reporta banda em 1092 cm^{-1} para esta configuração. Esta banda remete-se a base de poliéster da placa.

A Figura 25 mostra o espectro de infravermelho obtido para o poliéster.

Figura 25 - Análise de FT-IR do poliéster após processo de separação



A banda 1717 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, típica de ésteres conjugados. A banda em 1250 cm^{-1} pode ser atribuído ao anel aromático. Os picos 1097 cm^{-1} e 1008 cm^{-1} correspondem a ligação $(\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C})$, Elnagar et al. (2014) reportam as bandas 1092 e 1014 cm^{-1} respectivamente para esta configuração.

O espectro apresenta um pico invertido em aproximadamente 2400 cm^{-1} , Elnagar et al. (2014) apresenta uma amostra de PET tratada com ozônio, obtendo este mesmo espectro devido ao efeito de oxidação causado por interações e degradações.

O tratamento de superfície em polímeros se faz necessário, pois de modo geral, estes materiais não apresentam condições ideais para a fixação de revestimentos tais como tintas, adesivos e metalização, pois possuem superfícies não porosas, quimicamente inertes e/ou com baixa energia superficial (WITMANN, 2010).

Neste sentido pode-se afirmar que foi necessário realizar um tratamento na superfície do poliéster para que ele pudesse ser aderido à borracha da placa fotopolimérica.

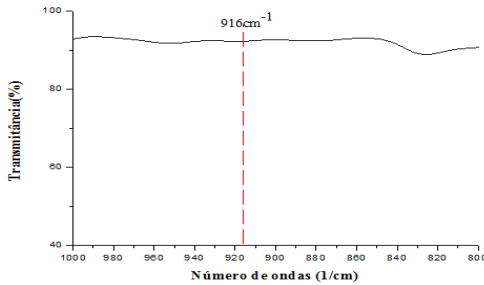
5.1.4 Compósitos

Realizou-se análise de aminas sobre resina epóxi por meio da técnica de infravermelho com objetivo de verificar a presença de grupos epóxi no material termorrígido.

De acordo com Pires (2005) o monitoramento da banda em torno de 916 cm^{-1} permite avaliar a presença de grupos epóxi residuais, indicando se a cura foi completa com o consumo da maior parte dos grupos epóxi.

A Figura 26 mostra o espectro de FT-IR do sistema DGEBA/TETA no intervalo de 800 a 1000 cm^{-1} , comprovando que houve o desaparecimento da banda em torno de 916 cm^{-1} , podendo-se afirmar a completa reação de cura da mistura nas proporções e condições impostas neste estudo.

Figura 26 - FT-IR mistura (DGEBA/TETA) após a cura

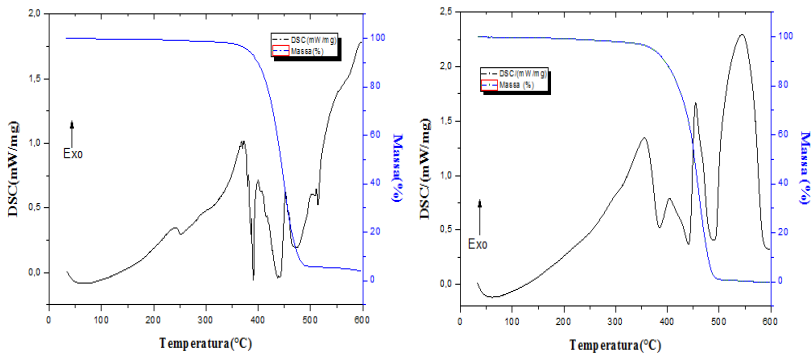


Fonte: Autor, 2019.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA DA PLACA FOTOPOLIMÉRICA

A seguir estão apresentados os resultados dos termogramas para o fotopolímero antes da separação das camadas (Figura 27 a) e para a borracha (Figura 27 b).

Figura 27 - DSC/TG a) Fotopolímero b) Borracha após separação



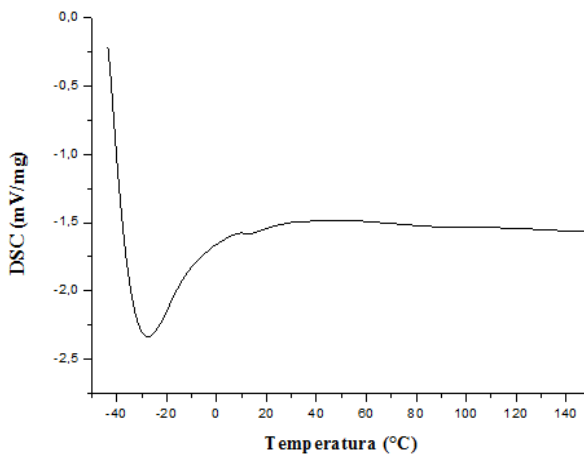
Fonte: Autor, 2019.

Ambas as análises apresentam o mesmo comportamento, com três picos exotérmicos consecutivos em torno de 350, 400 e 450 °C, porém apresentam-se de maneira mais definida na análise apenas da borracha, já que a placa é composta por mais de um material.

Geiger (2017) demonstra picos de DSC em 250, 400 e 500 °C para o SBR puro, esta diferença possivelmente deva estar relacionada a camada de borracha do resíduo que não é composta de um único elemento, neste caso além do material de base pode haver uma mistura com outros elementos ou aditivos.

A borracha foi submetida separadamente em análise de DSC em temperatura negativa para determinação de sua Tg. A Figura 28 apresenta o resultado.

Figura 28 – DSC borracha após separação submetida a temperatura negativa



Fonte: Autor, 2019.

A amostra de borracha apresentou pico endotérmico em $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$, podendo ser caracterizado como a Tg da amostra.

A Tg para diferentes tipos de borrachas de estireno butadieno (SBR) encontra-se em temperaturas negativas na faixa de -30 a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CTB, 2017).

O resultado encontrado para a borracha do clichê ficou bem próximo deste range.

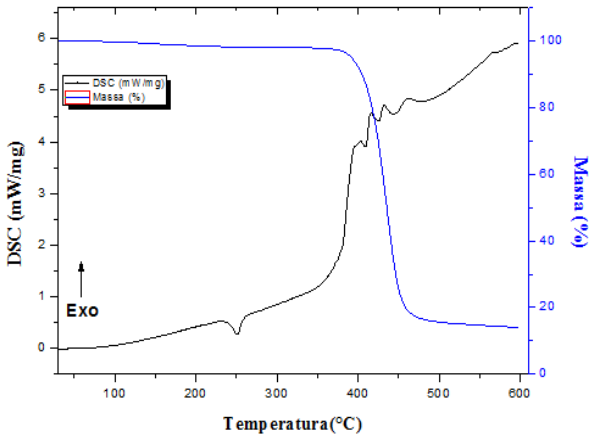
A faixa de temperatura de transição apresentada é grande considerando uma mesma classe de material, podendo-se afirmar que pequenas alterações na estrutura do SBR podem influenciar em sua Tg,

Cordeiro (2007) apresenta Tg de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a borracha da placa fotopolimérica.

A perda de massa de ambas as amostras (placa e borracha) será apresentada e discutida posteriormente em conjunto para melhor análise.

A Figura 29 apresenta o termograma da camada de poliéster após processo de separação.

Figura 29 – DSC/TG do poliéster após separação



Fonte: Autor, 2019.

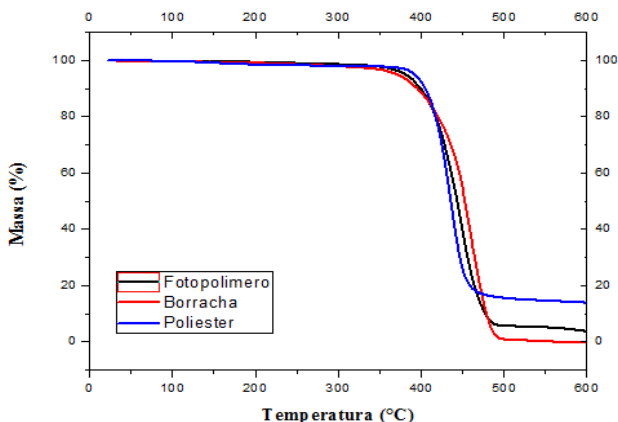
O DSC para o poliéster apresenta um pico característico endotérmico em 250 °C que pode ser atribuído a T_m (temperatura de amolecimento/fusão) do material que coincide com o valor reportado na literatura por Cordeiro (2007) e Lucas et al. (2001) para o PET.

Os picos exotérmicos característicos da T_c (temperatura de cristalização) e a T_g (temperatura de transição vítrea) apresentaram-se de forma menos intensa para o poliéster. Cordeiro (2007) atribui a T_c do poliéster a 125 °C e em torno de 68 °C um pico característico da T_g .

A análise demonstrou três picos endotérmicos consecutivos em 410, 420 e 440 °C, Dong et al. (2017) relata zona de decomposição do PET na faixa de temperatura de 400 a 450 °C.

Para melhor visualização e comparação a perda de massa de todas as amostras são demonstradas na Figura 30.

Figura 30 – TGA comparativa do fotopolímero, borracha e poliéster



Fonte: Autor, 2019.

Através dos termogramas podemos avaliar que a temperatura de degradação de ambas as amostras apresentaram comportamento semelhante. A decomposição da amostra do fotopolímero iniciando por volta de 360 °C e da borracha em 350 °C com estabilização iniciando em 470 e 480 °C respectivamente, demonstrando uma diferença de 10 °C.

Arantes (2012) relata temperatura de decomposição do SBR puro iniciando em 450 e terminando em 506 °C. Esta diferença principalmente na temperatura inicial de decomposição comparado aos resultados obtidos pode ser atribuída a composição do fotopolímero composta possivelmente com aditivações.

Pode-se observar que a temperatura de degradação dos clichês não é afetada pela camada de poliéster, já que a placa inteira e apenas a borracha apresentaram valores muito próximos, este aspecto pode ser explicado devido a camada de poliéster ter pequena participação no clichê.

