

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

KELLY CRISTINA DE CASTRO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE COMPATIBILIZAÇÃO EM COMPÓSITO
DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM PÓ DE BORRACHA DE PNEU

PONTA GROSSA
2012

KELLY CRISTINA DE CASTRO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE COMPATIBILIZAÇÃO EM COMPÓSITO
DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM PÓ DE BORRACHA DE PNEU

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestra do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de desenvolvimento e Caracterização de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro
Co-orientadora: Prof. Dr^a. Adriane Bassani Soweck.

PONTA GROSSA
2012

C355d Castro, Kelly Cristina de
Desenvolvimento de processos de compatibilização em compósito de polietileno de alta densidade com pó de borracha de pneu / Kelly Cristina de Castro. Ponta Grossa, 2012.
101 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – área Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.

Coorientadora: Profa. Dra. Adriane Bassani Soweck.

1. Borracha de pneu. 2. Pneus – propriedades. 3. Pneus - caracterização I. Pinheiro, Luís Antonio. II. Soweck, Adriane Bassani. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 678.29

TERMO DE APROVAÇÃO

KELLY CRISTINA DE CASTRO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE COMPATIBILIZAÇÃO EM COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM PÓ DE BORRACHA DE PNEU

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:


Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro
Depto de Engenharia de materiais, UEPG/PR.


Profª. Drª. Regina Célia Reis Nunes
Instituto de Macromoléculas, UFRJ/RJ.


Prof. Dr. Benjamin de Melo Carvalho
Depto de Engenharia de materiais, UEPG/PR.

Ponta Grossa, 02 de agosto de 2012.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir a realização deste trabalho e por nunca ter me abandonado nos desertos em que atravessei.

Aos meus pais e meus irmãos, por estarem sempre ao meu lado, nos bons e maus momentos.

Ao Luiz Rafael, parte fundamental da minha vida. Obrigada pela paciência e dedicação esse tempo todo.

A todos os amigos que conquistei durante o mestrado. Costumo dizer que quem tem amigos, nunca está só. Felizmente, estou longe de ser uma pessoa sozinha.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro, agradeço pela amizade, orientação e ensinamentos. Espero que a nossa parceria continue por muitos anos.

À minha co-orientadora, Prof. Dr^a. Adriane Bassani Soweck, que como amiga soube incentivar-me.

A todo o corpo docente do Programa de Pós-graduação em ciência e engenharia de materiais que contribuíram para meu crescimento intelectual.

Ao CNPQ, Capes e Fundação Araucária pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

À Presidente Recapagem, pela doação do pó de borracha de pneu.

À Braskem, pela doação do Polietileno de alta densidade.

À Dow química, pela doação do compatibilizante.

Aos técnicos dos laboratórios de engenharia de materiais, Dirceu, Douglas e Milton por todo auxílio e esforço em ensinar-me as técnicas experimentais mais relevantes para minha pesquisa.

Ao Prof. Msc. Selauco, por me auxiliar na técnica de *hot stage*. Agradeço toda sua disposição.

Aos técnicos do complexo de laboratórios multiusuário, Nilson e Luzia. Agradeço por estarem sempre prontos a me ajudar e pelo tempo e esforço que dedicaram a mim e meu trabalho.

Ao Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pelo uso dos laboratórios.

Aos técnicos de laboratório Fernando e Oswaldo da Universidade Federal de São Carlos, pelo auxílio durante nossa passagem pelos laboratórios.

“O lance com os planos é que eles não levam em conta o inesperado. Então, quando nos arremessam uma bola curva para rebatermos na vida, nós temos que IMPROVISAR. Claro! Alguns são melhores que os outros. Já alguns têm que partir para o plano B e fazê-lo dar certo. E, às vezes, o que queremos é exatamente o que precisamos, mas, às vezes, o que precisamos é de um NOVO PLANO” (Meredith Grey).

RESUMO

Os pneus são materiais poliméricos de difícil reaproveitamento e reciclagem, devido à presença do aço e estrutura molecular dos mesmos. A elevação na frota nacional de veículos provocou um aumento na produção e, conseqüentemente, descarte de pneus. Quando os pneus chegam ao final da vida útil, tornam-se inservíveis, sendo na maioria das vezes descartados de forma inadequada. Quando isso ocorre surgem problemas relacionados com a saúde pública e meio ambiente. O objetivo geral desse trabalho foi viabilizar o reaproveitamento de resíduos de borracha de pneu através da incorporação em matriz de polietileno de alta densidade (PEAD). Com intuito de melhorar a adesão interfacial e propriedades finais buscou-se compatibilizar a mistura com adição do copolímero de etileno octeno-1 (C_2C_8). O tamanho e distribuição das partículas de borracha de pneu foram avaliados pela técnica de distribuição granulométrica. As caracterizações morfológicas foram feitas em um espectrômetro Raman com microscópio ótico acoplado e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades mecânicas foram estudadas por ensaios de resistência a tração e impacto, para avaliá-las foram realizados testes estatísticos. As caracterizações térmicas foram feitas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e com auxílio da análise termo-ótica de *Hot Stage*. Observou-se através das micrografias eletrônicas de varredura que o processamento realizado em extrusora dupla-rosca foi eficiente, resultando em misturas com boa distribuição e dispersão. Os espectros FT-Raman mostraram que o agente compatibilizante não agiu na interface das misturas e que as partículas de pó de borracha de pneu foram encapsuladas pelo PEAD. A resistência ao impacto das misturas binárias PEAD/ C_2C_8 apresentaram um aumento significativo e nas misturas PEAD/PBP as propriedades foram mantidas em teores de até 40% de pó de borracha de pneu (PBP). As misturas também apresentaram valores elevados de deformação na ruptura se comparado com o polímero puro, sendo que, as amostras que apresentaram valores altos de resistência ao impacto também apresentaram alta deformação. O C_2C_8 não agiu como agente nucleante, sendo que ocorreu um abaixamento da temperatura de fusão e a cristalização foi influenciada pelas taxas de resfriamento. Um dos maiores benefícios do trabalho foi a possibilidade da adição de grande quantidade pó de borracha de pneu na matriz mantendo as propriedades de resistência ao impacto. Nesse sentido, diminuição dos custos dos materiais.

PALAVRAS-CHAVE: Pneus, borracha de pneu, caracterizações, propriedades.

ABSTRACT

The tires are polymeric materials that are difficult to reuse and recycling due to the presence of steel and molecular structure thereof. The increase in the national fleet of vehicles led to an increase in production and thus dispose of tires. When tires reach the end of life, they become unusable, being most often disposed of improperly. When this occurs there are problems related to public health and the environment. The general objective of this study was to facilitate the reuse of waste tire rubber by incorporating matrix in high density polyethylene (HDPE). In order to improve the interfacial adhesion and final properties sought to reconcile the mix with the addition of ethylene octene-1 (C2C8). The size and distribution of rubber particles from tires were evaluated by the technique of particle size distribution. The morphological characterizations were made in a Raman spectrometer coupled with optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The mechanical properties were studied by testing the tensile and impact strength, to evaluate them statistical tests were performed. The thermal characterizations were made by differential scanning calorimetry (DSC) and with the aid of thermo-optical analysis of Hot Stage. It was observed through the scanning electron micrographs of the processing performed on twin-screw extruder was effective, resulting in mixtures with good distribution and dispersion. The FT-Raman spectra showed that the compatibilizing agent has not acted on the interface of the mixture and that the powder particles of tire rubber were encapsulated by HDPE. The impact resistance of binary mixtures PEAD/C2C8 showed a significant increase in the mixtures and HDPE / PBP properties were maintained at levels up to 40% of powdered rubber tire (PBP). The blends also exhibited high values of elongation at break compared to the pure polymer, with the samples that showed high values of impact resistance also showed a high deformation. The C2C8 did not act as nucleating agent, and there was a lowering of the melting temperature and crystallization was influenced by cooling rates. A major benefit of this study was the possibility of adding a large quantity of tire rubber powder in the matrix retaining the properties of impact resistance. Accordingly, reduced material costs.

KEYWORDS: tires, rubber tire, characterization, properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Representação esquemática da estrutura do PEAD.	17
Figura 2.2: Partes composicionais do pneu radial.	21
Figura 2.3: Pneu com vista de corte	21
Figura 2.4: Morfologia do negro de fumo	23
Figura 2.5: Esquema da química envolvida na vulcanização da borracha.	23
Figura 2.6: Formação da rede tridimensional polimérica pela vulcanização	24
Figura 2.7: Pneus empilhados ao ar livre e em contato direto com o solo.	26
Figura 2.8: Pneus dispostos inadequadamente no Rio Verde em Ponta Grossa- PR.	26
Figura 2.9: Pneu disposto em aterro em São João do Ivaí – PR.....	27
Figura 2.10: Esquema de um forno rotativo de clínquer.	30
Figura 2.11: Cimento asfáltico modificado com resíduo de pneu.	33
Figura 3.1: Perfil de rosca utilizado na extrusora.	41
Figura 4.1: Distribuição granulométrica do pó de borracha de pneu passante em peneira de 32 Mesh (143,64 μm) obtida por um granulômetro a laser, meio álcool.	46
Figura 4.2: Análise termogravimétrica do PEAD puro.	47
Figura 4.3: Análise granulométrica do C_2C_8	48
Figura 4.4: Análise granulométrica do Pó de borracha de pneu.....	48
Figura 4.5: Micrografia eletrônica de varredura da mistura 70% PEAD/30% de C_2C_8	50
Figura 4.6: Micrografia eletrônica de varredura da mistura 70% PEAD/30% de C_2C_8 , após a extração com Xileno.	51
Figura 4.7: Micrografia da mistura binária 70/30 % Polipropileno/ C_2C_8 após extração com xileno a temperatura ambiente.....	52
Figura 4.8: Micrografia eletrônica de varredura da mistura 90% PEAD/10% Pó de borracha de pneu. As flechas indicam as partículas de borracha de pneu dispersas na matriz.	52
Figura 4.9: Micrografia eletrônica de varredura da mistura 70% PEAD/30% Pó de borracha de pneu. As flechas indicam as partículas de borracha de pneu dispersas na matriz.	53
Figura 4.10: Micrografia eletrônica de varredura da amostra com 60% de PEAD, 30% de C_2C_8 e 10% de pó de pneu.	54
Figura 4.11: Micrografia eletrônica de varredura da amostra com 60% de PEAD, 20% de C_2C_8 e 20% de Pó de pneu.	54

Figura 4.12: Micrografia eletrônica de varredura da amostra com 60% de PEAD, 10% de C_2C_8 e 30% de pó de pneu.	55
Figura 4.13: Espectros Raman do PEAD, pó de borracha de pneu e C_2C_8	56
Figura 4.14: Espectro Raman do PEAD Puro.	57
Figura 4.15: Espectro Raman do agente compatibilizante C_2C_8	58
Figura 4.16: Espectro do pó de borracha de pneu, obtido por espectroscopia Raman.	58
Figura 4.17: Micrografias ópticas da amostra 60/30/10 % (PEAD/ C_2C_8 /Pneu): (a) Matriz, (b) Partícula de pneu e (c) mapeamento ao redor da partícula, com aumento de 100x Raman.	59
Figura 4.18: Espectros do mapeamento de temperaturas da amostra 60/30/10 (%) PEAD/ C_2C_8 /Pó de borracha de pneu.	59
Figura 4.19: Mapeamento de pontos da amostra 60/10/30 (%) de PEAD/ C_2C_8 /Pó de borracha de pneu, com aumento de 20x Raman.	60
Figura 4.20: Espectros Raman dos pontos analisados da amostra 60/10/30 (%) de PEAD/ C_2C_8 /Pó de borracha de pneu.	61
Figura 4.21: Espectro Raman da mistura 60 PBP/40 C_2C_8 (%).	62
Figura 4.22: Curva de DSC do PEAD Puro, com taxa de aquecimento de 10°C/min. e de resfriamento de 30, 20, 10 e 5°C/min.	62
Figura 4.23: Curva de DSC da mistura binária 70/30 % de PEAD/ C_2C_8 , com taxa de aquecimento de 10°C/min. e de resfriamento de 30, 20, 10 e 5°C/min.	63
Figura 4.24: Gráfico apresentando as temperaturas de fusão e cristalização para as misturas binárias PEAD/ C_2C_8 , sendo a taxa de aquecimento e resfriamento 10°C/min.	63
Figura 4.25: Gráfico apresentando as temperaturas de fusão e cristalização para as misturas binárias PEAD/Pó de borracha de pneu, sendo a taxa de aquecimento e resfriamento 10°C/min.	63
Figura 4.26: Gráfico apresentando as temperaturas de fusão e cristalização para as misturas ternárias PEAD/ C_2C_8 /Pó de borracha de pneu, sendo a taxa de aquecimento e resfriamento 10°C/min.	64
Figura 4.27: Temperaturas iniciais de cristalização não isotérmica na taxa de resfriamento de 10°C/min.	66
Figura 4.28: Temperaturas de cristalização não isotérmica para todas as misturas estudadas.	68
Figura 4.29: Micrografias ópticas do PEAD sendo: (A) início da cristalização, (B) aproximadamente metade e (C) final da cristalização não isotérmica	70
Figura 4.30: Micrografias ópticas da mistura binária 60/40 (%) PEAD/ C_2C_8 sendo: (A) início da cristalização, (B) aproximadamente metade e (C) final da cristalização não isotérmica	70

Figura 4.31: Micrografias óticas da mistura binária 60/40 (%) PEAD/Pó de borracha de pneu (PBP) sendo: (A) início da cristalização, (B) aproximadamente metade e (C) final da cristalização não isotérmica.....	71
Figura 4.32: Micrografias óticas da mistura ternária 60/20/20 (%) PEAD/C2C8/Pó de borracha de pneu (PBP) sendo: (A) início da cristalização, (B) aproximadamente metade e (C) final da cristalização não isotérmica.....	71
Figura 4.33: Resistência à tração apresentada pelas misturas binárias.....	73
Figura 4.34: Resistência à tração apresentada pelas misturas ternárias	73
Figura 4.35: Valores da influencia dos termos da matriz B para a resistência à tração.	74
Figura 4.36: Curva Tensão <i>versus</i> deformação da mistura binária 90/ 10 (%) PEAD/C ₂ C ₈	76
Figura 4.37: Valores do módulo elástico apresentado pelas misturas binárias.	76
Figura 4.38: Valores do módulo elástico apresentados pelas misturas ternárias.....	77
Figura 4.39: Valores da matriz B para o módulo de elasticidade.....	78
Figura 4.40: Resistência ao impacto apresentada pelas misturas binárias.	79
Figura 4.41: : Resistência ao impacto apresentada pelas misturas ternárias.	81
Figura 4.42: Valores da matriz B para a resistência ao impacto.	83
Figura 4.43: Valores médios da deformação na ruptura apresentado pelas misturas binárias.	83
Figura 4.44: Valores médios de deformação na ruptura apresentado pelas misturas ternárias	85
Figura 4.45: Valores da matriz B para a deformação na ruptura.....	86
Figura 4.46: Valores médios de deformação na ruptura e resistência ao impacto apresentada pelas misturas estudadas	87
4.47: Energia média de deformação e energia média de impacto para todas as composições estudadas.....	88
Figura 4.48: Valores de tensão no escoamento (A) para as misturas binárias e (B) para as misturas ternárias.....	89
Figura 4.49: Valores de deformação no escoamento para as misturas estudadas (A) binárias e (B) ternárias	89
Figura 4.50: Valores da matriz B para a tensão no escoamento.....	90
Figura 4.51: Valores da matriz B para a deformação no escoamento.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD.	18
Tabela 2.2: Produtos químicos que reagem com o PEAD.	19
Tabela 2.3: Composição química média do pneu.....	25
Tabela 2.4: Composições de pneus de automóveis e de caminhões.....	25
Tabela 3.1: Composição das misturas produzidas.....	42
Tabela 4.1: Temperaturas médias de fusão e as respectivas composições das amostras, na taxa de 10°C/min.	65
Tabela 4.2: Temperaturas de cristalização nas taxas de resfriamento de 5, 10, 20 e 30°C/min.	67
Tabela 4.3: Grau de cristalização do PEAD e misturas estudadas, com valor sem e com correção do ΔH_C (Continua).	69
Tabela 4.4: Valores médios do módulo elástico e os seus respectivos desvios padrões	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Concentração de PEAD
ABNT	Associação Brasileira de Normas técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
Arb.U.	Unidades Arbitrárias
B	Concentração do C2C8
C	Concentração do Pó de Borracha de Pneu
C	Carbono
CNO	Carbono-Nitrogênio-Oxigênio
cm-1	número de ondas
C2C8	Copolímero de etileno octeno-1
°C	Graus Celsius
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO2	Dióxido de Carbono
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EVA	Etil Vinil Acetato
F	Distribuição F de Snedecor
H	Hidrogênio
HIPS	Poliestireno de alto impacto
Kg	Quilogramas
kN	Quilonewton
MERCOSUL	Mercado comum do sul
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mW	MegaWatt
mL	Mililitros
mm	Milímetro
min	Minutos
NR	Borracha natural
Nm	Newton-metro
N/mm²	Newton por milímetro ²
PBP	Pó de Borracha de Pneus
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PP	Polipropileno

R²	Coeficiente de correlação
SEBS	Copolímero em bloco de estireno/etileno – Butadieno/Estireno
SO_x	Óxido de Enxofre
SBR	Borracha de Butadieno Estireno
T	Distribuição T de Student
TGA	Termogravimetria
T_i	Temperatura inicial
T_f	Temperatura final
TOR	Trans-Polioceno
UV	Ultra-violeta
μ	milionésimo
μm	micrometro
%	Porcentagem

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral	16
1.1.2	Objetivos específicos	16
2	FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1	MATERIAIS UTILIZADOS	17
2.1.1	Matriz de Polietileno de Alta Densidade	17
2.1.2	Copolímero de Etileno e Octeno-1 (C ₂ C ₈)	19
2.1.3	Pneus.....	20
2.2	PROBLEMAS CAUSADOS PELOS PNEUS INSERVÍVEIS	26
2.3	FORMAS UTILIZADAS PARA REAPROVEITAMENTO DE PNEUS.....	28
2.3.1	Recauchutagem, recapagem e remoldagem.....	29
2.3.2	Co-processamento em fornos de clínquer	29
2.3.3	Pirólise do resíduo de pneu com xisto pirobetuminoso	30
2.3.4	Incineração em caldeiras	31
2.3.5	Desvulcanização	31
2.3.6	Misturas asfálticas	33
2.3.7	Misturas de pneus em matriz polimérica.....	34
2.4	COMPÓSITOS	35
2.4.1	Técnicas em desenvolvimento.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	MATERIAIS.....	40
3.2	MÉTODOS	40
3.2.1	Obtenção do pó de pneu	40
3.2.2	Extrusão	40
3.2.3	Injeção	42
3.3	CARACTERIZAÇÃO	42
3.3.1	Distribuição granulométrica	42
3.3.2	Análise termogravimétrica	43

3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
3.3.4	Espectroscopia Raman.....	43
3.3.5	Caracterizações térmicas	44
3.3.6	Resistência à tração	44
3.3.7	Resistência ao impacto	45
3.3.8	Avaliação das propriedades mecânicas por planejamento estatístico de misturas e testes de distribuição F e coeficiente de correlação (R^2)	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	49
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
4.2.2	Espectroscopia Raman.....	56
4.3	CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS	62
4.4	CARACTERIZAÇÕES MECÂNICAS.....	72
4.4.1	Resistência à tração	72
4.5	Módulo elástico.....	75
4.6	RESISTÊNCIA AO IMPACTO	79
4.7	DEFORMAÇÃO NA RUPTURA	83
4.8	TENSÃO E DEFORMAÇÃO NO PONTO DE ESCOAMENTO	88
5	CONCLUSÕES.....	92
	REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

A elevação na produção e compra de veículos automotores e motocicletas, provocou um aumento na frota nacional. A frota de veículos cresceu aproximadamente 7% atingindo a marca de 35 milhões e a de motocicletas aumentou 10%, chegando a 12 milhões em 2011 (1). Como consequência disso aumentou também, a produção de pneus que chegou a atingir 70 milhões em 2011, de acordo com a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (2).

Os pneus são materiais poliméricos constituídos por uma mistura de elastômeros, como o polibutadieno, cargas e aditivos, como estabilizantes e anti-oxidantes, e uma estrutura de aço (3). Os problemas surgem quando estes chegam ao final de sua vida útil, tornando-se inservíveis. Isso porque, na maioria das vezes são descartados de maneira inapropriada trazendo consequências danosas ao meio ambiente e a saúde pública.

Os pneus inservíveis são resíduos de difícil reaproveitamento e reciclagem, pois existem dificuldades em relação ao seu reaproveitamento e reciclagem. A primeira delas é a presença da estrutura de aço que dificulta a separação do restante dos materiais. Outra está relacionada com a estrutura molecular dos elastômeros, que possuem em suas cadeias ligações cruzadas impedindo o reprocesso do material por meios convencionais como a extrusão (4). Nesse sentido, evidencia-se a necessidade do desenvolvimento de técnicas eficientes para facilitar o reaproveitamento desses resíduos industriais.

As formas mais comumente utilizadas para reaproveitamento de reciclagem de pneus inservíveis são: recauchutagem, recapagem e remoldagem, co-processamento em fornos de clínquer, retortagem do resíduo de pneu com xisto pirotetuminoso, queima, aproveitando-se do poder calorífico do pneu, desvulcanização, obras de contenção de encostas (geotecnia), confecção de artefatos domésticos e recuperação em forma de pó para aplicação em misturas asfálticas ou compósitos de matriz polimérica.

Dentre estas estratégias a mais reportada em trabalhos científicos e mais vantajosa é o reaproveitamento em forma de pó. Porém, quando o pó de pneu é adicionado em matriz polimérica deve-se buscar a melhoria na interface da mistura, evitando problemas de adesão fraca e consequentemente propriedades mecânicas pobres. Isso porque, a simples mistura desses materiais não resulta em propriedades desejáveis. Nesse caso, a compatibilidade pode ser induzida através da adição de compostos químicos, chamados de compatibilizantes. Esses compatibilizantes podem ser copolímeros ou polímeros funcionais, e fornecem a ancoragem necessária entre os componentes da mistura..

Do ponto de vista tecnológico, a contribuição do trabalho será através da possibilidade de utilização do compósito com boas propriedades mecânicas, na fabricação de artefatos plásticos com desempenho satisfatório. Levando em conta que o descarte de pneus inservíveis afeta de veras o meio ambiente, o presente trabalho assim como outros observados na literatura, visa valorizar o resíduo, agregar valor ao mesmo e contribuir para a redução do dano ambiental.

A contribuição científica do presente trabalho se deu pelo estudo de misturas até então pouco estudadas, resultando em publicações e resultados que podem auxiliar em novas pesquisas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Viabilizar o reaproveitamento de resíduos de borracha de pneus de veículos de carga através da incorporação em matriz de PEAD.

1.1.2 Objetivos específicos

- Compatibilizar as misturas produzidas através da adição do Copolímero de etileno e octeno-1 (C_2C_8);
- Caracterizar o tamanho de partículas do pó de borracha de pneu através de análise granulométrica;
- Avaliar a morfologia dos materiais através de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman;
- Verificar as características térmicas dos materiais através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com auxílio do Hot Stage;
- Avaliar as propriedades mecânicas do PEAD e misturas através da técnica de resistência à tração e ao impacto.
- Correlacionar propriedades mecânicas através do planejamento estatístico de mistura.
- Avaliar a significância da regressão através do teste de distribuição F.
- Utilizar o coeficiente de correlação (R^2) para medir a habilidade do modelo proposto em estimar corretamente os valores da resposta;

2 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

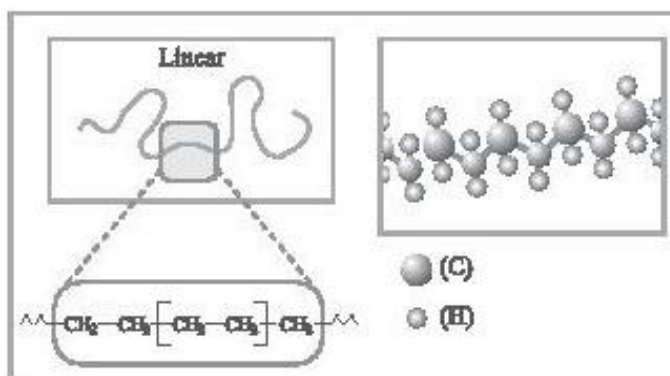
2.1.1 Matriz de Polietileno de Alta Densidade

O Polietileno de alta densidade (PEAD) é um termoplástico, derivado do eteno. No mercado mundial de plásticos, está entre os mais vendidos e em estatísticas ambientais, destaca-se como um das resinas mais recicladas (5, 6).

O PEAD é altamente cristalino, pois apresenta poucas ramificações na cadeia. Contém menos que 200 átomos de carbono na cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. O peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000 aproximadamente, podendo ser mais alto. As cadeias do PEAD são dobradas e os segmentos entre as dobras contêm cerca de 100 átomos de carbono (6).

A linearidade das cadeias do PEAD e alta densidade fazem com que a orientação, alinhamento e empacotamento das cadeias sejam mais eficientes. Nesse sentido, as forças intermoleculares agem mais intensamente, aumentando a cristalinidade do material e a temperatura de fusão cristalina, também.

Figura 2.1: Representação esquemática da estrutura do PEAD.



Fonte: Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Maria, L. C. S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.13, nº1, p.1-13, 2009 (5).

O peso molecular e densidade elevada do polímero fazem com que suas propriedades mecânicas sejam afetadas, principalmente resistência ao impacto. O peso molecular influencia devido seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e morfologia da amostra. A orientação das cadeias poliméricas exerce efeito considerável nas propriedades dos materiais,

pois com maior empacotamento das cadeias, há um aumento da rigidez do polímero (6). Na tabela 2.1 estão apresentadas algumas propriedades do PEAD.

Tabela 2.1: Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD.

PROPRIEDADES	ALTAMENTE LINEAR	BAIXO GRAU DE RAMIFICAÇÃO
Densidade (g/cm ³)	0,962-0,968	0,950-0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão (°C)	128-135	125-132
Temperatura de fragilidade (°C)	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade térmica (W/(mK))	0,46- 0,52	0,42- 0,44
Calor de combustão (Kj/g)	46,0	46,0
Constante dielétrica à 1 MHz	2,3- 2,4	2,2- 2,4
Resistividade superficial	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Resistividade volumétrica	1017- 1018	1017- 1018
Resistência dielétrica kV/mm	45-55	45-55
Temperatura de escoamento (MPa)	28-40	25-35
Módulo de tração (MPa)	900-1200	800-900
Resistência a tração (MPa)	25-45	20-40
Alongamento (%)		
No Escoamento	5-8	10-12
Na ruptura	50-900	50- 1200
Dureza		
Brinell (MPa)	60-70	50-60
Rockwell	R55, D60- D 70	
Resistência ao cisalhamento (MPa)	20-38	20-36

Fonte: Montenegro, R. S. P.; Zaporski, J.; Ribeiro, M. C. M.; Polietileno de alta densidade (PEAD). Acesso em 15/04/2011. Disponível em: <www.bnds.gov.br/conhecimento/relato/peadx.pdf> (6).

Em relação à reatividade química, o PEAD é pouco reativo. As regiões de maior reatividade são as duplas ligações finais e as ligações terciárias de CH. Apresenta-se estável em relação a soluções alcalinas em qualquer concentração e em soluções salinas independente do pH, incluindo agentes oxidantes e não reage face a ácidos orgânicos (6). Na tabela 2.2 estão apresentados alguns produtos químicos que reagem com o PEAD.

Tabela 2.2: Produtos químicos que reagem com o PEAD.

Produtos químicos que reagem com o PEAD		
Ácido bûtirico	Cloreto de Tionila	o e p- diclorobenzeno
Ácido Nítrico	Bromobenzeno	Óleo de Canela
Ácidos concentrados	Cloreto de Amila	Óleo de Cedro
Bromo	Cloreto de Vinilideno	Xileno
Bromofórmio	Cresol	Percloetileno
Álcool Benzálico		
Anilina	Dietil Benzeno	Solventes bromados e fluorados
Butadieno	Dissulfeto de Carbono	Solventes Clorados
Ciclohexano	Éter	Tolueno
Cloreto de etila (forma Nitrobenzeno líquida)	Fenol/ Clorofórmio	Triclorometileno

Fonte: Universidade Federal de Alfenas-MG. Comissão de riscos químicos. Lista das principais substâncias que reagem com embalagens de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Acesso em: 14/07/2012. Disponível em: <<http://www.unifal-mg.edu.br/riscosquimicos/?q=PEAD>> (7).

O PEAD apresenta boa resistência térmica, porém, em processos químicos com altas temperaturas resultam em cisão e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Ou seja, o oxigênio ataca as moléculas, reduzindo peso molecular do material (5).

O Brasil é o país do MERCOSUL que mais consome PEAD, sendo utilizado em diversos segmentos da indústria de plástico. Dentre as aplicações, podem-se destacar artefatos domésticos, de construção civil, brinquedos, peças automotivas e embalagens em geral (6).

2.1.2 Copolímero de Etileno e Octeno-1 (C₂C₈)

Os copolímeros de etileno octeno podem ser utilizados puros como polímero primário, em blendas ou como aditivos modificadores de polímeros, visando um desempenho excepcional e um balanço único de propriedades (8).

De acordo com Lotti e colaboradores (9), quando o copolímero de etileno octeno é adicionado em uma matriz termoplástica, aumenta substancialmente a resistência ao impacto e melhora a estabilidade térmica do material. Nesse caso pode ser utilizado em misturas como modificador de impacto.

Nesse caso, onde o copolímero é adicionado na mistura como aditivo modificador de impacto, ele provê uma combinação exclusiva de processabilidade e tenacidade, além da suavidade ao toque e estabilidade aos raios UV, como já citado anteriormente (8).

Outras características dos copolímeros de etileno e octeno (8):

- Destacam-se em flexibilidade, dureza e transparência.
- A superioridade das propriedades permite a confecção de peças de densidade baixa, finas, dúcteis e resistentes às intempéries.
- O copolímero apresenta baixo peso molecular e excelente índice de fluidez.
- Apresenta excelente flexibilidade ao frio, mantendo as propriedades mecânicas mesmo abaixo de -40°C .

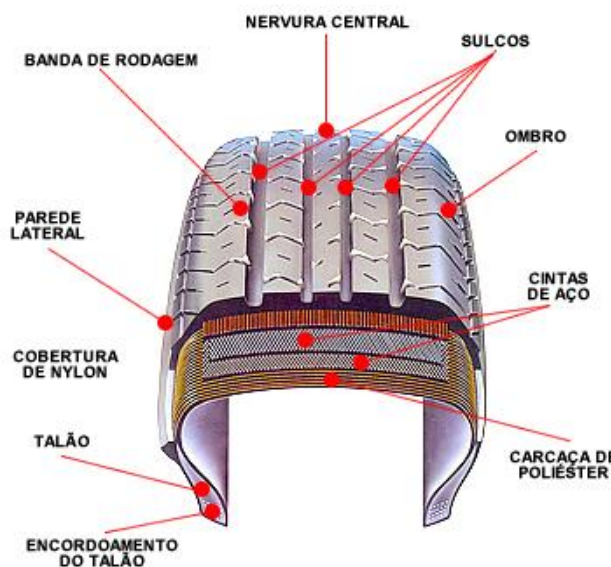
Silva e colaboradores (10) estudaram a influência da adição de copolímero de etileno octeno em polietileno de alta densidade e polipropileno. Os autores concluíram que o copolímero pode ser eficientemente utilizado como agente compatibilizante de termoplásticos como PP/PEAD.

