

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PEBD VIRGEM E
RECICLADO COM BORRACHA DE PNEU DESVULCANIZADA POR MICROONDAS
“IN SITU”.

Armando Madalosso Vieira Filho

Ponta Grossa

2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PEBD VIRGEM E
RECICLADO COM BORRACHA DE PNEU DESVULCANIZADA POR MICROONDAS
“*IN SITU*”.

Armando Madalosso Vieira Filho

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

Co-Orientador: Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro

Agência Financiadora: CAPES

Ponta Grossa

2009

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação- BICEN/UEPG

V658p

Vieira Filho, Armando Madalosso

Processamento e caracterização de misturas de PEBD virgem e reciclado com borracha de pneu desvulcanizada por microondas “*in situ*” / Armando Madalosso Vieira Filho. Ponta Grossa, 2009. 135 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador : Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

Co-orientador : Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro

1. Pneu. 2. PEBD. 3. Desvulcanização “*in situ*”.
4. Microondas. 5. Reciclagem. I. Carvalho, Benjamin de Melo.
II. Pinheiro, Luis Antonio. III. T

CDD: 678.2

TERMO DE APROVAÇÃO

ARMANDO MADALOSSO VIEIRA FILHO

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PEBD VIRGEM E RECICLADO COM BORRACHA DE PNEU DESVULCANIZADA POR MICROONDAS “*IN SITU*”.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador : Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Depto de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Co-Orientador: Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro
Depto de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Depto de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Prof.^a. Dr.^a. Márcia Silva de Araújo
Depto Acadêmico de Mecânica, UTFPR/PR

Ponta Grossa, 11 de setembro de 2009.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, a todos que me ajudaram e acreditaram e, sobretudo, a Deus.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UEPG (2004).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais Armando e Margarida e minha família pelo incentivo, a meus orientadores Benjamim e Luís por acreditarem no projeto, à CAPES pelo incentivo financeiro, à Jirplast, à Braskem e à Asfaltos Continental pela doação do material, ao André, Conrado, Edson, Dirceu, Douglas, Helmuth, Milton, Roberto, Selauco e tantos outros que ajudaram a fazer acontecer, ao meu irmão Marcelo pelas ajudas na parte estatística e em especial a minha esposa Lilian por me fazer nunca deixar de acreditar.

RESUMO

Encontrar novos meios e técnicas de reciclagem têm sido um dos grandes caminhos buscados por pesquisadores para resolver o problema do lixo. Para este estudo foram escolhidos dois dos polímeros com grandes volumes de material pós-consumo: PEBD e borracha de pneu. Várias pesquisas têm sido feitas no sentido de incorporar borracha de pneu em polímeros seguindo diversos caminhos e dentre eles está a desvulcanização da borracha por microondas. O objetivo deste trabalho foi processar e caracterizar misturas de PEBD virgem e/ou recicladas incorporadas com pó de borracha de pneu. Foram feitas formulações com teores de 0, 5, 10, 20 e 40% em peso de borracha no PEBD virgem e reciclado, e 0 e 10% em blendas de PEBD/ PEBD reciclado (50/50). As formulações foram processadas em extrusora de rosca simples, injetadas e tratadas com microondas “*in situ*”. Foram feitos ensaios de distribuição granulométrica da borracha, tração, flexão, microscopia, DSC e FTIR. Observou-se: que a borracha de pneu pode servir como aditivo para fins de coloração; propriedades mecânicas similares com até 10% de borracha para quase todas as formulações; que a quantidade de borracha incorporada e o tipo de matriz influenciam as propriedades mecânicas e térmicas. O tratamento “*in situ*” com microondas apresentou influência nas propriedades mecânicas e térmicas nas formulações ensaiadas apresentando propriedades diferenciadas, como aumento da tensão máxima em algumas formulações, demonstrando que o estudo do tratamento é interessante tecnologicamente.

Palavras-chave: Pneu, PEBD, desvulcanização “*in situ*”, microondas, reciclagem.

ABSTRACT

Finding new ways and techniques of recycling has been one of the main paths searched by investigators to solve the problem of the garbage. For this study were chosen two of the polymers with large volumes of post-consumer material: LDPE and rubber tire. Several studies have been made to incorporate rubber tire in polymers by following different paths one of them is the devulcanization of rubber tire by microwave. The focus of this study was process and characterize blends of virgin and / or recycled LDPE with ground tire rubber. Both formulations, virgin and recycled LDPE, were made with percentage by weight of 0, 5, 10, 20 and 40 of rubber in and with percentage by weight of 0 and 10 in the blends of 50% virgin / 50% recycled LDPE. The formulations were processed into a of single screw extruder, granulated, injected and treated with microwave "*in situ*". Tests were made for size distribution of the rubber, tensile, bending, optical and scanning electron microscopy, DSC and infrared spectroscopy. As results obtained were: a rubber tire can be used as an additive for staining, mechanical properties similar to almost all formulations was obtained with up to 10% of tire rubber. The amount of rubber incorporated and composition (recycled or virgin) influence the mechanical and thermal properties of some blends. The treatment with microwaves "*in situ*" presented influence on the mechanical and thermal properties in the formulations tested, presenting differential properties, such as increased maximum stress in some formulations, demonstrating that the study of the treatment is technologically interesting.

Keywords: Tires, rubber, LDPE, devulcanization, microwave, recycling, "*in situ*".

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Elementos constitutivos de um pneu (17).....	27
Figura 3.2 – Tipos de pneus: a) diagonal ou convencional; e b) radial (17).	28
Figura 3.3 - Imagens de micrografias eletrônicas de varredura do pó de borracha de pneu com tamanho de partícula de: a) 0,4 a 0,7mm, e b) 0,4mm (24).....	31
Figura 3.4 – Exemplo de um desenho esquemático do sistema para desvulcanização utilizado por Scuracchio, Waki e Bretas (35).....	35
Figura 3.5 - Tan δ de borrachas de pneus desvulcanizadas por microondas a diferentes tempos de tratamento (36).....	35
Figura 3.6 - Resultados da análise calorimétrica exploratória diferencial das amostras de borracha de pneu (GTR) tratadas em uma única etapa (35).....	36
Figura 3.7 - Fórmula estrutural do polietileno (40).....	37
Figura 3.8 - Curvas tensão-deformação apresentando o comportamento de blendas de PP com SBR e com pó de borracha (50).....	41
Figura 3.9 - Efeito da irradiação γ nas propriedades mecânicas da blenda 50/50 (em peso) de PEAD reciclado e borracha de pneu (47).	42
Figura 3.10 - Efeito da irradiação γ nas propriedades mecânicas do PEAD reciclado. Quando nenhuma irradiação é aplicada, no ensaio de impacto o PEAD quebra apenas parcialmente (47).....	43
Figura 3.11 - Efeito da radiação γ sobre PEAD e PEBD a 10 mm/min (53).	44
Figura 3.12 - Micrografias eletrônicas de varredura da blenda incompatível PEAD reciclado/ borracha de pneu 50/50 em peso sob tensão de deformação: a) 0% de deformação, b) 13% de deformação e c) 17% de deformação (47).....	44

Figura 3.13 - Micrografias de eletrônicas de varredura da blenda irradiada por radiação γ (25kGy) de PEAD reciclado/ borracha de pneu 50/50 em peso sob tensão de deformação: a) 0% de deformação, b) 22% de deformação e c) 24% de deformação (47).	45
Figura 3.14 - Corpos-de-prova injetados da blenda 20% PEAD/ 80% borracha de pneu, cuja borracha recebeu diferentes tratamentos de desvulcanização por microondas: a) borracha não tratada, b) borracha tratada por 3 minutos e, em c) borracha tratada em duas etapas, cada uma durante 3 minutos, intervaladas por 10 minutos (13).	47
Figura 3.15 - Curvas tensão-deformação para avaliação da influência da matriz termoplástica (50).	48
Figura 3.16 - Curvas de escoamento de amostras de Polietileno reciclado/Borracha de pneu com diferentes porcentagens de borracha de pneu (BP), onde: Blenda 1: 75% PE/ 25%BP; Blenda 2: 50% PE/ 50% BP e Blenda 3: 25% PE/ 75% BP (15).	50
Figura 3.17 - Propriedades mecânicas relativas da blenda PEAD reciclado/ borracha de pneu. A amostra de 100% PEAD reciclado quebrou apenas parcialmente no ensaio de impacto Charpy (47).	50
Figura 3.18 - Variação da (a) tensão de tração na ruptura e do (b) alongamento na ruptura em função do teor de pó de pneu presente nas composições PP/SBR/pó de pneu (56).	52
Figura 3.19 - Efeito do PP-g-MAH sobre diferentes frações de borracha no ensaio de impacto Izod (60).	55
Figura 3.20 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies fraturadas tensionadas da blenda PP/borracha regenerada com ou sem 5% PP-g-MAH (60).	55
Figura 4.1 - Modos de mistura utilizados: a) Tamboreamento, b) Transferência de recipientes e c) Manual por movimentos circulares.	58
Figura 4.2 - Disposição utilizada das amostras para o tratamento com microondas.	60