A massa residual da placa foi de 1 % e a da borracha de aproximadamente 0%, demonstrando que a degradação ocorreu de forma completa até a temperatura de 600 °C, comprovando que não houve adição de nenhum composto inorgânico (carga) na composição.

A perda de massa apresentada para o poliéster foi de 86% até a temperatura máxima do ensaio de 600 °C, porém até 300 °C a amostra apresentou apenas 4 % de perda de massa. Este resultado aponta que

este componente apresenta boa estabilidade térmica até esta temperatura, apesar de ter ocorrido amolecimento/fusão em 250 °C. Outro dado importante é que a maior perda de massa ocorre entre a temperatura de 400 a 450 °C.

Al-Salem e Lettieri (2010) relatam que o PET começa a se decompor em torno de 190 °C a 252 °C, dependendo do grau do polímero e do arranjo experimental e na faixa de 450 °C todas as amostras perderam metade do seu peso inicial.

Saha e Ghoshal (2005) estudaram amostras de PET sob condições dinâmicas e relataram seu comportamento. As amostras exibiram 70-80 % de perda de peso entre 380-515 °C. Em temperaturas mais altas, entre 490-650 °C, as amostras continuaram a decompor suavemente sem reação de decomposição apreciável.

Após análise dos resultados de FT-IR, DSC e TGA foi possível caracterizar as placas fotopoliméricas e seus constituintes separadamente, podendo verificar que a camada de base trata-se do poliéster poli (tereftalato de etileno) e a camada superior da placa é uma borracha de estireno butadieno (SBR).

5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.3.1 Placas fotopoliméricas

O valor médio referente a 5 corpos de prova ensaiados, para o Módulo (E) das placas fotopoliméricas foi de 8,66 GPa e o LRT de 50,28 MPa com deformação de 23 mm. É importante estes dados para verificar o efeito da adição deste material na matriz que possui propriedades inferiores.

Bizi (2007) relata tensão de ruptura do SBR em 24,1 MPa com alongamento de 100 a 600 %. O valor de LRT encontrado para as placas foi superior e o alongamento diminuiu, podendo-se atribuir este comportamento a camada de poliéster que compõe os clichês, tornando o material mais rígido e resistente.

5.3.2 Compósitos

5.3.2.1 Modificador placa

A Tabela 4 apresenta os resultados das propriedades mecânicas de todas as formulações contendo clichê, comparando a formulação padrão.

Tabela 4 - Módulo de Young (E), Limite de Resistência a Tração (LRT) e Resistência a Fratura (K_{IC}) para as diferentes composições com placa

% Placa	Módulo de Young (E) (GPa)	Limite de Resistência a tração (LRT) - (MPa)	Resistência a fratura (K_{IC}) (MPa.m ^{1/2})
0	3,18 ± 0,34	22,93 ± 1,69	0,78 ± 0,17
2,5	5,02 ± 1,53	13,88 ± 1,41	0,74 ± 0,07
5	4,34 ± 1,15	20,08 ± 2,62	1,26 ± 0,21
7,5	7,13 ± 0,46	15,28 ± 2,28	1,83 ± 0,34

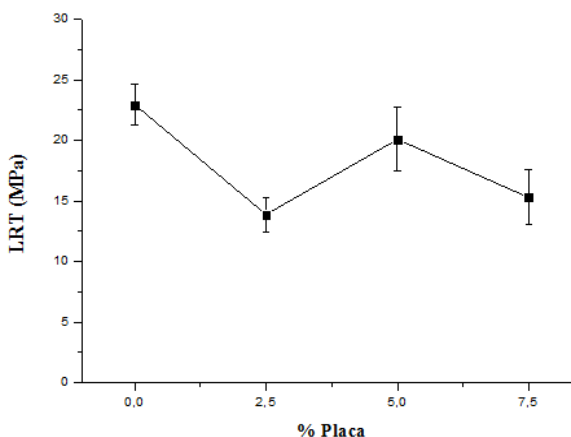
Fonte: Autor, 2019.

Maciel (2017) realizou estudo com resina DGEBA utilizando TETA como catalizador em proporções estequiométricas e relata resistência a tração para o corpo de prova padrão com valores variando de 15 a 48 MPa, tendo uma média de 31 MPa.

Barbosa (2014) utilizando esta mesma composição (DGEBA+TETA) apresenta valores de LRT de aproximadamente 27 MPa, demonstrando que os resultados encontrados neste estudo são coerentes para os padrões encontrados em resinas epoxídicas.

O gráfico da Figura 31 ilustra as variações encontradas nas propriedades mecânicas com o aumento no percentual de clichê.

Figura 31 – Gráfico do Limite de Resistência a Tração (LRT) diferentes percentuais de placa



Fonte: Autor, 2019.

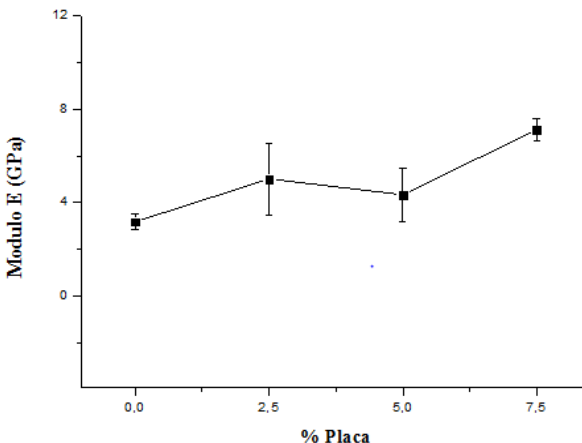
Para as formulações estudadas obteve-se um comportamento oscilatório com o aumento do percentual de placa em que o limite de resistência a tração (LRT) diminuiu com adição de 2,5 %, depois aumentou com 5 % e novamente diminuiu com 7,5 %. O melhor resultado encontrado foi com 5 %, porém com valores abaixo do padrão.

Aplicando a análise estatística pode-se afirmar que os valores encontrados para as porcentagens de 2,5 e 7,5 % são significativamente diferentes em relação a amostra de referência com 95 % de confiança, já com adição de 5 % são estatisticamente iguais a amostra de referência.

O desvio padrão das medidas para o LRT é em média 11,38 %, Barbosa (2014) menciona um desvio de 6,28 % em que considera baixo, designando uma distribuição homogênea das partículas na matriz, o desvio apresentado superior pode estar relacionado com uma menor homogeneidade da mistura.

O gráfico da Figura 32 apresenta os valores encontrados para o Módulo (E).

Figura 32 – Gráfico do Módulo (E) com diferentes percentuais de placa



Fonte: Autor, 2019.

Os valores para o Módulo (E) também apresentaram comportamento oscilatório, obtendo-se um aumento de 57,86 % com adição de 2,5 % de placa e aumento de 36,48 % com adição de 5 % ambos comparados com a resina pura. O maior valor encontrado foi com adição de 7,5 % em que o módulo dobrou seu valor.

Aplicando a análise estatística pode-se afirmar que apenas o valor encontrado para a porcentagem de 7,5 % é considerado significativo, com real aumento em relação a amostra de referência com 95 % de confiança, já com adição de 2,5 e 5 % são estatisticamente iguais a amostra de referência devido ao desvio encontrado entre as amostras.

A Tabela 5 apresenta os valores de deformação para os percentuais de placa estudados.

Tabela 5 - Deformações obtidas através do ensaio de tração para as composições contendo placa.

% Placa	Deformação (mm)	Deformação (%)
0	0,39 ± 0,05	0,24
2,5	0,04 ± 0,02	0,02
5	0,04 ± 0,01	0,02
7,5	0,06 ± 0,02	0,03

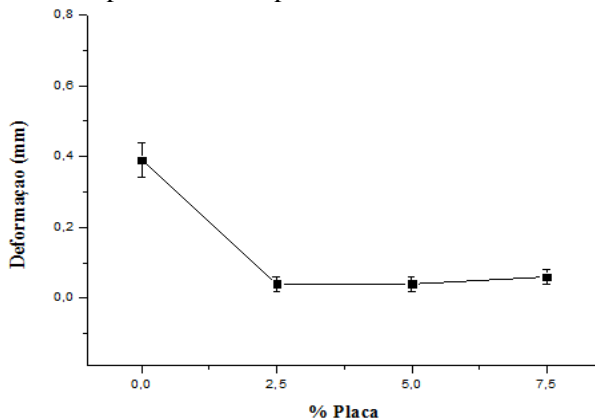
Fonte: Autor, 2019.

A deformação para o epóxi puro foi 0,39 mm, um valor muito baixo comparado com outros materiais, porém são valores esperados devido ao epóxi ser um polímero termorrígido, cuja característica é alta fragilidade, não apresentando praticamente nenhuma deformação até sua ruptura, diferente de polímeros termoplásticos, cuja deformação é mais expressiva.

Barbosa (2014) relata deformação de 0,38 mm para o epóxi puro no sistema DGEBA/TETA, demonstrando que os resultados estão de acordo com o padrão para esta resina.

O gráfico da Figura 33 apresenta de maneira mais clara esta variação encontrada.

Figura 33 - Gráfico das deformações obtidas através do ensaio de tração para os diferentes percentuais de placa

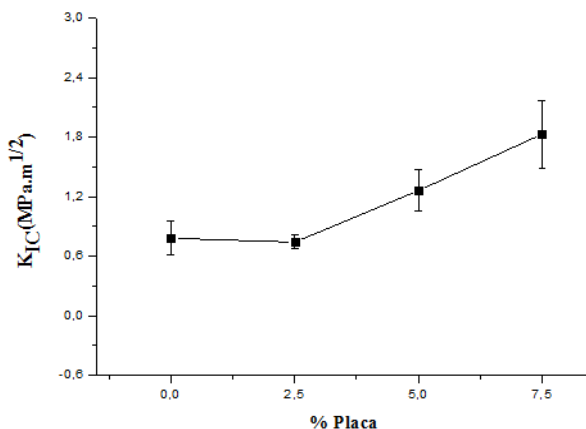


Fonte: Autor, 2019.