2.1.3 Pneus

Os pneus convencionais têm três características estruturais distintas:

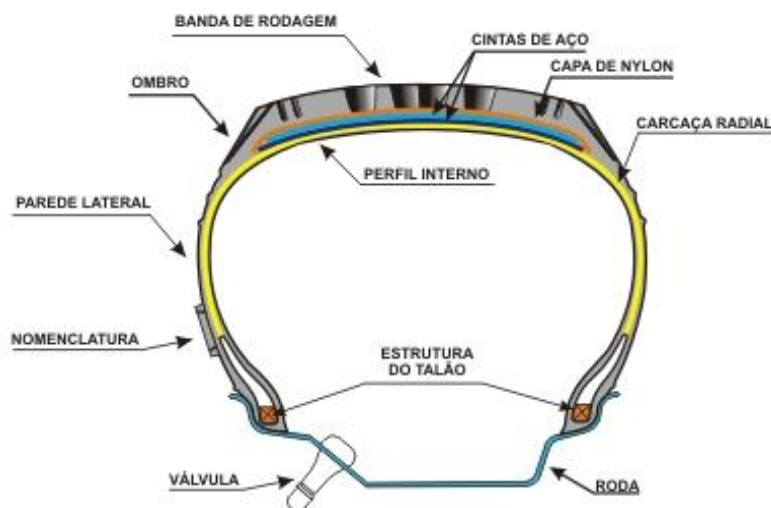
- Compostos de borracha para proporcionar um contato adequado com a estrada e para isolar os fios têxteis;
- Fibras têxteis para a melhorar a rigidez e a resistência;
- Esferas de aço para conectar o pneu para a roda do carro (11). Nas figuras 2.2 e 2.3 podem ser observadas características estruturais dos pneus.

Figura 2.2: Partes composicionais do pneu radial.



Fonte: BRAZIL TIRES MAXXIS. Pneus. Acesso em: 29 Mai. 2012. Disponível em: <<http://www.braziltires.com.br/novo/noticias/pneus.html>>(12).

Figura 2.3: Pneu com vista de corte .



Fonte: BRAZIL TIRES MAXXIS. Pneus. Acesso em: 29 Mai. 2012. Disponível em: <<http://www.braziltires.com.br/novo/noticias/pneus.html>>(12).

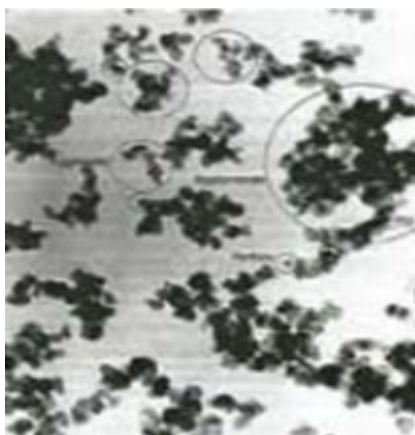
Segundo a Brazil Tires (12), as partes constituintes dos pneus são: carcaça, talões, parede lateral, cintas (lonas), banda de rodagem, ombro e nervura central. A função e composição de cada uma dessas partes são descritas a seguir:

- A carcaça é considerada a parte mais resistente dos pneus, sendo composta por lonas de poliéster, nylon ou aço. É responsável por reter o ar e suportar o peso do veículo e, em alguns casos é acompanhada de cintas que complementam sua resistência.
- Os talões constituem-se internamente de arames de aço de grande resistência, tendo por finalidade manter o pneu fixo ao aro da roda.
- As paredes das laterais são compostas por uma mistura de borrachas altamente flexíveis e resistentes à fadiga.
- As cintas são dimensionadas para suportar cargas em movimento, sendo que sua função principal é garantir o contato necessário entre o pneu e o solo.
- As bandas de rodagem são a parte do pneu que fica em contato direto com o solo. Seus desenhos possuem sulcos, devendo oferecer aderência, tração, estabilidade e segurança ao veículo.
- O ombro é responsável pelo apoio do pneu nas curvas e manobras.
- A nervura central é responsável por proporcionar um contato "circunferencial" do pneu com o solo.

A borracha de Butadieno Estireno (SBR) utilizada na fabricação de pneus é aditivada com o negro de fumo, que lhe oferece o reforço necessário. O negro de fumo é o termo utilizado para identificar uma variedade de materiais carbonáceos finamente divididos, produzidos através da decomposição de hidrocarbonetos. Em compostos de borracha é aplicado com agente reforçante, pigmento para tintas e plásticos e prevenção da degradação ultravioleta em alguns polímeros (13).

É um pó extremamente fino com partículas muito reduzidas, com dimensão de 10-500 nm. A morfologia do negro de fumo apresenta agregados de partículas, como apresentado na figura 2.4. O setor de pneus consome aproximadamente 70% do total de negro de fumo produzido. No caso dos pneus o negro de fumo, aumenta a resistência mecânica dos mesmos em aproximadamente 16 vezes.

Figura 2.4: Morfologia do negro de fumo .

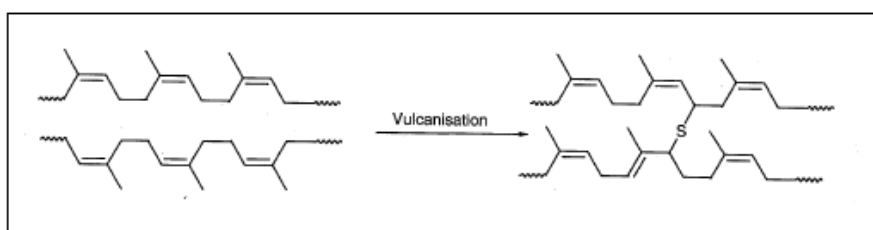


Fonte: Antunes, A., Maria, A., Cezar, C., Soares, F., Marinho, S. et al. Processos de produção do negro de fumo. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Cubatão- SP, 2009.

Utiliza-se para produção de pneu a borracha vulcanizada, que é mais resistente a processos degradativos, porém, quando incinerada a céu aberto contamina o meio ambiente com carbono, enxofre e outros poluentes (14).

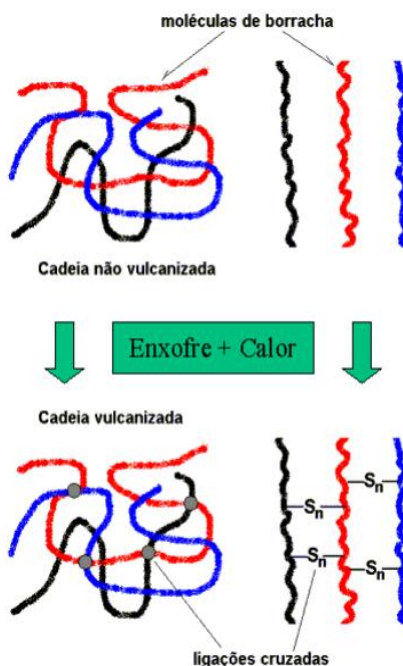
A substância química chave relacionada com o processo de vulcanização são as pontes de sulfeto que fazem com que o material deixe de ser pegajoso e com propriedades mecânicas pobres, com características de termoplásticos e torne-se mais resistente (14). As figuras 2.5 e 2.6 mostram o procedimento químico que ocorre durante a vulcanização sendo que a mesma mostra apenas a formação de uma ligação cruzada e na realidade são formadas várias ligações cruzadas em três dimensões.

Figura 2.5: Esquema da química envolvida na vulcanização da borracha.



Fonte: Kumar, C. S. S. R., Nijasure, A. M. Vulcanization of rubber. Resonance, p. 55-59, 1997 (14).

Figura 2.6: Formação da rede tridimensional polimérica pela vulcanização .



Fonte: Pinheiro, E. G. Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus. São Paulo, 2001. Dissertação de mestrado- Escola politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia mecânica (15).

Quando um elastômero é submetido ao processo de vulcanização, que é uma modificação das ligações químicas, sua posterior reciclagem é dificultada, pois, o material torna-se infusível e de difícil processabilidade. Portanto mesmo após anos de esforços em reciclagem, o desenvolvimento de uma tecnologia adequada para reutilizar resíduos de pneus é uma questão importante para a indústria de borracha.

Estudos mostram que a produção de pneus através de borracha sintética só foi possível, pois, Charles Goodyear descobriu acidentalmente o processo de vulcanização. Posteriormente a descoberta, na Alemanha iniciou-se o processo de industrialização de borracha sintética produzida através do petróleo (16).

Os pneus são produzidos através da utilização de diversos materiais. No processo de produção a borracha (sintética ou natural) é misturada com outros componentes originando uma mistura, que quando submetida ao processo de vulcanização e acoplada com uma estrutura de aço forma o pneu (17).

Essa mistura é composta de elastômeros que podem ser sintéticos (SBR) ou natural (NR), agente de reforço (negro de fumo), plastificantes (hidrocarbonetos), agentes de vulcanização (enxofre e seus derivados), agentes de aceleração (para facilitar a ação do

enxofre) e agentes de proteção (antioxidantes de estabilizantes) (17). A composição química média do pneu é apresentada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Composição química média do pneu

Elemento	Composto (%)
Carbono	70,0
Hidrogênio	7,0
Óxido de Zinco	1,2
Enxofre	1,3
Ferro	15,0
Outros	5,5

Fonte: Carvalho, J.D.V, Dossiê Técnico: Fabricação e reciclagem de pneus, Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília-CDT/UNB, Brasília, 2007 (18).

Importante salientar que a composição dos pneus pode variar de acordo com o tipo do pneu. Os pneus de automóveis possuem composição diferente dos pneus para caminhões. Essa diferença é apresentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Composições de pneus de automóveis e de caminhões.

Composição do pneu	Automóveis (%)	Caminhões (%)
Borracha natural	14	27
Borracha sintética	27	14
Negro de fumo (carbono)	28	28
Aço	14-15	14-15
Fibras têxteis, óleos e aditivos, etc.	16-17	16-17
Peso total (Instrução normativa do IBAMA, nº8 de 15/05/02)	Novo: 8,5 kg Inservível: 5 kg	Inservível: 40 kg

Fonte: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - "Instrução Normativa nº 8, de 15 de maio de 2002" , IBAMA: Brasília (2002).

A borracha representa aproximadamente 40% do peso do pneu e os principais elastômeros utilizados na composição dos pneus são a borracha natural (NR) e a sintética, nome popular do copolímero de butadieno- estireno (SBR). Porém, outros elastômeros com o polibutadieno e borracha butílica (poliisobutileno com aproximadamente 2% de isopreno) podem ser utilizados (20).

2.2 PROBLEMAS CAUSADOS PELOS PNEUS INSERVÍVEIS

Os pneus ao final de sua vida útil tornam-se inservíveis, ou seja, apresentam danos irreparáveis em sua estrutura não se prestando mais à rodagem ou à reforma (21).

Comumente, quando os pneus chegam às condições citadas anteriormente, são descartados inadequadamente ao ar livre, em terrenos baldios, logradouros públicos, rios, córregos, áreas desertas ou pouco habitadas. Nas figuras 2.7 a 2.9 podem ser observadas formas de descarte inadequado de pneus inservíveis.

Figura 2.7: Pneus empilhados ao ar livre e em contato direto com o solo.



Fonte: Castro, K. C. de. Fotos de pneus inservíveis em contato com o solo. Ponta Grossa, 2010 (22).

Figura 2.8: Pneus dispostos inadequadamente no Rio Verde em Ponta Grossa- PR.



Fonte: Bonfim, L. Fotos de pneu em meio aquoso, no Rio Verde. Ponta Grossa, 2011 (23).

Figura 2.9: Pneu disposto em aterro em São João do Ivaí – PR.



Fonte: Hidek, F. Fotos de resíduos em aterro em São João do Ivaí-PR. Acesso em 30/05/2012. Disponível em: <<http://vereadorhidek.blogspot.com.br/2011/02/aterro-sanitario-continua-irregular.html>> (24).

De acordo com estudos (25), o descarte de pneus ao ar livre propiciam ao menos três grandes riscos à saúde pública e ao meio ambiente. Um deles, relacionado com a forma estrutura dos pneus, que favorece o acúmulo de água propiciando a proliferação de animais nocivos e transmissores de doenças, tais como a dengue e febre amarela. Outro problema está relacionado com a quantidade de óleo (equivalente a 10 litros de combustível), o que demonstra um risco considerável de incêndio.

Durante o processo de combustão os pneus produzem um óleo pirolítico, com produtos químicos e metais pesados que podem trazer consequências adversas à saúde, tais como: perda de memória, deficiência no aprendizado, supressão do sistema imunológico, danos nos rins e fígado (26).

Em um estudo realizado na Califórnia (27), nos Estados Unidos, pesquisadores observaram que os pneus são capazes de lixiviar metais como: Alumínio, Antimônio, Berílio, Cádmio, Cromo, Cobalto, Mercúrio, Molibdênio, Selênio, Urânio, Vanádio e Zinco. Quando os pneus são expostos durante algum tempo em um meio aquoso capaz de os lixiviar, podem liberar alguns metais para o ambiente. Quando libertos os íons metálicos são relativamente móveis, podendo migrar para as águas superficiais ou subterrâneas através de infiltrações.

Outro problema intrínseco, relacionado com os pneus, é que são resíduos muito volumosos, que não são coletados pelos sistemas municipais de coleta de resíduos.

A disposição dos pneus em aterros sanitários é citada em trabalhos como extremamente indesejável devido às consequências de alto custo governamental e problemas ambientais, sendo que sua disposição em aterros não tem nenhuma possibilidade futura (28).

Com intuito de preservar a degradação ambiental causada pelos pneus inservíveis e responsabilizar os fabricantes quanto à destinação adequada, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) publicou a resolução nº 416 de setembro de 2009, onde estipulou uma meta que para cada pneu novo comercializado para o mercado de reposição, os fabricantes e importadores de pneus deveriam destinar corretamente um pneu (21).

De acordo com essa resolução, dar destinação correta significa descaracterizar os pneus, reaproveitando ou reprocessando os seus constituintes por uma técnica admitida pela legislação ambiental e que respeite o meio ambiente e a saúde da população.

Nesse sentido, vários esforços têm sido aplicados no desenvolvimento de técnicas eficientes para o reaproveitamento de pneus inservíveis. As técnicas mais comuns para o processo de reaproveitamento e que estão disponíveis, serão apresentadas a seguir.

2.3 FORMAS UTILIZADAS PARA REAPROVEITAMENTO DE PNEUS

As diversas formas utilizadas para reciclagem de pneus são classificadas como: mecânica, química ou energética. A reciclagem mecânica é o tipo que não modifica as propriedades químicas do polímero. A reciclagem química modifica o polímero e a energética se aproveita do poder calorífico do pneu para recuperação em forma de energia.

Várias iniciativas têm sido apresentadas para reciclagem ou eliminação dos resíduos de pneus, porém não foi relatado nenhum processo sem restrições (29). As formas mais comumente utilizadas para reciclagem, reutilização e valorização energética dos pneus incluem (3):

- Recauchutagem;
- Recapagem;
- Remoldagem;
- Co-processamento em fornos de clínquer (Cimenteiras);
- Pirólise do resíduo de pneu com xisto pirobetuminoso;
- Incineração, aproveitando-se do poder calorífico do pneu;
- Desvulcanização;
- Obras de contenção de encostas (Geotecnia);
- Aproveitamento para confecção de artefatos domésticos;
- Recuperação para aplicação em misturas asfálticas e;
- Confecção de compósitos de matriz polimérica.

2.3.1 Recauchutagem, recapagem e remoldagem

No processo de recauchutagem, recapagem e remoldagem, o pneu é reformado a partir de um pneu usado, onde se repõe a banda de rodagem e, se necessário, há a renovação da superfície externa lateral (3). Essas técnicas possuem limitações, pois o pneu deve estar conservado, sem cortes e com algumas saliências para que seja possível a realização da sua reconstituição (30).

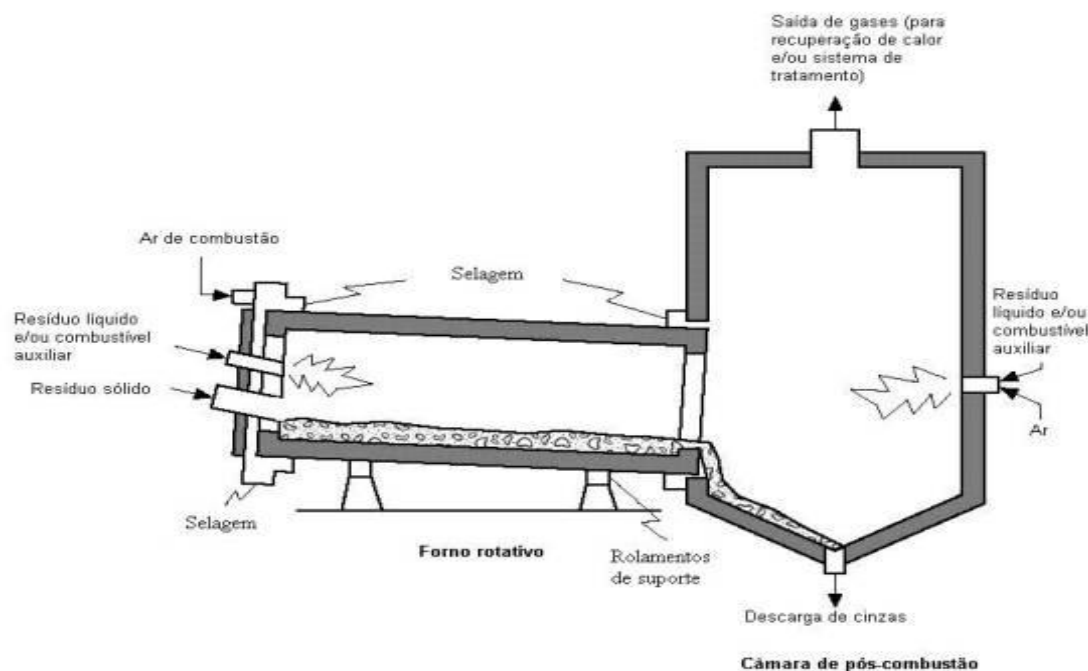
De acordo com a Resolução do CONAMA nº416 (21), a recapagem é o processo pelo qual um pneu usado é reformado pela substituição de sua banda de rodagem.

A recauchutagem consiste no processo onde um pneu usado é reformado pela substituição de sua banda de rodagem e dos ombros. E no processo de remoldagem o pneu usado é reformado pela substituição de sua banda de rodagem, ombros e toda a superfície de seus flancos.

2.3.2 Co-processamento em fornos de clínquer

Na técnica de co-processamento em fornos de clínquer, ou seja, de indústrias cimenteiras, os pneus alimentam juntamente com o combustível o maçarico do forno que opera a 2.000 °C e em consequência da alta temperatura ocorre à destruição térmica do resíduo de pneu. Porém, a limitação da técnica se dá devido a liberação para atmosfera de SO_x , CO_2 , óxido arsênioso e outros componentes químicos provenientes da composição do pneu. Pode-se destacar ainda, problemas relacionados a contaminações do cimento (31). Na figura 2.10, é apresentado um esquema de um forno rotativo de clínquer.

Figura 2.10: Esquema de um forno rotativo de clínquer.



Fonte: CCI (Comissão Científica Independente). Esquema de um forno rotativo de clínquer. Acesso em: 28 ago.2011. Disponível em: <<http://paginas.fe.up.pt/~jotace/gtresiduos/coincversus.htm>> (32).

2.3.3 Pirólise do resíduo de pneu com xisto pirobetuminoso

A pirólise é considerada uma destilação destrutiva para reaproveitar componentes do pneu. Pode ser definida como o processo de decomposição química por calor sem oxigênio. O reator pirolítico realiza a separação dos materiais em subprodutos, através de reações endotérmicas (33).

No Brasil, o processo de pirólise de pneus foi desenvolvido para o processo de retortagem do xisto, a 480° C. No processo realizado pela Petrosix, os pedaços de pneus de até 100 mm, são transportados para o silo de alimentação de pneus até o transportador de correia de xisto cru. A retorta é feita com uma taxa de alimentação de 5 e 95% de pneu e xisto, respectivamente. Após a descarga do xisto e aço contido no pneu é realizada a retortagem pela passagem de gás no sentido inverso ao da carga. Existem processos realizados antes e depois da retorta, denominados, resfriamento e aquecimento. São sistemas para retirada de impurezas dos produtos finais. Resultam desse processo: gás combustível, enxofre e GL_x e óleo para indústria de nafta (31).

A limitação dessa técnica é que somente uma das unidades de retortagem faz o co-processamento de pneus inservíveis com xisto betuminoso.

2.3.4 Incineração em caldeiras

A utilização de pneus inservíveis em caldeiras está sendo feito desde 2003. A Queima é um processo que se aproveita do poder calorífico do pneu (28). Este processo gera grande quantidade de energia, mas também origina subprodutos que podem ser nocivos ao meio, como as cinzas e líquidos ricos em compostos derivados do benzeno (3, 33).

2.3.5 Desvulcanização

A desvulcanização consiste em duas etapas: redução no tamanho e na quebra das ligações cruzadas por processos químicos e/ou físicos (3-33). Existem aproximadamente 25 técnicas de desvulcanização desenvolvidas ou em fase de desenvolvimento, porém poucas estão em operação (3).

Um dos processos mais utilizados é a desvulcanização química, onde os pneus são submetidos a condições específicas de pressão, recebem oxigênio e vapor de produtos químicos dentro de uma autoclave rotativa onde ocorre o rompimento das pontes de enxofre-enxofre e carbono-enxofre das cadeias poliméricas.

Dentre as técnicas de desvulcanização descritas na literatura, as mais promissoras são as de desvulcanização por microondas, ultra-som e por bactérias. A técnica de desvulcanização por microondas possui a limitação de não ser seletiva, pois pode cisalhar indiferentemente ligações cruzadas e segmentos de cadeia principal (34).

O processo de desvulcanização por microondas aplica energia térmica rápida e uniformemente sobre a borracha. Isso permite que a aplicação de alta energia ao material resultando em um período de tempo curto em alta produtividade. O processo de desvulcanização através de microondas se dá devido ao aquecimento da amostra, quebrando as ligações cruzadas (34). A técnica é bastante limitada, pois para haver uma boa interação com as micro-ondas o material deve possuir certa polaridade. Em relação aos pneus essa técnica seria totalmente ineficaz, apresentando quase nenhuma interação, haja vista, que os elastômeros utilizados em pneus são apolares. Porém, essa limitação é contornada devido à presença do negro de fumo, que é uma carga condutora de eletricidade e promove o fenômeno de polaridade de Maxwell- Wagner. Esse fenômeno permite o aquecimento da borracha (3-34).

Estudos realizados por Scuracchio, Waki e Bretas (34) demonstram que a desvulcanização via microondas apresenta grandes aplicabilidades, principalmente em

investigações referentes à possibilidade do material ser reciclado. Quanto maior a eficiência do processo de desvulcanização, melhor as características de moldagem do material. Porém, quanto maior a eficiência do processo de desvulcanização, maior a quebra de ligação da cadeia principal do polímero. Assim sendo, ocorre à diminuição da rigidez do material, dificultando seu uso. Ainda, de acordo com os autores, deve-se fazer um balanço de processabilidade e propriedades mecânicas finais que se deseja durante a realização de um processo de desvulcanização.

Uma forma de desvulcanização interessante é por meio do tratamento ultra-sônico. Esse processamento contínuo permite a reciclagem de diversos tipos de borracha e termofixos. As ondas ultra-sônicas em determinadas condições de pressão e calor, quebram a rede tridimensional da borracha rompendo seletivamente as ligações cruzadas, através da cavitação. Esse processo preserva a cadeia principal do polímero a deixando-a intacta. É considerado um processo vantajoso, pois a borracha tratada com ultra-som torna-se flexível, podendo ser reprocessada ou utilizada em misturas com matriz termoplástica ou borracha natural (NR) (35).

De acordo com Kim *et al* (35) que estudaram o efeito nas propriedades mecânicas utilizando borracha tratada e não-tratada com ondas ultra-sônicas, misturas com borracha tratada ultrassonicamente apresentaram propriedades mecânicas pobres devido à possível degradação durante o processo. Porém, essa perda foi compensada com a adição de agentes compatibilizantes resultando em melhoras drásticas nas propriedades mecânicas e melhor adesão interfacial confirmada em estudo morfológico.

No processo de desvulcanização biológica, as partículas de borracha são dispostas em um meio aquoso juntamente com bactérias capazes de consumir o enxofre e os compostos de enxofre, provocando a desvulcanização. Resulta desse processo uma borracha muito semelhante à virgem que pode ser adicionada na razão de 15% para fabricação de novos pneus, sem danos (3-36).

Bredlberg e colaboradores (37) estudaram a desvulcanização biológica por meio da utilização da bactéria *archeon Pyrococcus furiosus* e concluíram que a bactéria age eficientemente promovendo a quebra das ligações de enxofre presentes na estrutura química dos pneus. Porém, em alguns casos os elementos químicos que compõem os pneus, como por exemplo o zinco tornam-se tóxicos para essa bactéria. Mesmo com a presença dessa condição adversa, os autores recomendam essa técnica como um novo método para reciclagem de resíduos de pneumáticos.

Em outro estudo realizado pelos mesmos autores (38), eles reconhecem que a desvulcanização dos pneus por processos biotecnológicos, ou seja, com uso de micro-organismos, apresenta algumas limitações, devido à toxicidade de alguns aditivos presentes na composição química dos pneus, mas que pode ser feita a desintoxicação dos micro-organismos posteriormente.

2.3.6 Misturas asfálticas

Para adicionar resíduos de pneus inservíveis em asfaltos existem dois processos: um úmido, onde são adicionadas borrachas de pneus com granulometria bem pequena no cimento asfáltico de petróleo, dando origem ao asfalto-borracha. Outro processo seco, onde partículas de pneu são adicionadas ao concreto asfáltico modificando-o (3). Esse tipo de asfalto apresenta várias vantagens se comparado com o convencional. Dentre elas, aumento da durabilidade do pavimento, retardamento no aparecimento de trincas, redução dos ruídos e diminuição da manutenção do pavimento.

Figura 2.11: Cimento asfáltico modificado com resíduo de pneu.



Fonte: Specht, L. P. Avaliação de misturas asfálticas com incorporação de borracha reciclada de pneus. 2004. Tese (doutorado em engenharia)- Programa de pós-graduação em engenharia civil, UFRGS, Porto Alegre (40).

Specht (40) estudou o processo úmido e seco de adição de borracha reciclada de pneus incorporados em cimento asfáltico e avaliou as propriedades finais das misturas. O autor evidenciou a viabilidade técnica para utilização desse tipo de reaproveitamento de pneus. Tanto no processo úmido, quanto seco as misturas asfálticas mostraram superioridade se comparadas com as propriedades do asfalto convencional. O pneu melhora a resistência ao

trincamento térmico e à fadiga, pois o asfalto-borracha fica mais resistente a variações de temperatura.

Ouyang e colaboradores (41) estudaram a adição de polietileno e compatibilizantes a fim de melhorar a mistura de cimento asfáltico com resíduos de pneus inservíveis. Os autores concluíram que a adição de pneus inservíveis em cimento asfáltico é vantajosa, tanto pelo processo seco quanto úmido. O polietileno de baixa densidade se mostrou eficiente para melhorar o ligante asfalto-pneu. Os autores salientam a importância da utilização de técnicas para reciclagem de pneus e reforçam a eficiência de técnicas de mistura de pneus em cimentos asfálticos.

Conforme Oda e colaboradores (42) que estudaram a aplicação de asfalto-borracha na Bahia, os benefícios da utilização desse asfalto ecológico são vários. Dentre eles: ganhos de flexibilidade, coesão e resistência ao envelhecimento. As misturas asfálticas ficam com características especiais como poros de atrito que proporcionam excelente macro-textura ao pavimento diminuindo riscos relacionados à visibilidade e aquaplanagem em dias de chuva.

Giulio (43) estudou as vantagens ambientais e econômicas do uso de borracha em asfalto. De acordo com a autora, o primeiro contratempo que surge se tratando de asfalto-borracha é o custo elevado. Esse custo chega a ser 50% mais que o do asfalto comum. Existe uma falta de incentivo por parte dos governantes em relação a importância de reciclagem de pneus inservíveis e a ausência de conscientização da população em geral.

Vários outros estudos realizados sobre misturas de asfalto com borracha de pneu (44,45,46,47), evidenciam os benefícios ambientais da utilização dessas misturas e econômico (mesmo que em longo prazo).

Diante dos trabalhos realizados, pode-se concluir que a mistura de pneus em cimentos asfálticos é uma técnica muito vantajosa, que apresenta resultados positivos, mas para ser eficiente e amplamente utilizada é preciso baratear os custos e aumentar o incentivo.

2.3.7 Misturas de pneus em matriz polimérica

A utilização do pneu em forma de pó em misturas de matriz polimérica apresenta vantagens interessantes. Esta mistura se aproveita da resistência ao impacto característico dos elastômeros e do reforço proporcionado pela presença do negro de fumo, que, além disso, atua como estabilizante contra fotodegradação (48).

Nesse caso, os resíduos infusíveis proveniente dos pneus, dispersam-se na matriz termoplástica durante o processamento, atuando como carga flexível. Geralmente, a borracha de pneu é adicionada ao termoplástico com objetivo de tenacificá-los (49).

As misturas de borracha de pneu em matriz polimérica serão estudadas a seguir juntamente com o tópico de compósitos.

2.4 COMPÓSITOS

Materiais compósitos são misturas macroscópicas de dois ou mais materiais de natureza distinta que possuem uma interface que os separa. Alguns compósitos são naturais, como por exemplo, a madeira e outros são sintéticos. Estes são os de maior interesse, pois devido suas propriedades são aplicados em projetos estruturais de alto desempenho (50).

A matriz do compósito normalmente é a fase contínua da mistura e a carga (fase minoritária) é a fase descontínua. As propriedades resultantes são em função das fases constituintes da mistura, da geometria do reforço, incluindo sua forma, qualidade, distribuição e orientação na matriz (51).

Os compósitos poliméricos são materiais conjugados com a presença de duas fases em um único material, ou a mistura de dois componentes distintos ou ainda, um material com matriz polimérica, mas com partículas de metais ou cerâmicas em sua composição, como exemplo, os pneus (51). Em um compósito de matriz polimérica com adição de pó de pneu, o pó é responsável pela resistência mecânica da mistura.

Nos compósitos, a existência de compatibilidade entre os constituintes da mistura é uma condição de fundamental importância para que seja possível o desenvolvimento do conjugado. Materiais incompatíveis não se agregam resultando em não-conjunção, e infelizmente, essa característica é a mais comum. A incompatibilidade dos compósitos não deve ser considerada um obstáculo, pois a compatibilidade pode ser induzida através de compostos químicos, chamados de agentes de acoplamento podendo estes ser copolímeros ou polímeros funcionais. Os agentes de acoplamento fornecem a ancoragem necessária entre os componentes da mistura, através da formação de uma ponte entre a matriz e o reforço (50).

A simples mistura de dois materiais geralmente não resulta em propriedades desejáveis, surgindo alguns problemas, tais como:

- Polímeros termodinamicamente imiscíveis levando a misturas heterogêneas parcialmente e;
- Tensão interfacial alta, favorecendo adesão fraca entre as fases.

A tensão interfacial aliada à alta viscosidade contribui, para o aumento da dificuldade de dispersão da fase dispersa na matriz, podendo futuramente durante o processamento ou uso, responder com instabilidades estruturais e estratificação. A má aderência interfacial pode tornar o material quebradiço (53).

Conforme já citado anteriormente, os problemas de compatibilidade podem ser resolvidos com a adição de agentes compatibilizantes na mistura. Esses compatibilizantes agem (54):

- Reduzindo a energia interfacial entre as fases;
- Permitem uma boa dispersão da mistura;
- Melhorando a estabilidade para formação de uma mistura homogênea, e;
- Melhoram a adesão interfacial, fortalecendo a adesão entre as fases.

Encontram-se na literatura, diversos estudos sobre a aplicação de agentes compatibilizantes em misturas de borracha de pneu em matriz termoplástica. Nesse caso, o pneu é triturado e obtém-se o material particulado. Esta mistura se aproveita da resistência ao impacto característico dos elastômeros e do reforço proporcionado pela presença do negro de fumo, que, além disso, atua como estabilizante contra fotodegradação (48).