Figura 5.1 - Distribuição granulométrica do pó de borracha de pneu utilizado obtida por peneiramento. Os valores apresentados tratam-se do que ficou retido em cada peneira..	65
Figura 5.2 - Distribuição granulométrica do pó de borracha de pneu utilizado passante em peneira de 48 Mesh (297 μm) obtida por um granulômetro a laser, meio álcool.....	66
Figura 5.3 - Gráfico da vazão do extrudado em relação à porcentagem de borracha das formulações.	67
Figura 5.4 - Gráfico comparativo entre a potência nominal do microondas utilizado , valor da potência informada pelo fabricante e a potência efetiva calculada.	69
Figura 5.5 - Amostras de PEBD Virgem com 40% de borracha após tratamento com microondas.	69
Figura 5.6 – Gráfico comparativo tensão <i>versus</i> deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas a partir do PEBD virgem sendo que: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas " <i>in situ</i> ". Onde: BP5 - formulações com 5% de borracha de pneu, BP10 - formulações com 10% de borracha de pneu, BP20 - formulações com 20% de borracha de pneu e BP40 - formulações com 40% de borracha de pneu.....	71
Figura 5.7 – Gráfico comparativo tensão <i>versus</i> deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas a partir do PEBD reciclado sendo que: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas " <i>in situ</i> ". Onde: BP5 - formulações com 5% de borracha de pneu, BP10 - formulações com 10% de borracha de pneu, BP20 - formulações com 20% de borracha de pneu e BP40 - formulações com 40% de borracha de pneu.....	72
Figura 5.8 – Gráfico comparativo tensão <i>versus</i> deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas: a) com 5% de	

borracha de pneu; b) com 10% de borracha de pneu. Onde: BP5 - formulações com 5% de borracha de pneu, BP10 - formulações com 10% de borracha de pneu e MW – formulações que foram tratadas com microondas.	73
Figura 5.9 – Gráfico comparativo tensão <i>versus</i> deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas: a) com 20% de borracha de pneu; b) com 40% de borracha de pneu. Onde: BP20 - formulações com 20% de borracha de pneu, BP40 - formulações com 40% de borracha de pneu e MW – formulações que foram tratadas com microondas.	74
Figura 5.10 – Gráfico comparativo tensão <i>versus</i> deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas: a) sem borracha de pneu; b) com misturas de PEBD virgem/ PEBD reciclado. Onde: BP10 - formulações com 10% de borracha de pneu.....	75
Figura 5.11 - Gráfico comparativo da tensão máxima obtida através do ensaio a tração a 50mm/min entre as formulações.	76
Figura 5.12 – Curva tensão máxima <i>versus</i> % de borracha nas blendas de PEBD virgem sem tratamento apresentando a correlação existente entre a % de borracha e a tensão máxima.	77
Figura 5.13 - Curva tensão máxima <i>versus</i> % de borracha nas blendas de PEBD virgem tratadas com microondas “ <i>in situ</i> ” apresentando a correlação existente entre a % de borracha e a tensão máxima.....	77
Figura 5.14 - Curva tensão máxima <i>versus</i> % de borracha nas blendas de PEBD reciclado sem tratamento apresentando a correlação existente entre a % de borracha e a tensão máxima.	78

Figura 5.15 - Curva tensão máxima <i>versus</i> % de borracha nas blendas de PEBD reciclado tratadas com microondas " <i>in situ</i> " apresentando a correlação existente entre a % de borracha e a tensão máxima.....	78
Figura 5.16 - Gráfico comparativo do deslocamento máximo da garra (representando, de modo relativo, o alongamento na ruptura) obtido através do ensaio a tração a 50mm/min entre as formulações.	80
Figura 5.17 - Gráfico comparativo do módulo de flexão obtido através do ensaio de flexão entre as formulações.	82
Figura 5.18 – Micrografias óticas por luz transmitida de amostras de PEBD virgem sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ".	86
Figura 5.19 – Micrografias óticas por luz transmitida de amostras de blendas de PEBD virgem sendo: a) com 5% de borracha de pneu; b) com 10% de borracha de pneu.	86
Figura 5.20 – Micrografias óticas por luz transmitida de amostras de blendas de PEBD virgem sendo: a) com 20% de borracha de pneu; b) com 40% de borracha de pneu.	87
Figura 5.21 – Micrografias óticas por luz refletida de amostras de PEBD virgem sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ".	87
Figura 5.22 – Micrografias óticas por luz refletida de amostras de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ".	87
Figura 5.23 – Micrografias óticas por luz refletida de amostras de PEBD reciclado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ".	88
Figura 5.24 – Micrografias óticas por luz refletida de amostras de PEBD reciclado com 10% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ".	88

Figura 5.25- Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de pó de borracha de pneu.....	89
Figura 5.26 – Micro-análises de amostras do pó de borracha de pneu.....	90
Figura 5.27 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de lâminas de amostras de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ". As flechas indicam a localização do pó de borracha de pneu disperso na matriz.	90
Figura 5.28 – Amostra correspondente à borracha de pneu presente na blenda de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu sem tratamento sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).	91
Figura 5.29 – Amostra correspondente à matriz de PEBD presente na blenda de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu sem tratamento sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).....	91
Figura 5.30 – Amostra correspondente à borracha de pneu presente na blenda de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu tratada com microondas " <i>in situ</i> " sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).....	91
Figura 5.31 – Amostra correspondente à matriz de PEBD presente na blenda de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu tratada com microondas " <i>in situ</i> " sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).	92

Figura 5.32 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de lâminas de amostras de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ".....	92
Figura 5.33– Amostra correspondente à borracha de pneu presente na blenda de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu sem tratamento sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).....	93
Figura 5.34 - Amostra correspondente à matriz de PEBD presente na blenda de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu sem tratamento sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).....	93
Figura 5.35 - Amostra correspondente à borracha de pneu presente na blenda de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu tratada com microondas " <i>in situ</i> " sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).....	93
Figura 5.36 – Amostra correspondente à matriz de PEBD presente na blenda de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu tratada com microondas " <i>in situ</i> " sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).	94
Figura 5.37 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem extrudado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ".	94

Figura 5.38 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD reciclado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ".	94
Figura 5.39 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem com 20% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas " <i>in situ</i> ".	95
Figura 5.40 - Gráfico comparativo apresentando as temperaturas de fusão das formulações sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostras tratadas com microondas " <i>in situ</i> ".	98
Figura 5.41 – Gráfico comparativo apresentando as temperaturas de cristalização das formulações sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostras tratadas com microondas " <i>in situ</i> ".	98
Figura 5.42 - Espectro por infravermelho na região 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} de amostras da blenda PEBD virgem/ 40% de borracha de pneu, sendo: a) e b) amostras desvulcanizadas " <i>in situ</i> "; c) e d) amostras sem tratamento.	102
Figura 5.43 - Espectro por infravermelho na região 1800cm^{-1} a 600cm^{-1} de amostras da blenda PEBD virgem/ 40% de borracha de pneu, sendo: a) e b) amostras desvulcanizadas " <i>in situ</i> "; c) e d) amostras sem tratamento.	102
Figura 5.44 - Espectro por infravermelho na região 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} de amostras da blenda PEBD reciclado/ 40% de borracha de pneu, sendo: a) e b) amostras desvulcanizadas " <i>in situ</i> "; c) e d) amostras sem tratamento.	103
Figura 5.45 - Espectro por infravermelho na região 1575cm^{-1} a 620cm^{-1} de amostras da blenda PEBD reciclado/ 40% de borracha de pneu, sendo: a) e b) amostras desvulcanizadas " <i>in situ</i> "; c) e d) amostras sem tratamento.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Geração de plástico pós-consumo no Brasil por região, em ton/ano, ano-base 2006 (4).	23
Tabela 3.1 - Principais elastômeros utilizados na indústria de pneus (20).....	29
Tabela 3.2 - Exemplo de composição de borracha de pneus, porcentagem utilizada e finalidade da adição (21),(22) – adaptado.	29
Tabela 3.3 - Aditivos usuais utilizados na produção de compostos de borracha (23).....	30
Tabela 3.4 - Propriedades típicas do Polietileno de Baixa Densidade (39),(42).....	38
Tabela 3.5 – Comparação entre algumas propriedades dos principais tipos de polietileno (43).	39
Tabela 3.6 - Valores obtidos pelos termogramas de uma blenda PEAD/borracha de pneu (54).	46
Tabela 3.7 – Temperatura de fusão do PEAD da blenda PEAD/borracha de pneu (54).....	46
Tabela 3.8 - Resultados dos testes mecânicos em blendas de PEAD/borracha de pneu em diferentes proporções de borracha e número de etapas do tratamento de desvulcanização por microondas (13).	47
Tabela 3.9 - Valores de módulo Young , tensão e alongamento na ruptura e dureza. Composição Termoplástico (matriz)/Pó de pneu EG35 30/70 (50).	48
Tabela 3.10 - Composição média do polietileno reciclado utilizada no trabalho de Scaffaro <i>et al.</i> (15).	49
Tabela 3.11 - Propriedades mecânicas de blendas preparadas em extrusora de rosca dupla com diferentes composições (15)	51