Os resultados demonstraram que as deformações dos corpos de prova diminuiriam consideravelmente com a adição da placa, porém não tiveram diferenças significativas entre as porcentagens.

O gráfico da Figura 34 apresenta os valores de K_{IC} para as composições contendo placa.

Figura 34 - Gráfico de Resistência a Fratura (K_{IC}) com diferentes percentuais de placa



Fonte: Autor, 2019.

A resistência à fratura (K_{IC}) das amostras contendo placa apresentaram uma pequena diminuição com adição de 2,5 % de partículas comparado a resina pura, e posteriormente um aumento gradativo conforme o aumento do percentual, com adição de 5 % o aumento foi de 61,54 % e com adição de 7,5 % de partículas obteve-se o melhor resultado em que o K_{IC} aumentou seu valor em 134,61 %.

Aplicando a análise estatística pode-se afirmar que os valores encontrados para as porcentagens de 5 e 7,5 % são significativamente diferentes em relação a amostra de referência com 95 % de confiança, sugerindo o real aumento no K_{IC} , apesar do desvio entre as amostras, já com adição de 2,5 % são estatisticamente iguais a amostra de referência.

Iijima et al. (1991) realizou estudo com adição de poliésteres em matriz epóxi (DGEBA) e relata que os valores de K_{IC} aumentaram linearmente com o aumento na concentração de poliéster e a resistência à tração diminuiu. A melhor formulação com 20 % em peso resultou num incremento de 150% no K_{IC} .

5.3.2.2 Modificador borracha

A Tabela 6 apresenta os resultados das propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração para todas as formulações contendo borracha comparando a formulação padrão.

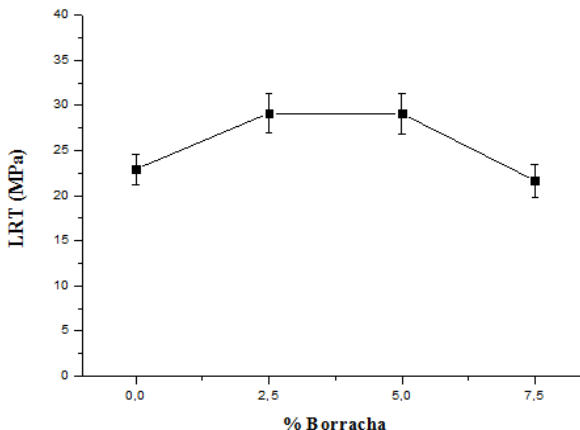
Tabela 6 - Módulo de Young (E) e Limite de Resistência a Tração (LRT) e Resistencia a Fratura (K_{IC}) para as diferentes composições com borracha

% Borracha	Módulo de Yong (E) (GPa)	Limite de Resistência a tração (LRT) (MPa)	Resistencia a fratura (K_{IC}) (MPa.m ^{1/2})
0	3,18 ± 0,34	22,93 ± 1,69	0,78 ± 0,17
2,5	6,99 ± 1,63	29,12 ± 2,22	0,98 ± 0,28
5	5,48 ± 1,49	29,07 ± 2,92	1,12 ± 0,22
7,5	4,66 ± 1,28	21,66 ± 1,81	0,83 ± 0,35

Fonte: Autor, 2019.

Os gráficos das Figuras 35 e 36 ilustram as variações encontradas nas propriedades mecânicas com o aumento no percentual de borracha.

Figura 35 – Gráfico do Limite de Resistência a Tração (LRT) com diferentes percentuais de borracha



Fonte: Autor, 2019.

Para as formulações estudadas obteve-se um aumento do limite de resistência a tração (LRT) de 27,0 % com adição de 2,5 % de borracha, mostrando-se o melhor resultado alcançado, com 5 % diminuiu, contudo ainda apresentando 26,8 % de aumento em relação a resina pura. Para a formulação contendo 7,5 % de borracha houve uma queda brusca em que o valor alcançado ficou próximo ao padrão.

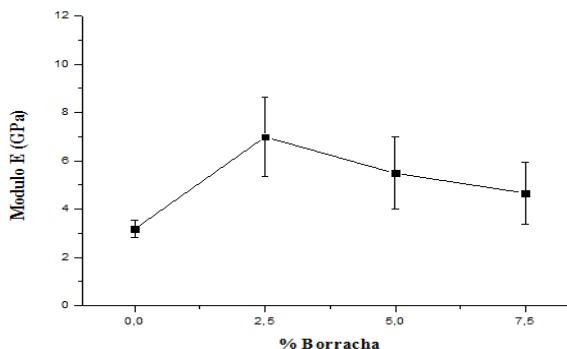
O desvio padrão das medidas para o LRT é em média 8,35%, menor do que o encontrado para as placas.

Aplicando a análise estatística pode-se afirmar que os valores encontrados para as porcentagens de 2,5 e 5 % são significativamente diferentes em relação a amostra de referência com 95 % de confiança, sugerindo o real aumento do LRT, apesar do desvio entre as amostras, já com adição de 7,5 % são estatisticamente iguais a amostra de referência.

Comparando as amostras com adição de 2,5 e 5 % de borracha, pode-se dizer que as médias são estatisticamente iguais com 95 % de confiança.

O gráfico da Figura 36 apresenta os valores encontrados para o Módulo (E) com o aumento no percentual de borracha.

Figura 36 – Gráfico do Módulo (E) com diferentes percentuais de borracha



Fonte: Autor, 2019.

Os valores para o Módulo (E) apresentaram o mesmo comportamento, aumentando com a adição de 2,5 % e posterior declínio gradativo com 5 e 7,5 % de borracha. O maior valor alcançado encontra-se com adição de 2,5 % em que o módulo dobrou seu valor.

Os resultados demonstraram uma melhora considerável na resistência e conseqüente aumento no Módulo (E), demonstrando que a rigidez do material é afetada com a incorporação da borracha.

Aplicando a análise estatística pode-se afirmar que os valores encontrados para as porcentagens de 2,5 e 5 % são significativamente diferentes em relação a amostra de referência com 95 % de confiança, sugerindo o real aumento do módulo, apesar do desvio entre as amostras, já com adição de 7,5 % são estatisticamente iguais comparado a amostra de referência.

A Tabela 7 apresenta os valores de deformação encontrados no ensaio de tração para os percentuais de borracha estudados.

Tabela 7 - Deformações obtidas através do ensaio de tração para as composições conteúdo borracha

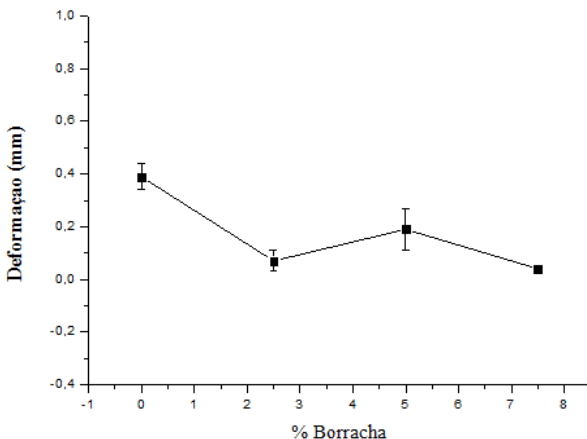
% Borracha	Deformação (mm)	% Deformação
0	0,39 ± 0,05	0,24
2,5	0,07 ± 0,04	0,04
5	0,19 ± 0,08	0,11
7,5	0,04 ± 0,01	0,02

Fonte: Autor, 2019.

Houve diminuição nas deformações com adição das partículas de borracha, dado coerente com os valores encontrados para o módulo de elasticidade, que aumentaram deixando o material mais rígido, consequentemente ocorrendo menor deformação até a ruptura.

O gráfico da Figura 37 apresenta de forma mais clara a variação de deformação conforme o aumento do percentual de borracha.

Figura 37 – Gráfico das deformações obtidas através do ensaio de tração para os diferentes percentuais de borracha

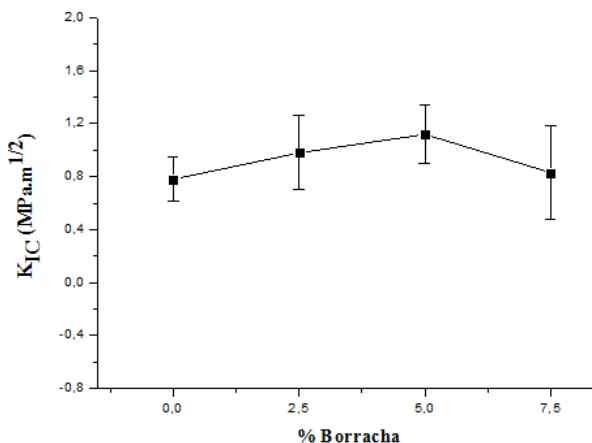


Fonte: Autor, 2019.

Apesar da diminuição dos valores de deformação, não apresentaram um comportamento linear conforme o aumento do percentual de borracha, já que a deformação com adição de 5 % ficou superior às demais, porém com maior desvio, podendo ser considerado estatisticamente igual a amostra de 2,5 %.

O gráfico da Figura 38 apresenta os valores de K_{IC} para os diferentes percentuais de borracha.

Figura 38- Gráfico de Resistência a Fratura (K_{IC}) com diferentes percentuais de borracha



Fonte: Autor, 2019.

Quan (2015) realizou análise de resistência a fratura de matriz DGEBA com adição de partículas de borracha (CSR do termo em inglês “*core-shell rubber*”) composta basicamente de polibutadieno, com diâmetro de 100nm obtendo valores de 0,92 MPa.m^{1/2} com adição de 2 % em peso de CSR, demonstrando valores próximos ao encontrado, embora o tamanho de partícula seja bastante inferior ao utilizado neste estudo.