No entanto, surge a importante questão de promover uma melhoria na interface entre o pó de borracha, que atua como reforço, e a matriz, para evitar problemas como adesão fraca, delaminação, culminando com propriedades mecânicas pobres (55). Algumas estratégias de compatibilização entre este reforço e a matriz consistem no tratamento prévio do pó de borracha com ácidos e peróxidos a fim de gerar sítios reativos em sua estrutura para depois promover uma modificação química. Outra estratégia é a utilização de elastômeros que apresentem compatibilidade tanto com a borracha do pneu quanto com a matriz, como é o caso do elastômero de estireno-co-butadieno (SBR) (48).

Sonnier e colaboradores (54) estudaram a eficiência e limites relacionados com a compatibilização de termoplástico com pó de pneu. Consideraram que, a técnica de adição de pó de pneu em matriz termoplástica com a utilização da compatibilização reativa através de peróxidos, gera radicais livres que melhoram a adesão interfacial e as propriedades mecânicas. Porém, quando o material foi submetido a testes mecânicos, o único efeito da compatibilização foi atrasar a quebra do material. Sendo assim, os autores concluíram que a

técnica de trituração de pneus para incorporação em matriz termoplástica não parece muito promissora.

Leyva e colaboradores (55) estudaram as propriedades de misturas ternárias de termoplástico elastomérico a base de pó de pneu reciclado. Os autores descrevem a mistura de termoplástico com pó de pneu como vantajosa por inúmeros motivos, dentre eles, as propriedades mecânicas resultantes que apresentam características dos materiais elastoméricos além da mistura poder ser processadas e re-processadas com a mesma facilidade que os polímeros termoplásticos.

Grigoryeva *et al.* realizaram estudos sobre as reações químicas ocorrentes na interface da mistura de polietileno e elastômero termoplástico, com objetivo de valorização das propriedades resultantes (56). Os autores concluíram que esse tipo de estudo (compatibilização) aliado à reciclagem é de suma importância. Sendo que produtos com características desejáveis podem ser obtidos através da mistura de dois ou mais materiais, com baixo custo. Sem falar, na preservação ambiental.

Estudos relacionados com o pré-tratamento do pó de pneu com ácidos, para posterior aplicação em matriz termoplástica têm sido desenvolvidos. Colom *et al.* estudaram como esse tipo de tratamento age na melhora da compatibilidade de compósitos (57). A borracha tratada com ácido sulfúrico, adicionada em pequenas proporções a matriz, apresentou melhores resultados na pesquisa. Conclui-se que o tratamento com ácidos previamente à adição do pó de pneu na matriz de polietileno de alta densidade melhora sua capacidade de interação, melhorando a adesão de interface, pode-se ainda atribuir esse comportamento a eliminação de aditivos e antioxidantes, devido à presença de ácidos e assim maior rigidez da borracha. Neste trabalho, os autores recomendam que seja utilizada ácido sulfúrico para estudos futuros.

Awang e co-autores (58) estudaram o efeito do elastômero trans-polioceno (TOR), utilizado com compatibilizante em mistura de polipropileno e pó de borracha de pneu. Os autores avaliaram ainda, a capacidade de vulcanização dinâmica da mistura após adição do TOR. O trans-polioceno (TOR) melhorou a resistência à tração, atribui-se a isso, um aumento da densidade das ligações cruzadas e percebeu-se uma melhora da adesão interfacial devido à capacidade de encapsulamento do compatibilizante, fenômeno já citado anteriormente.

Hassan e colaboradores (59) pesquisaram as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de misturas de pó de borracha de pneu com poliamida, buscando compatibilizar a matriz e o pneu por irradiação gama. Após investigação os autores concluíram que a quando é adicionado o pó de pneu na poliamida, as propriedades de resistência mecânica diminuem

drasticamente, porém quando a interface da mistura sobre irradiação gama às propriedades finais são melhoradas.

Portanto, fica evidente a grande necessidade de se trabalhar a compatibilização de misturas com pó de borracha de pneu. Essa preocupação em melhorar a adesão interfacial de compósitos com pó de borracha de pneu tem sido demonstrada por vários autores (41, 49, 54, 55,56, 57,58, 59, 60, 61,62, 63,64, 65).

Naskar et al. (60) apostaram na adição de anidrido maleíco em misturas de polipropileno e pó de borracha de pneu. Os autores mostraram que quando adiciona-se o pó de pneu na matriz termoplásticas as propriedades mecânicas tendem a ter uma queda e quando é adicionado o anidrido maleíco as propriedades resultantes são superiores que as sem o agente compatibilizante.

Mészáros e colaboradores (61) estudaram compósitos de polietileno de baixa densidade, pó de borracha de pneu e Etileno Vinil Acetato (EVA). Ainda, os autores avaliaram o efeito da pós-irradiação. As melhores propriedades foram apresentadas pelas misturas com EVA e essas foram aumentadas conforme o teor de EVA. Em relação, a pós-irradiação, os autores a citam como benéfica principalmente nas misturas com teores elevados de EVA.

Zhang e colaboradores (62) estudaram as misturas de polipropileno, pó de borracha de pneu, tratados com betume e com SEBS-g-MA. Os autores concluíram que as misturas tratadas com betume apresentam um melhor desempenho que as sem tratamento e que quando é adicionado o compatibilizante as propriedades mecânicas são melhoradas.

Colom e colaboradores (63) estudaram a mistura de polietileno de alta densidade, pó de borracha de pneu e agentes de acoplamento silano ou ácido sulfúrico. Os autores estudaram as propriedades mecânicas de tração e impacto e concluíram que quando resíduos de pneus são adicionados na matriz de PEAD, mesmo que em pequenas quantidades, as propriedades estudadas apresentam valores inferiores que o do polímero puro. As propriedades são melhoradas quando é feito o pré-tratamento com ácido sulfúrico e adicionado o agente de acoplamento silano.

Após o breve levantamento bibliográfico sobre misturas com resíduos de pneus, pode-se observar que na maioria dos casos as propriedades mecânicas são aperfeiçoadas com a adição de agentes de compatibilização ou quando a mistura recebe um pré-tratamento, com ácidos por exemplo. Verificou-se a existência de poucos artigos sobre o tema da compatibilização da matriz termoplástica com o pó de borracha, as publicações geradas contribuirão com informações importantes sobre esse processo.

Nesse sentido, o presente trabalho, buscar-se-á compatibilizar a mistura de Polietileno de alta densidade (PEAD) e Pó de borracha de pneu (PBP) através da adição do copolímero de etileno e octeno-1 (C_2C_8). Acredita-se que devido à semelhança química com o PEAD e afinidade com o PBP, o C_2C_8 melhore a adesão entre as fases da mistura e a interface das mesmas, através da diminuição da tensão interfacial.

2.4.1 Técnicas em desenvolvimento

Existem várias técnicas para o reaproveitamento de pneus em desenvolvimento, umas delas é a pirólise por utilização do plasma. De acordo com Tang e colaboradores (66) a técnica de pirólise por plasma apresenta vantagens como: maior capacidade de tratamento e o reator ocupa espaço menor. Essa técnica é promissora, produzindo diversos subprodutos com características valiosas, tais como, cinzas que podem ser utilizadas na produção de carvão ativado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O polímero utilizado foi o polietileno de alta densidade IE-59 U3 da Braskem S. A., com índice de fluidez de 5 g/ 10 min (190 °C; 2,16 kg). O pó de borracha foi fornecido pela Presidente Recapagem e são resíduos de pneus de caminhões. Para o processo de compatibilização foi usado o elastômero de etileno-co-octeno 1 da Dow Química sob o código Engage 8402, com índice de fluidez de 30,0g/10 min e densidade de 0,902 g/cm³.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Obtenção do pó de pneu

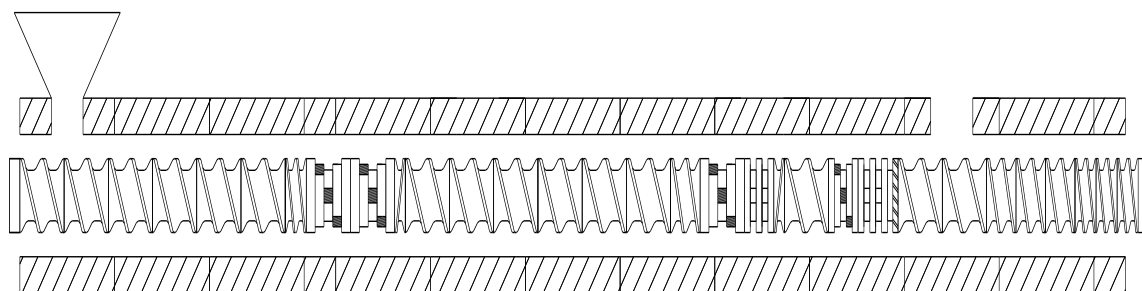
Os resíduos de pneus obtidos continham fibras têxteis, pedaços da estrutura de aço, lascas de pneus em tamanhos relativamente grandes e outras impurezas que precisavam ser retiradas para tornar possível a utilização desse resíduo. Para tal, esse resíduo foi peneirado manualmente em uma peneira da marca Bertel, com malha de 32 meshes.

3.2.2 Extrusão

A temperatura utilizada para extrusão foi 240°C. A taxa de alimentação total utilizada foi de 5 Kg/h e a velocidade de rotação da rosca foi de 100 rpm.

O perfil de rosca utilizado na extrusora continha, um elemento de alimentação PKR 10, 6 elementos de condução 42/42, um elemento 20/20, dois elementos de malaxagem 45/5/42, um elemento de passo reverso 20/10, seis elementos de condução 42/42, um elemento de condução 28/28, um elemento de malaxagem 45/5/42, um 90/5/28, um elemento 20/10/LH, um elemento de condução 42/42, um elemento KB45/5/28, um KB 90/5/28, uma turbina, dois elementos de condução 42/42, três elementos de condução 28/28, três elementos de condução 20/20. O perfil de rosca pode ser verificado na figura 3.1.

Figura 3.1: Perfil de rosca utilizado na extrusora.



Fonte: A autora.

O perfil de rosca para o processamento foi montado para um selo de fundido no fim do primeiro terço do comprimento do parafuso, a fim de assegurar total fusão do polímero. Após os elementos de condução foram colocados elementos de malaxagem a fim de proporcionar boa dispersão e uma mistura distributiva, garantindo o desmembramento dos aglomerados e homogeneidade. No último terço do perfil de rosca foi adicionado uma turbina que é um elemento que facilita a dispersão da mistura. A extrusora utilizada continha um orifício de degasagem, sendo que o mesmo foi utilizado para eliminação de voláteis que por ventura pudessem ser liberados durante o processo de extrusão.

Buscou-se compatibilizar o pó de borracha de pneu com o polietileno de alta densidade a fim de melhorar a adesão interfacial entre eles. Para isso, foi adicionado o elastômero olefínico etileno-co-octeno 1, que apresenta afinidade química com o polietileno de alta densidade usado como matriz e com os elastômeros presente no pó de pneu. Neste caso, o referido elastômero foi misturado com o polietileno de alta densidade e o pó de borracha durante o processamento na extrusora. Os materiais foram processados em uma extrusora dupla rosca Werner & Pfleiderer, modelo ZSK-30, com seis zonas de aquecimento, sendo cinco zonas do barril e uma na matriz. Possui sistema de rosca e cilindro segmentado e alimentadores gravimétricos acoplados ao longo do barril. Na tabela 3.1, são apresentadas as misturas produzidas e suas respectivas composições em peso.

Tabela 3.1: Composição das misturas produzidas

Nº da amostra	Composição em % em peso para 1 kg.
1	100% PEAD
2	90% PEAD e 10% C ₂ C ₈
3	90% PEAD e 10% Pó de borracha de Pneu
4	80% PEAD e 20% C ₂ C ₈
5	80% PEAD e 20% Pó de borracha de Pneu
6	80% PEAD, 10% C ₂ C ₈ e 10% Pó de borracha de Pneu
7	70% PEAD e 30% Pó de borracha de Pneu
8	70% PEAD, 10% C ₂ C ₈ e 20% Pó de borracha de Pneu
9	70% PEAD, 20% C ₂ C ₈ e 10% Pó de borracha de Pneu
10	70% PEAD e 30% Pó de borracha de Pneu
11	60% PEAD e 40% C ₂ C ₈
12	60% PEAD, 30% C ₂ C ₈ e 10% Pó de borracha de Pneu
13	60% PEAD, 20% C ₂ C ₈ e 20% Pó de borracha de Pneu
14	60% PEAD, 10% C ₂ C ₈ e 30% Pó de borracha de Pneu
15	60% PEAD e 40% Pó de borracha de Pneu
16	65% PEAD, 5% C ₂ C ₈ e 30% Pó de borracha de Pneu
17	55% PEAD, 15% C ₂ C ₈ e 30% Pó de borracha de Pneu
18	50% PEAD, 20% C ₂ C ₈ e 30% Pó de borracha de Pneu
19	45% PEAD, 25% C ₂ C ₈ e 30% Pó de borracha de Pneu

Fonte: A autora.

3.2.3 Injeção

A injeção dos corpos de prova foi realizada em uma injetora modelo Boy55M, a fim de conformar os compósitos em corpos de prova para avaliação de propriedades mecânicas de resistência à tração e impacto. As temperaturas utilizadas nas zonas de aquecimento foram: 200°C, 220°C, 220°C e 240°C. A pressão utilizada no ciclo de injeção foi de 80 bar.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Distribuição granulométrica

Na presente técnica se utiliza um feixe de luz monocromático colimado que ao incidir sobre as partículas produz fenômenos de dispersão. O ensaio para determinação do tamanho de partículas do pó de pneu foi feito em um analisador de tamanho e distribuição de partícula Cilas 920 Líquido. Foram analisadas 200mg de amostra e o líquido utilizado foi álcool.

3.3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada a fim de estudar as variações de massa do PEAD, C2C8 e borracha de pneu, quando submetidos a temperaturas elevadas. A técnica de TGA foi feita em um equipamento TA instruments, modelo SDT 2960 simultaneous DSC-TGA. As amostras foram submetidas à atmosfera de nitrogênio, aquecidas 100°C por min. até chegar a 600°C, com objetivo principal de determinar o teor de sólidos não voláteis presentes no pó de borracha de pneu.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização do estado de mistura e compatibilização entre as fases foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Shimadzu, modelo SSX-550.

O compósito em estudo possui um sistema multifásico sendo recomendado nesse caso que a obtenção das amostras seja feita através da fratura criogênica. O objetivo inicial era obtenção de amostras fraturadas criogenicamente, após serem mantidas em baixa temperatura em atmosfera de Nitrogênio líquido. Porém, as amostras não fraturaram. A segunda tentativa foi analisar a superfície das amostras, o que também, não resultou em informações morfológicas significativas.

Com insucesso em todas as tentativas, as amostras foram cortadas em um micrótomo, modelo Leyca RM 2025, permitindo assim uma observação satisfatória dos compósitos. A espessura das lâminas das amostras foi de 60 μ m.

Para a identificação das partículas do agente compatibilizante ($C_{2}C_{8}$), foi feita a extração do mesmo com o xileno, em temperatura de aproximadamente 40 °C, durante 2 horas.

3.3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros de FT-Raman foram obtidos em espectrômetro Raman com microscópio ótico acoplado, da marca Bruker, modelo Senterra, com radiação excitante de 532 nm. A potência do laser foi de 5 mW para o pó de borracha de pneu e 20 mW para as misturas analisadas. O tempo de aquisição utilizado foi de 20 segundos para o pó de borracha de pneu e 5 segundos para as misturas.

3.3.5 Caracterizações térmicas

A caracterização térmica foi feita em um calorímetro exploratório diferencial (DSC) Shimadzu DSC-60 para se investigar as variações nas temperaturas de transição e entalpia de fusão e solidificação dos compósitos em função dos parâmetros operacionais e composicionais. Os dados de DSC também permitem a verificação do grau de cristalinidade do polímero da matriz.

A análise térmica realizada foi através da cristalização não isotérmica onde foram estabelecidas quatro taxas de resfriamento diferentes. Todas as misturas foram analisadas, incluindo os materiais puros. As amostras analisadas foram preparadas através de filmes finos, pesando aproximadamente quatro (4) mg. Estes foram então colocados em cadinhos de alumínio (TA Instruments).

Cada amostra foi aquecida até 185 °C a uma taxa de 10°C/min, permanecendo nesta faixa por 3 minutos, para eliminar a história térmica da amostra. As taxas de resfriamento utilizadas foram de 30, 20, 10, 5°C/min. Todo o processo foi realizado sob fluxo constante de nitrogênio gasoso (50 mL/min). O nitrogênio líquido foi utilizado nas taxas de resfriamento de 30 e 20 °C/min. Todas as análises foram duplicadas.

Ainda para a caracterização térmica, utilizou-se um equipamento de hot stage, sendo o DSC da marca Linkam, com um microscópio óptico Olympus BX51 e uma câmera acoplada. Foram feitas simultaneamente medições de fluxo de DSC e observações visuais em tempo real com captura de imagens de vídeos. As temperaturas utilizadas foram às mesmas usadas no calorímetro Shimadzu DSC-60. Foram capturadas cinco imagens por minuto, desde a fusão do material até a solidificação.

3.3.6 Resistência à tração

Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D-638 em uma máquina universal Shimadzu, modelo AG-I, com célula de carga para 10 kN. Para todas as composições testadas, os ensaios mecânicos foram realizados à temperatura ambiente e a velocidade de ensaio foi 5 mm/min. Testaram-se 15 corpos de provas de cada amostra, exceto para o material puro, onde foram testados 10 corpos de prova. Para calcular a deformação na ruptura a velocidade de ensaio foi aumentada para 50 mm/min.

3.3.7 Resistência ao impacto

A resistência ao impacto IZOD foi medida em corpos de prova com entalhe de 2,5 mm. Para os testes foi utilizado um equipamento de impacto tipo pêndulo, da marca CEAST. Os procedimentos experimentais seguiram a norma ASTM D-256. Quinze corpos de prova foram testados para cada composição a fim de obter-se um valor médio. Os pêndulos utilizados foram de 1J, 2,75 e 4J conforme as características de cada mistura e testes que antecederam os ensaios. A temperatura de ensaio foi 23°C.

3.3.8 Avaliação das propriedades mecânicas por planejamento estatístico de misturas e testes de distribuição F e coeficiente de correlação (R^2)

As análises de planejamento fatorial e modelagem de misturas foram usadas para se verificar o nível de influência de cada parâmetro no desenvolvimento das propriedades mecânicas avaliadas. Os cálculos foram efetuados no aplicativo Excel 2003. Para o planejamento fatorial, o modelo utilizado foi 2^3 que leva em consideração a interação de até três níveis. Para obtenção do modelo de mistura ternária, a equação linear utilizada foi:

$$Y = b_1 \cdot A + b_2 \cdot B + b_3 \cdot C + b_{12} \cdot A \cdot B + b_{13} \cdot A \cdot C + b_{23} \cdot B \cdot C + b_{123} \cdot A \cdot B \cdot C \quad (1)$$

onde Y é a resposta, b_i são os efeitos principais, b_{ijk} são os efeitos das interações entre os fatores A, B e C. O fator A é a concentração do PEAD na mistura, B é a concentração de compatibilizante e C é a concentração de pó de pneu.

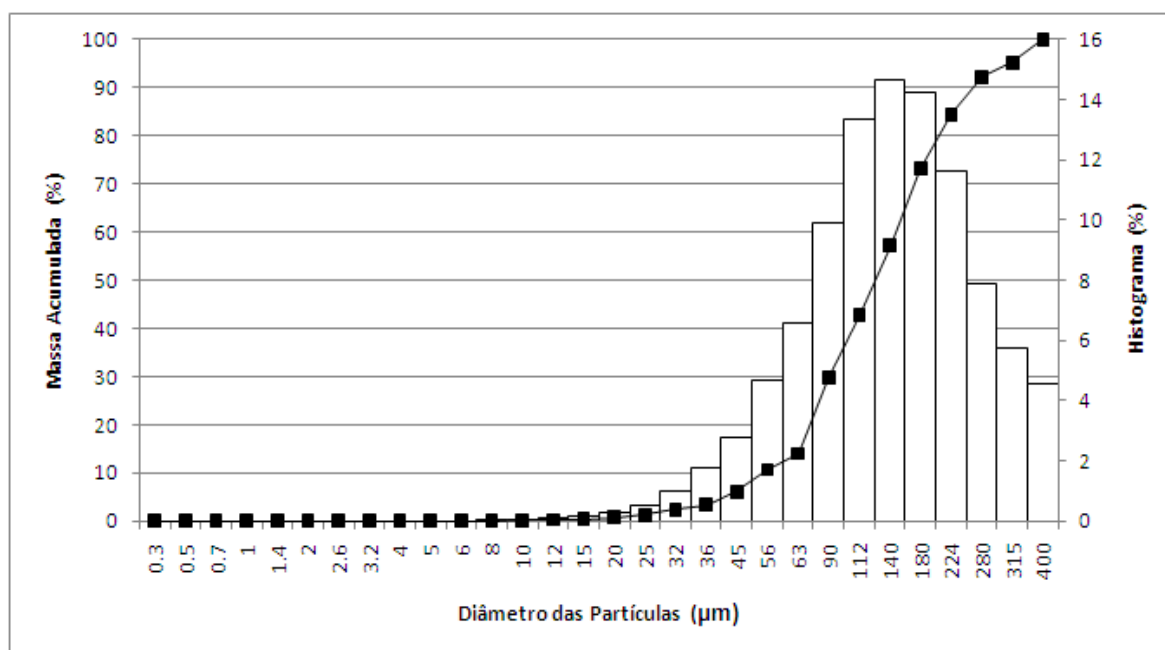
Foram realizados os testes t de Student, distribuição F e determinação do coeficiente de correlação R^2 . O teste t de Student foi realizado para verificar a significância estatística dos coeficientes da regressão. O teste de distribuição F foi feito para verificar se a regressão é estatisticamente significativa. O coeficiente de correlação foi utilizado para medir a qualidade do modelo proposto em relação à sua habilidade de estimar corretamente os valores da resposta. A regressão utilizada foi do tipo linear múltipla (RLM).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Conforme citado em diversos trabalhos (50,58,65,66) é de grande importância à análise do tamanho de partícula do pó de borracha de pneu, pois esta característica pode influenciar nas propriedades físicas e mecânicas das misturas. Na figura 4.1, é apresentada a distribuição granulométrica das partículas de pó de borracha de pneu.

Figura 4.1: Distribuição granulométrica do pó de borracha de pneu passante em peneira de 32 Mesh (143,64 μm) obtida por um granulômetro a laser, meio álcool.



Fonte: A autora.

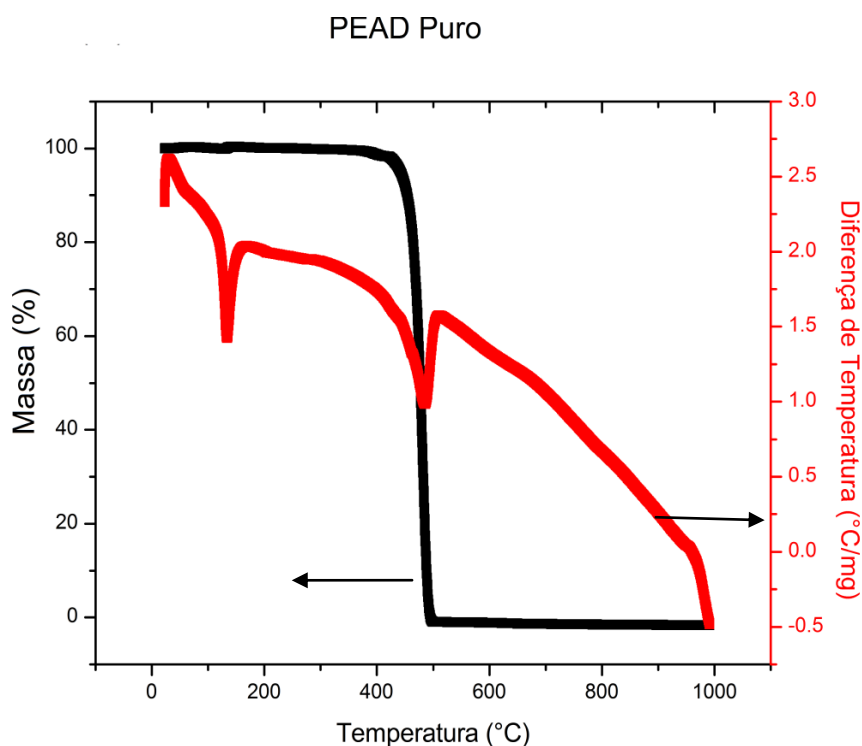
O tamanho médio de partícula do pó de borracha de pneu observado foi de 143,64 μm . Sendo que a maioria das partículas apresentou granulometria próxima a esse valor.

Esse valor médio de partícula obtido encontra-se dentro da faixa aceitável, de acordo com autores como, Colom e colaboradores (63). Conforme esses autores partículas com granulometrias menores que 200 μm apresentam propriedades de maior resistência mecânica e rigidez, porém partículas com granulometrias entre 200 a 500 μm apresentam resultados aceitáveis em termos de propriedades de equilíbrio e quantidade de pó de borracha de pneu utilizado. Conforme esses autores, as partículas com granulometria maior que 500 μm podem apresentar redução drástica nas propriedades mecânicas.

Com o objetivo de diminuir custos e processos para beneficiamento do pó de borracha de pneu, o mesmo foi peneirado uma única vez em uma peneira de 32 Meshs.

Para caracterização inicial dos materiais foi realizada a análise termogravimétrica do PEAD, do agente de compatibilização C_2C_8 e do pó de borracha de pneu. Nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 podem ser vistas as análises termogravimétricas dos materiais puros.

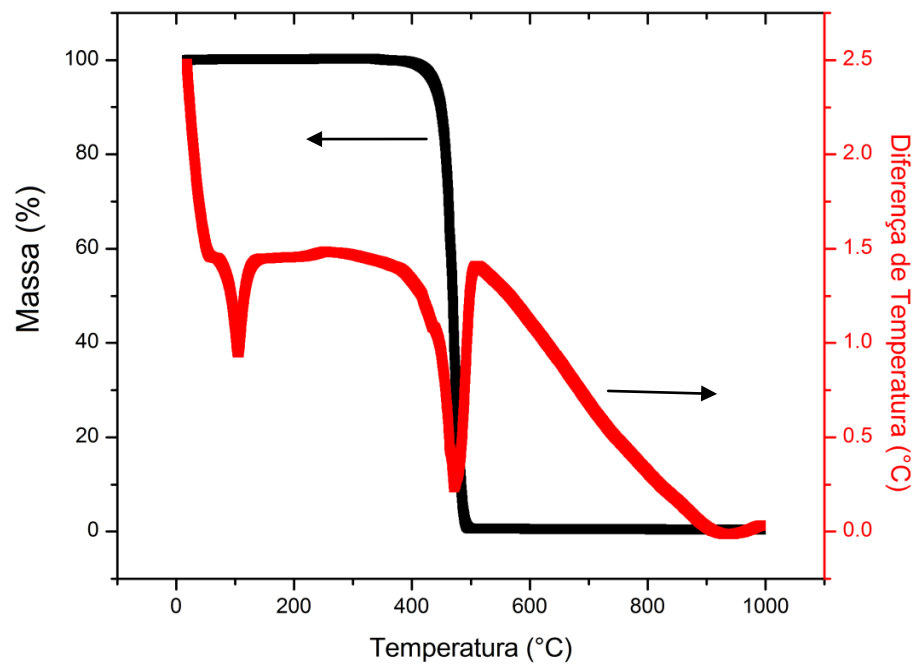
Figura 4.2: Análise termogravimétrica do PEAD puro.



Fonte: A autora.

Figura 4.3: Análise granulométrica do C₂C₈.

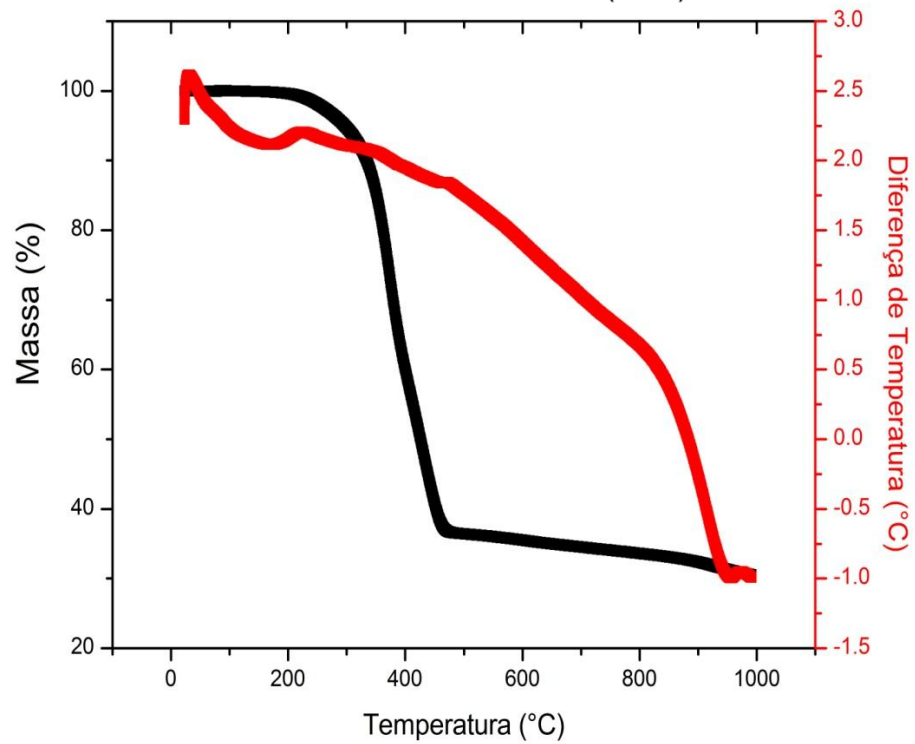
Copolímero de etileno octeno-1 (C2C8)



Fonte: A autora.

Figura 4.4: Análise granulométrica do Pó de borracha de pneu.

Pó de Borracha de Pneu (PBP)



Fonte: A autora.

Pode-se observar na figura 4.2 que a curva termogravimétrica do PEAD apresenta duas temperaturas de destaque: Temperatura inicial (Ti) e Temperatura final (Tf) (67). A Temperatura inicial ocorre em aproximadamente 440°C, sendo que essa corresponde ao início da variação de massa. A Temperatura final ocorre em aproximadamente 500°C e indica que o processo de variação de massa foi concluído, ou seja, o polímero degradou e desapareceu totalmente. O PEAD apresentou uma perda de massa de 99%.

Observa-se na figura 4.3, que o copolímero de etileno e octeno-1, também apresentou uma perda de massa de 99%. A Ti de perda de massa ocorreu em aproximadamente 410°C e o término da degradação do copolímero ocorreu em aproximadamente 480°C.