Tabela 3.12 - Propriedades mecânicas de blendas de PEBD/borracha de pneu/borracha virgem na proporção 50/25/25 comparando as diferentes borrachas virgens utilizadas (34).....	51
Tabela 3.13 - Comparação entre PP e o composto 30% PP / 70% pó de pneu com e sem BMI (50).	54
Tabela 3.14 – Propriedades mecânicas de blendas de PP/borracha regenerada com diferentes porcentagens de borracha (60).....	54
Tabela 4.1 - Propriedades de controle do PEBD virgem utilizado na pesquisa (61)	56
Tabela 4.2 – Variáveis utilizadas durante a injeção.	59
Tabela 4.3 - Formulações utilizadas na pesquisa e suas relações entre materiais e processamentos utilizados para a obtenção das mesmas.	61
Tabela 4.4 - Parâmetros das corridas de DSC realizadas.	64
Tabela 5.1 - Resultados do cálculo da potência efetiva do aparelho microondas utilizado no ensaio.....	68
Tabela 5.2 – Resultados obtidos a partir do cálculo da linha de tendência relacionando o deslocamento da garra para as blendas de PEBD virgem e reciclado.	80
Tabela 5.3 – Resultados obtidos a partir do cálculo da linha de tendência relacionando o módulo de flexão para as blendas de PEBD virgem e reciclado.	82
Tabela 5.4 - Resultado de teste t informando se há diferença estatística com nível de significância de 0,05 entre as amostras das formulações de PEBD virgem sem tratamento conforme resultados dos ensaios mecânicos, respectivamente: deslocamento, tensão máxima e módulo de flexão.	83
Tabela 5.5 - Resultado de teste t informando se há diferença estatística com nível de significância de 0,05 entre as amostras das formulações de PEBD virgem tratado com	

microondas “ <i>in situ</i> ” conforme resultados dos ensaios mecânicos, respectivamente: deslocamento, tensão máxima e módulo de flexão.	84
Tabela 5.6 - Resultado de teste t informando se há diferença estatística com nível de significância de 0,05 entre as amostras das formulações de PEBD reciclado sem tratamento conforme resultados dos ensaios mecânicos, respectivamente: deslocamento, tensão máxima e módulo de flexão.	84
Tabela 5.7 - Resultado de teste t informando se há diferença estatística com nível de significância de 0,05 entre as amostras das formulações de PEBD reciclado tratado com microondas “ <i>in situ</i> ” conforme resultados dos ensaios mecânicos, respectivamente: deslocamento, tensão máxima e módulo de flexão.	84
Tabela 5.8 – Resultado de teste t informando se entre as amostras de PEBD 50% virgem/ 50% reciclado sem tratamento e o PEBD 50% virgem/ 50% reciclado referência, em relação aos resultados dos ensaios mecânicos, há diferença estatística com nível de significância de 0,05.	84
Tabela 5.9 – Resultado de teste t informando se entre as amostras de PEBD virgem sem tratamento e as amostras com tratamento de microondas “ <i>in situ</i> ”, em relação aos resultados dos ensaios mecânicos, há diferença estatística com nível de significância de 0,05.	85
Tabela 5.10 – Resultado de teste t informando se entre as amostras de PEBD reciclado sem tratamento e amostras com tratamento de microondas “ <i>in situ</i> ”, em relação aos resultados dos ensaios mecânicos, há diferença estatística com nível de significância de 0,05.	85
Tabela 5.11 – Resultado de teste t informando se entre as amostras de PEBD 50% virgem/ 50% reciclado sem tratamento e amostras com tratamento de microondas “ <i>in situ</i> ”, em	

relação aos resultados dos ensaios mecânicos, há diferença estatística com nível de significância de 0,05..... 85

Tabela 5.12 – Coeficientes de correlação linear (R^2) relacionando a quantidade de borracha das blendas com as temperaturas de pico encontradas no ensaio de DSC. 99

ÍNDICE DE ASSUNTOS

TERMO DE APROVAÇÃO.....	3
DEDICATÓRIA.....	4
AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES.....	8
ÍNDICE DE TABELAS.....	16
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	20
1 Introdução.....	23
2 Objetivo	25
3 Estado da Arte	26
3.1 Pneus.....	26
3.1.1 Aditivos da borracha.....	29
3.1.2 Vulcanização	31
3.1.3 Desvulcanização do pneu	33
3.2 Polietileno de baixa densidade.....	37
3.3 Blendas polímero/ borracha de pneu.....	39
3.3.1 Princípios e aspectos gerais	39
3.3.2 Influência do Negro de Fumo	40
3.3.3 Influência da granulometria da borracha	41
3.3.4 Influência da irradiação γ	42
3.3.5 Influência da desvulcanização da borracha de pneu.....	45

3.3.6	Influência da matriz termoplástica	48
3.3.7	Influência da quantidade de borracha adicionada.....	49
3.3.8	Influência da incorporação de outras borrachas	51
3.3.9	Influência da vulcanização dinâmica.....	53
3.3.10	Influência de aditivos para compatibilização	54
4	Materiais e Métodos	56
4.1	Materiais	56
4.2	Caracterização do pó de borracha de pneu	57
4.2.1	Distribuição granulométrica	57
4.3	Preparação das formulações.....	57
4.3.1	Secagem e mistura	57
4.3.2	Extrusão e granulação.....	58
4.3.1	Injeção	58
4.3.2	Tratamento com microondas	59
4.3.1	Formulações	60
4.4	Caracterização mecânica.....	61
4.4.1	Ensaio de tração.....	61
4.4.2	Ensaio de flexão	62
4.4.3	Análise estatística	62
4.5	Caracterização morfológica	62
4.5.1	Microscopia ótica	62
4.5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	63
4.6	Caracterização térmica.....	63
4.6.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	63

4.6.2	Espectroscopia no Infravermelho (IV)	64
5	Resultados e Discussão	65
5.1	Caracterização do pó de borracha de pneus	65
5.1.1	Distribuição granulométrica	65
5.2	Preparação das formulações	66
5.2.1	Tratamento com Microondas	68
5.3	Caracterização mecânica	70
5.3.1	Ensaio de tração	70
5.3.2	Ensaio de flexão	81
5.4	Caracterização morfológica	85
5.4.1	Microscopia ótica	85
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	89
5.5	Caracterização térmica	97
5.5.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	97
5.5.2	Espectroscopia no Infravermelho (IV)	101
6	Conclusões	104
7	Sugestões para trabalhos futuros	105
8	Referências	106
	APÊNDICE A - Gráficos dos ensaios de tração realizados na pesquisa	115
	APÊNDICE B - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através das amostras das blendas preparadas na pesquisa	124
	APÊNDICE C - Curvas de DSC obtidas através das formulações obtidas na pesquisa	130

1 INTRODUÇÃO

O lixo é um dos maiores problemas do mundo moderno e a quantidade produzida diariamente tende a aumentar o que gera outro problema: onde colocar o lixo gerado (1). Para minimizar o impacto causado pelos polímeros ao meio ambiente, uma das soluções mais viáveis é a reciclagem sistemática (2). De acordo com AmbienteBrasil (3), portal da internet focado em questões relacionadas ao meio ambiente, o Brasil desperdiça cerca de R\$ 4,6 bilhões/ano porque não recicla tudo o que poderia. Atualmente existe uma visão de se obter produtos reciclados com propriedades próximas às do produto virgem (2).

Por meio da Tabela 1.1 pode-se visualizar a geração de plástico pós-consumo no Brasil. Dentre os polímeros listados a maior geração de plástico pós-consumo é referente ao PEBD/ PELBD, que de acordo com a mesma pesquisa (4), não possui alto índice de reciclagem (apenas 9,8%). Na pesquisa anterior (5), cujo ano-base era 2004, o índice de reciclagem era de 13,2% e foram geradas 606.885 ton/ano no país de PEBD/ PELBD pós-consumo. Isto indica que há muito potencial de reciclagem não aproveitado para tal polímero e este potencial ainda aumentou de 2004 para 2006 (o índice de reciclagem caiu 3,4% e a geração pós-consumo aumentou cerca de 30%).

Tabela 1.1 – Geração de plástico pós-consumo no Brasil por região, em ton/ano, ano-base 2006 (4).

Tipo de Resíduo Plástico	Centro - oeste	Norte	Nordeste	Sul	Sudeste	Brasil
PET	31.797	27.963	102.700	70.570	221.895	454.925
PEAD	23.442	20.615	75.714	52.027	163.588	335.387
PVC	10.466	9.204	33.803	23.228	73.035	149.735
PEBD/ PELBD	55.127	48.480	178.053	122.349	384.703	788.713
PP	26.634	23.423	86.025	59.112	185.867	381.062
PS	9.327	8.202	30.124	20.700	65.087	133.441
Outros tipos	3.907	3.436	12.619	8.671	27.264	55.896
TOTAL	160.700	141.323	519.040	356.657	1.121.440	2.299.159

Além dos polímeros citados na Tabela 1.1 os pneus inservíveis também geram grandes volumes de material pós-consumo. Sob o foco legislativo, há grande incentivo na reciclagem de pneus. A destinação final de pneus em 2002, com a resolução nº258 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), de 26 de agosto de 1999 (6), obriga as empresas fabricantes e importadoras de pneus, desde 2005, a dar um fim ambientalmente adequado para cinco pneus inservíveis a cada quatro pneus fabricados ou importados. Isto acarreta em um aumento na importância da reciclagem e de outras destinações para os fabricantes e as importadoras de pneus.

O CEMPRE (7), Compromisso Empresarial para Reciclagem - associação sem fins lucrativos mantida por empresas privadas de diversos setores dedicadas à promoção da reciclagem dentro do conceito de gerenciamento integrado do lixo, afirma que em 2004 das 146 mil toneladas de pneus inservíveis, 56,06% foram destinados para a produção de combustível alternativo, 17,65% para laminação, 19,65% para artefatos/matéria-prima e 6,64% para exportação. Dentre alguns dos destinos dos pneus inservíveis, citados por Almeida (8) e por Kaynak, Sipahi-Saglam e Akovali (9), encontram-se: capachos, adesivos, guarnição, tapetes automotivos, combustível para fabricação de cimento e misturado ao cimento e asfalto.