Os resultados demonstraram que a resistência a fratura (K_{IC}) das amostras contendo borracha apresentaram comportamento semelhante as demais propriedades mecânicas, ocorrendo um aumento com adição de 2,5 % de partículas de borracha, alcançando 25,64 % de aumento em relação a resina pura, o valor alcançado com 5 % foi ainda superior com 43,60 % demonstrando-se o melhor resultado. Com 7,5 % começou a decrescer ficando com 6,41% superior ao valor padrão.

Os resultados demonstraram o real aumento na propriedade, porém houve grande desvio (28,04 %) entre as medidas para cada formulação estudada, ficando bem acima dos desvios encontrados para as demais propriedades. Aplicando a análise estatística pode-se observar que este alto desvio faz com que todas as porcentagens não tenham diferença significativa.

Esta diferença encontrada nos valores de K_{IC} para um mesmo percentual de modificador pode ser justificado pela imprecisão ao

confeccionar o entalhe em V que é feito de maneira manual nos corpos de prova.

De maneira geral, todas as análises referente as propriedades mecânicas obteve-se um grande desvio padrão para as amostras contendo modificadores comparando a resina pura. Este fator pode estar relacionado a não homogeneidade das partículas na matriz, que pode ter origem devido as partículas de borracha e poliéster possuem baixa densidade e após a mistura as partículas tendem a ir para a superfície antes que ocorra a cura. Este fator acarreta em áreas com maior/menor quantidades de partículas, obtendo-se portanto valores de resistência com alta amplitude no desvio padrão.

5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

5.4.1 Modificador placa

Na Tabela 8 são apresentados os valores dos picos de reação exotérmica que indicam a transição vítrea (T_g) dos compósitos contendo placa. Nos anexos A, B, C e D são apresentadas as análises completas.

Tabela 8 - Temperatura de transição vítrea (T_g) para as diferentes composições com placa

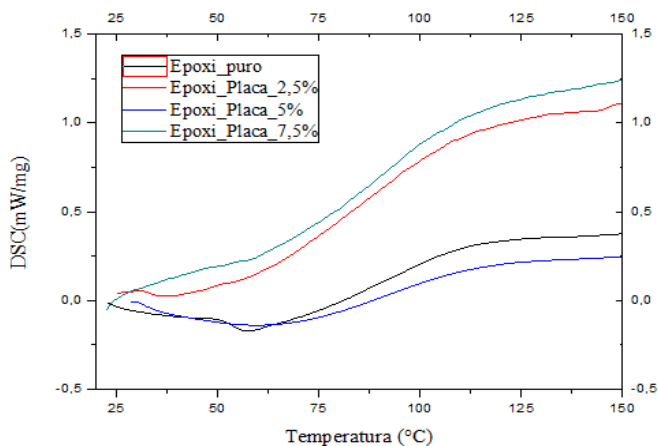
%	Placa	Temperatura de transição vítrea
Fotopolimérica		(T_g) - (°C)
0		90,0
2,5		90,5
5		90,8
7,5		91,8

Fonte: Autor, 2019.

Os valores de transições vítreas (T_g) apresentaram um comportamento linear conforme o aumento do percentual de placa. A formulação que apresentou maior T_g foi de 7,5 % com uma variação máxima próxima de 2 °C, verificando que a adição de clichê não altera de maneira significativa os valores da T_g .

A Figura 39 ilustra o fluxo de calor versus temperatura para todas as composições com placa submetidas ao ensaio de DSC no intervalo em que ocorre o pico exotérmico da T_g .

Figura 39 – Gráfico comparativo de DSC entre o epóxi puro e os diferentes percentuais de placa



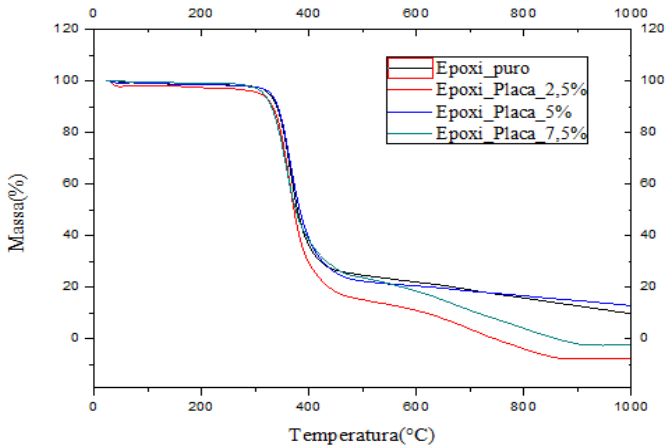
Fonte: Autor, 2019.

Através da análise de DSC observa-se que todas as amostras em diferentes proporções de placa apresentam um comportamento semelhante quanto à sua linha base, porém seus fluxos de calor estão localizados em pontos variados, com reações endotérmicas e exotérmicas ocorrendo com diferentes taxas de fluxo de calor (mW/mg), estando localizadas numa pequena faixa de intervalo entre 90 e 92 °C.

A curva da formulação com 5 % de placa apresentou o comportamento mais próximo a curva padrão e as formulações 2,5 e 7,5 % foram semelhantes entre si.

O gráfico da Figura 40 ilustra simultaneamente o comportamento de perda de massa em função da temperatura dos compósitos contendo placa.

Figura 40 – Gráfico comparativo de TGA entre o epóxi puro e os diferentes percentuais de placa



Fonte: Autor, 2019.

A análise do termograma permite inferir que a resina epóxi é termicamente estável até 250 °C. Aproximadamente 370 °C ocorre uma perda mássica brusca, que pode ser atribuída à degradação da cadeia polimérica.

Barbosa (2014) relata temperatura onde há uma queda acentuada de massa para o sistema DGEBA/TETA em 366,24 °C.

Ambas as amostras apresentam um comportamento semelhante quanto a temperatura de decomposição com pequena diferença entre o epóxi puro e as composições.

A perda de massa da resina pura apresentou estabilização linear e a formulação contendo 5 % apresentou comportamento semelhante ao padrão. As demais formulações a estabilização ocorreu de forma oscilatória e em temperaturas diferentes, porém com 2,5 e 7,5 % o comportamento foi semelhante.

As perdas de massa para as misturas são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Perda de massa para as misturas contendo placa

Misturas	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
Epóxi (padrão)	90,30	9,70
Epóxi-2,5 % placa	92,34	7,66
Epóxi-5 % placa	87,16	12,84
Epóxi-7,5 % placa	97,55	2,45

Fonte: Autor, 2019.

Há uma tendência nas amostras contendo maior percentual de placa obter maior perda de massa, já que a placa apresentou degradação completa até 600 °C. Porém esta perda de massa não foi linear conforme o aumento do percentual, já que a amostra contendo 5 % obteve menor perda de massa que a amostra com 2,5 %, isso pode estar relacionado a má distribuição das partículas na matriz, a amostra retirada aleatoriamente do corpo de prova para análise possivelmente estava com poucas partículas de placa distribuídas naquele ponto.

5.4.2 Modificador Borracha

Na Tabela 10 são ilustrados os valores dos picos de reação exotérmica que indicam a temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos contendo borracha. Nos anexos A, E, F e G são apresentadas as análises completas.

Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea (T_g) para as diferentes composições com borracha

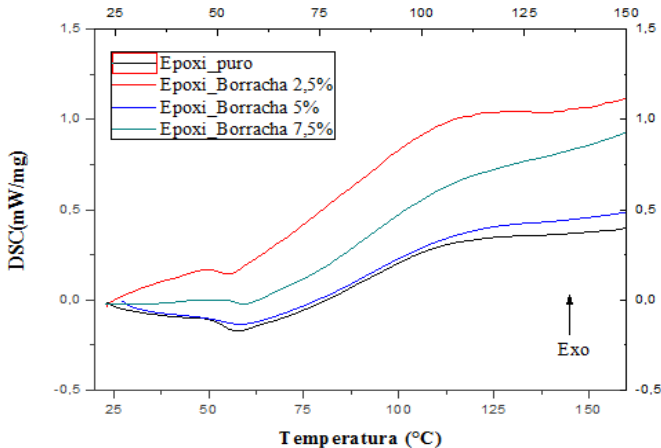
% Borracha	Temperatura de transição vítrea (T _g) - (°C)
0	90,0
2,5	93,6
5	91,1
7,5	90,8

Fonte: Autor, 2019.

O maior valor encontrado foi para a formulação com menor porcentagem de borracha (2,5 %) e conforme o aumento do percentual, a T_g diminuiu, mas ainda ficando superior ao padrão. Este comportamento não era esperado, pois o material adicionado possui uma T_g menor que a matriz, porém sendo a T_g uma característica ligada a estrutura do material, pode-se afirmar que a carga provocou uma pequena alteração aumentando a densidade de reticulação da estrutura.

A Figura 41 ilustra o fluxo de calor versus temperatura para todas as composições com borracha submetidas ao ensaio de DSC.

Figura 41 – Gráfico comparativo de DSC do epóxi puro e com adição de diferentes percentuais de borracha



Fonte: Autor, 2019.

Através da análise de DSC observa-se que todas as amostras em diferentes proporções de borracha apresentam um comportamento semelhante quanto à sua linha base, porém seus fluxos de calor estão localizados em pontos variados, com reações endotérmicas e exotérmicas ocorrendo com diferentes taxas de fluxo de calor (mW/mg), no entanto suas transições vítreas, presentes no pico da reação exotérmica, estão localizadas numa pequena faixa de intervalo entre 90 e 94 °C.