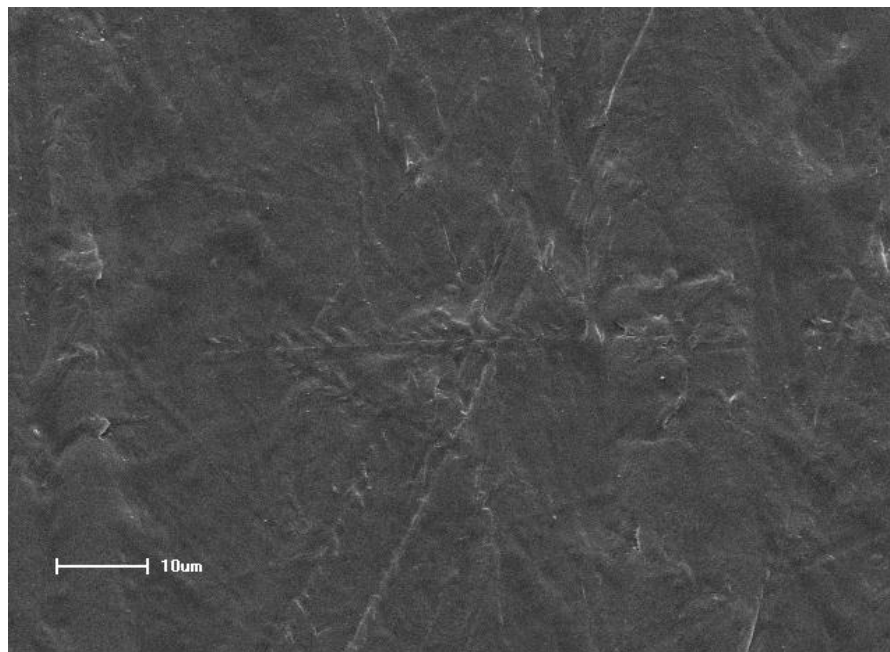
Nota-se na figura 4.4, que corresponde à análise termogravimétrica do pó de borracha de pneu que ocorre uma perda de massa de aproximadamente 64%. Essa perda de massa corresponde a liberação de voláteis, umidade, decomposição térmica natural da borracha e decomposição do polibutadieno (BR) e polibutadieno-estireno (SBR) (68). Nesse sentido, acredita-se que os aproximadamente 36% de sólidos que não volatilizaram correspondem à quantidade de negro de fumo e outras cargas inorgânicas presentes no pó de borracha de pneu.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O objetivo da utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi avaliar o estado de mistura dispersiva e distributiva da carga na matriz. Em princípio, não foi possível a identificação de interação entre os componentes da mistura, necessitando de estudos mais detalhados. Na figura 4.5 está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da mistura binária de PEAD/C₂C₈, de composição 70/30 (%).

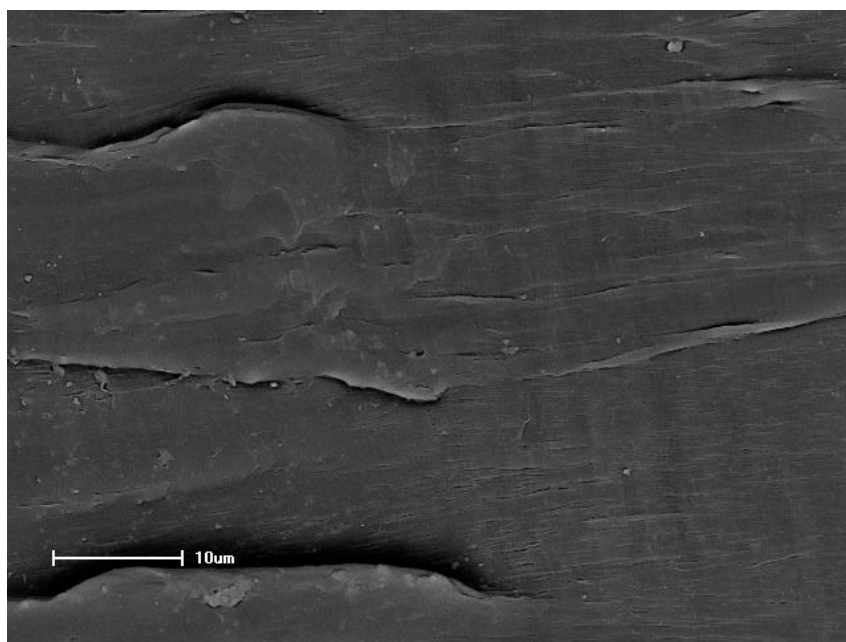
Figura 4.5: Micrografia eletrônica de varredura da mistura 70% PEAD/30% de C_2C_8 .



Fonte: A autora.

Na micrografia 4.5 não foi possível distinguir os componentes da mistura, sendo assim, optou-se por realizar a extração do agente compatibilizante (C_2C_8) deixando a mistura imersa em xileno por duas (2) horas, com aquecimento de $40^{\circ}C$. O objetivo da extração era identificar a localização do C_2C_8 na matriz. Optou-se por fazer a extração do compatibilizante com xileno, pois outros autores (69) realizaram esse tipo de procedimento em mistura de PP/ C_2C_8 conseguindo visualizar onde se encontravam as partículas do copolímero de etileno e octeno 1. Na figura 4.6 está apresentada a micrografia eletrônica da mistura 70/30 % (PEAD/ C_2C_8), após extração em xileno.

Figura 4.6: Micrografia eletrônica de varredura da mistura 70% PEAD/30% de C_2C_8 , após a extração com Xileno.

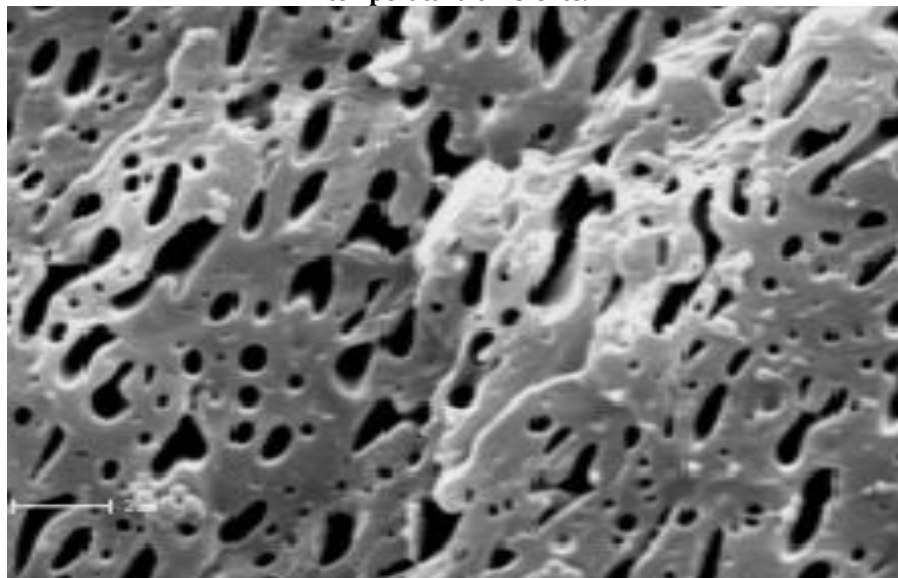


Fonte: A autora.

Foram analisadas as amostras microtomadas e fraturadas no teste de impacto. Nota-se que o xileno não conseguiu extrair o compatibilizante, pois não houve a formação de fases distintas na mistura. Nesse caso, acredita-se que ocorreu a formação de um sistema miscível, no qual os segmentos macromoleculares do PEAD e do C_2C_8 estão misturados intimamente não havendo qualquer separação de fases. Esse resultado pode ser atribuído à grande semelhança química entre o PEAD e C_2C_8 , pois ambos contêm etileno em sua composição. Buscaram-se trabalhos sobre a miscibilidade entre os componentes da mistura, porém não foram encontradas pesquisas semelhantes até o momento.

Se houvesse a formação de um sistema imiscível seria possível a observação de duas fases na mistura como verificado por Guimarães Junior e Ferreira (69).

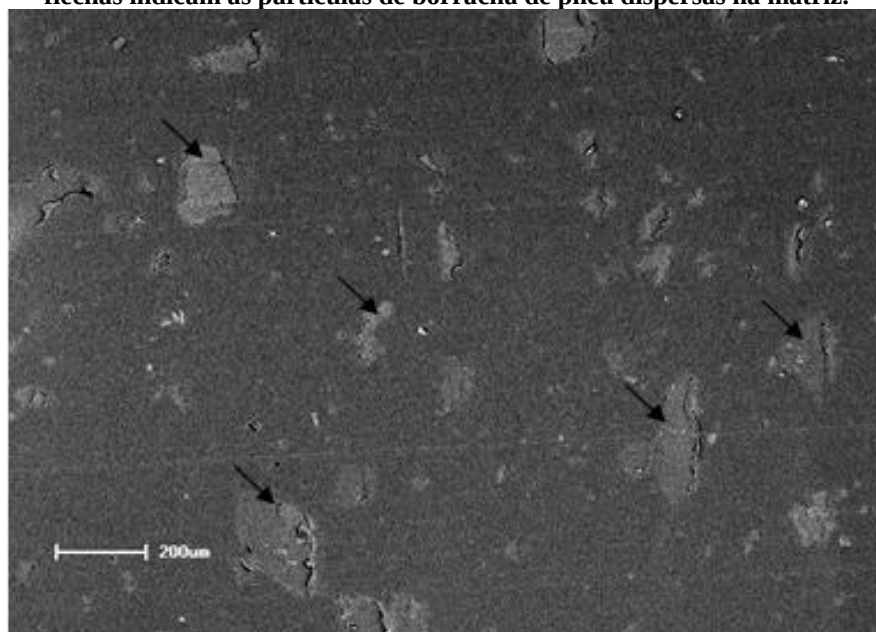
Figura 4.7: Micrografia da mistura binária 70/30 % Polipropileno/ C_2C_8 após extração com xileno a temperatura ambiente.



Fonte: Guimarães Júnior, J. M. e Ferreira, R. K. Influência da concentração de copolímero de etileno octeno 1 na cinética de cristalização do polipropileno. Trabalho de conclusão de curso, do curso de engenharia de materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa- PR. UEPG, 2011.

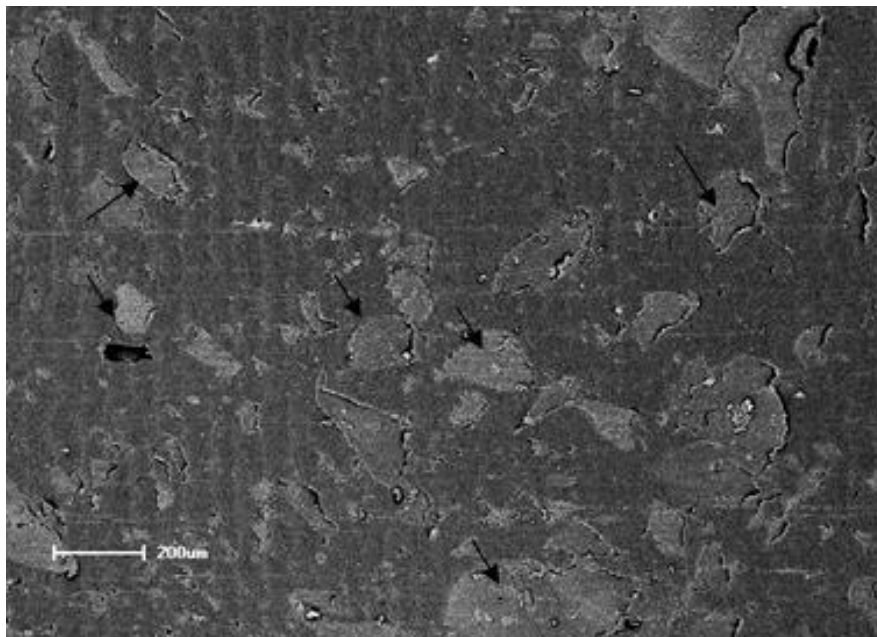
Nas figuras 4.8 e 4.9 estão apresentadas as micrografias de misturas binárias (PEAD/Pó de borracha de pneu) com diferentes teores de pó de borracha de pneu.

Figura 4.8: Micrografia eletrônica de varredura da mistura 90% PEAD/10% Pó de borracha de pneu. As flechas indicam as partículas de borracha de pneu dispersas na matriz.



Fonte: A autora.

Figura 4.9: Micrografia eletrônica de varredura da mistura 70% PEAD/30% Pó de borracha de pneu. As flechas indicam as partículas de borracha de pneu dispersas na matriz.

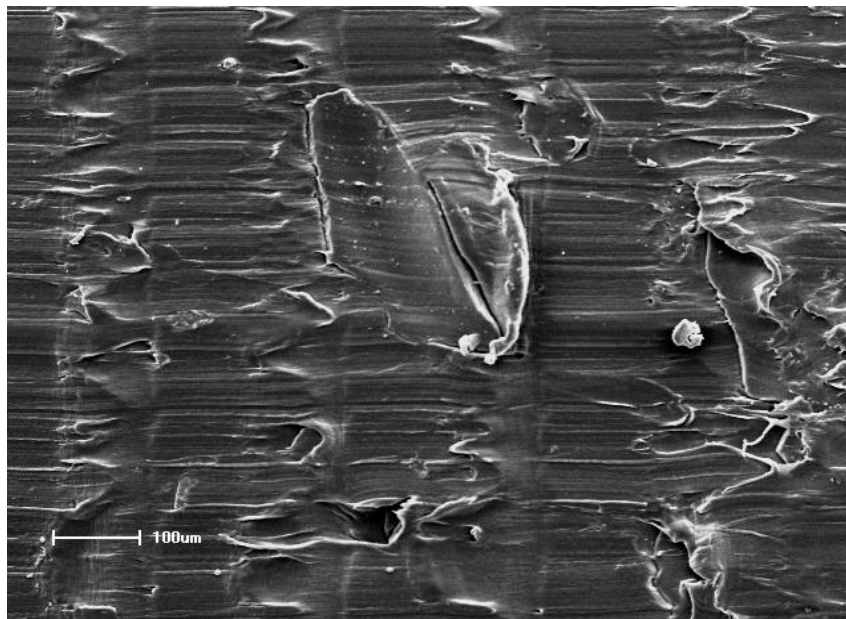


Fonte: A autora.

A partir da análise das micrografias, chegou-se a conclusão de que os métodos de processamento foram eficientes, favorecendo um bom estado de mistura. Percebe-se que as partículas de pó de pneu encontram-se bem dispersas em toda área da amostra. Evidencia-se a grande irregularidade de forma e tamanho das partículas de pó de borracha de pneu. As amostras foram microtomadas em temperatura ambiente e esse processo arrancou ou deslocou algumas partículas de borracha de pneu, pois se observa alguns espaços vazios nas micrografias.

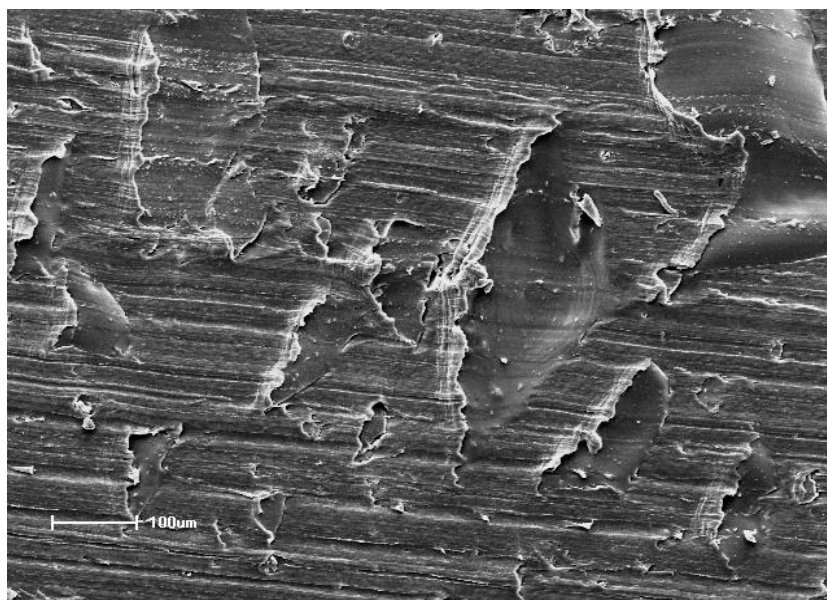
As micrografias eletrônicas de varredura de algumas misturas ternárias são apresentadas nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12. As misturas ternárias foram avaliadas com o objetivo de se observar o efeito da adição do compatibilizante na interface das mesmas e seu efeito na morfologia dos compósitos.

Figura 4.10: Micrografia eletrônica de varredura da amostra com 60% de PEAD, 30% de C_2C_8 e 10% de pó de pneu.



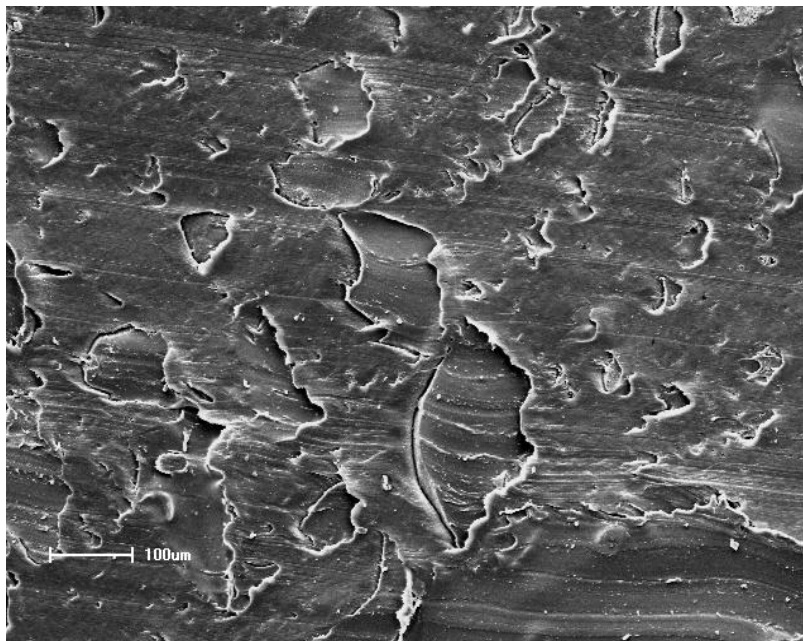
Fonte: A autora.

Figura 4.11: Micrografia eletrônica de varredura da amostra com 60% de PEAD, 20% de C_2C_8 e 20% de Pó de pneu.



Fonte: A autora.

Figura 4.12: Micrografia eletrônica de varredura da amostra com 60% de PEAD, 10% de C_2C_8 e 30% de pó de pneu.



Fonte: A autora.

Após análise das imagens não foi possível identificar se houve interação entre os componentes da mistura, porém, acredita-se que as partículas de pó de pneu encontrem-se mais aderidas a matriz de PEAD, se comparadas com as figuras 4.8 e 4.9, onde não há a presença do agente de compatibilização. Acredita-se que as micrografias (Fig. 4.10, 4.11 e 4.12) apresentaram essa aparência de melhor adesão entre as fases, pois as partículas de pó de borracha de pneu podem ter sido encapsuladas.

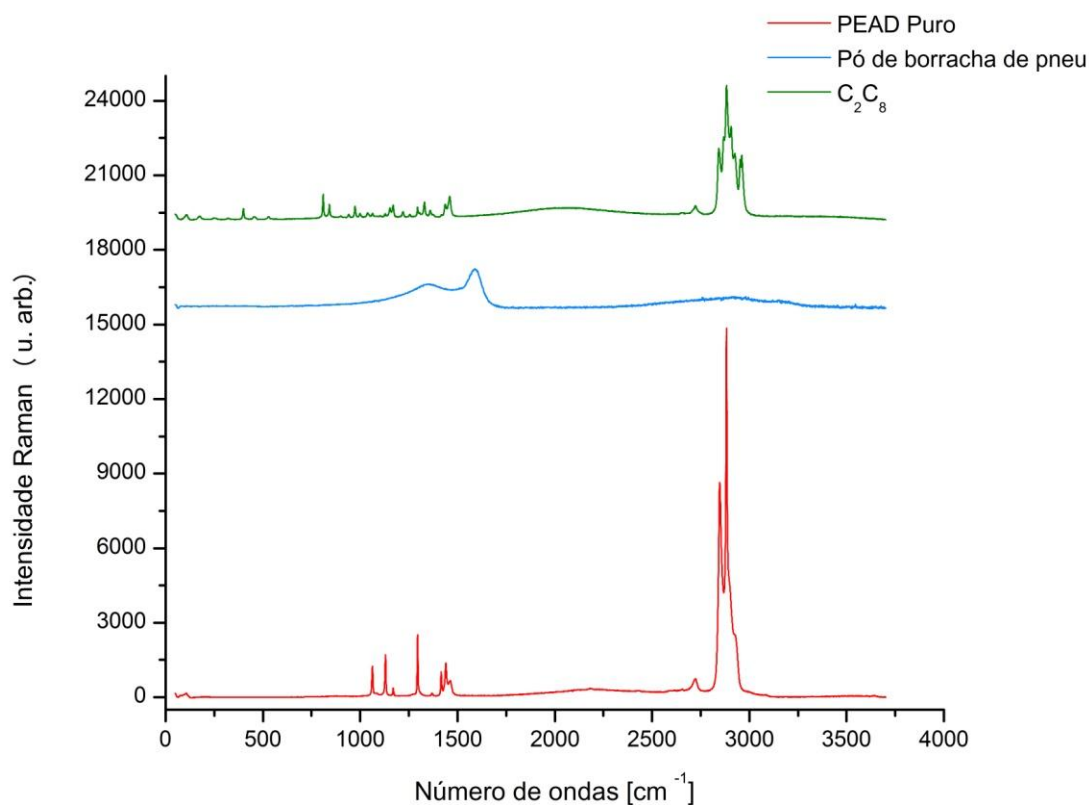
Através da observação das micrografias, acredita-se que o C_2C_8 não tenha conseguido interagir eficientemente na interface da mistura, pois as interfaces de algumas misturas apresentam vazios, isso significa falta de adesão entre as fases da mistura.

Levando em consideração a superfície de corte, observa-se que as misturas binárias PEAD/Pó de borracha de pneu apresentam uma superfície de corte mais regular e sem marcas. Já as micrografias das misturas ternárias aparentemente apresentaram maior dificuldade de corte, atribuída às marcas presentes nas fatias microtomadas. Esse comportamento pode ser pelo aumento da tenacidade que a adição do C_2C_8 confere ao material. Supõe-se que a melhor interface foi apresentada pela mistura 60/20/20 (PEAD/ C_2C_8 /PBP) (Fig. 4.11), pois aparentemente não existem vazios na interface o que remete uma boa adesão entre os materiais.

4.2.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman com microscopia óptica acoplada tem sido muito utilizada para o estudo de materiais conjugados, pois fornece informações referentes a níveis de energia, estrutura molecular, ordem e desordem molecular, taticidade, estrutura conformacional e transições de fase (67). O objetivo do acoplamento com microscopia ótica é a análise de pontos específicos da amostra, por exemplo, a interface de uma mistura, ou uma partícula dispersa na matriz. Na Figura 4.13, são apresentados os espectros Raman dos materiais puros, a fim de observar a diferença entre os materiais utilizados.

Figura 4.13: Espectros Raman do PEAD, pó de borracha de pneu e C_2C_8 .



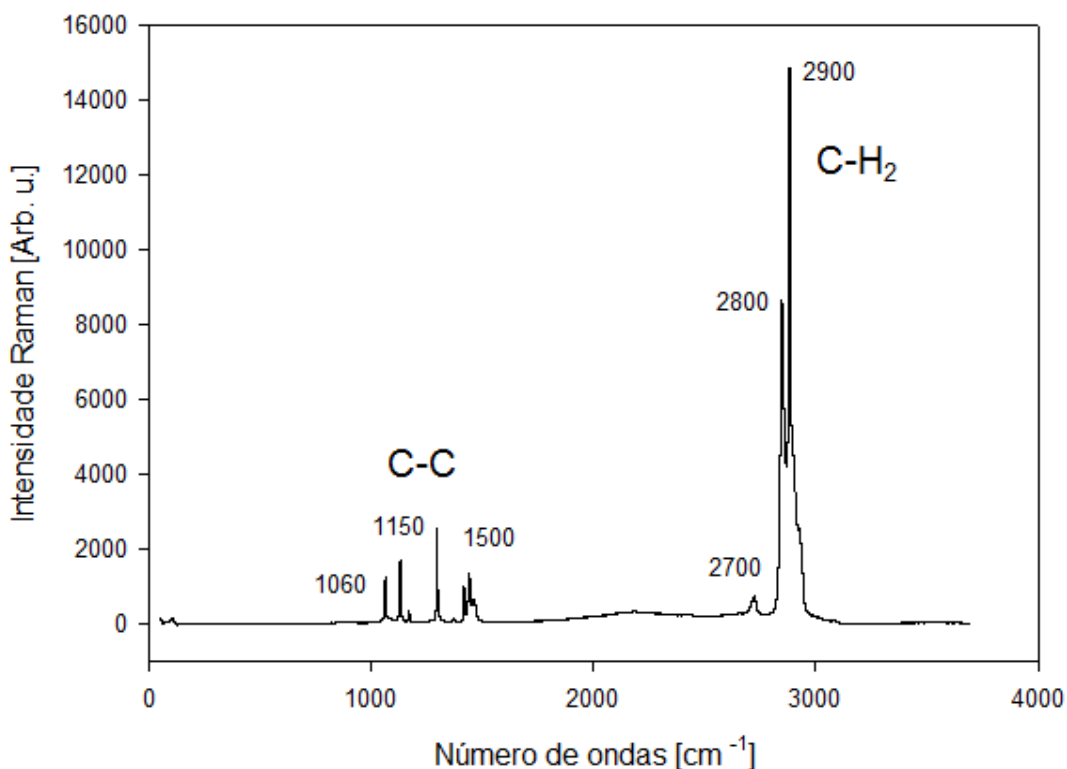
Fonte: A autora.

Observa-se na figura 4.14, que o PEAD apresenta picos na região de baixa frequência que vai de 1000 a 1600 cm^{-1} , apresentando modos de vibração C-C, indicando que houve distorções nesta ligação na cadeia polimérica. O polímero apresenta também, picos na região de alta frequência (2500- 3200 cm^{-1}) que são atribuídos aos modos de vibração da ligação C-H₂, essa ligação é característica do eteno (70).

Verifica-se na figura 4.15, que o copolímero de etileno octeno-1 (C_2C_8) apresenta semelhanças químicas e estruturais com o PEAD, porém o copolímero apresenta picos de intensidade baixa na região de $400-800\text{ cm}^{-1}$. Esses picos de acordo com banco de dados são correspondentes a ligações carbono-carbono alifáticas.

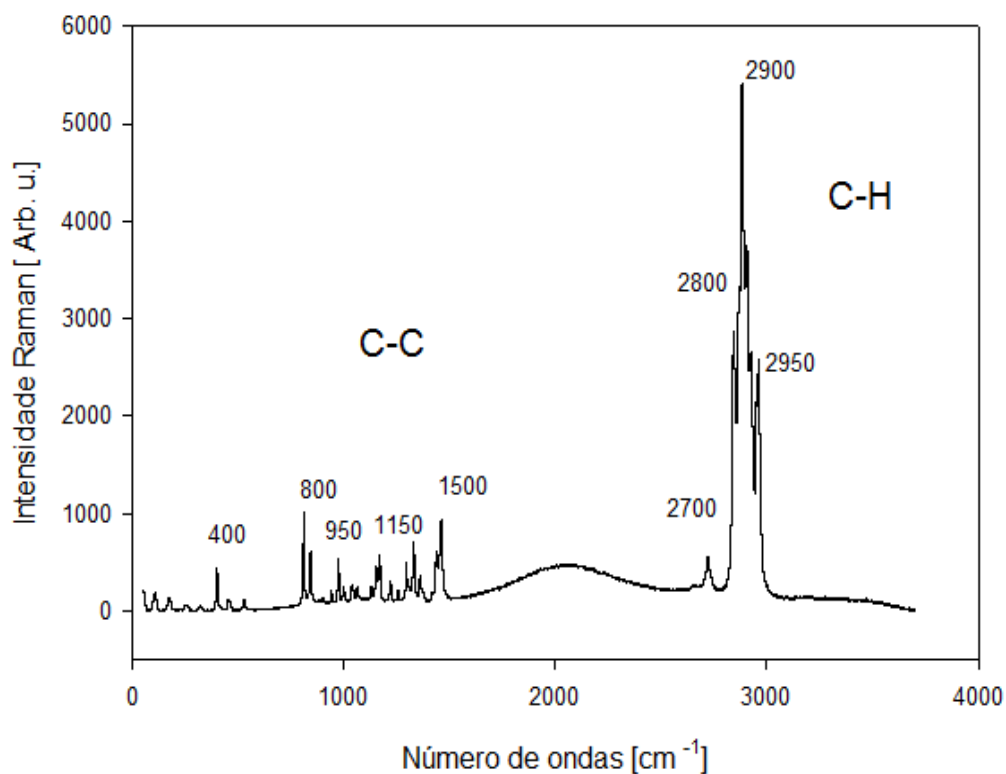
Na figura 4.16, é apresentado o espectro da partícula de pó de borracha de pneu. Verifica-se que partícula de borracha de pneu apresentou picos na região aproximada de 1330 cm^{-1} que pode corresponder à ligações C-S (carbono-enxofre), um pico em aproximadamente 1600 cm^{-1} que corresponde à ligações C-C, pico na região de $2900-3100\text{ cm}^{-1}$ que correspondem à ligações $=C-H$ e um pico na região de 3500 cm^{-1} que pode ser correspondente a ligações de O-H (71,72).

Figura 4.14: Espectro Raman do PEAD Puro.



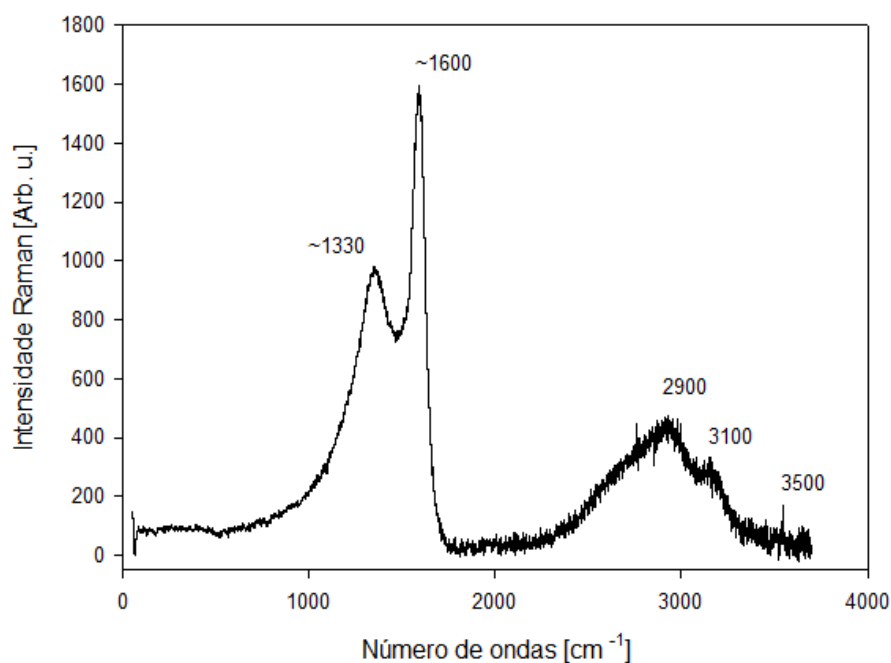
Fonte: A autora.

Figura 4.15: Espectro Raman do agente compatibilizante C_2C_8 .



Fonte: A autora.

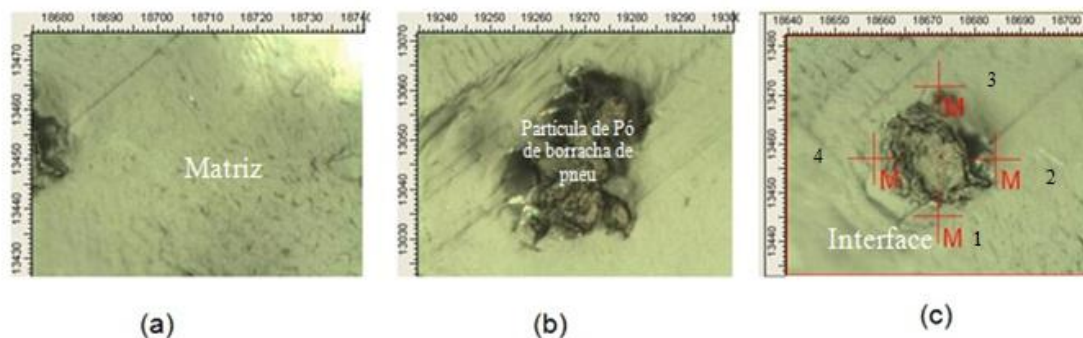
Figura 4.16: Espectro do pó de borracha de pneu, obtido por espectroscopia Raman.