Outros destinos têm sido estudados, como a incorporação da borracha de pneu em polímeros, por exemplo (10) e (11). Alguns destes estudos foram feitos com blendas de poliolefinas e borracha de pneu, tendo sido demonstrado que a incorporação de borracha de pneu possibilitou aumento na resistência ao impacto, apesar da redução na resistência à tração (12),(13). Outros estudos com blendas de PEBD e borracha de pneu demonstram que vários caminhos têm sido seguidos buscando uma otimização nas propriedades das blendas - por exemplo (14) e (15). A publicação de artigos científicos em revistas internacionais de renome

sobre a incorporação de borracha reciclada em polímeros demonstra que o conhecimento científico na busca da otimização de propriedades está sendo um importante aliado do apelo ambiental para viabilizar mais esta alternativa de destino de pneus inservíveis.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo geral preparar e caracterizar blendas formadas por PEBD virgem e PEBD reciclado incorporado com pó de borracha de pneu comercialmente já empregado na formulação de coberturas asfálticas. Como objetivos específicos têm-se o estudo da influência do pó de borracha no comportamento térmico, mecânico e morfológico do PEBD virgem e reciclado e o estudo da influência do tratamento com microondas sob os corpos de prova após a confecção dos mesmos.

3 ESTADO DA ARTE

3.1 Pneus

O pneu é o componente de interface entre o veículo e o solo, transmitindo e recebendo esforços (provenientes de acelerações e desacelerações longitudinais, laterais e impactos) e sendo também responsável por suportar a carga (16).

Um pneu, conforme se pode visualizar através da Figura 3.1, é composto por diversos elementos constitutivos. Os processos de recauchutagem de pneus, por exemplo, baseiam-se na substituição de um destes elementos: a banda de rodagem (8).

A função e/ou composição de cada desses elementos é (17):

- **Carcaça:** composta por lonas de poliéster, nylon ou aço. Retém o ar sob pressão que suporta o peso total do veículo. Os pneus radiais possuem ainda as cintas que complementam sua resistência;
- **Talões:** constituem-se internamente de arames de aço de grande resistência, e têm por finalidade manter o pneu preso ao aro da roda;
- **Parede lateral:** revestidos por uma mistura de borracha com alto grau de flexibilidade e alta resistência à fadiga;
- **Cintas (lonas):** garantem a área de contato necessária entre o pneu e o solo;
- **Banda de rodagem:** parte do pneu que fica em contato direto com o solo. Seus desenhos possuem partes cheias chamadas de biscoitos ou blocos e partes vazias conhecidas como sulcos, e oferecem aderência, tração, estabilidade e segurança ao veículo;
- **Ombro:** apóia o pneu nas curvas e manobras;

- **Nervura central:** proporciona um contato "circunferencial" do pneu com o solo.

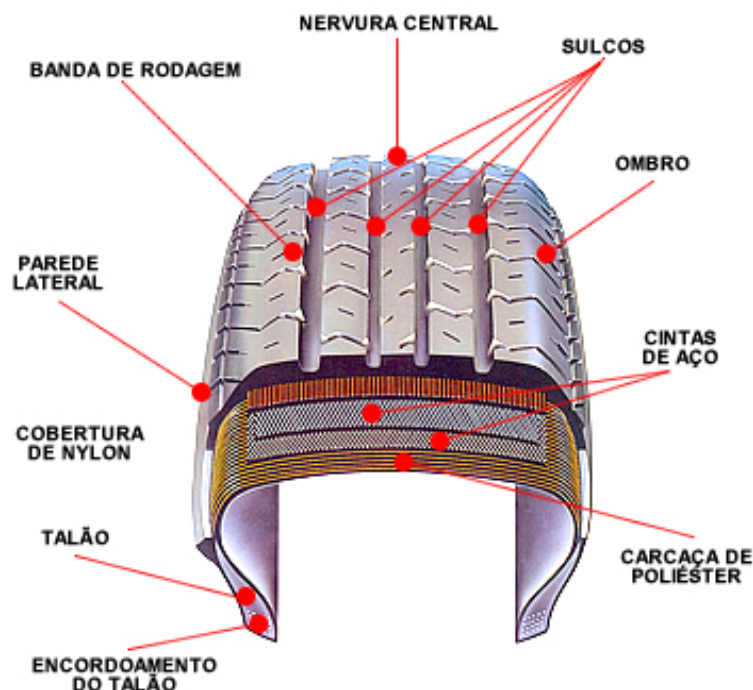


Figura 3.1 - Elementos constitutivos de um pneu (17).

De acordo com o posicionamento das cintas, existem dois tipos de pneus: radial e diagonal. Segundo a Brazil Tires (17), empresa importadora de pneus, o pneu diagonal (convencional) possui uma carcaça constituída de lonas têxteis cruzadas umas em relação às outras; enquanto a carcaça do pneu radial é constituída de uma ou mais lonas com cordonéis em paralelo e no sentido radial. A Figura 3.2 apresenta ambos os tipos de pneus.

Na visão de Almeida (8) a estrutura radial melhora todos os desempenhos fundamentais do pneu e do veículo tendo o rendimento quilométrico dobrado, consumo de combustível reduzido, aderência e estabilidade aumentados, a proteção da mecânica do veículo reforçada e veículos mais confortáveis. A Brazil Tires (17) acrescenta como

vantagens a maior durabilidade e maior eficiência nas freadas e acelerações. Em contraponto, Campos (18) comenta que a partir da criação do pneu radial (em 1946), a utilização de metais mais tenazes e em maior quantidade, assim como telas mais variadas e compatibilizadas com os compostos de borracha tornaram o pneu mais difícil de granular e de separar seus componentes. Além disso, acrescenta o fato do aparecimento abundante de elastômeros sintéticos mais baratos tornar os produtos provenientes da reciclagem do pneu menos competitivos.

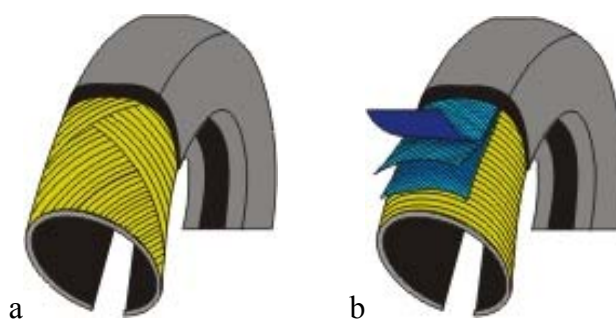


Figura 3.2 – Tipos de pneus: a) diagonal ou convencional; e b) radial (17).

Pinheiro (16) afirma que um pneu possui em sua composição mais de 75% em peso de borracha. A borracha de pneus é composta, em maior quantidade, por: borracha estireno-butadieno (SBR), a natural (NR) e a polibutadieno (BR). Também estão presentes na composição: o negro de fumo, os óleos, o enxofre, o acelerador, o ácido esteárico e o óxido de zinco (19). Na sequência, função e o objetivo destes componentes estão mais bem explanados.

A aplicação nos pneus das principais borrachas (elastômeros) utilizados na indústria está apresentada na Tabela 3.1. Pode-se notar que existem diferenças de composição entre as borrachas de pneus utilizados para automóveis e para caminhões.

Tabela 3.1 - Principais elastômeros utilizados na indústria de pneus (20).

Elastômero	Aplicação no pneu
Copolímero de estirenobutadieno (SBR)	Banda de rodagem (automóveis)
Copolímero de isopreno (Borracha Natural, NR)	Carcaça (automóveis e caminhões), flancos e banda de rodagem (caminhões)
Polibutadieno (BR)	Flancos e banda de rodagem (automóveis)
Copolímero de etilenopropileno-dieno (EPDM)	Flancos ou lateral
Copolímero de Isobutilenoisopreno Borracha Butílica (IIR)	Revestimento interno de pneus sem câmara e em câmaras de ar

Já a Tabela 3.2 apresenta um exemplo de composição de borracha de pneu. A composição varia de tipo para tipo de pneu, uso, assim como também depende do fabricante.

Tabela 3.2 - Exemplo de composição de borracha de pneus, porcentagem utilizada e finalidade da adição (21),(22) – adaptado.

Componente	Porcentagem	Composição/Finalidade
SBR	62,1	(-CH ₂ —CH=CH-CH ₂ -ran-CH ₂ -CH(Ph)-
Negro de fumo	31,0	Fortificar a borracha, aumentar a resistência à abrasão e dissipar calor
Óleo modificado	1,9	Mistura de hidrocarbonetos aromáticos/ amolecer a borracha, auxiliar o processamento
Óxido de zinco	1,9	Controlar o processo de vulcanização, melhorar propriedades físicas da borracha
Ácido esteárico	1,2	Controlar o processo de vulcanização, melhorar propriedades físicas da borracha
Enxofre	1,1	Fazer ligações cruzadas na borracha, prevenir excessivas deformações a altas temperaturas
Aceleradores	0,7	Composto organo-enxofre / catalisar a vulcanização

3.1.1 Aditivos da borracha

A borracha em seu estado natural é de pouca aplicação e a mistura desta com outros componentes é o que a torna útil para aplicações mecânicas (16).

Segundo Thorn e Robinson apud Pinheiro (16), alguns dos objetivos para a utilização destes ingredientes são:

- promover ligações cruzadas;
- incrementar a processabilidade e as propriedades físicas da borracha;
- controlar a taxa de vulcanização;
- aumentar a vida útil da borracha.

A Tabela 3.3 apresenta algumas substâncias utilizadas na produção de compostos de borracha e suas funções e a Figura 3.3 apresenta uma micrografia do pó de borracha de pneu.

Tabela 3.3 - Aditivos usuais utilizados na produção de compostos de borracha (23).