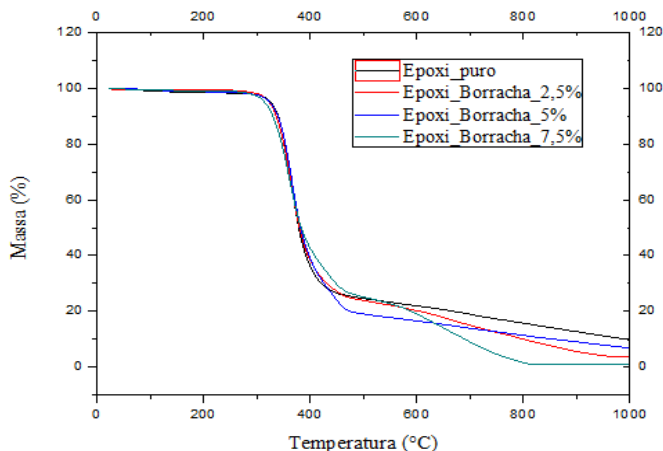
Silva et al. (2016) relata que as amostras de matriz epóxi (DGEBA) modificadas com EVA (copolímero Etileno Acetato de Vinila) apresentaram Tg de aproximadamente 96 °C, comprovando os valores encontrados neste estudo.

Sobrinho et al. (2012) observou o mesmo comportamento, no qual a adição de EVA proporcionou uma Tg de 99,88 °C após a adição de 1,0 % na composição.

A curva para formulação com 5 % de borracha apresentou o comportamento mais próximo a curva padrão.

O gráfico da Figura 42 ilustra simultaneamente o comportamento de perda de massa em função da temperatura dos compósitos contendo borracha.

Figura 42 – Gráfico comparativo de TGA entre o epóxi puro e os diferentes percentuais de borracha



Fonte: Autor, 2019.

É possível observar que ambas as amostras apresentaram um comportamento semelhante quanto a temperatura de decomposição em torno de 400 °C.

Novamente a curva para a formulação contendo a proporção de 5 % apresentou comportamento mais semelhante ao padrão, porém com perdas de massas distintas.

As perdas de massa para as misturas são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Perda de massa para as misturas contendo borracha

Misturas	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
Epóxi (padrão)	90,30	9,70
Epóxi-2,5 % borracha	96,42	3,58
Epóxi-5 % borracha	93,15	6,85
Epóxi-7,5 % borracha	98,87	1,13

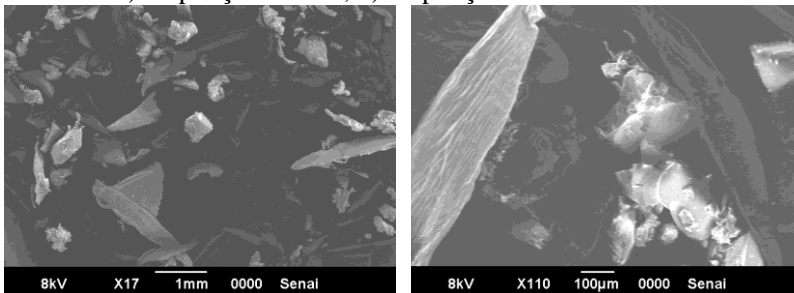
Fonte: Autor, 2019.

Há uma tendência nas amostras contendo maior percentual de borracha obter maior perda de massa, já que a borracha pura apresentou degradação completa até 600 °C. Porém esta perda de massa não foi linear conforme o aumento do percentual, já que a amostra contendo 5 % obteve menor perda de massa que a amostra com 2,5 %, isso pode estar relacionado a má distribuição das partículas na matriz, a amostra retirada aleatoriamente do corpo de prova para análise possivelmente estava com poucas partículas de borracha distribuídas naquele ponto.

5.5 ANÁLISE DE MEV

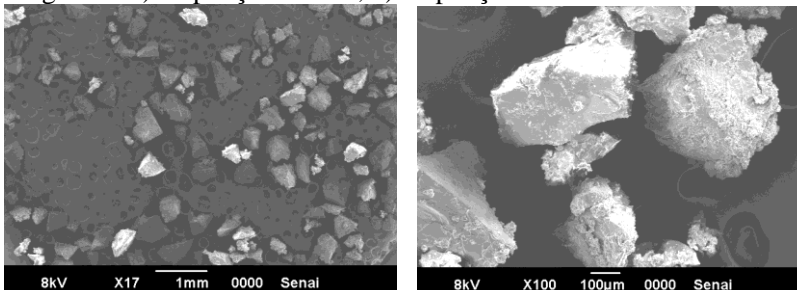
Aplicou-se a técnica de a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação do tamanho e morfologia das partículas. As figuras 43 e 44 apresentam as imagens da placa e da borracha respectivamente.

Figura 43 – MEV da superfície das partículas de placa após moagem mecânica: a) ampliação de 17x; b) ampliação de 110x



Fonte: Autor, 2019.

Figura 44 - MEV da superfície das partículas de borracha após moagem criogênica: a) ampliação de 17x; b) ampliação de 100x

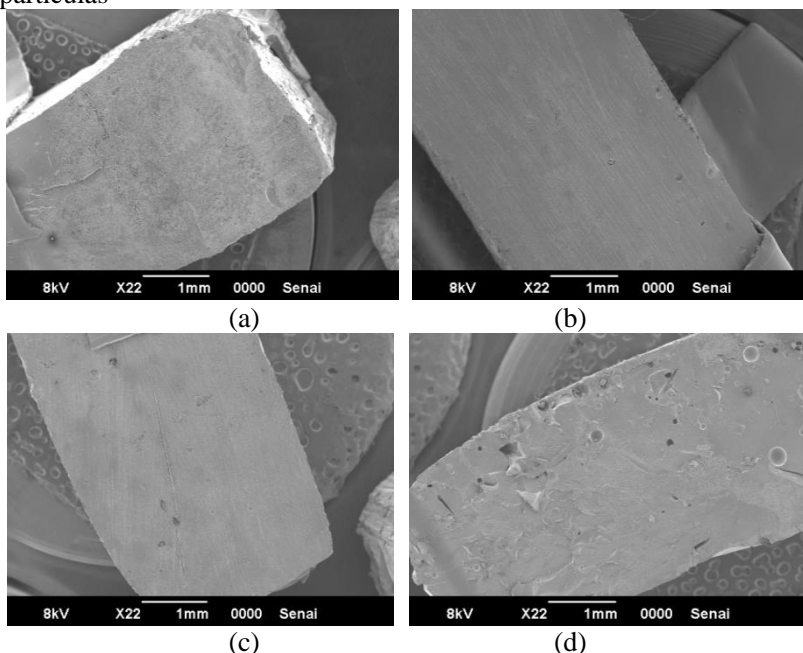


Fonte: Autor, 2019.

Através das micrografias é possível observar que o método de moagem interferiu na morfologia das partículas, a placa moída por processo mecânico resultou em partículas mais irregulares com grande variação de tamanho e morfologia, já as partículas de borracha moída por processo criogênico de alta energia apresentaram maior uniformidade de tamanho e morfologia.

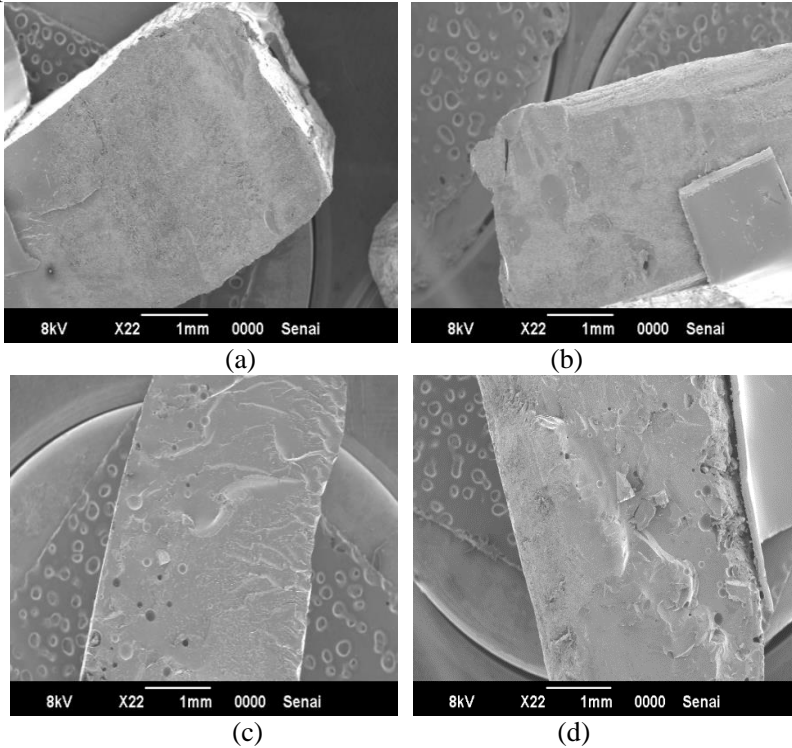
A mesma técnica foi utilizada para analisar os compósitos com adição de 2,5, 5 e 7,5 % dos modificadores, tendo como base a composição padrão (0%). As Figuras 45 e 46 ilustram as composições com placa e borracha respectivamente.

Figura 45 - MEV das superfícies dos compósitos epóxi/placa: a) 0 % partícula; b) 2,5 % de partículas (c) 5 % de partículas, (d) 7,5 % de partículas



Fonte: Autor, 2019.

Figura 46 - MEV das superfícies dos compósitos epóxi/borracha: a) 0 % partícula; b) 2,5 % de partículas (c) 5 % de partículas, (d) 7,5 % de partículas



Fonte: Autor, 2019.

Nas primeiras figuras (Figura 43 a e 44 a), observa-se o material puro, com nenhuma formação de microvazios, com adição de 2,5 e 5 % de placa ocorre um pequeno aumento, porém ainda é difícil a percepção, já com adição de 7,5 % é possível visualizar maior quantidade de microvazios.

Os compósitos contendo borracha apresentaram comportamento semelhante, porém já com 5 % foi possível observar um aumento considerável dos microvazios.

Durante a cura do epóxi ocorre uma reação exotérmica, com formação de microbolhas que se aderem à superfície das partículas, portanto quanto maior adição de partículas há uma tendência no aumento de microvazios.

Maciel (2017) relata que a formação de vazios nos compósitos de matriz polimérica está quase sempre associada ao aprisionamento de ar entre as camadas do compósito.