Fonte: A autora.

A mistura ternária 60/30/10 de PEAD/ C_2C_8 /pó de borracha de pneu foi estudada e os pontos analisados são apresentados na figura 4. 17. Na figura 4.18 são apresentados os espectros dos pontos analisados e o espectro do PEAD Puro.

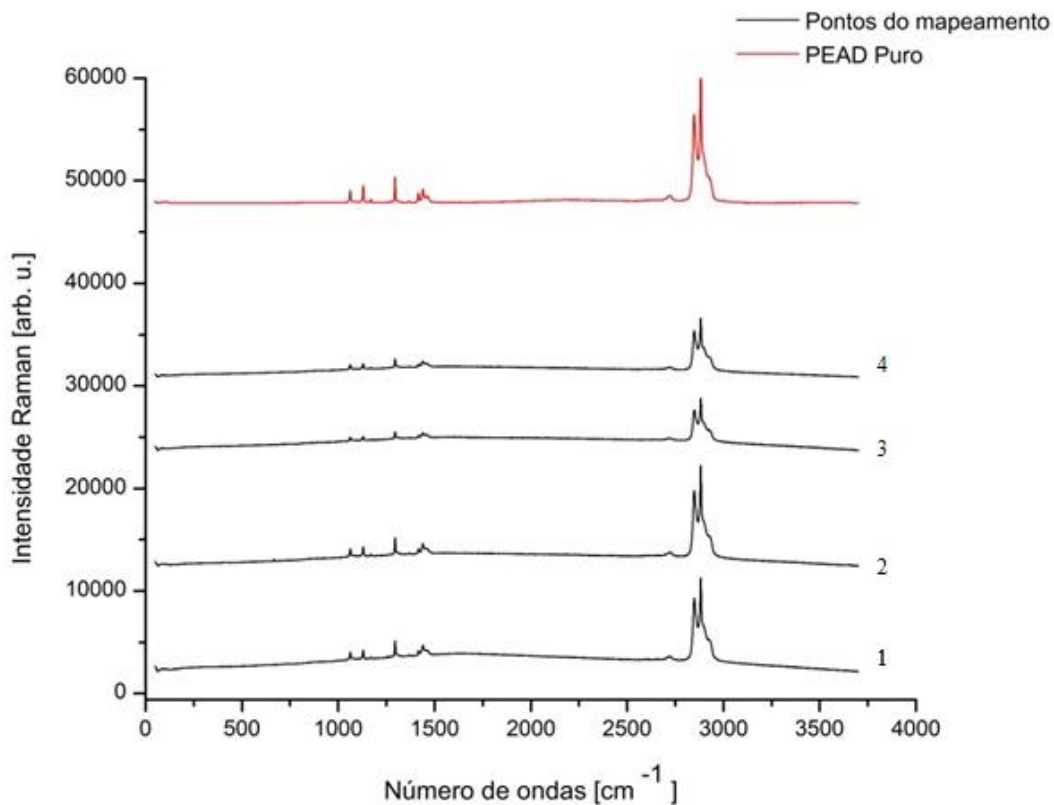
Figura 4.17: Micrografias ópticas da amostra 60/30/10 % (PEAD/C₂C₈/Pneu): (a) Matriz, (b) Partícula de pneu e (c) mapeamento ao redor da partícula, com aumento de 100x Raman.



Fonte: A autora.

Os pontos avaliados foram escolhidos com objetivos de se conhecer as características da matriz de PEAD (a), da partícula de pó de borracha de pneu (b) e avaliar a interface dos componentes da mistura através do mapeamento de pontos estratégicos, a fim de verificar a presença do C₂C₈ na mesma (c).

Figura 4.18: Espectros do mapeamento de temperaturas da amostra 60/30/10 (%) PEAD/C₂C₈/Pó de borracha de pneu.



Fonte: A autora.

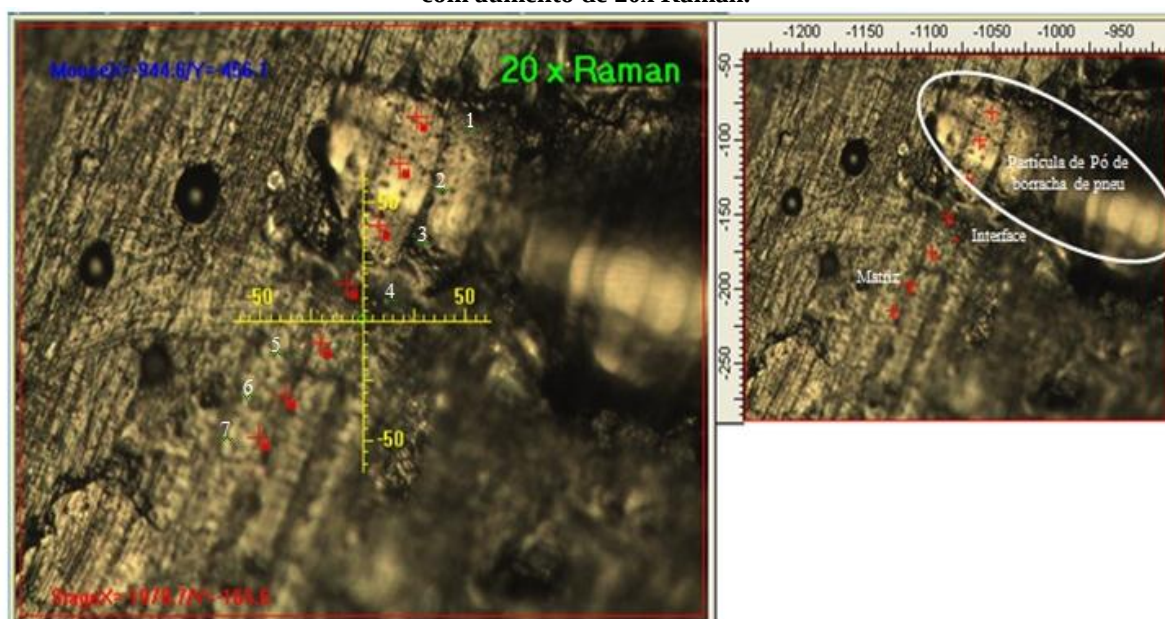
Verifica-se através dos espectros da mistura 60/30/10 (PEAD/C₂C₈/Pneu) que o compatibilizante (C₂C₈) não atuou na interface da mistura, que ao lado da partícula de borracha foi detectada a presença do PEAD. Observaram-se somente os picos característicos do PEAD.

De acordo com estudos (54, 64), espera-se que o elastômero encapsule as partículas da carga de pneu e aja também na interface da mistura. Dessa forma, existem apenas duas fases na mistura: uma do elastômero/carga e outra do termoplástico.

Conforme já apresentado anteriormente, através da espectroscopia Raman, nota-se que o PEAD encapsulou as partículas de pneu e o C₂C₈ não foi localizado na interface da mistura. Acredita-se que uma explicação para esse fenômeno é que por apresentar grande afinidade química com o PEAD o agente compatibilizante (C₂C₈), pode ter interagido com a matriz formando um sistema miscível, que pode ter encapsulado a partícula da carga. A hipótese da formação de uma mistura miscível foi levantada, pois foi verificado por microscopia eletrônica de varredura, mesmo após tentativas de extração do compatibilizante com xileno que não houve a formação de fases distintas e sim uma única fase, que resultou numa mistura homogênea.

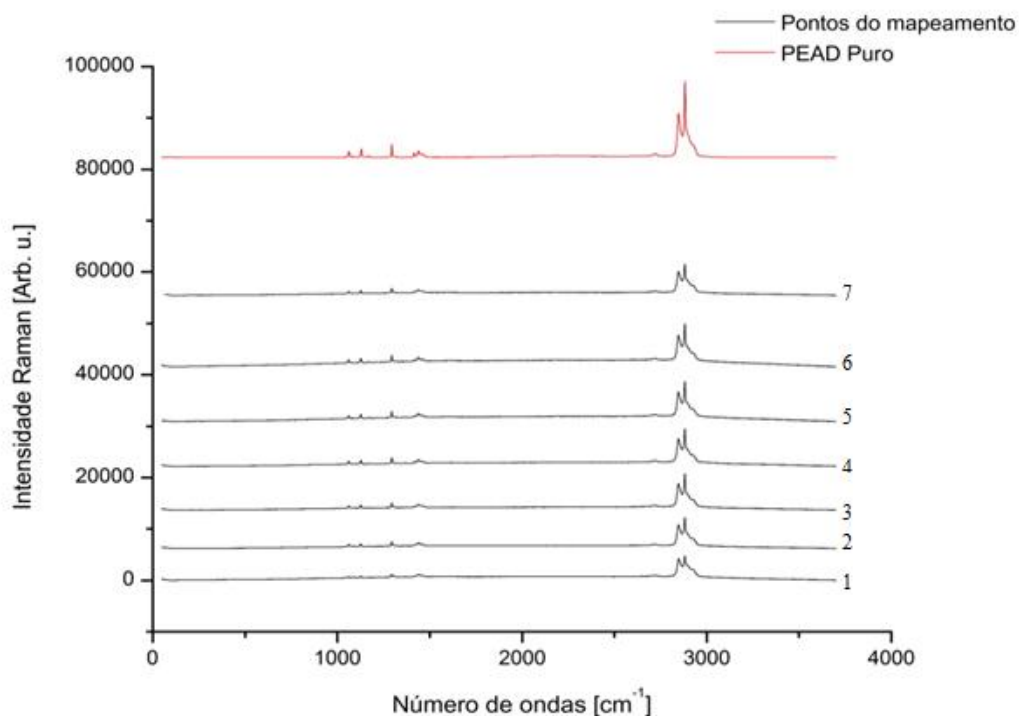
A amostra 60/10/30 (%) de PEAD/C₂C₈/Pó de borracha de pneu também foi estudada. Os pontos analisados são apresentados na figura 4.19 e os espectros obtidos são apresentados na figura 4.20.

Figura 4.19: Mapeamento de pontos da amostra 60/10/30 (%) de PEAD/C₂C₈/Pó de borracha de pneu, com aumento de 20x Raman.



Fonte: A autora.

Figura 4.20: Espectros Raman dos pontos analisados da amostra 60/10/30 (%) de PEAD/C₂C₈/Pó de borracha de pneu.

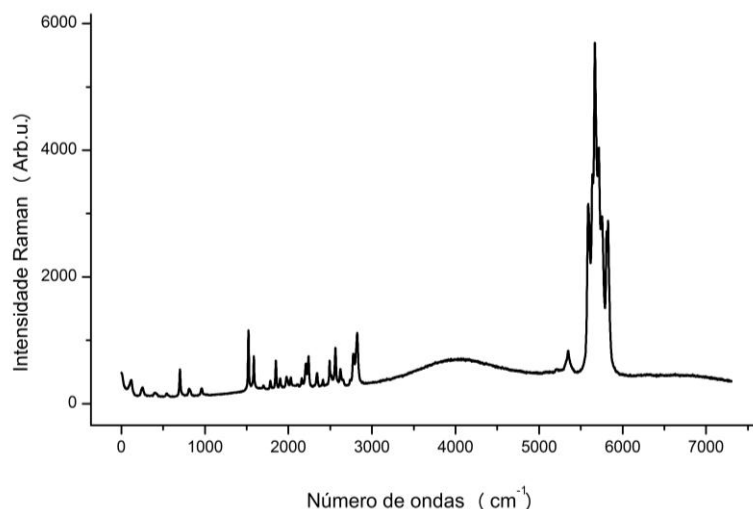


Fonte: A autora.

Observa-se que ocorreu o mesmo comportamento que a amostra 60/30/10 (%) de PEAD/C₂C₈/Pó de borracha de pneu. O agente compatibilizante C₂C₈ não foi localizado na interface da matriz com a partícula de borracha de pneu.

Foi estudada ainda, a mistura binária 60/40 % Pó de borracha de pneu/C₂C₈. Essa mistura foi realizada para fins comprobatórios, pois o C₂C₈ apresenta muita semelhança química com a matriz de PEAD e era necessário provar se o material que se encontrava na interface era PEAD ou C₂C₈. Os espectros da referida mistura são apresentados na figura 4.21.

Figura 4.21: Espectro Raman da mistura 60 PBP/40 C₂C₈ (%).



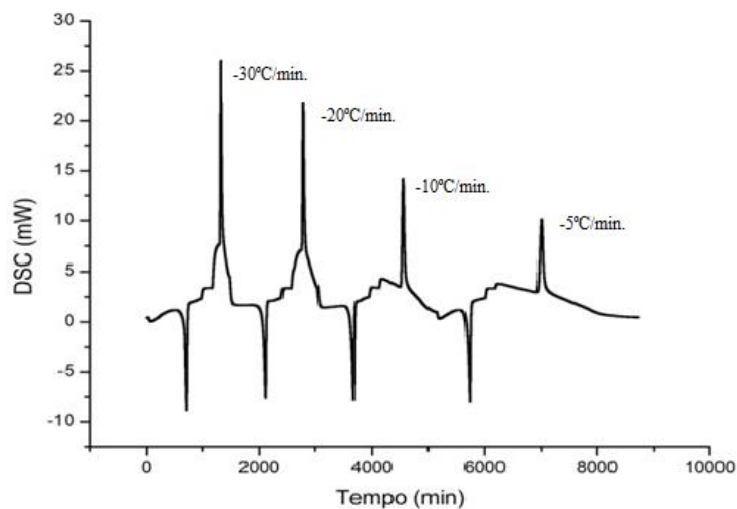
Fonte: A autora.

Verifica-se que os espectros apresentam alguns picos que são característicos do octeno presente no C₂C₈. Nesse sentido, comprova-se que mesmo havendo uma semelhança química grande entre a matriz e o agente compatibilizante, existem diferenças entre eles. E assim, pode-se afirmar que o C₂C₈ não agiu na interface do pó de borracha de pneu e sim o PEAD.

4.3 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS

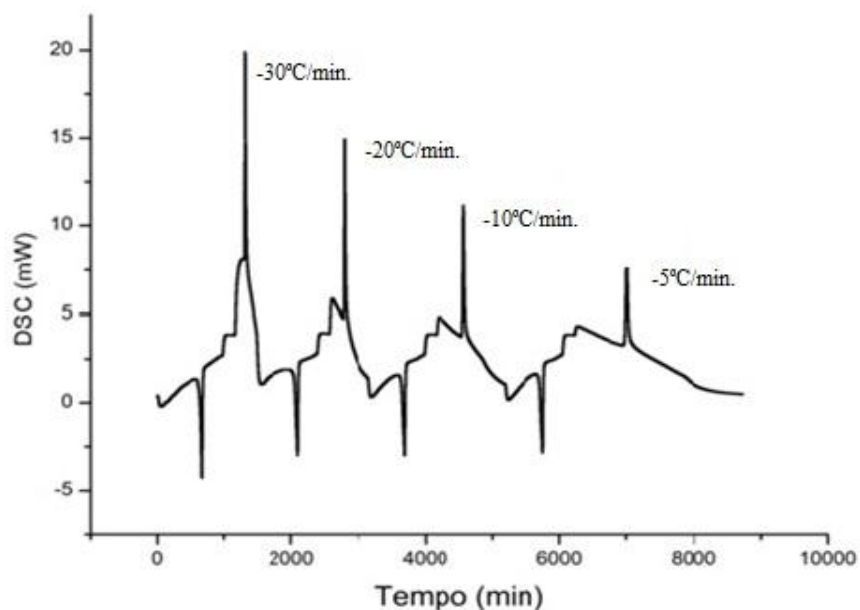
Nas figuras 4.22 e 4.23, são apresentadas as curvas de DSC para o PEAD puro e da mistura binária PEAD/C₂C₈ (70/30 %).

Figura 4.22: Curva de DSC do PEAD Puro, com taxa de aquecimento de 10°C/min. e de resfriamento de 30, 20, 10 e 5°C/min.



Fonte: A autora.

Figura 4.23: Curva de DSC da mistura binária 70/30 % de PEAD/C₂C₈, com taxa de aquecimento de 10°C/min. e de resfriamento de 30, 20, 10 e 5°C/min.

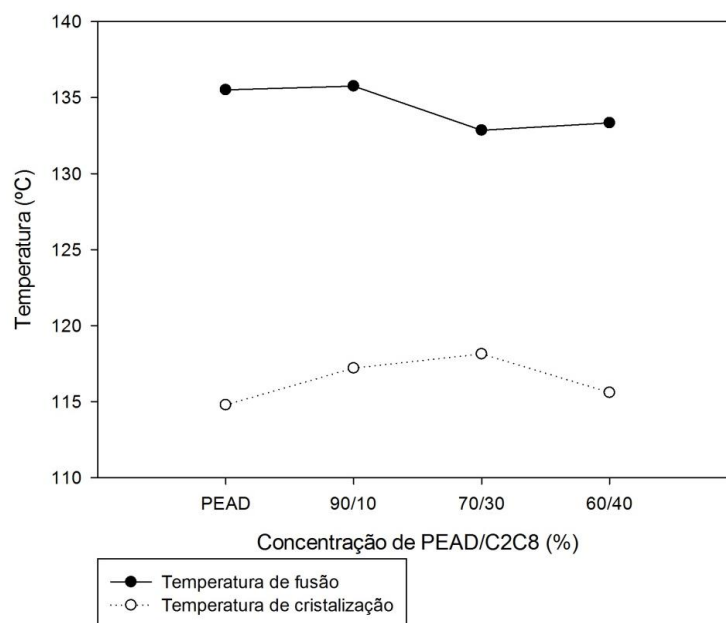


Fonte: A autora.

As figuras 4.24 e 4.25 apresentam as temperaturas de fusão e cristalização das misturas binárias.

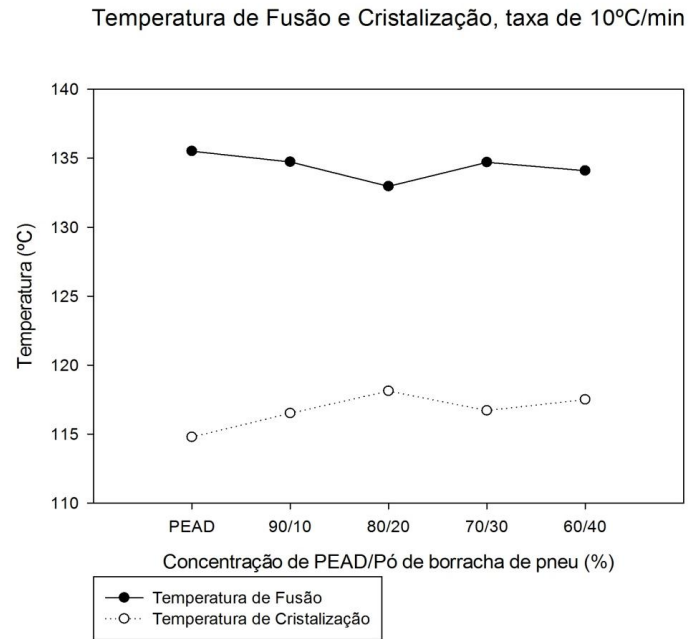
Figura 4.24: Gráfico apresentando as temperaturas de fusão e cristalização para as misturas binárias PEAD/C₂C₈, sendo a taxa de aquecimento e resfriamento 10°C/min.

Temperatura de Fusão e Cristalização, taxa de 10°C/min



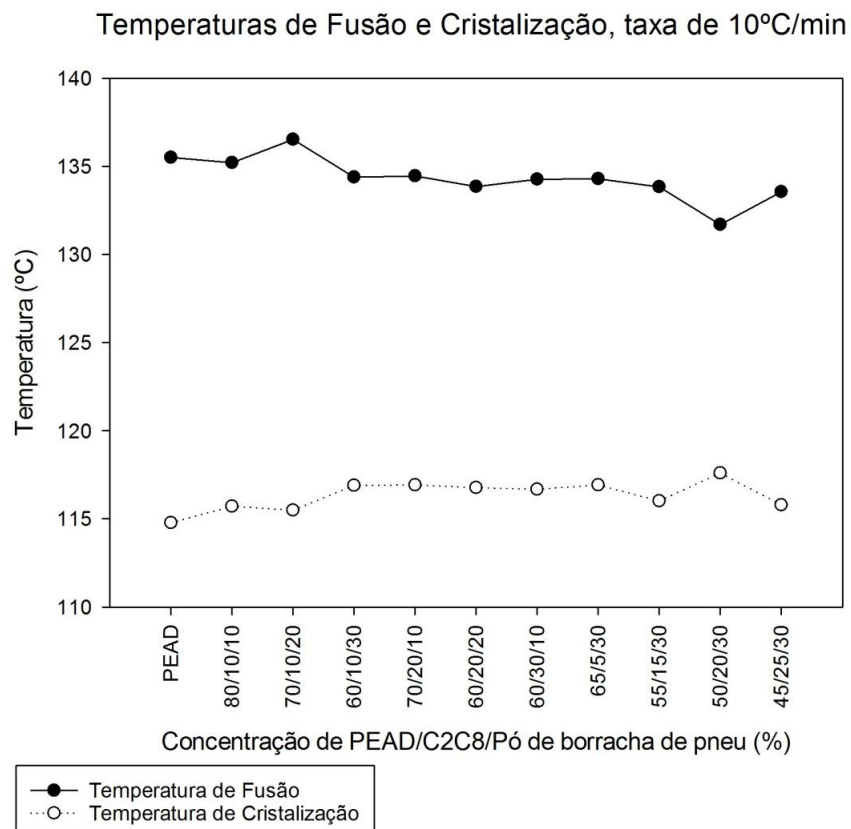
Fonte: A autora.

Figura 4.25: Gráfico apresentando as temperaturas de fusão e cristalização para as misturas binárias PEAD/Pó de borracha de pneu, sendo a taxa de aquecimento e resfriamento 10°C/min.



Fonte: A autora.

Figura 4.26: Gráfico apresentando as temperaturas de fusão e cristalização para as misturas ternárias PEAD/C₂C₈/Pó de borracha de pneu, sendo a taxa de aquecimento e resfriamento 10°C/min.



Fonte: A autora.

Nas figuras 4.24 a 4.26, onde estão representadas as temperaturas de fusão e cristalização na taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, para as misturas binárias e ternárias, verifica-se que ocorreu pouca variação na temperatura de fusão do PEAD com a incorporação tanto do pó de borracha de pneu quanto do copolímero de etileno e octeno-1. A temperatura média de cristalização também apresentou poucas variações, sendo que as temperaturas variaram de 114-118°C. A cristalização na mistura binária 70/30% PEAD/C2C8 ocorreu em temperaturas mais elevadas (~3°C) a mais que o PEAD Puro. Alguns autores descrevem esse fato como sendo o efeito de retardação no processo de cristalização (73, 74).

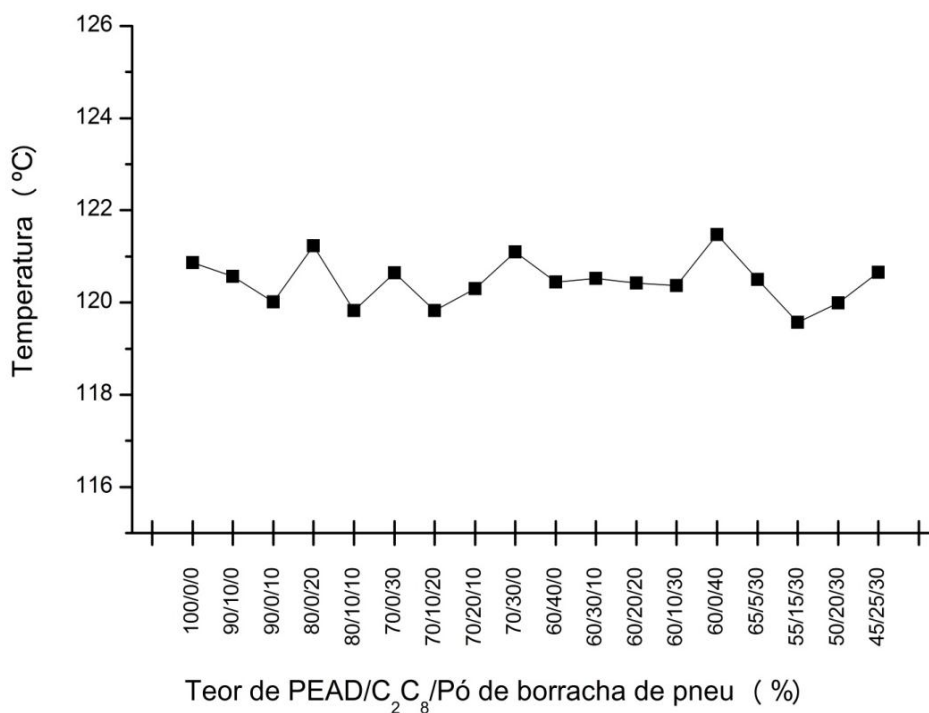
Na tabela 4.1, são apresentados os valores médios da temperatura de fusão na taxa de 10°C/min para o PEAD Puro e demais composições estudadas. Na figura 4.27 estão apresentadas as temperaturas iniciais de cristalização na taxa de resfriamento de -10°C/min. Na tabela 4.2 podem ser verificadas as temperaturas de cristalização nas diferentes taxa de resfriamento que foram estudadas.

Tabela 4.1: Temperaturas médias de fusão e as respectivas composições das amostras, na taxa de 10°C/min.

Composição da amostra (%)	Temperatura média de fusão (°C)
PEAD Puro	135,5
90/10 (C2C8)	135,7
70/30 (C2C8)	132,8
60/40 (C2C8)	133,3
90/10 (PBP)	134,7
80/20 (PBP)	133,0
70/30 (PBP)	134,7
60/40 (PBP)	134,1
80/10/10 (PEAD/C2C8/PBP)	135,2
70/10/20 (PEAD/C2C8/PBP)	136,5
60/10/30 (PEAD/C2C8/PBP)	134,4
70/20/10 (PEAD/C2C8/PBP)	134,5
60/20/20 (PEAD/C2C8/PBP)	133,9
60/30/10 (PEAD/C2C8/PBP)	134,3
65/5/30 (PEAD/C2C8/PBP)	134,3
55/15/30 (PEAD/C2C8/PBP)	133,8
50/20/30 (PEAD/C2C8/PBP)	131,7
45/25/30 (PEAD/C2C8/PBP)	133,6

Fonte: A autora.

Figura 4.27: Temperaturas iniciais de cristalização não isotérmica na taxa de resfriamento de 10°C/min.



Fonte: A autora.

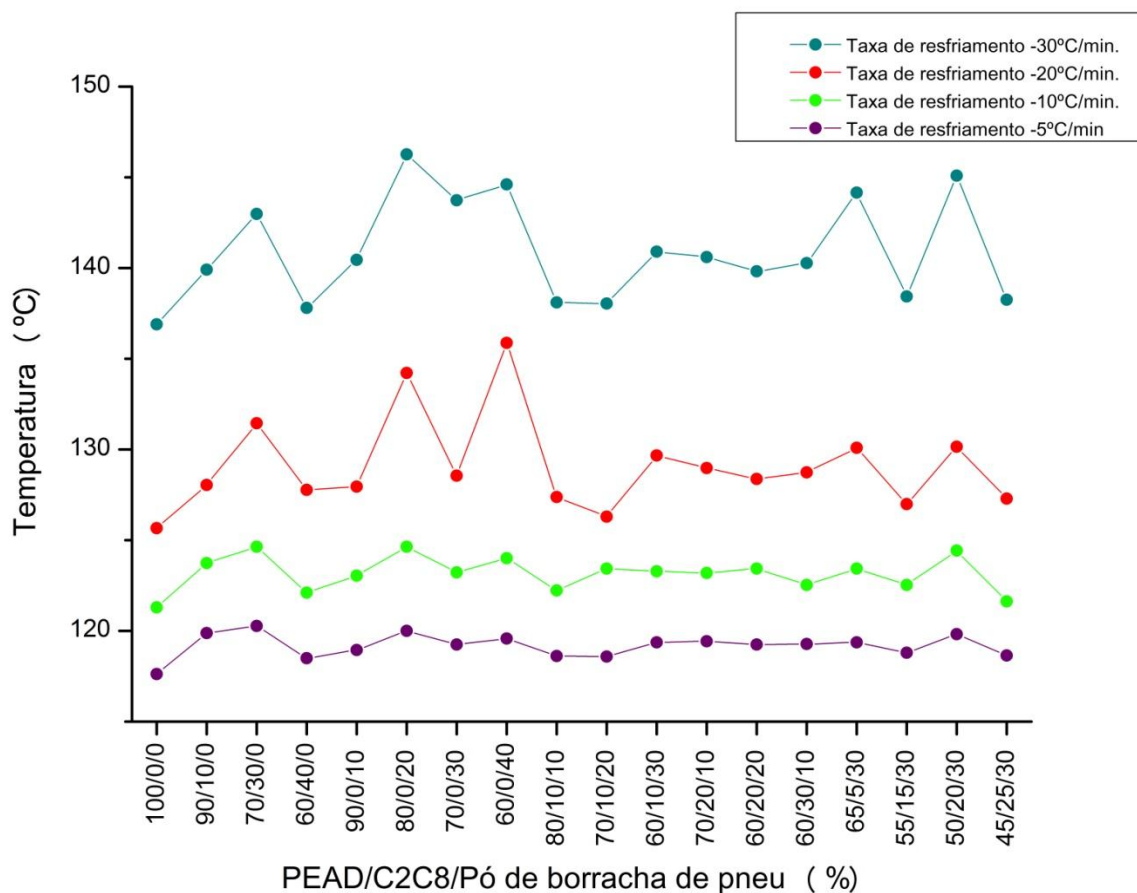
Os resultados apresentados na figura 4.27, indicam que a adição do copolímero de etileno e octeno 1 no PEAD não interferem nas temperaturas iniciais de cristalização do mesmo. Nesse caso, nem o compatibilizante e nem o pó de borracha de pneu alteram significativamente o início da cristalização das misturas.

Tabela 4.2: Temperaturas de cristalização nas taxas de resfriamento de 5, 10, 20 e 30°C/min.

Composição da amostra (%)	Taxa de resfriamento - 5°C/min.	Taxa de resfriamento - 10°C/min.	Taxa de resfriamento - 20°C/min.	Taxa de resfriamento - 30°C/min
Temperatura de cristalização não isotérmica (°C)				
PEAD Puro	117,6	114,7	109,3	105,6
90/10 (C2C8)	119,8	117,2	111,7	108,6
70/30 (C2C8)	120,2	118,1	115,1	111,7
60/40 (C2C8)	118,4	115,5	111,8	106,5
90/10 (PBP)	118,9	116,5	111,6	109,2
80/20 (PBP)	119,9	118,1	117,9	115,1
70/30 (PBP)	119,2	116,7	112,2	112,5
60/40 (PBP)	119,5	117,5	119,6	113,4
80/10/10 (PEAD/C2C8/PBP)	118,6	115,7	111,1	106,9
70/10/20 (PEAD/C2C8/PBP)	118,6	116,9	110,0	106,8
60/10/30 (PEAD/C2C8/PBP)	119,3	116,7	113,4	109,6
70/20/10 (PEAD/C2C8/PBP)	119,4	116,7	112,7	109,4
60/20/20 (PEAD/C2C8/PBP)	119,2	116,9	112,1	108,5
60/30/10 (PEAD/C2C8/PBP)	119,3	116,0	112,4	109,5
65/5/30 (PEAD/C2C8/PBP)	119,4	116,9	113,8	112,9
55/15/30 (PEAD/C2C8/PBP)	118,8	116,0	110,7	107,3
50/20/30 (PEAD/C2C8/PBP)	119,8	117,9	113,8	113,8
45/25/30 (PEAD/C2C8/PBP)	118,6	115,1	111,0	107,1

Fonte: A autora.

Figura 4.28: Temperaturas de cristalização não isotérmica para todas as misturas estudadas.