Classificação	Função	Substâncias típicas
Peptizantes	Auxiliam a quebra das cadeias poliméricas aumentando a eficiência da mastigação	Tiobenzoato, Zinco-2-benzamidotiofenato, Tio-b-naphthol.
Auxiliares de processo	Amaciam e dão consistência à massa para facilidade e eficiência na homogeneização	Pine tar, Óleo mineral, Cera, Resina de: coumarone-indene, petróleo, alto teor de estireno e fenólica.
Plastificantes	Plastificam.	Ésteres: Ftalatos, Fosfatos; Polimerisáveis: Dimetacrilato de etileno glicol.
Cargas	Elevam módulo elástico, resistência ao rasgamento, abrasão e dureza; redução de custos; podem auxiliar na vulcanização	Negro de fumo, Argila, Carbonatos de cálcio e de magnésio, Alumina hidratada e Sílica precipitada
Anti-degradantes	Proteção contra oxigênio e ozônio	Fenil naftilaminas, 4,4 Dialkil ou Dialkoxidifenilaminas, N,N Dialkil ou Diaril-r-phenilenediaminas, Fenóis estirênicos, Fenóis substituídos.
Agentes de vulcanização	Controle e otimização da reação	Aceleradores: Guanidinas, Tiazoles, Sulfenamidas, Ditiocarbamatos, Tiuram, Sulfetos, Xanthatos, Aldeído-aminas; Retardantes: Anidrido ftálico, N-Nitroso difenilamina; Ativadores: Óxido de zinco, Ácido esteárico.

É comum a quantidade de cada ingrediente ser expressa em função de cem partes de borracha utilizando-se a sigla “*phr*” do inglês “*per hundred of rubber*”(16).

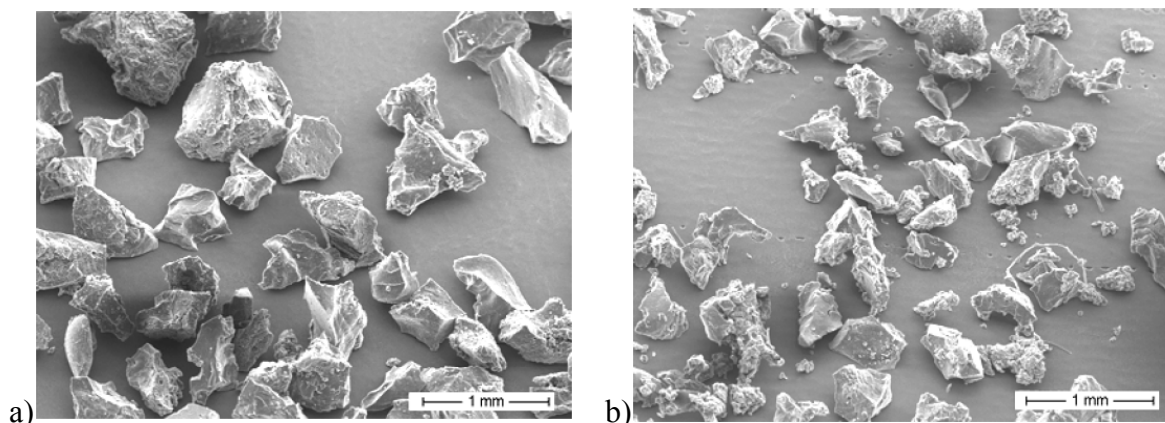


Figura 3.3 - Imagens de micrografias eletrônicas de varredura do pó de borracha de pneu com tamanho de partícula de: a) 0,4 a 0,7mm, e b) 0,4mm (24).

Conforme os componentes do pneu a proporção das matérias-primas varia, dependendo das propriedades da borracha e da função dos componentes (8). A banda de rodagem, componente que sofre desgaste devido ao atrito com o pavimento, tem uma proporção maior de borracha natural uma vez que a resistência à abrasão dessa borracha é maior que a das borrachas sintéticas.

Dentre os aditivos o negro de fumo é o utilizado em maior quantidade na borracha de pneu. O negro de fumo produz uma imobilização parcial dos segmentos de cadeia do polímero (25).

3.1.2 Vulcanização

Basicamente, a vulcanização trata-se de processo químico que leva a formação de ligações cruzadas entre as moléculas de borracha, geralmente através de átomos de enxofre. Nem todas as borrachas são vulcanizadas, as borrachas chamadas borrachas termoplásticas não sofrem o processo de vulcanização, nem possuem ligações cruzadas possuindo outro tipo

de mecanismo para se obter comportamento mecânico semelhante ao da borracha vulcanizada.

Segundo Pinheiro (16), a vulcanização trata-se do processo químico de conversão da borracha através de ligações cruzadas, o que leva a borracha de um estado essencialmente plástico a um estado essencialmente elástico. Tal processo modifica as propriedades da borracha e confere a ela três características (Bhowmick; Hall e Benarey, 1994 apud Pinheiro (16)): eliminação da plasticidade, da termoplasticidade e a introdução da insolubilidade.

Já, na visão de Stephens (26), durante a vulcanização ocorrem as seguintes mudanças:

- As longas cadeias de borracha se interligam por reações com o agente de vulcanização formando estruturas tridimensionais. Esta reação transforma o material plástico macio e fraco em um produto forte e elástico.
- A borracha perde sua pegajosidade e se torna insolúvel em solventes e fica mais resistente à deterioração normalmente causada por calor, luz e envelhecimento.

A estrutura tridimensional formada a partir da vulcanização leva a um aumento da resistência e da elasticidade da borracha minimizando a tendência à deformação permanente à compressão e reduz a sensibilidade ao calor e ao frio (27).

Silva *et al.* (28) e Scuracchio, Isayev e Bretas (29) relatam que a dificuldade maior para a reciclagem de borrachas em comparação a termoplásticos se deve à presença de ligações cruzadas na borracha.

De acordo com Pinheiro (16), o agente de vulcanização mais comum é enxofre, devido ao seu custo reduzido em relação ao selênio e o telúrio. Além destes elementos, em

borrachas saturadas a vulcanização pode ser feita através de peróxidos que levam à formação de radicais livres nas cadeias de borracha (26).

As reações de vulcanização apenas com enxofre são demasiadamente lentas para aplicações industriais, por exemplo, uma vulcanização com 8 phr de enxofre a 140°C demora 5 horas para se completar. Para reduzir este tempo são utilizados aceleradores e, para incrementar o grau de cristalização, são utilizados ativadores de cura (16).

3.1.3 Desvulcanização do pneu

Desvulcanização, basicamente, trata-se do processo de quebra de ligações cruzadas geradas durante a vulcanização. Segundo Scuracchio (30), a desvulcanização não é reversão do processo de vulcanização, o material resultante é diferente tanto da borracha virgem quanto da vulcanizada.

Para uma borracha ser considerada como desvulcanizada, esta deve atender a uma série de requisitos (30):

- Material original deve ser vulcanizado;
- Deve ser capaz de fluir e ser moldada como material virgem;
- Deve ser capaz de ser revulcanizada através de agentes de vulcanização; e
- Deve haver uma quebra significativa das ligações cruzadas.

Scuracchio (30) cita alguns processos de desvulcanização mais conhecidos - alguns deles serão brevemente explanados no presente trabalho: via química, via física, cisalhamento e temperatura (SSSE, do inglês *Solid State Shear Extrusion*), ultra-som e microondas. Além desses processos também se tem pesquisado processos microbiológicos de desvulcanização (31).

Alguns dos primeiros processos de desvulcanização via química foram citados por Scharefer e Isringhaus (33): o processo ácido e o processo de digestão alcalino datam do fim do século XIX.

Em seu trabalho, Radhesh Kumar e Karger-Kocsis (34) utilizam um processo de desvulcanização termoquímico. Na presença do agente de desvulcanização Regen™ Agent-S(mencionado como DL no trabalho) da Sin Rubtech Consultancy a borracha é mastigada por um moinho a uma temperatura de 60°C.

Uma alternativa viável para decompor as ligações cruzadas da borracha é através do uso de ultra-som de baixa frequência definido por um intervalo de 20 kHz a 500 MHz (24). Basicamente a técnica de desvulcanização por ultra-som consiste em uma quebra térmica e mecânica das ligações cruzadas atribuída à geração de tensão local por cavitação resultante das ondas ultra-sônicas (29). O processo de desvulcanização por ultra-som é muito rápido, ocorrendo em poucos segundos, entretanto é muito caro, o que limita sua aplicação prática (15). No sistema desenvolvido por Isayev, a desvulcanização é feita continuamente através de um dispositivo de ultra-som conectado na parte final de uma extrusora monorosca (29).

A desvulcanização por microondas é uma das técnicas mais promissoras. Laboratoriamente é feita normalmente por fornos microondas domésticos adaptados (com hastes de agitação que giram com a velocidade controlada levando a uma incidência homogênea das microondas sobre a amostra) como, por exemplo, no trabalho de Scuracchio, Waki e Bretas (35) visualizado através da Figura 3.4.

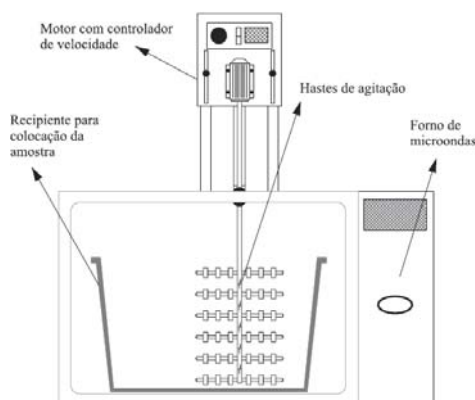


Figura 3.4 – Exemplo de um desenho esquemático do sistema para desvulcanização utilizado por Scuracchio, Waki e Bretas (35).

Foi observado por Scuracchio e Waki (36) que o tratamento em microondas tem forte influência sobre as propriedades dinâmico mecânicas da borracha, inclusive em relação à posição dos picos referentes às transições térmicas do material. Também foi observado na análise dinâmico-mecânica de borrachas de pneus desvulcanizadas por microondas com diferenças de tempo de tratamento que, apesar da borracha de pneu ser uma mistura de mais de um tipo de elastômero, somente foi possível discernir uma transição térmica, com exceção do material tratado por 4 minutos, que apresentou vários picos de $\tan \delta$.