Olmos et al. (2013) explica que a possível causa da queda na resistência do compósito é devido aumento na quantidade de microvazios, que funcionam como “defeitos”, quanto mais partículas são adicionadas à matriz maior quantidade de microvazios são formados, fazendo com que o material crie maiores quantidades de pontos de concentração de tensão, tornando-o menos resistente.

6 CONCLUSÃO

O resíduo da indústria flexográfica foi caracterizado através de suas propriedades mecânicas, térmicas e análise espectroscópica, podendo-se concluir que é composto por duas camadas, uma parte superior de borracha constituída de estireno butadieno (SBR) e uma base de poliéster caracterizado como o politeraftalato de etileno (PET).

As placas foram submetidas ao processo de separação com solvente em sistema do tipo Soxhlet, mostrando-se um método eficiente para separar as camadas que compõem as placas fotopoliméricas.

Para avaliação dos efeitos das características mecânicas, térmicas e microestruturais proporcionadas a matriz epóxi com a incorporação do resíduo, utilizou-se dois tipos de modificadores, o resíduo ao natural, conforme recebido da indústria após descarte, e apenas a borracha, oriunda do mesmo resíduo, obtida após processo de separação das camadas.

Dentre as composições contendo placa os valores para o limite de resistência a tração (LRT) apresentaram um comportamento oscilatório com o aumento do percentual. O melhor resultado encontrado foi com 5 %, porém com valores abaixo do padrão, demonstrando que a incorporação da placa inteira não afeta de maneira favorável esta propriedade. Os valores encontrados para o Módulo (E) foram inversamente proporcionais ao LRT, conforme a diminuição do LRT, maior os valores alcançados para o E.

Já para a propriedade de resistência a fratura (K_{IC}) as amostras contendo placa apresentaram certa linearidade conforme o aumento do percentual, chegando a 61,54 % com adição de 5 % de partículas e o maior valor encontrado foi com adição de 7,5 %, com aumento de 134,61 % em relação ao padrão, demonstrando que a placa afeta de maneira favorável esta propriedade.

Para as composições contendo borracha, com a incorporação de 2,5 % de partículas, obteve-se um aumento máximo de 27 % no LRT e o maior Módulo de Yong (E), mantendo-se alto com adição de 5 % com aumento de 26,8 % em relação a resina pura e com adição de 7,5 % o valor ficou próximo ao padrão. Os resultados demonstraram uma melhora considerável na resistência e conseqüente aumento no Módulo (E), demonstrando que a rigidez do material é afetada com a incorporação da borracha.

A resistência a fratura (K_{IC}) das amostras apresentaram comportamento semelhante as demais propriedades mecânicas, obtendo-se um aumento com adição de 2,5 % correspondente a 25,64 % em

relação a resina pura e com 5 % foi ainda superior com 43,60 %, demonstrando-se o melhor resultado alcançado. Com 7,5 % de adição houve um decréscimo, ficando próximo ao valor padrão. Os resultados demonstraram o aumento na propriedade, porém com grande desvio entre as medidas para cada formulação estudada.

A maioria das propriedades mecânicas analisadas utilizando tanto a placa quanto a borracha (excessão do K_{IC} da placa) os resultados demonstraram melhoras consideráveis até a porcentagem de 5% e posterior declínio em 7,5 % igualando-se ao padrão sem modificador, este aspecto designa o ponto de saturação, ou seja, a máxima porcentagem que pode ser adicionada na composição sem que haja perda das propriedades.

Os resultados demonstraram que adição da placa inteira afeta de maneira distinta as propriedades mecânicas comparada as amostras contendo apenas borracha, em que os resultados para o LRT foram baixos, porém o K_{IC} aumentou consideravelmente, o que pode estar diretamente relacionado a camada de poliéster.

Para as análises térmicas verificou-se que não há uma grande modificação nos valores de temperatura de transição vítrea (T_g) quanto à adição de partículas borracha ou placa ao compósito.

Quanto às temperaturas de decomposição também não apresentaram grandes modificações, um fator relevante quando se pensa em uma aplicação, já que o compósito poderá ser aplicado no mesmo ambiente que a resina pura.

As micrografias ilustraram que o método de moagem interferiu na morfologia das partículas, em que a borracha apresentou maior uniformidade de tamanho e morfologia que a placa.

O MEV dos compósitos mostrou que a adição de maior quantidade de partículas aumenta a quantidade de microvazios, sendo nitidamente observado nas formulações contendo 7,5 % de placa e borracha, porcentagem em que houve decréscimo na maioria das propriedades, demonstrando que este fator interfere na resistência do compósito.

O aumento das propriedades mecânicas do compósito com a incorporação do resíduo fotopolímero pode ser considerado um grande avanço para aplicações de engenharia que não necessitam de grandes esforços, tais como revestimentos internos de veículos, móveis, etc, pois o custo para a produção desse compósito pode ser considerado baixo quando comparado com o custo do epóxi puro, já que utiliza de um resíduo oriundo da indústria flexográfica, utilizado para impressão de

embalagens flexíveis, um setor que movimenta grande parte da economia da cidade de Criciúma e região.

Os resultados demonstraram-se promissores, mesmo levando em consideração os fatores desfavoráveis como a utilização de um resíduo composto por dois materiais diferentes. A granulometria bastante superior a encontrada na literatura, em que estudos demonstram ser um fator de grande relevância nas propriedades do compósito. Outro fator positivo a ser considerado é o fato da utilização do resíduo de forma natural, sem nenhum processamento químico de modificação, com objetivo de ter melhor aderência na matriz.

Além do relevante aspecto ambiental de reaproveitamento de um resíduo apresentada neste estudo, há a possibilidade de redução dos custos de produção, substituindo a resina epóxi virgem pela incorporação deste material, proporcionando ainda uma melhora considerável nas propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS

ABFLEXO/FTA. Associação Brasileira Técnica de Flexografia. **Flexografia**. Disponível em: <<http://www.abflexo-fta.com.br>>. Acesso em 13 de outubro de 2017.

ABIGRAF. Associação Brasileira da Indústria Gráfica. **Números da indústria gráfica brasileira**. São Paulo. 2017. 17p. Disponível em: <www.abigraf.org.br>. Acesso em 13 de outubro de 2017.

ABTG. Associação Brasileira de Tecnologia Gráfica. **Manual de impressão flexográfica**. São Paulo. 2012. 84p. Disponível em: <www.abtg.org.br>. Acesso em 13 de outubro de 2017.

ALÉSSIO, R. G.; RIBEIRO, F. M. **Guia técnico ambiental da indústria gráfica**. São Paulo, 2003. 68p. Disponível em: <www.fiesp.com.br>. Acesso em 13 de outubro 2017.

ALMEIDA, C. N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi/DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplateformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) 2005. 115 f. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.

ALMEIDA, J. R. M.; MONTEIRO, S. N. The influence of the amount of hardener on the tensile mechanical behavior of an epoxy system. **Polymers for Advanced Technologies**. v. 9, p. 216-221. 1998.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P. Kinetics of Polyethylene Terephthalate (PET) and Polystyrene (PS) Dynamic Pyrolysis. **World Academy of Science, Engineering and Technology**. v. 42, p 1253-1261. 2010.

AMARAL, C. R. **Estudo do impacto da estrutura do agente de entrecruzamento na resina DGEBA na produção de compósitos particulados**. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense.

ANDRÉS, M., A. et al. Fracture toughness of epoxy resins modified with polyethersulfone: influence of stoichiometry on the morphology of

the mixtures. **Journal of Applied Polymer science**, v. 69, p. 183-191. 1998.

ARANTES, T. M. **Modificação das propriedades dos polímeros comerciais de SBR e NBR a partir da incorporação de nanopartículas sintéticas**. Tese (Doutorado em Ciências). 2012. 119 f. Universidade Federal de São Carlos.

ASHBY, M.F., JONES, D.R.H. **Engenharia de materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.371 p.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. (ED.). **Físico-química**. 7 a ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2002. Vol. 2, p. 518.

BARBOSA, F. M. **Caracterização mecânica e térmica de compósitos naturais modificados com ciclodextrina e fibras vegetais utilizando como matriz uma resina termofixa DGEBA/TETA**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). 2014. 134 f. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.

BECKER, C. M. **Estudo das propriedades mecânicas e antichamas de nanocompósitos de HDL/Epoxi e compósitos HDL/Epóxi/Fibra de vidro**. Tese (Doutorado Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). 2011. 144f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BIZI, C. M. P. **Efeitos das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetileneno nas propriedades de blendas de borracha natural/estireno butadieno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) 2007. 144 f. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

BRUYERE, D. et al. Cryogenic ball milling: A key for elemental analysis of plastic-rich automotive shedder residue. **Powder Technology**. v 294, p. 454-462. 2016.

CALLISTER JÚNIOR, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 448.

CAPELLA, M. C. et al. **Propriedades mecânicas em laminados fibras de vidro e fibra de carbono em resina epóxi**. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2012. Universidade estadual Paulista.

CARMO, D. M. et al. **Efeito de EPDM modificado nas propriedades mecânicas e no processamento de composições de EPDM contendo resíduo de EPDMR**. Polímeros vol.22 no.1 São Carlos. 2012.

CHANDRASEKARAN S. et al. Preparation and characterization of grafite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: mechanical, electrical and termal properties. **Eur Polym J**; 49(12) p 3878–88, 2013.

CHOI, J.; YEE, A. F.; LAINE, R. M., Toughening of cubic silsesquioxane epoxy nanocomposites using sore-shell rubber particles: A three-component hybrid system. **Macromolecules**. v. 37 p. 3267-3276. 2004.

CORDEIRO, C. C. **Recuperação e caracterização de materiais fotopoliméricos empregados na indústria flexográfica**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). 2007. 88 f. Universidade do Extremo Sul Catarinense.