Fonte: A autora.

Observa-se na tabela 4.2 e na figura 4.28, que as taxas de resfriamento mais elevadas propiciam o início da cristalização em temperaturas menores. Verifica-se que em taxas de resfriamento mais lentas, a cristalização ocorre em temperaturas maiores. Ou seja, dependendo da taxa de resfriamento é possível a ocorrência do efeito de retardação no processo de cristalização. Esse comportamento também foi observado por outros autores (73, 74).

Esperava-se que o C_2C_8 atuasse como núcleo heterogêneo, ou seja, como agente de nucleação. Nesse caso, é necessário um menor nível de super-resfriamento e resultando em um maior número de núcleos formados, maior velocidade de cristalização e maior temperatura de cristalização. O agente nucleante mostra-se mais eficiente quando há afinidade com o polímero. Essa afinidade, química e/ou física, aumenta a velocidade de nucleação (48). No caso das misturas estudadas no presente trabalho de PEAD/ C_2C_8 a afinidade química foi observada pela técnica de espectroscopia Raman (Figura 4.13) Porém, não foi verificado o comportamento do C_2C_8 como agente nucleante. Nas misturas binárias de PEAD/Pó de

borracha de pneu, o efeito das taxas de resfriamento na cristalização seguiu a mesma tendência daquelas com C₂C₈. Observa-se que as amostras com Pó de borracha de pneu, em geral apresentaram temperaturas de cristalização maiores que o PEAD, mas esse efeito é atribuído as diferentes taxas de resfriamento utilizadas.

Na tabela 4.3 são apresentados os valores do grau de cristalinidade (ΔH_C) do PEAD e para as misturas estudadas. O ΔH_C foi corrigido a fim de levar em consideração apenas a concentração de PEAD. A equação 2, mostra como a correção foi feita. O valor ΔH_C teórico utilizado para o PEAD foi 293 J/g (75). Na equação 3, pode ser verificado como foi feito o cálculo de grau de cristalização.

$$\Delta H_{\text{PEAD}} = \frac{\Delta H_{\text{TOTAL}}}{\text{Concentração PEAD}} \quad (2)$$

$$\text{Grau de Cristalinidade} = \frac{\Delta H_{\text{PEAD}}}{\Delta H_{\text{PEAD teórico}}} \quad (3)$$

Tabela 4.3: Grau de cristalização do PEAD e misturas estudadas, com valor sem e com correção do ΔH_C (Continua).

PEAD	C2C8	Pneu	Heat (J/g)	ΔH Corrigido (J/g)	Grau de Cristalinidade (J/g)
100	0	0	107.11	107,11	0,40
90	10	0	82.54	91.7	0.31
90	0	10	159.16	176.8	0.60
80	20	0	162.3	202.9	0.69
80	0	20	186.64	233.3	0.80
80	10	10	126.08	157.6	0.54
70	0	30	123.91	177.0	0.60
70	10	20	114.69	163.8	0.56
70	20	10	137.9	197.0	0.67
70	30	0	153.08	218.7	0.75
60	40	0	88.14	146.9	0.50
60	30	10	64.21	107.0	0.37
60	20	20	87.62	146.0	0.50
60	10	30	98.51	164.2	0.56
60	0	40	140.6	234.3	0.80
65	5	30	164.57	253.2	0.86
55	15	30	93.73	170.4	0.58
50	20	30	102.63	205.3	0.70
45	25	30	65.42	145.4	0.50

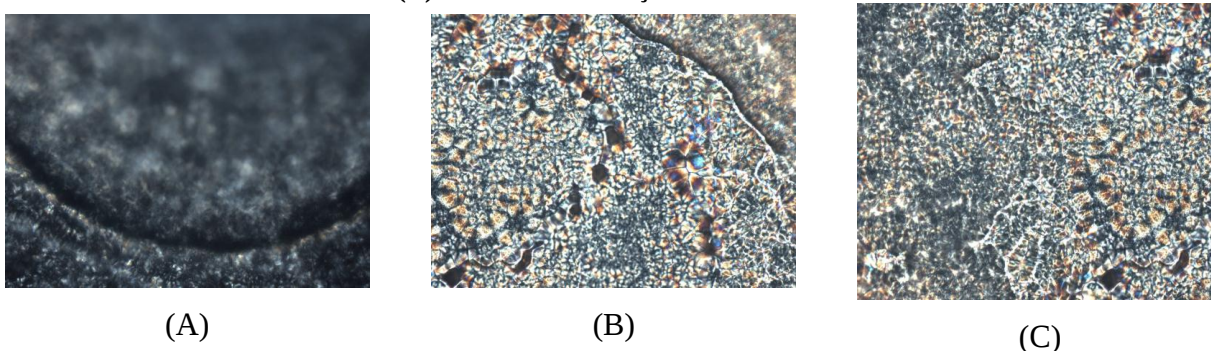
Fonte: A autora.

Observa-se na tabela 4.3 que os valores do grau de cristalinidade não apresentaram uma regularidade. Verifica-se que em todos os casos o grau de cristalinidade foi menor que o PEAD 100% cristalino. Acredita-se que tanto o pó de borracha de pneu quanto o C_2C_8 provoquem uma desordem na estrutura do material prejudicando a cristalinidade.

Na técnica de DSC com microscópio ótico e *Hot Stage* acoplados, observou-se que com a adição do C_2C_8 na matriz de PEAD, são formados inúmeros núcleos e em tempo rápido suficiente para impedir a observação da formação e crescimento de esferulitos. Esse comportamento também foi observado por outros autores (76).

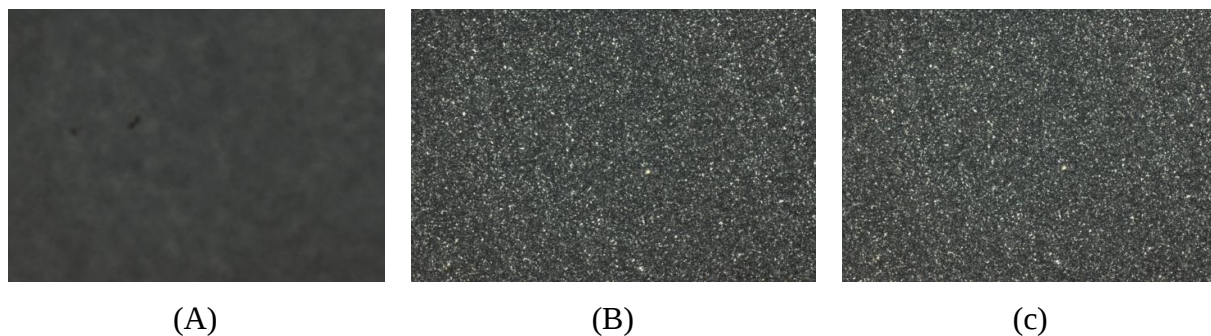
Nas figuras 4.29 a 4.32 podem ser observadas micrografias óticas do PEAD Puro e misturas, referentes às etapas de cristalização.

Figura 4.29: Micrografias óticas do PEAD sendo: (A) início da cristalização, (B) aproximadamente metade e (C) final da cristalização não isotérmica



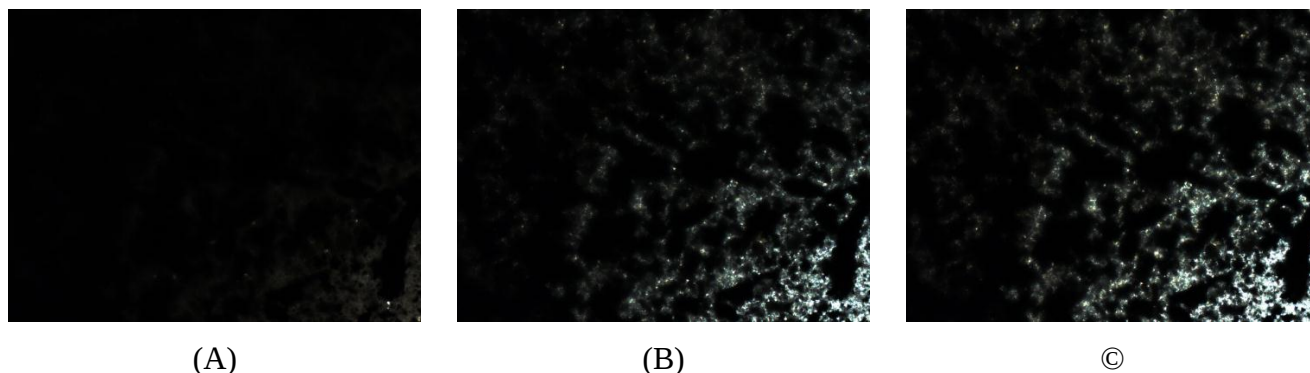
Fonte: A autora.

Figura 4.30: Micrografias óticas da mistura binária 60/40 (%) PEAD/ C_2C_8 sendo: (A) início da cristalização, (B) aproximadamente metade e (C) final da cristalização não isotérmica



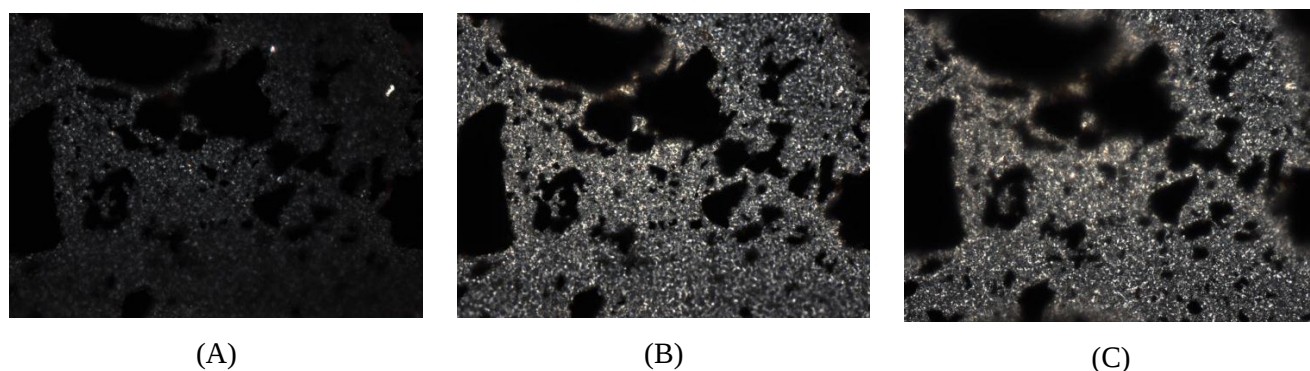
Fonte: A autora.

Figura 4.31: Micrografias óticas da mistura binária 60/40 (%) PEAD/Pó de borracha de pneu (PBP) sendo: (A) início da cristalização, (B) aproximadamente metade e (C) final da cristalização não isotérmica



Fonte: A autora.

Figura 4.32: Micrografias óticas da mistura ternária 60/20/20 (%) PEAD/C₂C₈/Pó de borracha de pneu (PBP) sendo: (A) início da cristalização, (B) aproximadamente metade e (C) final da cristalização não isotérmica



Fonte: A autora.

As micrografias indicam que a adição do compatibilizante modifica a morfologia do PEAD durante o processo de cristalização. Verifica-se na figura 4.29 que poucos esferulitos são formados durante a cristalização do PEAD e estes apresentam forma média. Quando é adicionado o agente compatibilizante (C₂C₈), uma quantidade muito maior de esferulitos é formada e estes são bem menores (ver figura 4.30).

Verifica-se na figura 4.31, que quando o pó de borracha de pneu é adicionado na matriz de PEAD, ocorre a formação de uma quantidade média de esferulitos e estes apresentam tamanho pequeno.

Na figura 4.30 da mistura ternária, evidencia-se a formação de esferulitos pequenos e a visualização dos mesmos é difícil. Pressupõem-se que o pó de borracha de pneu possa ter afetado a formação de núcleos, já que na mistura binária 4.31 o mesmo comportamento foi

observado. De acordo com Rabelo (48), o negro de fumo por ser um aditivo inorgânico, geralmente tem fraco efeito de nucleação e afeta a cristalização.

Os nucleantes apresentam influência principalmente nas propriedades físicas e mecânicas dos polímeros (48). Nas propriedades físicas afeta no aumento do grau de cristalinidade e diminuição dos esferulitos, comportamento que foi observado no presente trabalho (Figuras 4.30 a 4.32). Em relação às propriedades mecânicas, a diminuição do tamanho dos esferulitos pode implicar num maior número de moléculas atadoras resultando em uma maior deformação na ruptura, maior resistência ao impacto e maior resistência tênsil (48).

4.4 CARACTERIZAÇÕES MECÂNICAS

A proposta deste estudo é obter um compósito para ser aplicado futuramente em artefatos plásticos diversos, sendo assim, de fundamental importância à avaliação das propriedades mecânicas.

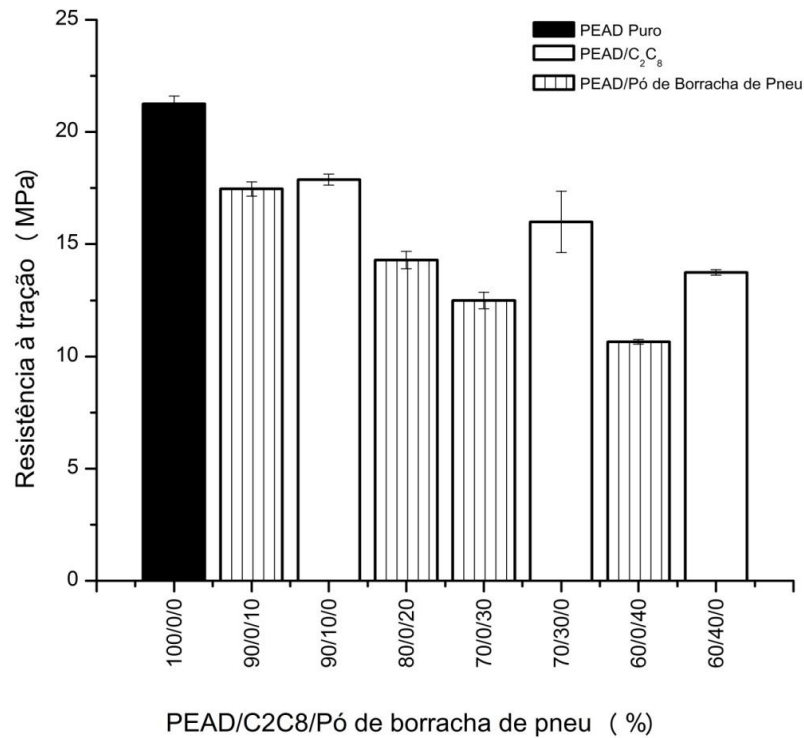
Como ferramenta auxiliar na avaliação das propriedades mecânicas foi utilizado análises e testes estatísticos como: modelagem empírica de misturas, teste de distribuição F utilizado para avaliar a significância estatística da regressão e foi feita a determinação do coeficiente de correlação R^2 , com intuito de medir a qualidade do modelo proposto em relação à sua habilidade de estimar corretamente os valores da resposta.

4.4.1 Resistência à tração

A resistência à tração obtida para o PEAD e as misturas binárias está apresentada nas figuras 4.33 e na figura 4.34 estão os valores resultantes para as misturas ternárias.

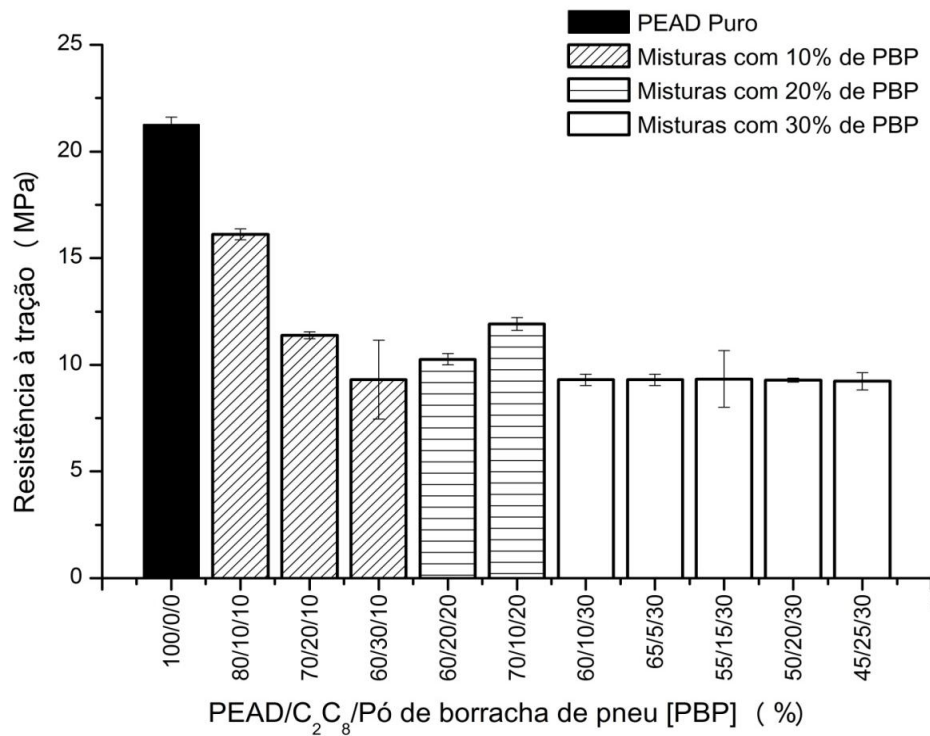
De acordo com a figura 4.33, o PEAD apresenta resistência à tração maior que as misturas. Nota-se que a resistência diminuiu conforme são adicionados teores maiores de pó de borracha de pneu. Esse comportamento também foi observado por outros autores como Araújo (49) e Colom (63). As amostras com o C_2C_8 apresentaram a mesma tendência. A queda de propriedade é menor para as misturas de PEAD/ C_2C_8 , podendo ser justificada pela maior afinidade química existente entre esses materiais.

Figura 4.33: Resistência à tração apresentada pelas misturas binárias.



Fonte: A autora.

Figura 4.34: Resistência à tração apresentada pelas misturas ternárias.

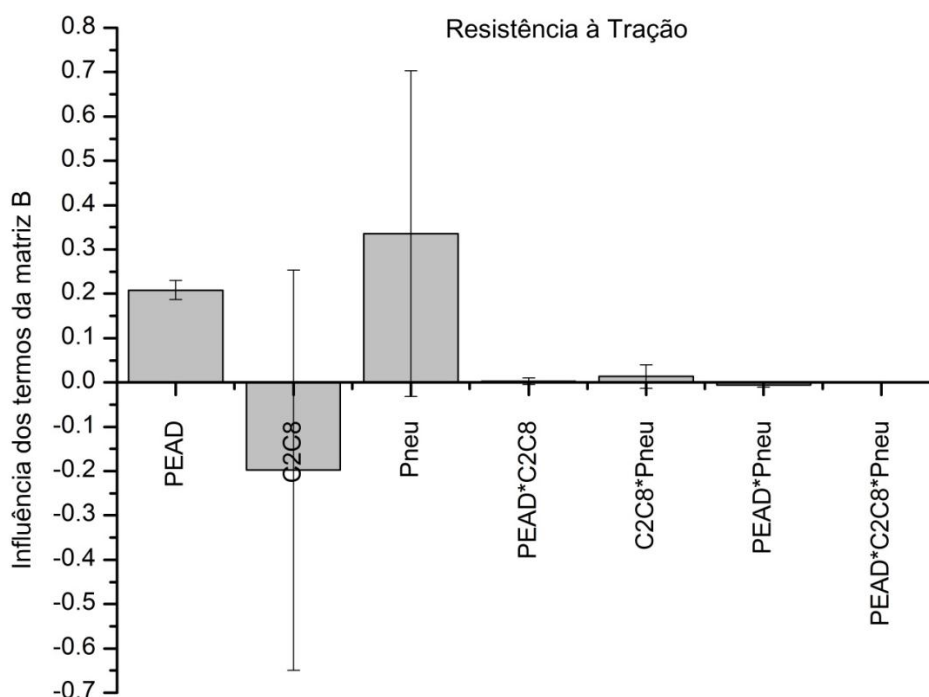


Fonte: A autora.

Nas misturas ternárias de PEAD/ (C_2C_8) /Pó de borracha de pneu, observa-se que quanto maior o teor de carga de pneu que é adicionado na mistura menor é a resistência à tração. Conforme é alterada a proporção de C_2C_8 /Pó de borracha de pneu nas misturas ternárias ocorrem pequenas oscilações.

Para identificar qual o componente da mistura mais influencia na propriedade avaliada utilizou-se uma regressão múltipla linear baseada na metodologia de planejamento fatorial e modelagem empírica de misturas. Na matriz B, observam-se os valores em módulo, o maior valor é aquele que mais influencia na propriedade avaliada. Na figura 4.35, são apresentados os valores da matriz B para a propriedade de resistência à tração.

Figura 4.35: Valores da influencia dos termos da matriz B para a resistência à tração.



Fonte: A autora.

Verifica-se através dos valores da matriz B, dispostos na figura 4.35, que o componente da mistura que mais influencia na mistura para a propriedade de tração, é o pó de borracha de pneu. Percebe-se que o pó de borracha de pneu contribui para aumentar a resistência à tração e o compatibilizante (C_2C_8) contribui negativamente, ou seja, diminui a resistência à tração. O abaixamento que o C_2C_8 causa na resistência à tração é esperado, pois o mesmo já possui baixa resistência e baixo módulo elástico e quando é adicionado em um material qualquer tende abaixar essas propriedades. A influência do pó de borracha de pneu

pode ser justificada, pela presença do negro de fumo que pode ter agido como reforço aumentando o desempenho mecânico da mistura (77). O $C_{2}C_8$ pode estar influenciando negativamente na propriedade de tração, pois a adição de elastômeros em matriz termoplástica diminui a rigidez do material e consequentemente a resistência à tração.

O Teste de F é um teste de hipóteses para identificação da significância da regressão isto é, se o modelo de misturas proposto deve ser aceito ou rejeitado para a propriedade avaliada. Para o modelo de misturas proposto ser adequado, ou seja, significativo estatisticamente é necessário que a razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e média quadrática do resíduo (MQr) dividido pelos valores de F da regressão e do resíduo seja maior ou igual a 10 (78). Conforme representado na equação a seguir:

$$\frac{\frac{MQR}{MQr}}{F_{vR,vr}} \geq 10 \quad (4)$$

O valor do teste de distribuição F, estimado para a resistência a tração foi de 9,3. Sendo assim, a regressão não possui significância estatística para essa propriedade.

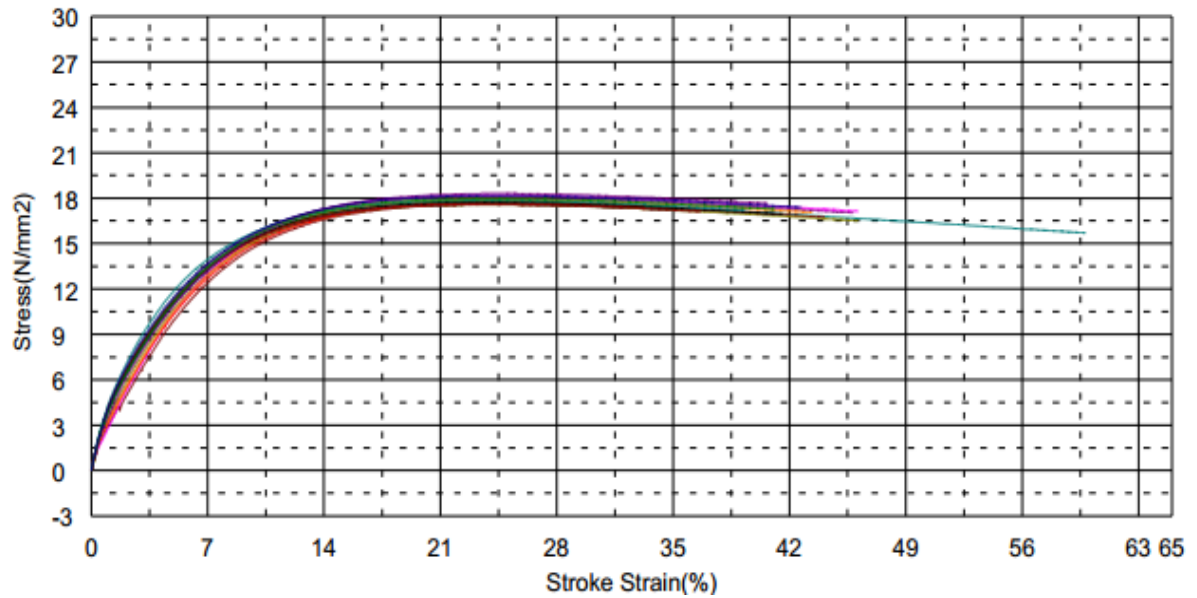
Com intuito de medir a qualidade do modelo proposto em relação à sua habilidade de estimar corretamente os valores da resposta foi feito a determinação do coeficiente de correlação R^2 . Quanto mais próximo de 1, maior o ajuste da função estimada.

Para a variável de resposta de resistência à tração, o valor do coeficiente de correlação obtido foi 0.94. Esse valor encontra-se próximo de 1, revelando assim um bom ajuste da função estimada. Em lógica, existe uma correlação forte entre as variáveis X e Y para tal propriedade.

4.5 Módulo elástico

O Módulo elástico foi observado no regime secante, pois as curvas de tensão-deformação apresentaram regime não linear, conforme pode ser verificado na figura 4.36.

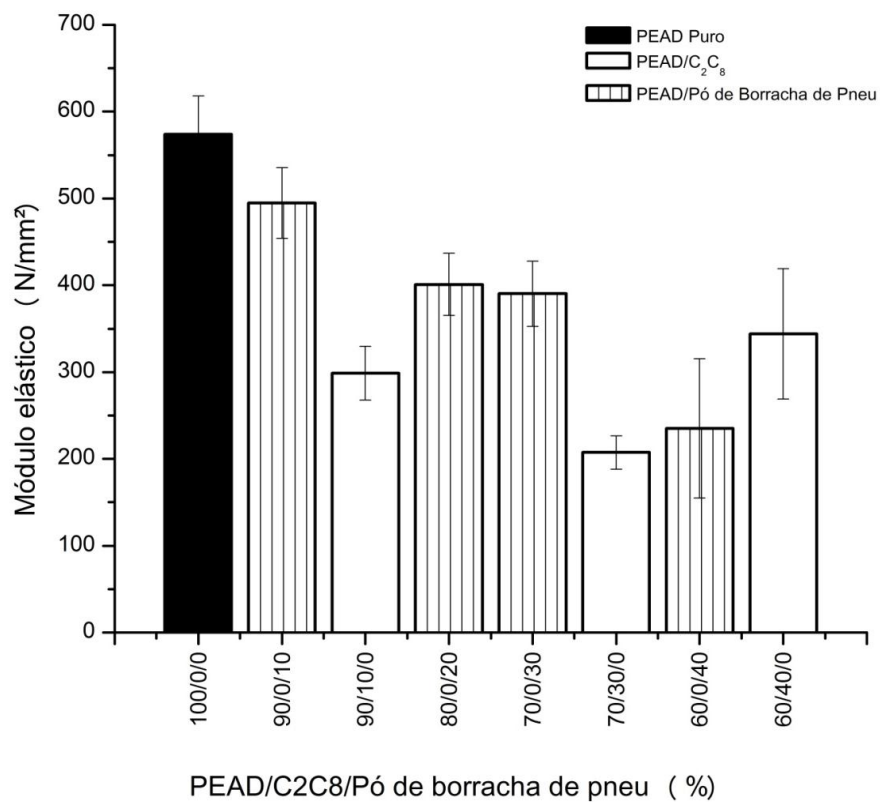
Figura 4.36: Curva Tensão versus deformação da mistura binária 90/ 10 (%) PEAD/C₂C₈.



Fonte: A autora.

Na figura 4.37, estão apresentados os valores de módulo elástico para as misturas binárias.

Figura 4.37: Valores do módulo elástico apresentado pelas misturas binárias.



Fonte: A autora.

Observa-se que todas as misturas apresentaram uma queda no módulo de elasticidade, porém nota-se que as misturas com C_2C_8 apresentam uma tendência de queda maior do que as misturas com pneu. Os valores de módulo das misturas de PEAD/ C_2C_8 variaram de 200-500 MPa, podendo ser verificado na tabela 4.4. Com 40% de C_2C_8 , ocorre uma inversão de comportamento e o módulo elástico aumenta um pouco se comparado com a mistura contendo 30% do mesmo.

Tabela 4.4: Valores médios do módulo elástico e os seus respectivos desvios padrões

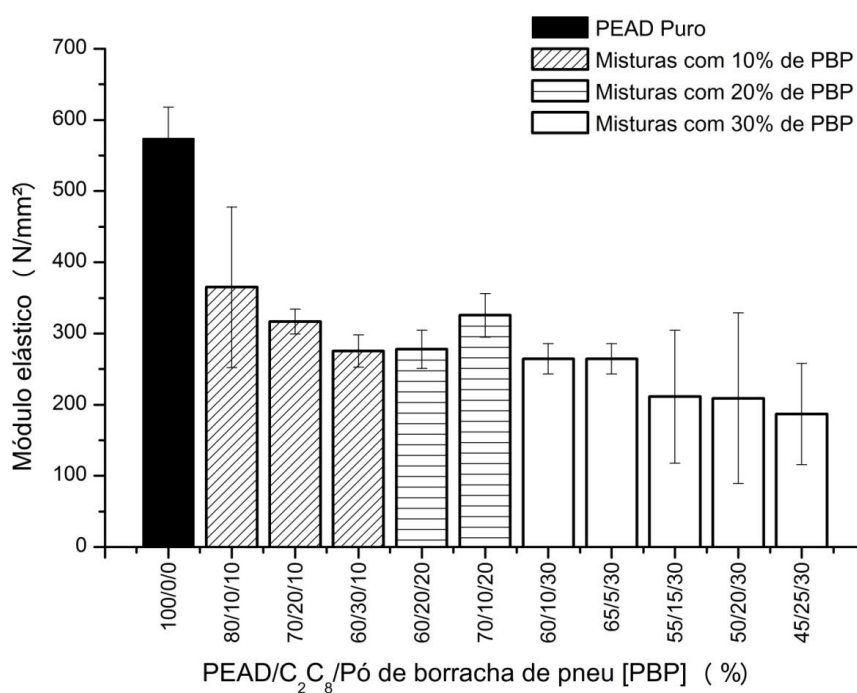
Módulo Elástico (MPa)			
PEAD Puro		574,03 ± 43, 86	
Misturas Binárias		Misturas ternárias	
90/10 (PBP)	298,88 ± 31,01	80/10/10	365,11 ± 112, 77
90/10 (C2C8)	494,89 ± 40, 66	70/10/20	325,58 ± 30,77
80/20 (PBP)	400,89 ± 35,85	60/10/30	264,14 ± 21,23
80/20 (C2C8)	365,11 ± 12,77	70/20/10	316,81 ± 17,56
70/30 (PBP)	361,52 ± 24,41	60/20/20	277,77 ± 26,88
70/30 (C2C8)	207,44 ± 19,25	60/30/10	275,11 ± 22,71
60/40 (PBP)	235,12 ± 80,26	65/5/30	254,45 ± 105,07
60/40 (C2C8)	343, 83 ± 75,12	55/15/30	211,16 ± 93,51
		50/20/30	209,07 ± 119,89
		45/25/30	186,81 ± 71,17

Fonte: A autora.

Esse comportamento de diminuição do módulo também foi observado por Colom e colaboradores (57, 63), que estudaram as propriedades mecânicas de misturas de PEAD/Pó de borracha de pneu e por Lotti e colaboradores (9) que estudaram as propriedades mecânicas e morfológicas de misturas de PP/Copolímero de etileno octeno. Esse comportamento de diminuição do módulo e da resistência à tração é comum, pois a adição de elastômeros em matriz de materiais dúcteis como o PEAD, diminui a rigidez do material, e consequentemente o módulo.