A Figura 3.5 apresenta o $\tan \delta$. Para alguns dos tratamentos apresentados nas figuras, a desvulcanização foi feita em duas etapas separadas por 10 minutos de intervalo.

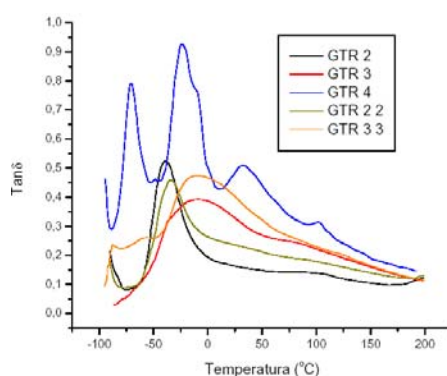


Figura 3.5 - $\tan \delta$ de borrachas de pneus desvulcanizadas por microondas a diferentes tempos de tratamento (36).

Segundo Scuracchio e Waki (36) a influência nas propriedades do material pelo tempo de exposição às microondas é maior do que pelo número de exposições, mudanças estruturais significativas são provocadas nos polímeros constituintes da borracha de pneu pela desvulcanização por microondas. Tais mudanças são suficientes para alterar a Tg do material sendo que o tratamento do material quanto mais agressivo maior a Tg do material.

Tais mudanças em Tg podem ser visualizadas na Figura 3.6 através da mudança de inclinação das curvas ocorrida por volta de -40 a -60°C.

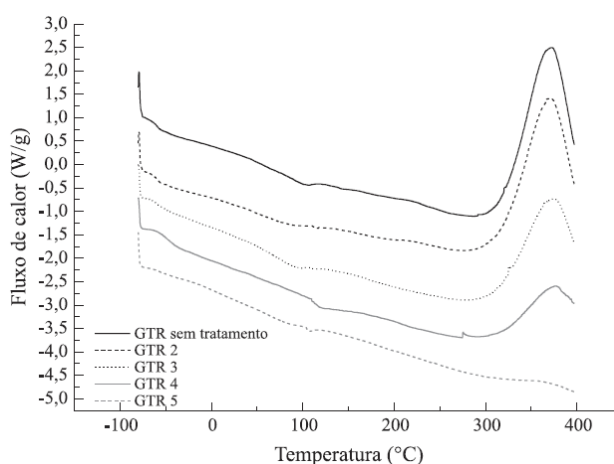


Figura 3.6 - Resultados da análise calorimétrica exploratória diferencial das amostras de borracha de pneu (GTR) tratadas em uma única etapa (35).

Predominantemente, os elastômeros utilizados em pneus são misturas físicas de polímeros apolares: borracha natural (NR) e do copolímero de butadieno-estireno (SBR) ou de NR e polibutadieno (BR) apresentando quase nenhuma interação com as microondas. Esta dificuldade é contornada pela utilização de cargas condutoras de eletricidade, como o negro de fumo que promove um fenômeno chamado de polarização de Maxwell-Wagner, o que permite o aquecimento da borracha de pneu (35).

A polarização de Maxwell-Wagner (interfacial) surge nas discontinuidades de fases, materiais diferentes, vazios e impurezas, ocorrendo a formação de cargas espaciais nas interfaces destas regiões devido as diferenças de condutividades e permissividades (37).

Em estudo de desvulcanização de SBR (38), através de análises de espectros de infravermelho foi constatado que a borracha após o processo de desvulcanização por microondas apresentou diminuição de alguns grupos químicos contendo enxofre e de duplas ligações e o teor de grupos carbonilas manteve-se constante, indicando que a cadeia principal não sofreu cisão, mas que houve quebra de ligações polissulfídicas, perda de compostos contendo enxofre e redução de duplas ligações carbono-carbono.

3.2 Polietileno de baixa densidade

Polietileno trata-se de um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (39). Sua fórmula estrutural pode ser visualizada na Figura 3.7.

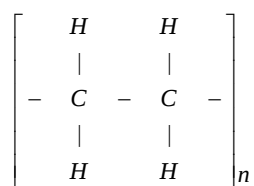


Figura 3.7 - Fórmula estrutural do polietileno (40)

Os polietilenos devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina são inertes à maioria dos produtos químicos comuns (39).

Cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização (39):

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE);
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE);
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE);
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE);
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).

O Polietileno de baixa densidade (PEBD) é manufacturado por dois métodos: autoclave (ICI) e o processo de reator tubular (BASF). Estes processos utilizam altas pressões de 1000 a 3000 bar e temperaturas de 80 a 300°C com oxigênio e catálise por peróxidos. Sob estas condições moléculas de polietileno ramificadas com cadeias laterais de diferentes tamanhos são produzidas com grau de cristalinidade de 40 a 50% e densidade entre 0,915 e 0,935 g cm⁻³ (41). Algumas das propriedades típicas do PEBD estão apresentadas na Tabela 3.4. Já a Tabela 3.5 apresenta uma comparação entre os principais tipos de polietileno.

Tabela 3.4 - Propriedades típicas do Polietileno de Baixa Densidade (39),(42).

Propriedades	Valores
Peso Molecular	50.000 meros
Densidade	0,912 a 0,94 g/cm ³
Índice de Refração	1,51 a 1,52 n _D
T _m	100 a 112°C
T _g	-100 a -125°C
Cristalinidade	45%
Tração no escoamento	6,2 a 11,5 MPa
Alongamento no escoamento	100 a 800%
Resistência à tração	6,9 - 16 MPa
Alongamento máximo	100 a 800%
Módulo elástico	102 a 240 MPa
Dureza	40 a 50 Shore D

Tabela 3.5 – Comparação entre algumas propriedades dos principais tipos de polietileno (43).

Propriedades	PEBD	PELBD	PEAD
Densidade (g/cm ³)	0,912 a 0,94	0,92 a 0,94	0,962 a 0,968
T _m (°C)	100 a 112	120 a 130	128 - 135
Cristalinidade (%)	40 a 50	30 a 40	até 95
Resistência à tração (MPa)	24	37	43

A grande quantidade de ramificações de cadeia tem uma importante relação com as propriedades do polímero (39).

O PEBD possui dentre suas aplicações típicas: recipientes para embalagem de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos; filmes para embalagem em geral; utensílios domésticos, brinquedos, lençóis para usos agrícolas (42).

3.3 Blendas polímero/ borracha de pneu

3.3.1 Princípios e aspectos gerais

Para Araújo *et al.* (12) um dos meios de reciclagem está relacionado à utilização da borracha de pneu como modificador de impacto de materiais plásticos, ou mesmo como carga de enchimento.

De acordo com Coimbra (44), o emprego do resíduo elastomérico proveniente da reciclagem de pneus na produção de elastômeros termoplásticos é uma alternativa interessante para o reaproveitamento do resíduo. Hong e Isayev (45) acrescentam que a importância destes materiais tem aumentado devido a suas propriedades elastoméricas e fácil processabilidade.

Normalmente, a adesão entre as partículas da borracha de pneu e a matriz polimérica é muito fraca, devido à estrutura de ligações cruzadas da borracha que dificulta o

emaranhamento entre as moléculas (46). A geração de uma adesão suficiente entre as fases é a principal dificuldade (47).

3.3.2 Influência do Negro de Fumo

Devido à grande quantidade de negro de fumo existente na borracha de pneu e sua influência na desvulcanização da borracha de pneu (já relatada na seção 3.1.3) cabe no presente trabalho, uma breve explanação sobre a sua influência de modo geral.

O negro de fumo é produzido pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogênio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. Possui forma de partículas aproximadamente esféricas, de diâmetro máximo inferior a $1\mu\text{m}$, aglutinadas em agregados (48).

Segundo Domininghaus (41) o negro de fumo, quando adicionado ao polietileno, tem um efeito positivo fraco sobre as propriedades conferindo aumento no módulo de Young, na resistência ao impacto, no encolhimento, nas condutividades térmica e elétrica, na resistência ao calor e na resistência à abrasão. Sánchez-Solís e Estrada (49) citando Katz e Milewsky (1987) mencionam, dentre alguns outros aditivos, que o negro de fumo também demonstra efetiva proteção contra a radiação ultravioleta.

No estudo de Schneider e Jacobi (50), comparativamente o PP 70% de borracha de pneu frente ao PP com 70% SBR (principal elastômero que compõe a borracha de pneu), a blenda com SBR apresentou uma tensão menor e uma deformação bem maior que a blenda com borracha de pneu, fato que foi atribuído à influência do negro de fumo nas propriedades da blenda com borracha de pneu. As curvas correspondentes estão na Figura 3.8, que

apresenta também o comportamento da blenda PP/ borracha de pneu curada com bis-maleimida/peróxido de dicumila (BMI/DCP) cuja influência está discutida adiante.

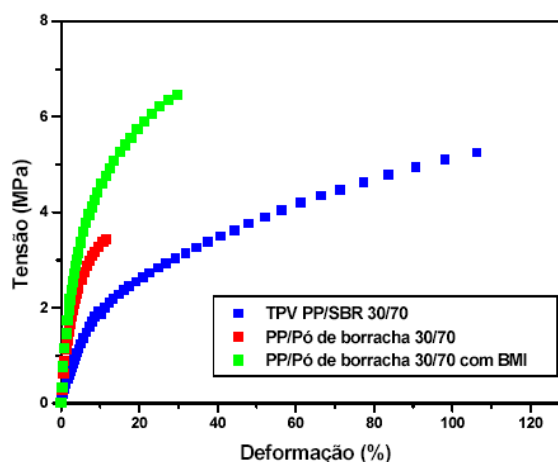


Figura 3.8 - Curvas tensão-deformação apresentando o comportamento de blendas de PP com SBR e com pó de borracha (50)

3.3.3 Influência da granulometria da borracha

Para muitos usos finais o ideal de uma blenda polímero/elastômero compreende partículas de elastômero finamente divididas dispersas em uma fase plástica (45).