CORDEIRO, C. C. et al. A Study of the Recycling and Stability of Flexographic Photopolymer Plates. **Journal of Applied Polymer Science**. P. 1436-1441. 2010

COSTA, M. P. M. **Estudo da tenacificação do poliestireno com elastômero butadiênicos**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CTB **Ciência e Tecnologia da Borracha**. Disponível em: <https://ctborracha.com/?page_id=4319>. Acesso em 13 de outubro de 2017.

DELOGU, F.; GORRASI, G.; SORRENTINO, A. Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. **Progress in Materials Science**, v. 86. p 75–126. 2017.

DONG, X. et al. Fire behavior of novel imidized norbornene-containing poly(ethylene terephthalate) copolymers: Influence of retro-Diels-Alder reaction at high temperature. **Polymer Degradation and Stability**. v 146. p 105-112. 2017.

ELNAGAR, K. et al. Dyeing of Polyester and Polyamide Synthetic Fabrics with Natural Dyes Using Ecofriendly Technique. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Textiles**, 2014.

FERNANDES, I. J. F. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de cinza de casca de arroz em matriz epóxi**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) 2015. 165f. Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

FERNÁNDEZ, G. **Química Orgânica**. Disponível em: <<http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia>>. Acesso 20 de março de 2018.

GEIGER, M. **Thermal Analysis of Rubbers and Elastomers**. Applications Scientist. 2017. 65p. Disponível em: <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/Thermal-Analysis-of-Rubbers-and-Elastomers_AkronWorkshop.pdf> Acesso 15 de março de 2018.

GENTE, V. et al. **Cryo-comminution of plastic waste**, Waste Manag. v. 24. p. 663-672, 2004.

GILFILLAN, W. N. Preparation and characterization of composites from starch and sugar cane fibre. **Industrial Crops Products**, Sidney, v.3, n.2, p. 45-54, 2012.

GONZÁLES-GARCIA, F. et al. Caracterização do sistema éter diglicídico do bisfenol A / poliaminas alifáticas. **Polímeros**. vol.15 n.4, 2005.

GONSALEZ, W. O.; SANTANA, R. M. C. **Tecnologia de reciclagem de resíduos de borracha**. Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves, 2012.

GRISON, E. C. et al. **Borrachas e seus aditivos: componentes, influencias e segredos**. Porto Alegre. 2010. 206f. Editora letra e vida.

Disponível em: <<http://www.cya.com.br/docs/borracha-e-seus-aditivos.pdf>> Acesso 22 de março de 2018.

GUIMARÃES, V. A. et al. Sistema de baixo custo para nucleação de pré-trincas por fadiga em corpos de prova de tenacidade à fratura. **Materials Research**, Guaratinguetá, v. 4, n. 3, p. 205-209, 2001.

GUNASEKARAN, S. et al. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. **Spectrochimica Acta Part A**, p 8. 2006.

HERNÁNDEZ, N. L. P. **Estudo e avaliação da aplicação do laser CO₂ na produção de resina epóxi em microreatores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2010. 120 f. Universidade Estadual de Campinas.

HYRAYAMA, D.; SARON, C. Moagem e desvulcanização por microondas da borracha estireno-butadieno (SBR). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.1,p 34-38, 2012.

IJIMA, T. et al. Toughening of epoxy resins by modification with aromatic polyesters. **Journal of Applied Polymer Science**, 43(3), 463-474. 1991.

IREZ, A. B. et al. Design and Mechanical-Physical Properties of Epoxy-Rubber Based Composites Reinforced with Nanoparticles. **Advances in Material & Processing Technologies Conference**. 2017.

JONNA S.; LYONS, J. Processing and properties of cryogenically milled post-consumer mixed plastic waste. **Polymer Testing**. v 24, p. 428-434. 2005.

KAR, S.; BANTHIA, A. K. Synthesis evaluation of liquid amine-terminated polybutadiene rubber and its role in epoxy toughening. **Journal Applied Polymer Science**, v. 96, p. 2446-2453. 2005.

KIM, J. R.; KIM, J. J. Epoxy Resins Toughened with Surface Modified Epoxidized Natural Rubber Fibers by One-Step Electrospinning. **Materials**, 10, 464, 2017.

LOPES, F. P. D. **Estudos adicionais dos compósitos poliméricos reforçados por fibras de curauá**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). 2011. 79 f. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

LUCAS, E. F. et al. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. 3. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 357p. 2001.

MACEDO, D. G. **Compósitos de serragem de madeira e resíduos de recauchutagem de pneu**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). 2008. 144f. Universidade de Brasília.

MACIEL, N. O. R. **Análise mecânica comparativa de tração, flexão e impacto entre compósitos reforçados com fibras de curauá e compósitos reforçados com fibras de vidro**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2017. 119f. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1991. 197p.

MILAGRES, K. I. **Formulação e caracterização de uma resina epóxi com memória de forma**. 2015. 92f. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

MOELER, H.; KAISERSBERGER, E. DSC on Polymeric Materials. **Annual for science and Industry**. São Paulo, 19--?.

OLMOS, D. et al. Rubber Particles from Tires Out of Use as Toughness Modifiers of Epoxy-Based Thermosets. **The Journal of Adhesion**. 89:9, 697-713, 2013.

OPELT, C.V. et al. **Tenacidade a fratura de resina epóxi DGEBA com incorporação de copolímero em bloco (PEO-PPO-PEO) e grafeno**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Cuiabá, 2014.

PARK, C. H. et al. Application of electrostatic separation to the recycling of plastic wastes: separation of PVC, PET, and ABS. *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 249-255, 2008.

PAVIA, D. L. **Introdução a espectroscopia**. Revisão técnica Paulo Sergio Santos: Tradução Pedro Barros e Roberto Torrejon. 2 ed. São Paulo. Cengage Learning. 2015

PEREIRA, D. S. **Propriedades de materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com um éster de silsesquioxino**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). 2006. 126 f. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.

PIEROZAN, N. J. **Reciclagem de Resíduos de Borracha**. 2007. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MjM5>> Acesso em 19 de abril de 2018.

PIRES, G. **Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). 2006. 156f. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.

PIRES, G. et al. Caracterização Físico-Química e Mecânica do Sistema Éster de Silsesquioxano/ Resina Epóxi DGEBA/ Dietilenotriamina. **Revista Matéria**, v. 10, n. 2, pp. 317-330, 2005.

QUAN, D. et al. Mechanical and fracture properties of epoxy adhesives modified with graphene nanoplatelets and rubber particles. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 29f. 2018

QUAN D.; IVANKOVIC A. Effect of core-shell rubber (CSR) nanoparticles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer. **Polymer** 66:16–28, 2015.

QUINAYÁ, D. C. P. **Fabricação e Caracterização de Materiais Compósitos Resina Epóxi/Fibras de Bucha (Luffa cylindrica)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos). 2017. 266f. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

RAMOS, V. D. et al. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. **Polymer Testing Material Properties**. 24 p 387–394, 2005

RANGEL, S. A. **Nanocompósitos baseados no sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com uma resina epoxídica de silsesquioxano**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2006. 135 f. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.

RODRIGUES, F. B. B. M. **Preparação e caracterização de blendas a partir de resíduos sólidos poliméricos**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) 2004. 75f. Universidade do Extremo Sul Catarinense.

ROMAN, Ademair. **Polietileno PEBD: processos de transformação**. 2. ed. São Paulo (SP): Érica, 1997. 261 p.

RONG, M. Z. et. al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**. Guangzhou, v. 61, n. 6, p.1437-1447, 2001.

ROSA, B. de P. **Caracterização mecânica e térmica de um polímero termorrígido modificado com fibra de buriti**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 2017. 77f. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

SAHA, B., GHOSHAL, A.K., **Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles**. Chem Eng J, v. 111(1); 2005. P 39-43.

SANTANA, E.C.A. et al. **Influência da porosidade na temperatura de transição vítrea de compósitos na carbono/epóxi**. Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu. 2009.

SCARPETA, E. **Flexografia – Manual Prático**. 1^a ed. Editora Bloco Comunicação Ltda, 2007. 229 p.

SENAI. **Manual de impressão flexográfica**. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/220385348/Manual-de-Impressao-Flexografica-Senai>> Acesso em 13 de outubro de 2017.

SENG, B. et al. Municipal solid waste in Phnom Penh, capital city of Cambodia. **Waste Management**. v. 29, p. 491-500, 2011.

SILVA, et al. **Aplicação de resíduos de EVA da indústria de calçados como agente de tenacificação de polímeros termorrígidos**. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

SIMAL, A. L. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EduFSCAR, 2002. 58p

SOBRINHO, L. L. et al. Effects of rubber addition to an epoxy resin and fiber glass-reinforced composite. **Polymer Composites**, 33(2):295-305, 2012.

SMITH, A. P. et al. Cryogenic Mechanical Alloying of Poly(methyl methacrylate) with Polyisoprene and Poly(ethylene-alt-propylene). **Macromolecules**. v. 33, 2595-2604, 2000.

SPINACE, M. A. S; PAOLI, M. A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros**. Química Nova. vol.28 no.1, 13084-971. 2005.

TEIXEIRA, M. M. **Reciclagem de embalagens tipo stand up pouch: viabilidade técnica e teste industrial**. 2013. 55f. Trabalho de conclusão de curso. Escola de Engenharia de Lorena

VECCHIA, G. D. **Nanocompósitos de sistema epóxi: Cura da resina epóxi DGEBA com o octa(methyl-3,3-dimetil-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxano e a etilenodiamina**. 2003. 67f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.