Na figura 4.38, são apresentados os valores de módulo elástico apresentados pelas misturas ternárias.

Figura 4.38: Valores do módulo elástico apresentados pelas misturas ternárias.

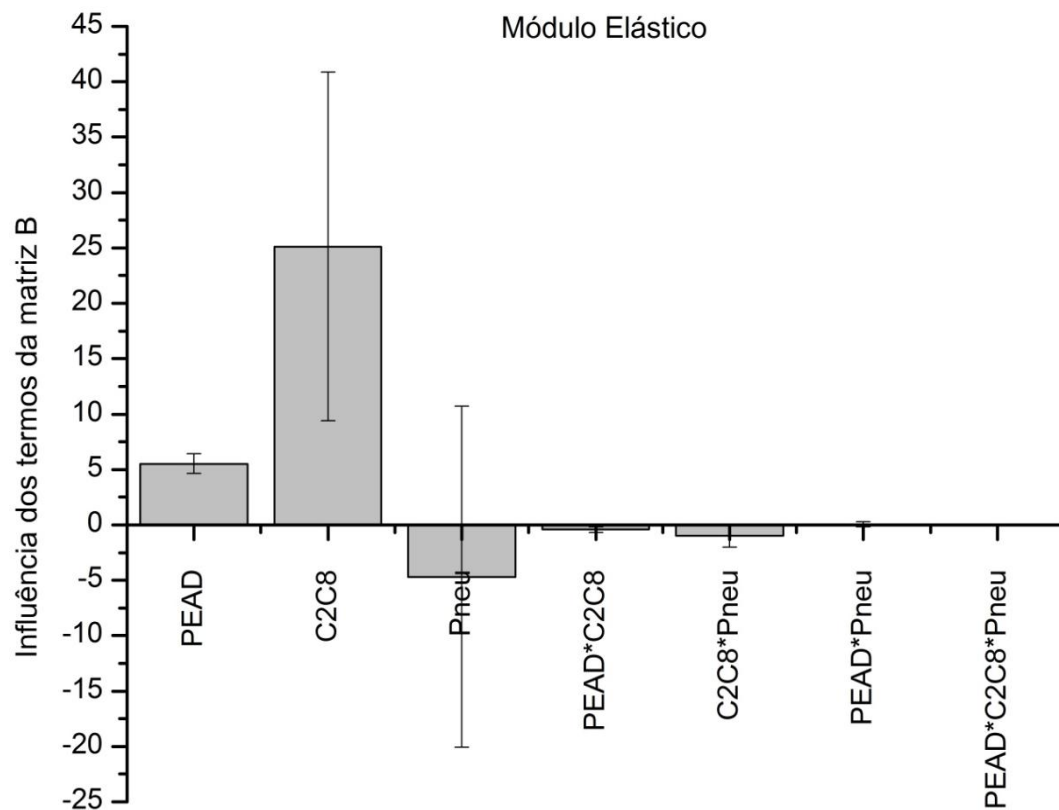


Fonte: A autora.

Todas as misturas ternárias também diminuíram o módulo elástico, porém, não ocorreram alterações tão significativas de módulo. Percebe-se que todas as misturas apresentaram valores de módulo próximos.

De acordo com a matriz B, o C₂C₈ é o componente da mistura mais influente no módulo elástico, seguido do pó de borracha de pneu. Na figura 4.39, podem ser observados os valores da matriz B para o módulo de elasticidade.

Figura 4.39: Valores da matriz B para o módulo de elasticidade.



Fonte: A autora.

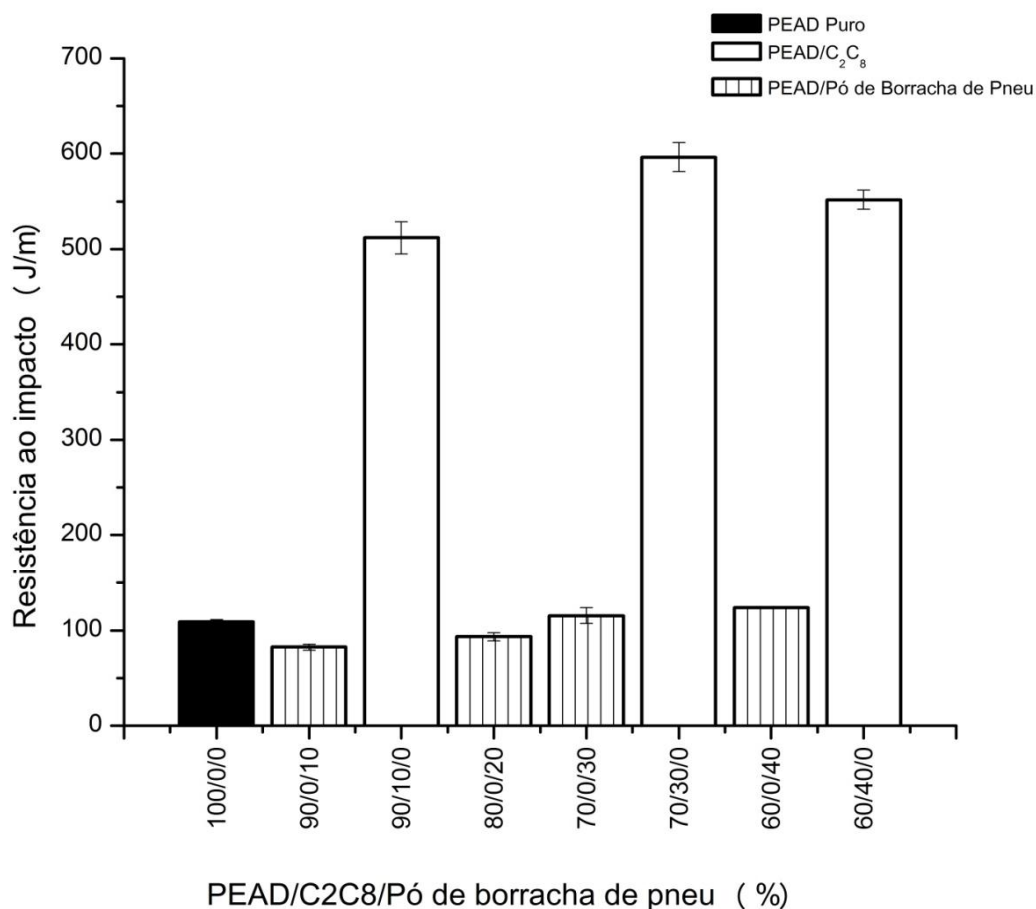
Conforme já descrito anteriormente, a adição do pó de borracha de pneu diminui a rigidez do material e consequentemente o módulo de elasticidade.

No caso do módulo elástico, após o cálculo da razão da média quadrática da regressão e da média quadrática do resíduo pelos valores da distribuição $F (R, r)$ observou-se um valor de 11,6. Sendo assim, a regressão apresenta significância estatística nessa propriedade. O valor do coeficiente de correlação R^2 encontrado foi de 0,95, sendo que a função apresenta um bom ajuste para este caso.

4.6 RESITÊNCIA AO IMPACTO

Na figura 4.40 estão apresentados os valores de resistência ao impacto para as misturas binárias.

Figura 4.40: Resistência ao impacto apresentada pelas misturas binárias.



Fonte: A autora.

Na figura 4.40, nota-se que o PEAD apresenta resistência ao impacto mais baixo em relação às misturas contendo C_2C_8 . As misturas que apresentaram maior resistência ao impacto foram aquelas de PEAD/ C_2C_8 . A amostra com 10% de C_2C_8 apresentou um significativo aumento na resistência ao impacto de 100 J/m para 510 J/m (aproximadamente 500%). Com 30% de C_2C_8 ocorreu um aumento de aproximadamente 600% na resistência ao impacto que passou de 100 J/m para 600 J/m. Com 40% de C_2C_8 o aumento foi de aproximadamente 550%, passando de 100 J/m para 550 J/m.

O aumento significativo da resistência ao impacto pode ser atribuído também a presença do co-monômero octeno no C_2C_8 que leva este material a ter características elastoméricas com alto valor de deformação na ruptura, o que pode levar ao aumento na RI das misturas. Além da grande afinidade química do C_2C_8 com o PEAD, verificada por espectroscopia Raman. Sendo que essa semelhança existente entre os materiais ajuda na melhora da interação interfacial e infere nos mecanismos de tenacificação.

A grande tenacidade das misturas binárias PEAD/C₂C₈ observada através do ensaio de RI, pode ser a responsável pela dificuldade de corte que essas misturas apresentaram quando foram microtomadas e pela deformação observada nas micrografias eletrônicas de varredura.

Esses resultados estão em concordância com o trabalho realizado por Lotti e colaboradores (9). Os autores estudaram misturas de polipropileno com C₂C₈ e seus efeitos nas propriedades mecânicas e morfológicas. Foi mostrado nesse estudo que a resistência ao impacto aumenta conforme se aumenta o teor de C₂C₈ na mistura. As misturas testadas à 23°C com 25% de elastômero apresentaram um aumento de 400% na resistência ao impacto e aquelas contendo de 5-20% de elastômero apresentaram um pequeno aumento de 10-30% na resistência.

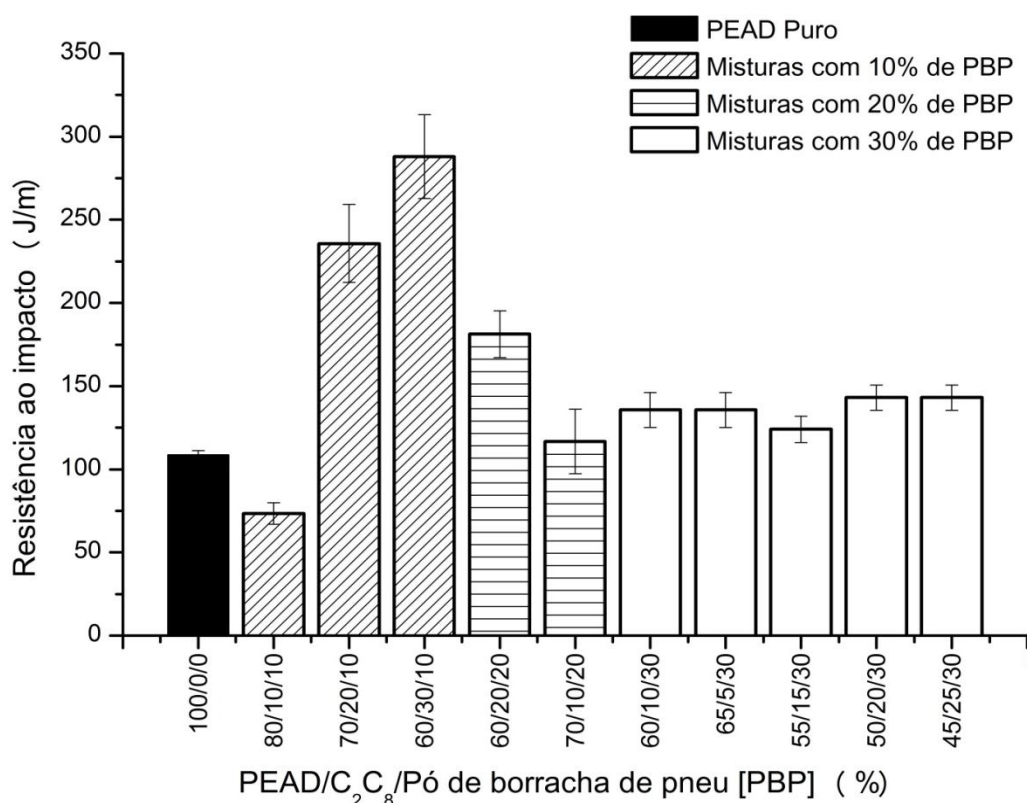
Na figura 4.40, nota-se que as misturas de PEAD/Pó de borracha de pneu não apresentaram um aumento relevante de resistência ao impacto, porém também não apresentaram queda significativa nesta propriedade. Considerando esse comportamento, acredita-se que a adição de pó de borracha de pneu em polímeros como o PEAD seja vantajosa, já que o pó de pneu pode ser adicionado em grandes quantidades na matriz e não ocorre perda de propriedades. No presente trabalho, foram adicionados teores de pó de pneu de 10- 40 % em peso total da mistura e quando comparadas com o polímero puro as propriedades de impacto são mantidas. Como pode ser observada na figura 4.40, a resistência ao impacto apresentada pelo PEAD foi de 100 J/m, e das misturas foi de 90, 100, 110 e 115 J/m, com teores de 10, 20, 30 e 40% de pó de pneu, respectivamente.

Nesse sentido, o pó de borracha de pneu, que é um resíduo de difícil reaproveitamento e reciclagem pode ser adicionado em polímeros termoplásticos como carga trazendo ganhos enormes para a sociedade (49), tanto no aspecto ambiental quanto econômico, pois os resíduos de borracha de pneu são fonte de poluição ambiental e desperdício de matéria-prima com boas propriedades e alto valor agregado. As misturas de PEAD/Pó de borracha de pneu são vantajosas também em relação ao custo do material, onde a matriz está sendo substituída por resíduo, ou seja, um material que seria descartado.

O aumento da resistência ao impacto pode ser atribuído às características térmicas que a adição do C₂C₈ atribui ao PEAD, como diminuição do tamanho dos esferulitos. De acordo com Rabelo (48), isso pode implicar num maior número de moléculas atadoras resultando em uma maior deformação na ruptura, maior resistência ao impacto e maior resistência tênsil.

Na figura 4.41, estão apresentados os valores da resistência ao impacto para as misturas ternárias.

Figura 4.41: : Resistência ao impacto apresentada pelas misturas ternárias.



Fonte: A autora.

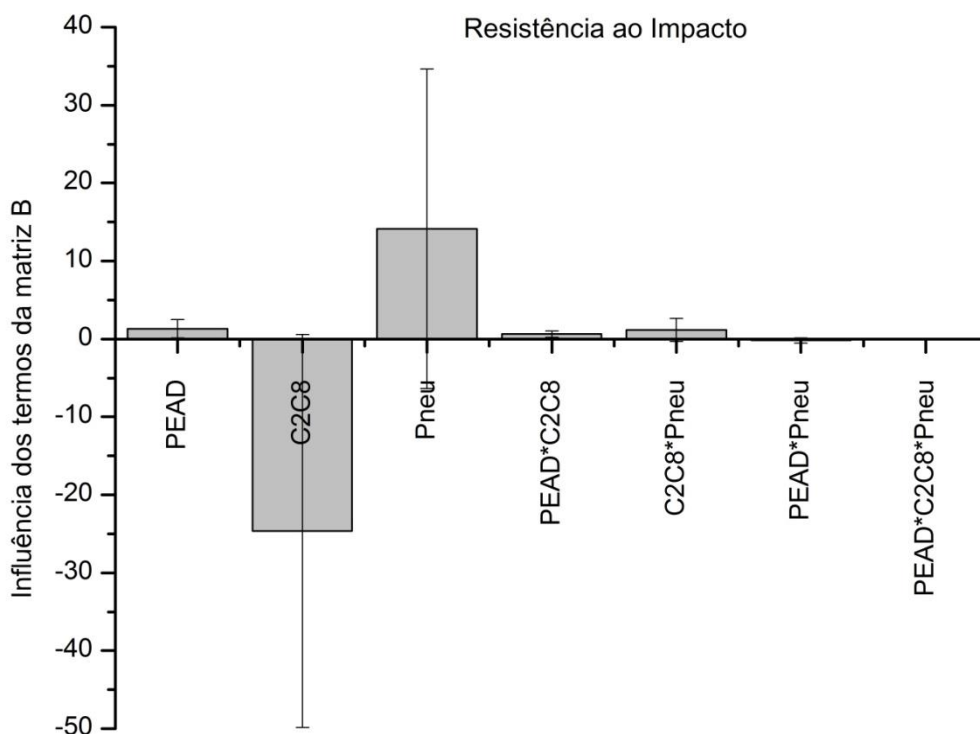
Na figura 4.41, observa-se que nas misturas com 10% de C₂C₈ e com teores de 10, 20 e 30% de pneu as propriedades não apresentaram nem ganhos, nem perdas significativas de resistência. Já com 20% de C₂C₈, a amostra contendo 10% de pneu apresentou um ganho de propriedade de aproximadamente 120 %, passando de 100 J/m para 220 J/m. Com 30% de C₂C₈ e 10% de pó de borracha de pneu o ganho de propriedade foi maior, passando de 100 J/m para aproximadamente 310 J/m. Trabalhos preveem, que quanto maior a quantidade e menor a granulometria das partículas de pó de pneu, a tendência é que a resistência à tração seja menor e ao impacto seja elevada pelo aumento da tenacidade do compósito e essas variações são maiores conforme o teor de borracha é incorporado (49).

Ainda em relação às misturas ternárias apresentadas na figura 4.41, observa-se que nas misturas com teor fixo de 30% de pó de borracha de pneu mantém as propriedades de impacto do polímero puro ou até apresentam pequenos ganhos. Sendo que nesse caso, o C₂C₈ adicionado em teores variáveis nas misturas, não apresenta tanta influência para aumentar a resistência ao impacto.

A fim de se identificar qual componente da mistura ou qual interação mais influência na resistência ao impacto, após a realização do planejamento estatístico de misturas, a matriz

B foi avaliada. Os valores da matriz B para a resistência ao impacto são apresentados na figura 4.39.

Figura 4.42: Valores da matriz B para a resistência ao impacto.



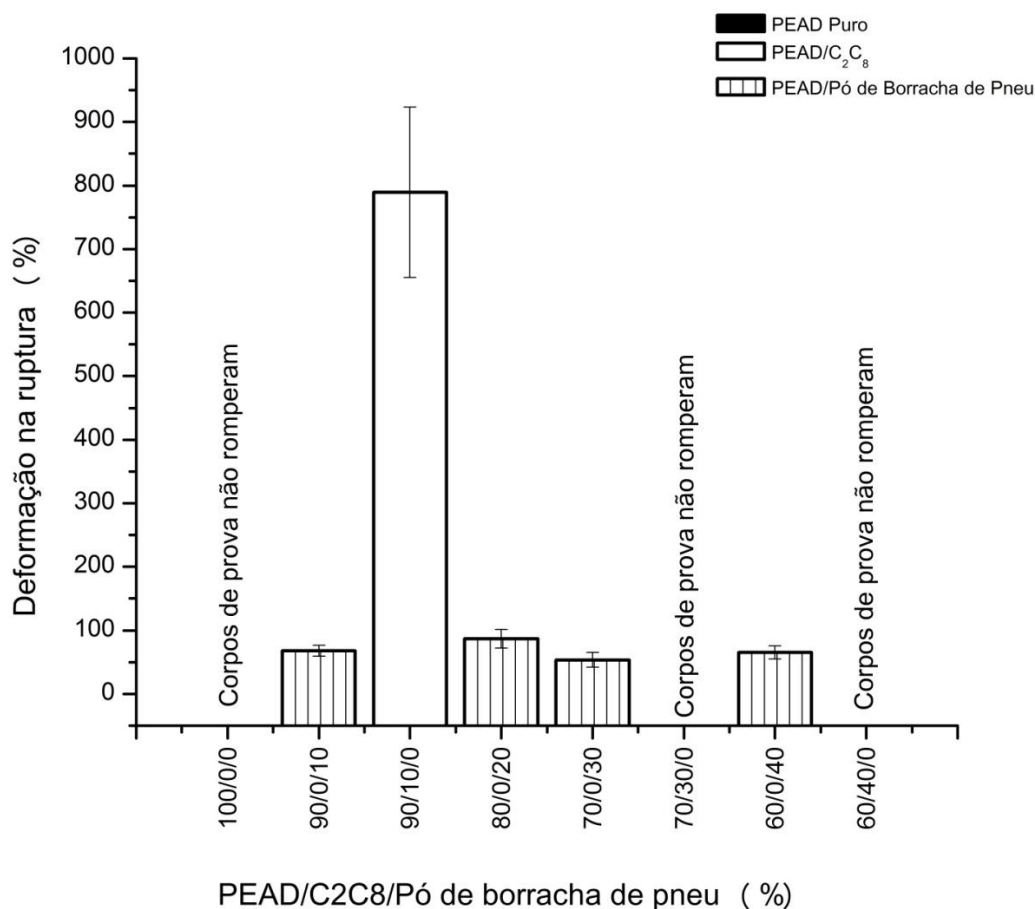
Fonte: A autora.

Nota-se na figura 4.42 que o componente da mistura que apresenta maior influencia sobre a propriedade de resistência ao impacto é o C₂C₈ seguido do pó de borracha de pneu. Após o cálculo da razão da média quadrática da regressão e da média quadrática do resíduo pelos valores da distribuição F (r , r) observou-se um valor de 6,4. Sendo assim, a regressão não apresenta significância estatística nessa propriedade. O coeficiente de correlação foi de 0,91. O valor de R^2 demonstra uma boa correlação entre a função e os valores encontrados.

4.7 DEFORMAÇÃO NA RUPTURA

Na figura 4.43 são apresentados os valores médios da deformação na ruptura das misturas binárias.

Figura 4.43: Valores médios da deformação na ruptura apresentado pelas misturas binárias.

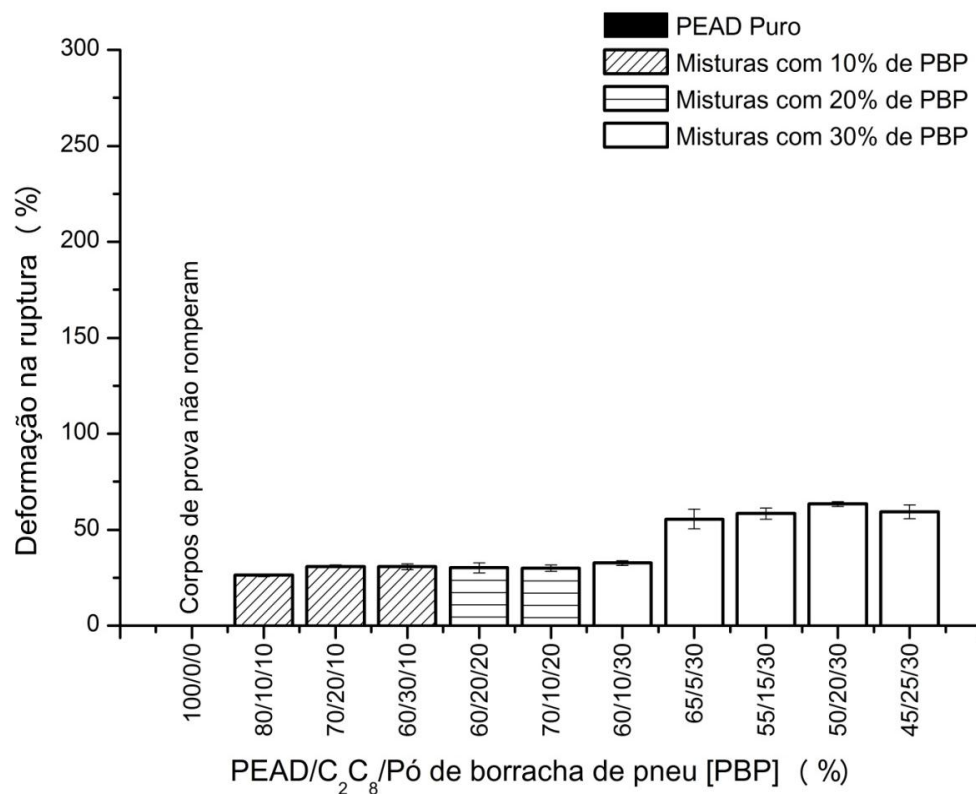


Fonte: A autora.

Observa-se na figura 4.43, onde estão apresentados os valores médios da deformação à ruptura das misturas binárias que o PEAD Puro e as misturas com 20, 30 e 40% de C₂C₈ não romperam. A amostra com 10% de C₂C₈ apresentou uma deformação na ruptura elevada de aproximadamente 800%.

Na figura 4.43, verifica-se que nas misturas binárias de PEAD/Pó de borracha de pneu a deformação na ruptura apresentou valores mais baixos do que aquelas com C₂C₈. A grande deformabilidade das misturas binárias de PEAD/C₂C₈ e alta resistência ao impacto podem ser atribuídas a grande afinidade química entre os materiais. E também às propriedades térmicas, onde foi observado o aumento da quantidade e diminuição do tamanho dos esferulitos, o que de acordo com estudos (49) pode implicar num maior número de moléculas atadoras resultando em uma maior deformação na ruptura, maior resistência ao impacto e maior resistência tênsil.

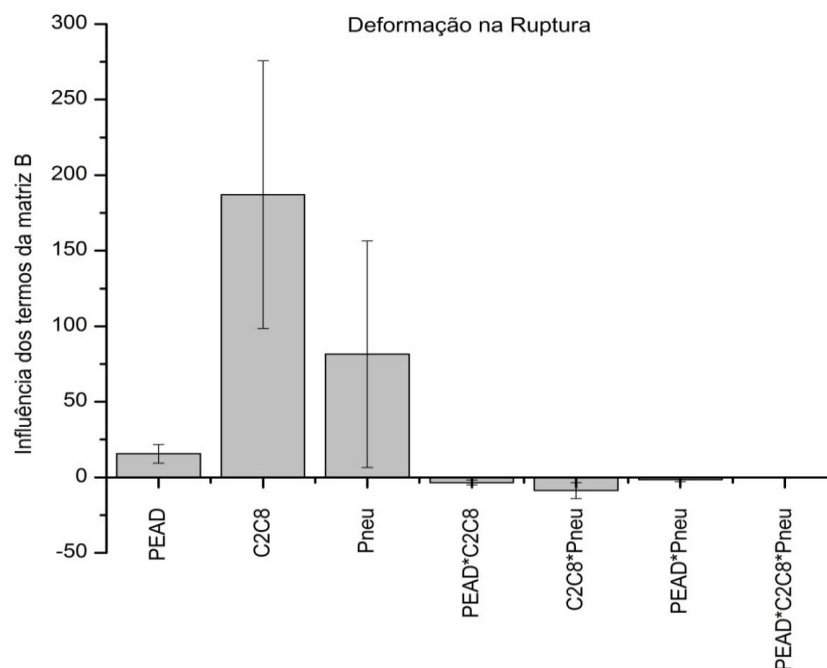
Figura 4.44: Valores médios de deformação na ruptura apresentado pelas misturas ternárias



Fonte: A autora.

Na figura 4.44, referente aos valores médios de deformação na ruptura das misturas ternárias observa-se que as mesmas apresentaram valores de deformação na ruptura muito baixos, isso se deve à grande separação de fases durante a mistura unida à pobre adesão interfacial.

Figura 4.45: Valores da matriz B para a deformação na ruptura.

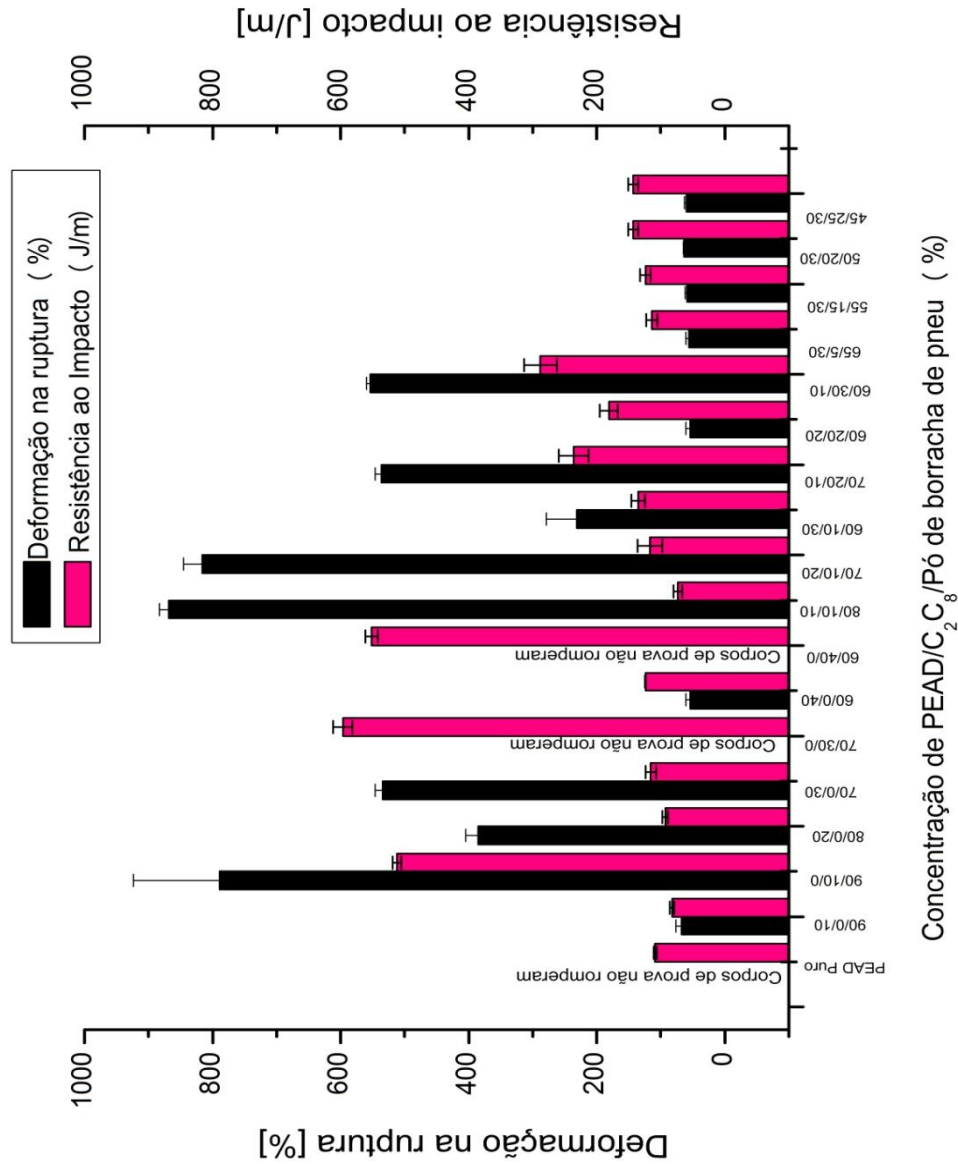


Fonte: A autora.

Observa-se na figura 4.45, que o componente da mistura mais influente na deformação na ruptura é o compatibilizante C_2C_8 . Esse comportamento também pode ser observado na figura 4.40, onde os valores de deformação foram bem elevados para o C_2C_8 e/ou alguns corpos de prova nem chegaram a romper devido à alta tenacidade. Após o cálculo da razão da média quadrática da regressão e da média quadrática do resíduo pelos valores da distribuição $F(R, r)$ observou-se um valor de 1,8. Sendo assim, a regressão não apresenta significância estatística nessa propriedade. O valor de R^2 calculado foi 0,83, revelando a existência de uma correlação moderada.

Na figura 4.46 estão apresentados os valores de deformação na ruptura e resistência ao impacto para todas as misturas estudadas.