A granulometria do pó de borracha apresentou influência nas propriedades finais no estudo de Schneider e Jacobi (50), na qual o pó de borracha de menor granulometria apresentou melhor desempenho frente à tensão e deformação de ruptura.

Se de um lado, um pó fino de borracha de pneu ($>100\mu\text{m}$) pode ser um valioso aditivo para várias borrachas, termoplásticos e termofixos, por outro lado, com a diminuição do tamanho de partícula da borracha de pneu o custo aumenta rapidamente (34).

3.3.4 Influência da irradiação γ

Com a exposição à radiação gama (γ) nos polímeros ocorre dois efeitos paralelamente: formação de ligações cruzadas e cisão entre as cadeias. A formação de ligações cruzadas (reticulação) leva a um aumento do peso molecular que leva a uma melhoria nas propriedades mecânicas (51).

No trabalho de Quero *et al.* (52), foram analisadas blendas de PEAD/PEBD que receberam distintas quantidades de irradiação γ sob atmosfera de ar foi observado um aumento no módulo de elasticidade com o aumento da irradiação. Já no caso da cristalinidade das amostras não foi observado mudanças significativas.

Conforme foi observado no trabalho de Sonnier *et al.* (47), onde grânulos de blendas de PEAD reciclado e borracha de pneus receberam irradiação γ sob atmosfera de ar, não houveram mudanças significantes na temperatura de fusão, exceto para grandes quantidades de irradiação (100 kGy). Os resultados relativos da influência da irradiação γ sobre as propriedades mecânicas podem ser visualizados na Figura 3.9.

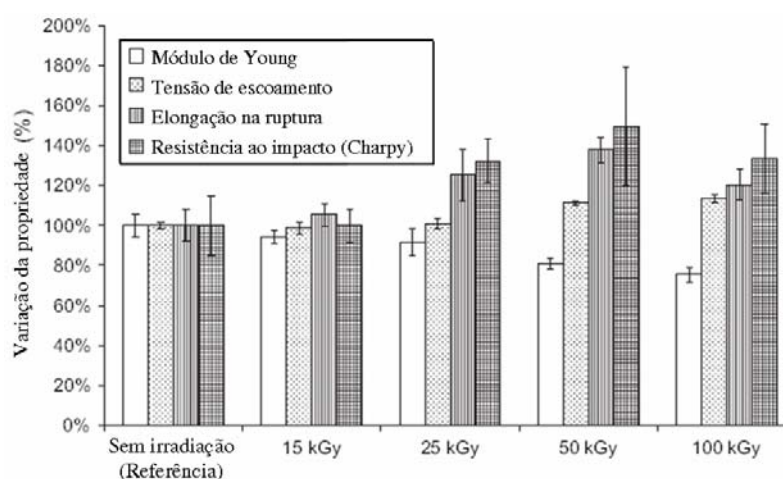


Figura 3.9 - Efeito da irradiação γ nas propriedades mecânicas da blenda 50/50 (em peso) de PEAD reciclado e borracha de pneu (47).

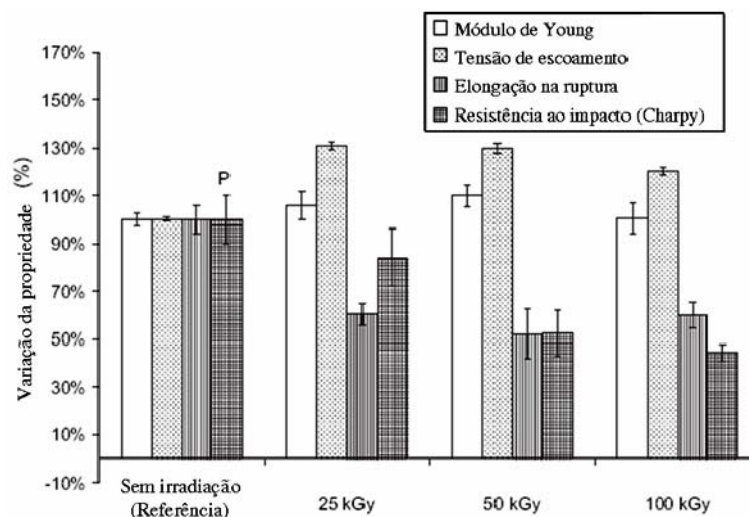


Figura 3.10 - Efeito da irradiação γ nas propriedades mecânicas do PEAD reciclado. Quando nenhuma irradiação é aplicada, no ensaio de impacto o PEAD quebra apenas parcialmente (47).

Através da Figura 3.9 pode-se notar que o aumento da irradiação γ leva a um aumento das propriedades mecânicas da blenda (exceto módulo de Young), fato também observado por Costa *et al.* (53). Para melhor compreender a influência da irradiação na blenda, é importante analisar seu efeito no polímero puro, sem a borracha. A Figura 3.10 mostra o efeito da irradiação γ nas propriedades do PEAD reciclado.

Embora o PEAD seja bastante afetado pela irradiação γ , o PEBD mostrou-se menos sensível à radiação no trabalho desenvolvido por Costa *et al.* (53), conforme pode ser visualizado na Figura 3.11.

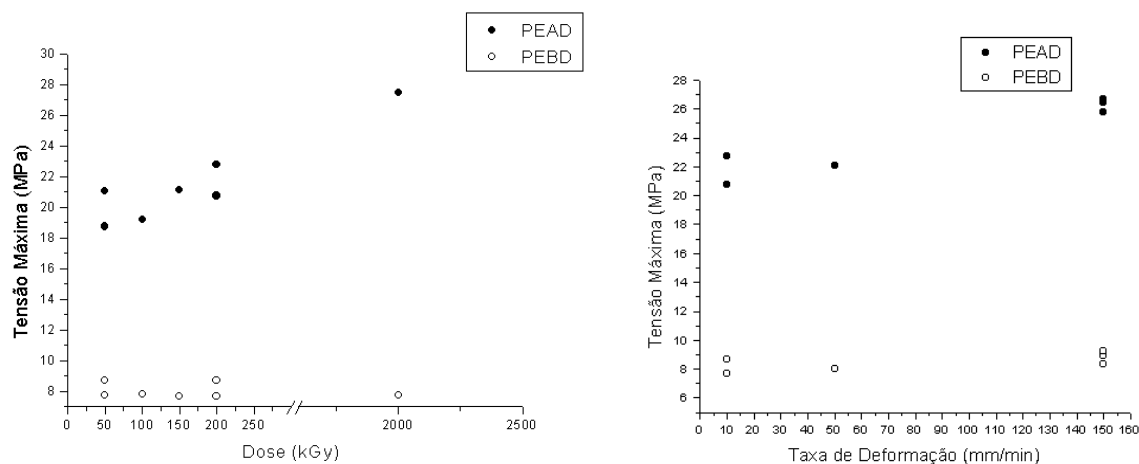


Figura 3.11 - Efeito da radiação γ sobre PEAD e PEBD a 10 mm/min (53).

A Figura 3.11 apresenta a tensão de ruptura (ou máxima, para corpos-de-prova que não romperam durante o ensaio de tração) como parâmetro de comparação entre as diferentes quantidades de radiação aplicadas sobre as amostras.

A compatibilização da blenda PEAD/borracha de pneu que recebeu irradiação γ pode ser visualizada através da comparação da Figura 3.12 e da Figura 3.13.

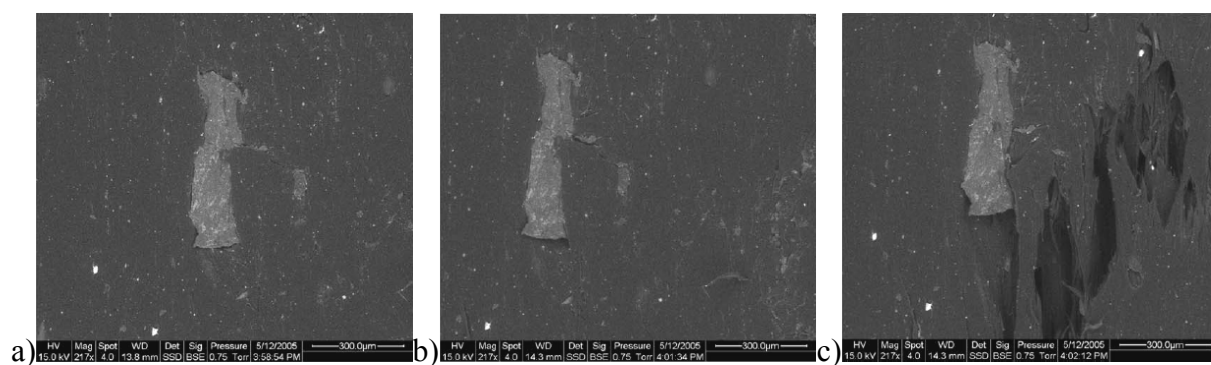


Figura 3.12 - Micrografias eletrônicas de varredura da blenda incompatível PEAD reciclado/ borracha de pneu 50/50 em peso sob tensão de deformação: a) 0% de deformação, b) 13% de deformação e c) 17% de deformação (47).