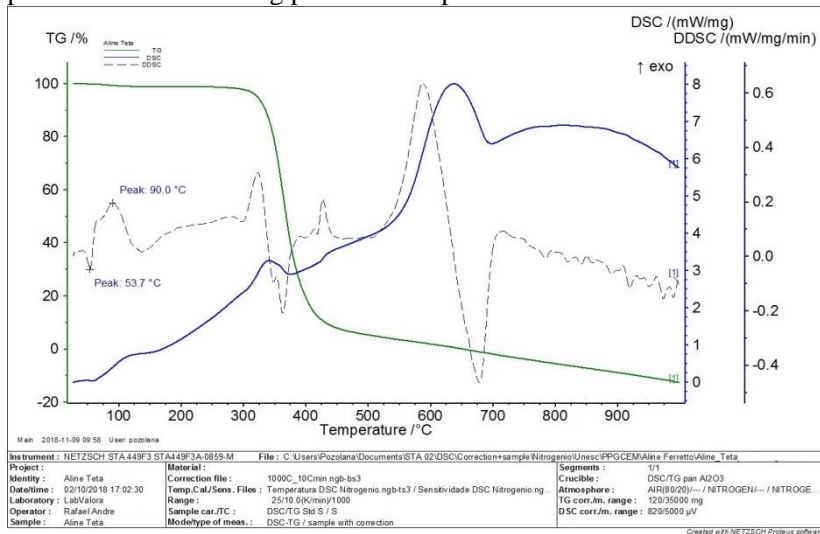
WEIHERMANN, W. R. K. **Desenvolvimento de um sistema epoxídico autorregenerável utilizando polidimetilsiloxano amino funcional**. 2015. 244f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade do Estado de Santa Catarina.

WITMANN, G. C. P. Tratamento superficial de filmes plásticos. **Revista Tecnologia Gráfica**. São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.revistatecnologiagrafica.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1481:tratamento-superficial-de-filmesplasticos&catid=46:como-funciona&Itemid=183>. Acesso 04 de maio de 2018.

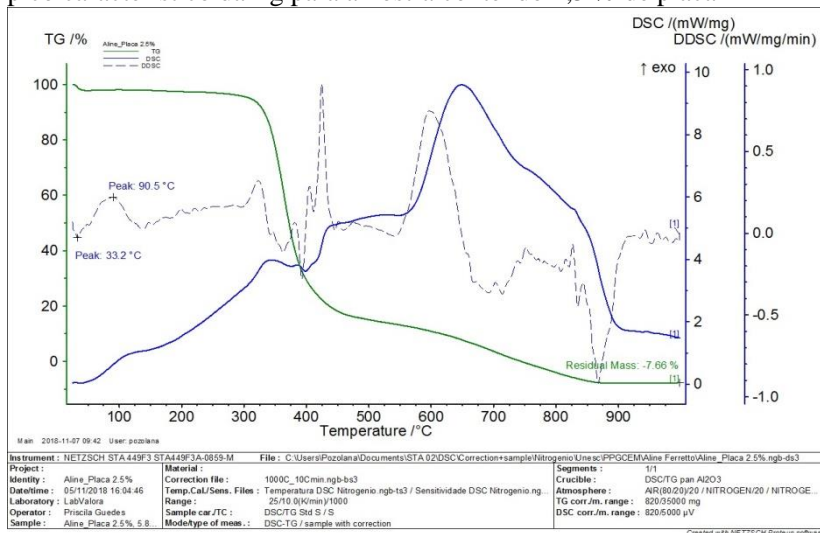
ZHAO, Y. et al. Simultaneously enhanced cryogenic tensile strength and fracture toughness of epoxy resins by carboxylic nitrile-butadiene nano-rubber. **Composites Part A: Applied Science na Manufacturing** v 55, p 178-187, 2013.

ANEXOS

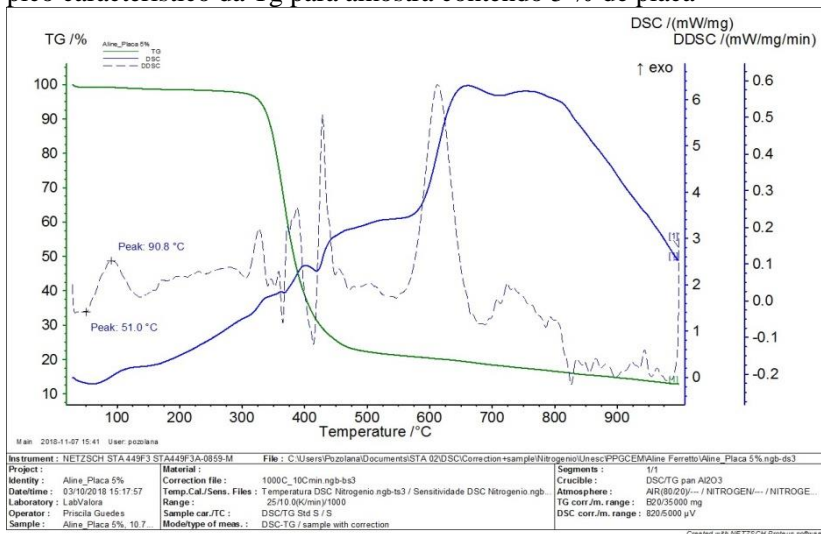
ANEXO A - Curva DSC/TG aplicada a derivada para determinação do pico característico da Tg para amostra padrão



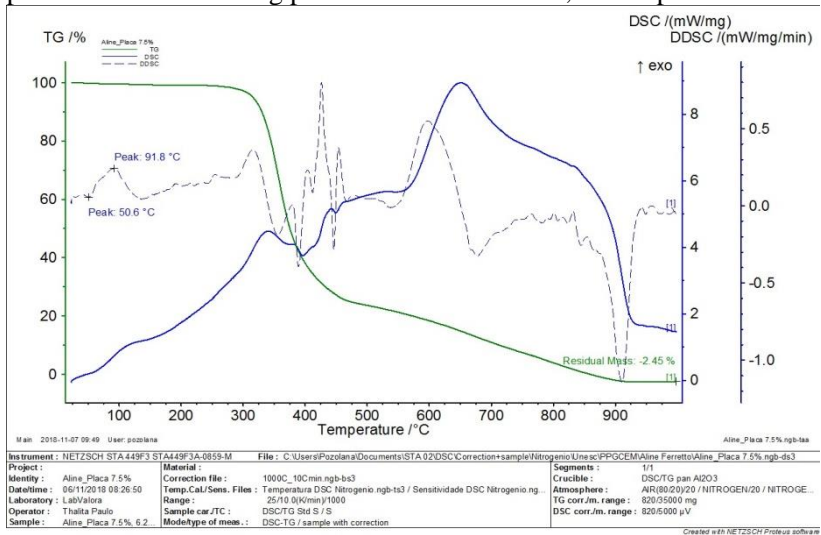
ANEXO B - Curva DSC/TG aplicada a derivada para determinação do pico característico da Tg para amostra contendo 2,5 % de placa



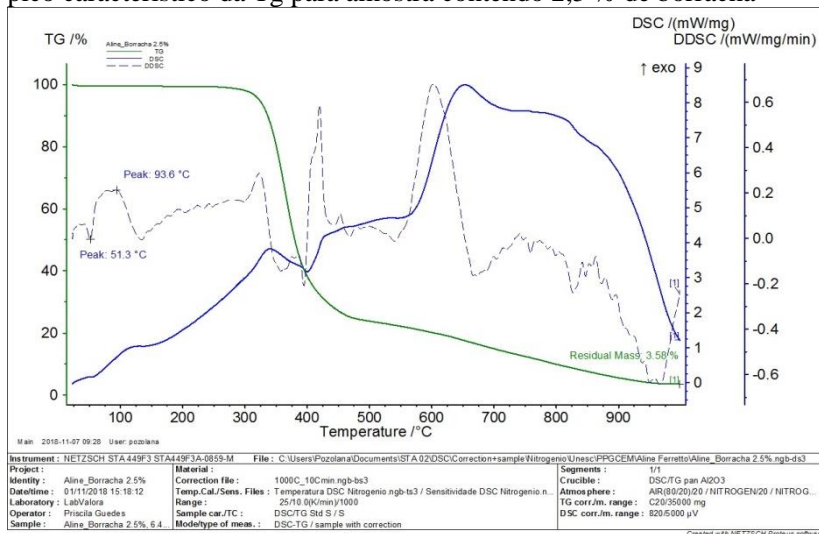
ANEXO C - Curva DSC/TG aplicada a derivada para determinação do pico característico da Tg para amostra contendo 5 % de placa



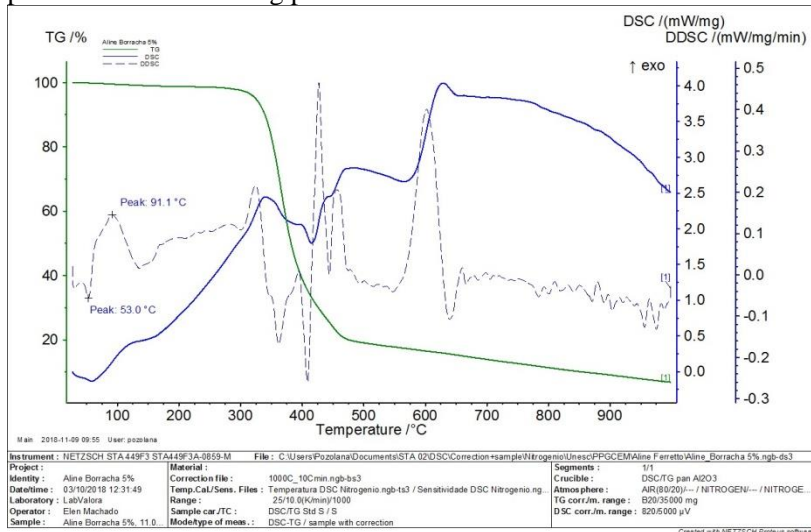
ANEXO D - Curva DSC/TG aplicada a derivada para determinação do pico característico da Tg para amostra contendo 7,5 % de placa



ANEXO E – Curva DSC/TG aplicada a derivada para determinação do pico característico da Tg para amostra contendo 2,5 % de borracha



ANEXO F - Curva DSC/TG aplicada a derivada para determinação do pico característico da Tg para amostra contendo 5 % de borracha



ANEXO G - Curva DSC/TG aplicada a derivada para determinação do pico característico da Tg para amostra contendo 7,5 % de borracha