Figura 4.46: Valores médios de deformação na ruptura e resistência ao impacto apresentada pelas misturas estudadas

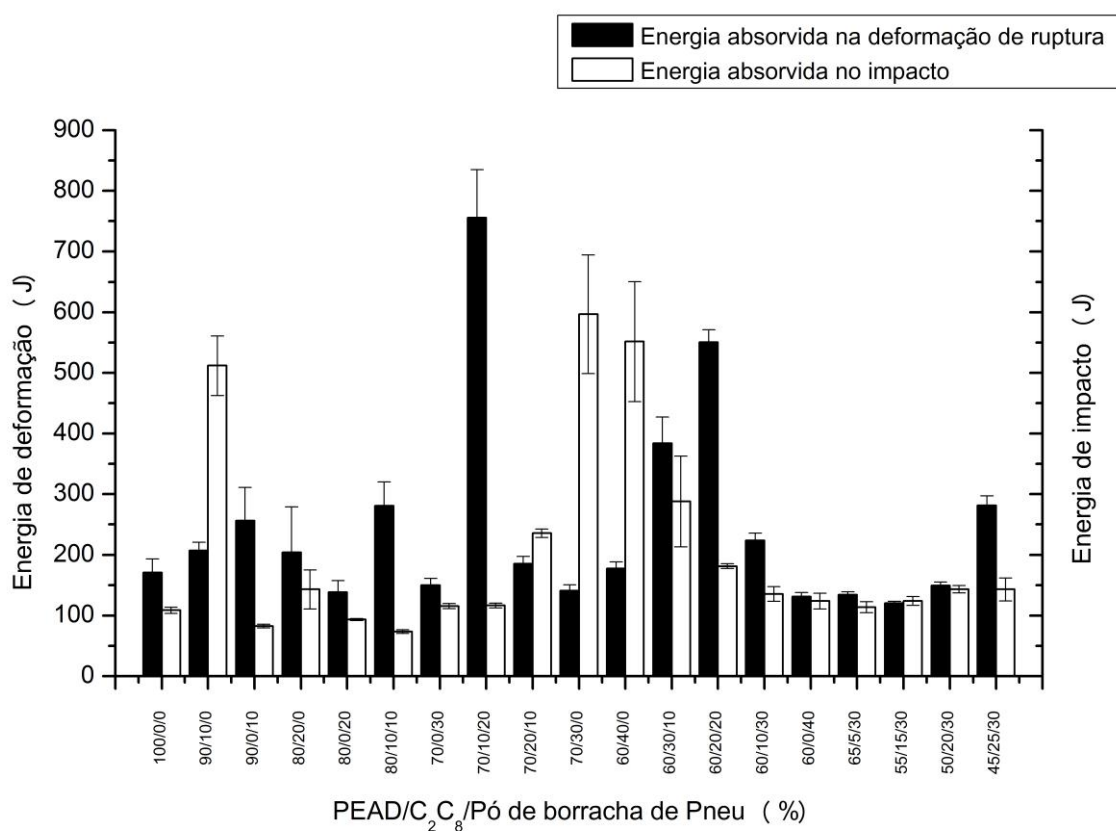


Fonte: A autora.

Na figura 4.46 nota-se que as amostras que apresentaram maior resistência ao impacto foram aquelas que também apresentaram valores elevados de deformação na ruptura ou nem chegaram a romper.

Na figura 4.47 são apresentados os valores médios de energia de deformação na ruptura (obtido no ensaio de tração) e energia de impacto.

4.47: Energia média de deformação e energia média de impacto para todas as composições estudadas.



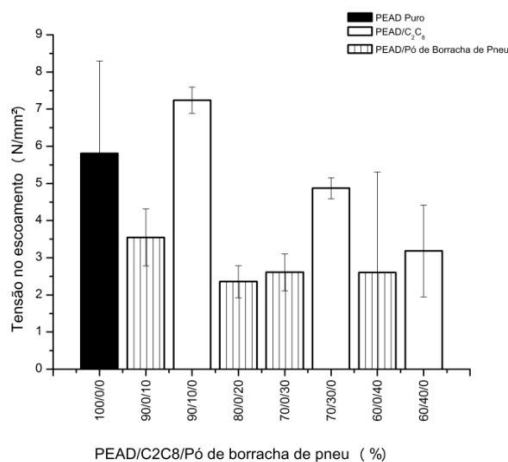
Fonte: A autora.

Conforme citado anteriormente, de um modo geral as propriedades de tração diminuíram e a resistência ao impacto aumentou significativamente. Porém, quando se compara as energias de ambas às propriedades observa-se que a energia absorvida não sofre grandes alterações.

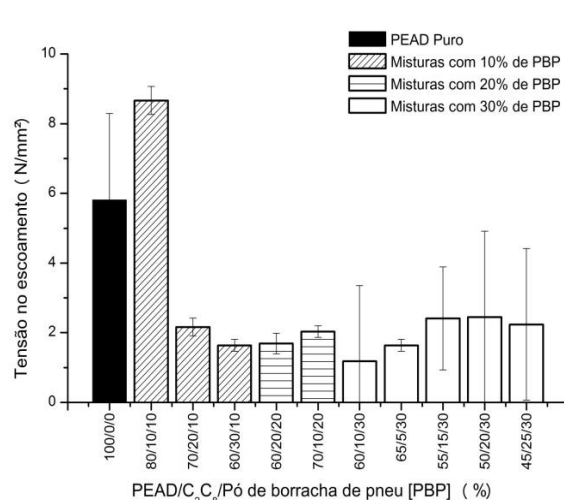
4.8 TENSÃO E DEFORMAÇÃO NO PONTO DE ESCOAMENTO

Nas figuras 4.48 e 4.49 podem ser observados valores para as propriedades de tensão e deformação no escoamento.

Figura 4.48: Valores de tensão no escoamento (A) para as misturas binárias e (B) para as misturas ternárias



(A)

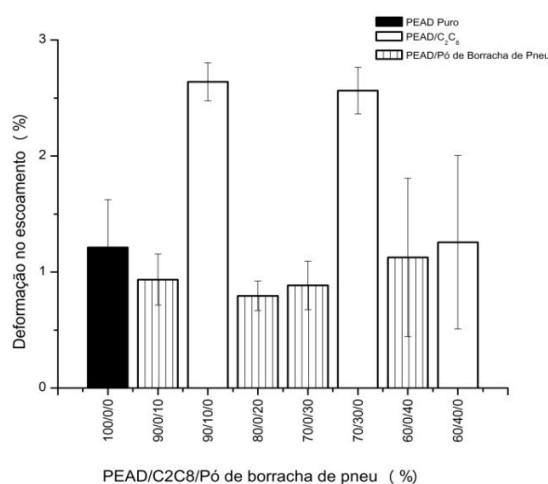


(B)

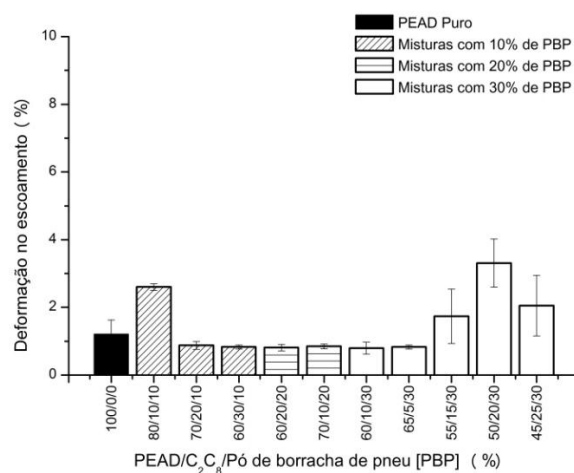
Fonte: A autora.

Através da figura 4.47, observa-se que a tensão no escoamento diminui para a maioria das misturas avaliadas, exceto para as misturas binárias PEAD/C₂C₈ que a tensão no escoamento aumenta. No caso onde ocorre um acréscimo da tensão no escoamento, as misturas começam a sofrer regime de deformação plástica.

Figura 4.49: Valores de deformação no escoamento para as misturas estudadas (A) binárias e (B) ternárias



(A)



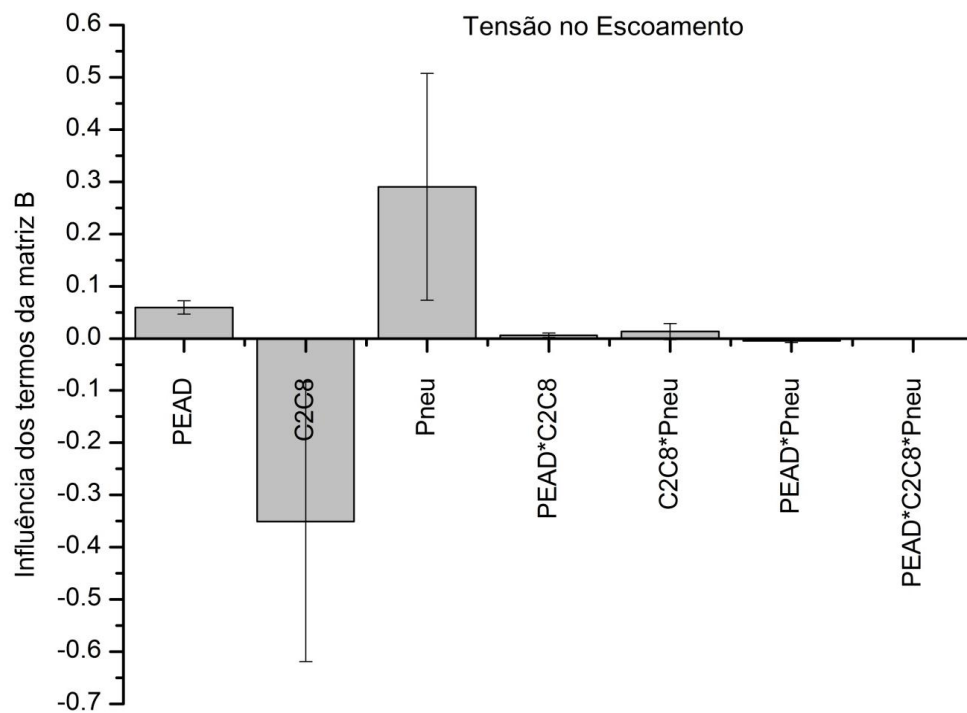
(B)

Fonte: A autora.

Observa-se na figura 4.49, que as misturas seguiram a mesma tendência apresentada pela tensão no ponto de escoamento, isso significa que a tensão e deformação no escoamento são propriedades dependentes uma da outra.

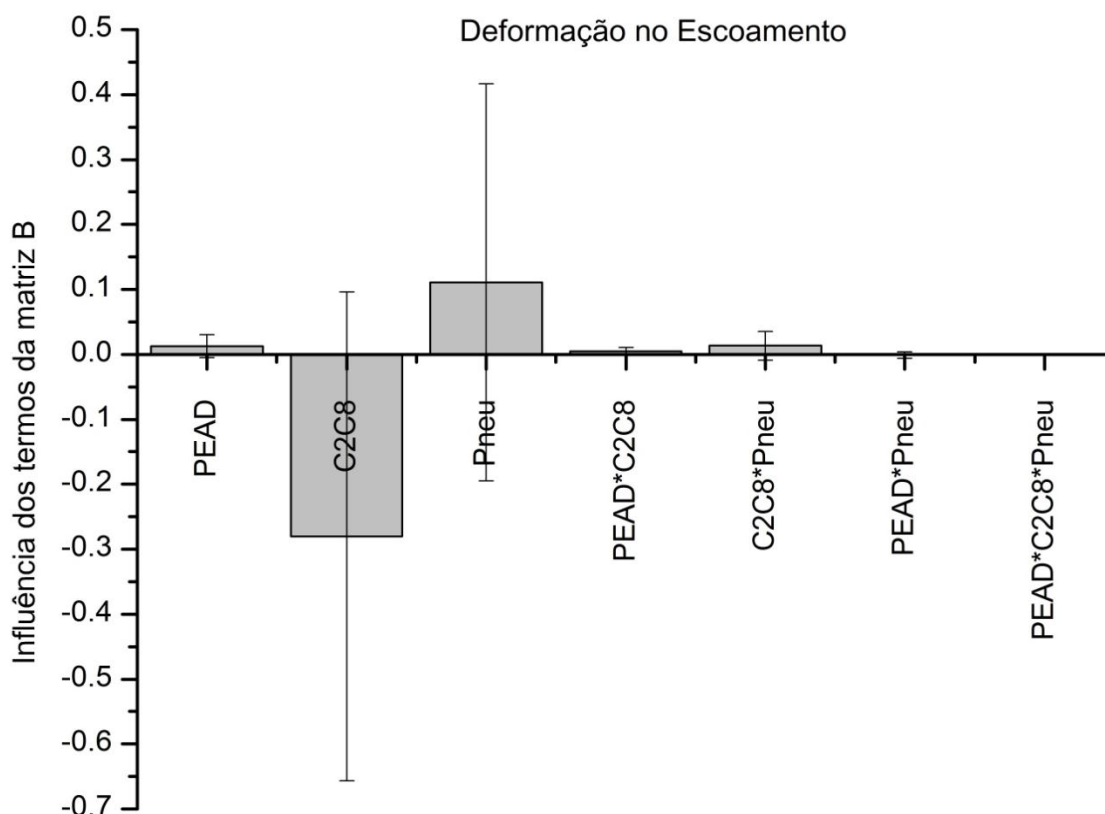
Nas figuras 4.50 e 4.51, são apresentados os gráficos com a influência dos parâmetros e interações entre os componentes nas propriedades de tensão e deformação no escoamento.

Figura 4.50: Valores da matriz B para a tensão no escoamento.



Fonte: A autora.

Figura 4.51: Valores da matriz B para a deformação no escoamento.



Fonte: A autora.

Verifica-se que o copolímero de etileno e octeno-1 é o componente da mistura que mais influencia nas propriedades de tensão e deformação no ponto de escoamento. De acordo com estudos (79), esse comportamento pode ser atribuído às características elastoméricas do C_2C_8 . O valor do teste de distribuição F para a tensão no escoamento calculado foi 4,7 e para a deformação no escoamento foi de 0,3, sendo que para os dois casos a regressão não possui significância estatística. O coeficiente de correlação para a tensão no escoamento foi 0,88 sendo essa uma correlação moderada. Já o R^2 para a deformação no escoamento foi de 0,36 sendo a que a função nesse caso apresenta um ajuste muito baixo.

5 CONCLUSÕES

- ✓ O tamanho de partículas do pó de borracha de pneu foi avaliado e o tamanho médio de partícula obtido por análise granulométrica encontrou-se dentro da faixa de tamanhos aceitáveis que é menor que 200 μ m, sendo que o tamanho de partícula médio observado foi de 144 μ m.
- ✓ O PEAD e o C2C8 apresentaram uma perda de massa de 99%. Já o pó de borracha de pneu apresentou uma perda de massa de aproximadamente 64%. Essa perda de massa pode ser atribuída à liberação de voláteis, umidade, decomposição térmica da borracha natural e decomposição do polibutadieno (BR) e polibutadieno-estireno (SBR). Nesse caso, aproximadamente 36% correspondem à concentração de negro de fumo e outras cargas inorgânicas presente no pó de borracha de pneu.
- ✓ O MEV demonstra que os componentes da mistura encontram-se dispersos uniformemente em toda a matriz, sendo que as partículas de pó de borracha de pneu apresentam tamanho e forma bastante irregular.
- ✓ Através do MEV observou-se a formação de uma mistura homogênea entre o PEAD/C₂C₈. Como não foi possível a extração das partículas de C₂C₈ do PEAD, acredita-se que esses materiais tenham formado uma mistura miscível.
- ✓ Resultados de espectroscopia Raman mostraram que o C2C8 não agiu na interface das partículas de borracha de pneu presente nas misturas produzidas e que o PEAD encapsulou as partículas de pó de borracha de pneu.
- ✓ As propriedades mecânicas de resistência à tração e ao impacto foram avaliadas. Sendo que de modo geral resistência à tração diminuiu, o módulo elástico diminuiu, e a resistência ao impacto aumentou em alguns casos e em outros casos como as misturas binárias de PEAD/Pó de borracha de pneu foram possíveis a adição de até 40 % de resíduo e as propriedades mecânicas foram mantidas. Isso significa um ganho ambiental e econômico muito grande, pois a adição de 40% de resíduo industrial na matriz diminui custos, além da preservação ambiental. As misturas que apresentaram valores de resistência ao impacto elevadas também, foram aquelas que apresentaram valores de deformação na ruptura altos.
- ✓ As propriedades térmicas do PEAD são mantidas, pois a adição do compatibilizante (C2C8) na matriz de PEAD não provocou alterações significativas nas temperaturas de fusão e cristalização.

- ✓ A adição tanto do C_2C_8 quanto do pó de borracha de pneu modificam a morfologia do PEAD durante a cristalização. Acredita-se que o C_2C_8 diminui o tamanho e aumenta a quantidade de esferulitos formados.
- ✓ Acredita-se que o negro de fumo presente no pó de borracha de pneu interfira na formação de núcleos esferulíticos, pois nas micrografias verificam-se várias frações não cristalizáveis do Pó de borracha de pneu.

REFERÊNCIAS

1. Sindipeças (Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores). Levantamento da frota circulante brasileira em 2011. Disponível em: <http://www.sindipecas.org.br/paginas_NETCDM/modelo_detalhe_generico.asp?subtit=&ID_CANAL=21&ID=38498>. Acesso em: 28-05-2012.
2. ANIP (Associação Nacional da indústria de pneumáticos). Produção de pneus avança no Brasil. Acesso em 28-05-2012. Disponível em: <<http://www.sindipneus.com.br/noticias/pdfs/z3ngc8pdy9y2.pdf>>.
3. Laganinhos, C. A.; Tenório, J. A. S. Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, p. 106-118, 2008.
4. Cossa, M. M.; Sirqueira A. S.; Soares, B. G. Desenvolvimento de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPV) a base de polipropileno com resíduo de pneu. I - Planejamento fatorial de experimentos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, p. 190-195, 2009.
5. Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Maria, L. C. S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.13, nº1, p.1-13, 2009.
6. Montenegro, R. S. P.; Zaporski, J.; Ribeiro, M. C. M.; Polietileno de alta densidade (PEAD). Acesso em 15/04/2011. Disponível em: <www.bnds.gov.br/conhecimento/relato/peadx.pdf>.
7. Universidade Federal de Alfenas-MG. Comissão de riscos químicos. Lista das principais substâncias que reagem com embalagens de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Acesso em: 14/07/2012. Disponível em: <<http://www.unifal-mg.edu.br/riscosquimicos/?q=PEAD>>.
8. Gaglio, T. & Serrat, C. Portfólio de elastômeros Dow. P. 1-9, Novembro de 2005. Acesso em 24/06/2012. Disponível em: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0064/0901b80380064fd2.pdf?filepath=plastics_la/pdfs/noreg/768-01333.pdf&fromPage=GetDoc>.
9. Lotti, C.; Correa, C. A. & Canevarolo, S. V. Mechanical and Morphological Characterization of Polypropylene Toughened with Olefinic Elastomer. *Materials Research*, Vol. 3, No. 2, 37-44, 2000.

10. Silva, A. L. N.; Rocha, M. C. G.; Guimarães, M. J. O. C.; Lovisi, H.; Coutinho, F. M. B. & Santa Maria, L. C. Desenvolvimento de Materiais à Base de Poliolefinas e Elastômeros Metalocênicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 3, p. 135-141, 2001.
11. Paul, D. R. & Newman, S. D. *Polymer blends*. Academic Press, New York, 1978. Volume 1.
12. BRAZIL TIRES MAXXIS. Pneus. Acesso em: 29 Mai. 2012. Disponível em: <<http://www.braziltires.com.br/novo/noticias/pneus.html>>.
13. Antunes, A., Maria, A., Cezar, C., Soares, F., Marinho, S. et al. *Processos de produção do negro de fumo*. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Cubatão- SP, 2009.
14. Kumar, C. S. S. R., Nijasure, A. M. *Vulcanization of rubber*. Resonance, p. 55-59, 1997.
15. Pinheiro, E. G. *Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus*. São Paulo, 2001. Dissertação de mestrado- Escola politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia mecânica.
16. Specht, L.P. *Avaliação de misturas asfálticas com incorporação de borracha reciclada de Pneus*. Porto Alegre, 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)– Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
17. Sharma, V. K., Mincarini, M., Fortuna, F., Cognini, F. & Cornacchia G. *Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment- review*. Elsevier Science, vol. 39, nº5/6, p. 511-528, 1998.
18. Carvalho, J.D.V, *Dossiê Técnico: Fabricação e reciclagem de pneus*, Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília-CDT/UNB, Brasília, 2007.
19. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - "Instrução Normativa nº 8, de 15 de maio de 2002" , IBAMA: Brasília (2002).
20. Mark, J. E.; Erman, B. & Eirich, F. R. *Science and Technology of rubber*. Elsevier Academic Press, Terceira edição, 2010.
21. Resolução CONAMA nº 416 de 30 de setembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=616>>. Acessado em 16.mai.2010.

22. Castro, K. C. de. Fotos de pneus inservíveis em contato com o solo. Ponta Grossa, 2010.
23. Bonfim, L. Fotos de pneu em meio aquoso, no Rio Verde. Ponta Grossa, 2011.
24. Hidek, F. Fotos de resíduos em aterro em São João do Ivaí-PR. Acesso em 30/05/2012. Disponível em: <<http://vereadorhidek.blogspot.com.br/2011/02/aterro-sanitario-continua-irregular.html>>.
25. Evangelista, O. F. A. Avaliação de impactos ambientais decorrente dos resíduos gerados por pneumáticos. Faculdade Católica do Tocantins, Palmas, 2009.
26. Nohara, J. J., Acevedo, C. R., Pires, B. C. C. & Corsino, R. M. GS-40- Resíduos sólidos: Passivo ambiental e reciclagem de pneus. THESIS, São Paulo, ano I, v .3 , p. 21-57, 2º Semestre, 2005.
27. Ribeiro, C. M. C. Gerenciamento de pneus inservíveis: coleta e destinação final. Dissertação de mestrado. Centro Universitário SENAC, campus Santo Amaro, São Paulo, 2005.
28. Adhikari, B., De, D. & Maiti, S. Reclamation and recycling of waste rubber. Progress in Polymer Science, vol.25, p. 909-948, 2000.
29. Goulart, E. A.; Mariotoni, C. A.; Sánchez, C. G. A utilização da gaseificação de pneus usados em leito fluidizado para a produção de energéticos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 9, p. 123-128, 1999.
30. RESENDE, Eduardo Lima. Canal de distribuição Reverso na reciclagem de pneu: estudo de caso. Dissertação de mestrado, PUC - Rio de Janeiro, 2004.
31. Monteiro, L. P. C. & Mainier, F. B. Queima de pneus inservíveis em fornos de clínquer. Evangelista, vol.10, nº1, p.52-58, 2008.
32. CCI (Comissão Científica Independente). Esquema de um forno rotativo de clínquer. Acesso em: 28 ago.2011. Disponível em: <<http://paginas.fe.up.pt/~jotace/gtresiduos/coincversus.htm>>.
33. Caponero, J.; Levendis, Y., Carlson J. & Tenório, J. S. - “Caracterização de emissões de pirólise de pneus descartados”, in: Anais do 56º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia Materiais, Belo Horizonte - MG, (2001).

34. Scuracchio, C. H.; Waki, D. A.; Bretas, R. E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 46-52, 2006.
35. Kim, J. K., Lee, S. H. & Balasubramanian, M. A comparative study of effect of compatibilization agent on untreated and ultrasonically treated waste ground rubber tire and polyolefin blends. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº4, p.263-268, 2006.
36. Gomes, D. E. B. & Medina, H. V. Estudo sobre a reciclagem na indústria automotiva e sua inserção em um ambiente virtual de ensino. Universidade Federal do Rio de Janeiro, p.84-94.
37. Bredberg, K.; Persson, J.; Christiansson; Stenberg, B. & Holst, O. Anaerobic desulfuration of ground rubber with the thermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus*- a new method for rubber recycling. *Journal of applied microbiol biotechnol.* Vol. 55, p. 43-48, 2001.
38. Bredberg, K.; Persson, J.; Christiansson; Stenberg, B. & Holst. Biotechnological Processes for Recycling of Rubber Products. *Biopolymers Online*. p.361-370, 2005.
39. Cimento de asfalto modificado com pneus. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=asfalto-borracha-pneu&id=020125100615>>. Acesso em: 07-06-2012.
40. Specht, L. P. Avaliação de misturas asfálticas com incorporação de borracha reciclada de pneus. 2004. Tese (doutorado em engenharia)- Programa de pós-graduação em engenharia civil, UFRGS, Porto Alegre.
41. Ouyang, C., Gao, Q., Shi, Y. & Shan X. Compatibilizer in Waste Tire Powder and Low-density Polyethylene blends and the blends modified asphalt. *Journal of applied Polymer Science*, Vol. 123, p. 485-492, 2012.
42. Oda, S. , Nascimento, L. A. H. & Edel, G. Aplicação de asfalto-borracha na Bahia. *Anais do 3. Congresso Brasileiro de Pesquisa e desenvolvimento em Petróleo e Gás*. Salvador- Bahia, 2005.
43. GIULIO, G. Vantagens ambientais e econômicas no uso de borracha em asfalto, *Revista Inovação Uniemp*, vol.3, p. 12–15, 2007.

44. Cambuim, K. B., Souza, G. C., Sobrinho, A. A. B., Baracho, M. A. R. & Pontes, L. R. A. Aspectos tecnológicos de misturas físicas de resíduos de pneus com asfaltos brasileiros. 7º Congresso Brasileiro de Polímeros. Belo Horizontes, Minas Gerais. 2003.
45. Bringel, R. M., Alencar, A. E. V., Soares, S. A. & Soares, J. B. Caracterização química e empírica do cimento asfáltico de petróleo e da mistura asfalto-borracha. Anais do 8º Congresso Brasileiro de polímeros. Águas de Lindóia- SP, 2005.
46. Branco, V. T. F. C, Vasconcelos, K. L., Moreira, H. S., Pinheiro, J. H. M. & Soares, J. B. Utilização de resíduos na pavimentação. Anais do Congresso Brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável. Costão do Santinho, Florianópolis, SC. 2004.
47. Infante-Figueroa, A. S., Santanilla, E. B. F. & Lizcano, F. A. R. Caracterización fisicoquímica y morfológica de asfaltos modificados con material reciclado. Ing. Univ. Bogotá (Colombia), Vol.13 (1): p. 45-70, enero-junio de 2009.
48. Rabelo, M. S. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber, 242 p, 2000.
49. Araújo, E. M., Carvalho, L. H., Fook, M. V. L. & D Almeida, J. R. Propriedades mecânicas de blendas de PS/Resíduo de borracha- influência da concentração, granulometria e método de moldagem. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p.45-52, 1997.
50. Peters, S. T. Handbook of Composites. Chapman & Hall, p. 21-33. London, 1998.
51. Gay, D. ; Hoa, S. V. & Tsai, S. W. Composite materials: design and applications. 4º ed., CRC Press, 531p, 2003.
52. Navarro, R. F. Materiais e ambiente. João Pessoa, Editora Universitária/ UFPB, 2001-180 p.
53. Motta, F. G. A cadeia de destinação dos pneus inservíveis- o papel da regulação e do desenvolvimento tecnológico. Ambiente e sociedade, v. XI, nº1, p.167-184, jan-jun, 2008.
54. Sonnier, R., Leroy, E., Clerc, L., Bergeneret, A, Lopez-cuesta, M., Bretelle, A. S. & Lenny, L. Compatibilizing thermoplastic/ground tyre rubber powder blends: Efficiency and limits. Polymer Testing, v. 27, p. 901-907, 2008.
55. Leyva, M. E., Oliveira, M. G., Rocha, M. C. G., Pacheco, L. J. & Polo, I. O. Termoplástico elastomérico a base de pó de pneu reciclado. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e ciência de materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. P. 8039-8050.

56. Grigoryeva, O. , Fainleib, A., Starostenko, O., Tolstov, A. & Brostow, W. Thermoplastic elastomers from rubber and recycled polyethylene: chemical reactions at interphases for property enhancement. *Polymer International*, v.53, p. 1693-1703, 2004.
57. Colom, X.; Cañavate, J.; Carrillo & Suñol, J. J. Effect of the Particle Size and Acid Pretreatments on Compatibility and Properties of Recycled HDPE Plastic Bottles Filled with Ground Tyre Powder. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 1882–1890 (2009)
58. Awang, M., Ismail, H. & Harizan, M. A. Polypropylene-based blends containing waste tire dust: Effects of trans-polyoctylene rubber (TOR) and dynamic vulcanization. *Polymer Testing*, v. 26, p. 779-787, 2007.
59. Hassan, M. M.; Badway, N. A.; Gamal, A. M. Elnaggar, M. Y. & Hegazy E-S. A. Studies on mechanical, thermal and morphological properties of irradiated recycled polyamide and waste rubber powder blends. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 268, p.1427–1434, 2010.
60. Naskar, A. K.; De, S. K. & Brownick. Thermoplastic Elastomeric Composition based on Maleic Anhydride–Grafted Ground Rubber Tire. *Journal of applied Polymer Science*, vol.84, p.370-378, 2001.
61. Mészáros, L.; Fejós, M. & Bárány, T. Mechanical Properties of Recycled LDPE/EVA/Ground Tyre Rubber Blends: Effects of EVA Content and Postirradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 125, p. 512–519 (2012).
62. Zhang, S. L.; Xin, Z. X.; Zhang, Z. X & Kim, J. K. Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder. *Waste Management*, vol. 29, p.1480–1485, 2009.
63. Colom, X.; Cañavate, J.; Carrillo, F.; Velásco, J. I.; Pagés, P.; Mújal, R. & Nógues, F. Structural and mechanical studies on modified reused tyres composites. *European Polymer Journal*, vol. 42 (2006), p. 2369–2378.
64. Sonnier, R.; Leroy, E.; Clerc, R.; Bergeret, A. & Lopez-Cuesta, J. M. Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties. *Polymer Testing*, vol. 26 (2007), p. 274–281.
65. Giménez, C. F., Martínez, J. L., Gisbert, A. N., Cuerda- Correa, E. M. & García, A, M. Characterisation of elastomer prepared from ground tyre rubber: morphological and granulometric study. *Plastics, rubber and composites*, vol. 38, nº5, p.194-200, 2009.

66. Tang, L. & Huang, H-T. Treatment of waste tyre powder using a high-frequency capacitively couplad plasma reactor. The Chinese journal of Process Engineering, vol.5, nº3, p.295- 300, 2005.

67. Caracterização do duto de PEAD e dos fluidos modelo. Acesso em 27/07/2012. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/11035/11035_4.PDF>.

68. Su, Y. & Deng, W. A Thermogravimetric Study of Waste Tire Powder. Acesso em 27/07/2012. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?reload=true&arnumber=5660888&contentType=Conference+Publications>>

69. Guimarães Júnior, J. M. e Ferreira, R. K. Influência da concentração de copolímero de etileno octeno 1 na cinética de cristalização do polipropileno. Trabalho de conclusão de curso, do curso de engenharia de materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa- PR. UEPG, 2011.

70. Millen, R. P.; Faria, D. L. A. de & Temperini, M. L. A. Química Nova, v.28, p. 289-295, (2005).

71. Reis, A. P. , Almeida, D. P. , Santos, E. L. C.; Santos, E. A. P. & Espirito Santo, A. M. XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba.

72. R. Bands, Horiba Jobin Yvon 23-03-2012, 2-3 (2003).

73. LIU, X.; WU, Q. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. European Polymer Journal, v. 38, p. 1383-1389, 2002.

74. Rodrigues, A. Estudo da compatibilização de compósitos de polipropileno e farinha de madeira com polipropileno enxertado com ácido acrílico e anidrido maleico. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa- UEPG, 2011.

75. Na, Bing; Zhang, Qin; Fu, Giang; Gong, Zhang & Shen, Kaizi. Super polyolefin blends achieved via dynamic packing injection molding: the morphology and mechanical properties of HDPE/EVA blends. Polymer , vol. 43 (2002), p. 7367–7376.

76. DI LORENZO, M. L.; ERRICO, M. E.; AVELLA, M. Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites. *Journal of Material Science*, v. 37, p. 2351-2358, 2002.
77. Martins, A. F.; Napolitano, B.A.; Visconte, L.L.Y. e Nunes, R. C. Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 3, p. 147-152, 2002.
78. Andreotti, J. L. S. Técnicas estatísticas aplicáveis à tratamentos de informações oriundas de procedimentos laboratoriais. Ministério de Minas e energia, Superintendência de Porto Alegre, outubro/2005. Disponível em:
< http://www.cprm.gov.br/publique/media/Andriotti_Tecnicas_estatisticas.pdf>.
79. Abreu, F. O. M. da S. Blendas de Polipropileno com elastômeros Termoplásticos tipo SBS e SEBS. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de minas, metalúrgica e de materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS, Porto Alegre, 2004.