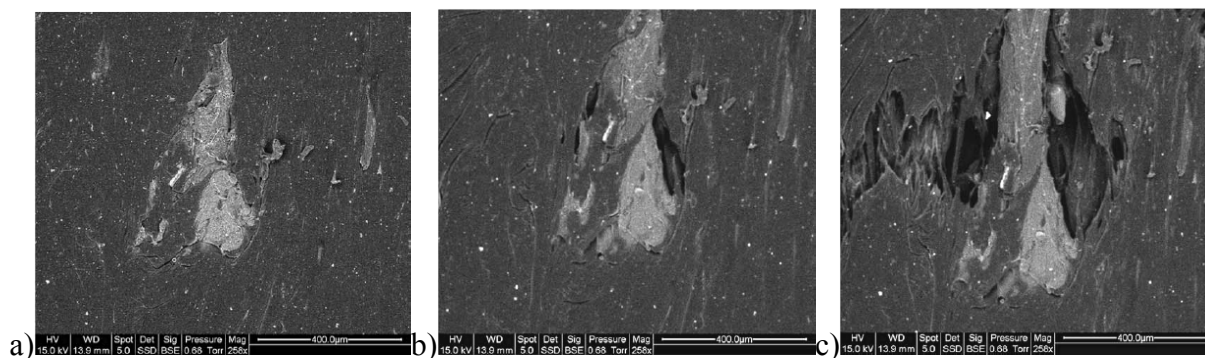


Figura 3.13 - Micrografias de eletrônicas de varredura da blenda irradiada por radiação γ (25kGy) de PEAD reciclado/ borracha de pneu 50/50 em peso sob tensão de deformação: a) 0% de deformação, b) 22% de deformação e c) 24% de deformação (47).

O efeito de tal compatibilização já foi notado na Figura 3.9, através da Figura 3.13 pode ser confirmado que, além da geração de ligações cruzadas no PEAD, a radiação γ levou a uma melhor adesão entre as fases polímero e borracha. Comparativamente, na Figura 3.12c a borracha não participa da deformação da blenda, enquanto na Figura 3.13c a borracha participa da deformação, o que mostra que no segundo caso houve boa adesão entre as fases.

3.3.5 Influência da desvulcanização da borracha de pneu

No trabalho de Santos, Curti e Scuracchio (54) a desvulcanização da borracha de pneu por microondas modificou a temperatura e a entalpia de fusão em uma blenda de PEAD/ borracha de pneu conforme pode ser visualizado na Tabela 3.6 e na Tabela 3.7, respectivamente. Para a análise de DSC para obter tais valores foram seguidos os passos:

1. Equilíbrio a 40°C
2. Aquecimento a 10°C/min até 160°C (1ª corrida)
3. Isoterma em 160°C por 10 minutos
4. Resfriamento a 20°C/min até 40°C
5. Aquecimento a 10°C/min até 160°C (2ª corrida)

6. Resfriamento a 20°C/min até 40°C

7. Aquecimento a 10°C/min até 160°C (3ª corrida)

Tabela 3.6 - Valores obtidos pelos termogramas de uma blenda PEAD/borracha de pneu (54).

Material	ΔH_f (J/g)		
	1ª corrida	2ª corrida	3ª corrida
PEAD	168,3	196,9	197,2
20%PEAD – 80%BP não tratada	35,77	38,74	38,79
20%PEAD – 80%BP 3	53,47	59,57	59,60
20%PEAD – 80%BP 3.3	47,99	54,25	54,25
80%PEAD – 20%BP não tratada	143,6	167,2	167,1
80%PEAD – 20%BP 3	149,9	168,5	169,8
80%PEAD – 20%BP 3.3	139,6	162,0	157,1

* BP – Borracha de pneu, BP 3 – borracha de pneu desvulcanizada por microondas por 3 minutos, BP 3.3 – borracha de pneu desvulcanizada por microondas por 3 minutos duas vezes intervaladas por 10 minutos

Tabela 3.7 – Temperatura de fusão do PEAD da blenda PEAD/borracha de pneu (54)

Material	T _m (°C)		
	1ª corrida	2ª corrida	3ª corrida
PEAD	133,63	136,13	136,10
20%PEAD – 80%BP não tratada	130,85	132,83	132,85
20%PEAD – 80%BP 3	131,19	132,98	132,98
20%PEAD – 80%BP 3.3	129,22	130,99	131,02
80%PEAD – 20%BP não tratada	139,91	137,33	137,33
80%PEAD – 20%BP 3	137,58	135,84	135,83
80%PEAD – 20%BP 3.3	135,67	136,82	137,49

* BP – Borracha de pneu, BP 3 – borracha de pneu desvulcanizada por microondas por 3 minutos, BP 3.3 – borracha de pneu desvulcanizada por microondas por 3 minutos duas vezes intervaladas por 10 minutos

Quanto à resistência mecânica, a Tabela 3.8 apresenta os resultados obtidos em blendas de PEAD/borracha de pneu no trabalho de Scuracchio e Curti (13) comparando a borracha de pneu não tratada com a desvulcanizada por microondas em um ou duas etapas, assim como as diferentes proporções de borracha na blenda. A Figura 3.14 apresenta alguns corpos-de-prova injetados confeccionados para tal fim, por meio da qual é possível observar que a blenda 20% PEAD/ 80% borracha de pneu não tratada não pode ser moldada apresentando um corpo-de-prova de “tiro curto”. Tal fato foi atribuído à alta elasticidade do material, pois mesmo se utilizando 95% da capacidade de pressão da injetora (Jasot 300/130

ton) foi possível moldar os corpos-de prova (para os demais corpos-de-prova foi utilizado 55% da capacidade).

Tabela 3.8 - Resultados dos testes mecânicos em blendas de PEAD/borracha de pneu em diferentes proporções de borracha e número de etapas do tratamento de desvulcanização por microondas (13).

Amostra	$\sigma_{\max}$ (MPa)	σ_{rup} (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\max}$	ϵ_{rup}
80% PEAD/ 20% BP não tratada	$13,0 \pm 0,13$	$5,73 \pm 0,70$	$377 \pm 89,9$	$0,17 \pm 0,024$	$0,39 \pm 0,056$
60% PEAD/ 40% BP não tratada	$9,77 \pm 0,14$	$7,63 \pm 0,43$	$366 \pm 27,9$	$0,29 \pm 0,016$	$0,45 \pm 0,049$
40% PEAD/ 60% BP não tratada	$7,57 \pm 0,05$	$7,15 \pm 0,08$	$201 \pm 5,92$	$0,50 \pm 0,015$	$0,54 \pm 0,018$
20% PEAD/ 80% BP não tratada	**	**	**	**	**
80% PEAD/ 20% BP 3	$15,8 \pm 0,55$	$6,78 \pm 2,77$	505 ± 81	$0,15 \pm 0,004$	$0,82 \pm 0,112$
60% PEAD/ 40% BP 3	$19,0 \pm 0,53$	*	404 ± 27	$0,13 \pm 0,006$	*
40% PEAD/ 60% BP 3	$5,44 \pm 0,08$	$4,84 \pm 0,02$	$238 \pm 23,1$	$0,16 \pm 0,005$	$0,24 \pm 0,005$
20% PEAD/ 80% BP 3	$3,58 \pm 0,48$	$3,28 \pm 0,45$	$134 \pm 34,7$	$0,18 \pm 0,013$	$0,22 \pm 0,019$
80% PEAD/ 20% BP 3 3	$16,5 \pm 0,12$	$8,67 \pm 4,28$	$542 \pm 34,1$	$1,15 \pm 0,317$	$0,15 \pm 0,0$
60% PEAD/ 40% BP 3 3	$14,7 \pm 2,76$	$8,58 \pm 2,16$	386 ± 92	$0,15 \pm 0,004$	$0,45 \pm 0,16$
40% PEAD/ 60% BP 3 3	$6,19 \pm 0,88$	$5,06 \pm 0,66$	$301 \pm 22,5$	$0,13 \pm 0,016$	$0,22 \pm 0,013$
20% PEAD/ 80% BP 3 3	$6,66 \pm 0,39$	$6,30 \pm 0,23$	254 ± 28	$0,11 \pm 0,004$	$0,14 \pm 0,012$

BP – Borracha de pneu

BP 3 – borracha de pneu desvulcanizada por microondas por 3 minutos

BP 3 3 - borracha de pneu desvulcanizada por microondas por 3 minutos duas vezes intervaladas por 10 minutos

* A amostra não quebrou

** Não foi possível moldar a amostra

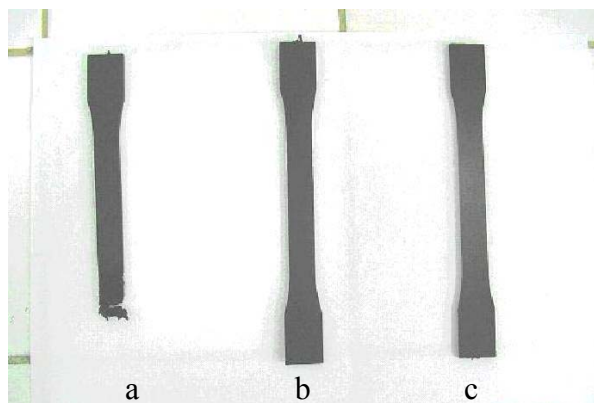


Figura 3.14 - Corpos-de-prova injetados da blenda 20% PEAD/ 80% borracha de pneu, cuja borracha recebeu diferentes tratamentos de desvulcanização por microondas: a) borracha não tratada, b) borracha tratada por 3 minutos e, em c) borracha tratada em duas etapas, cada uma durante 3 minutos, intervaladas por 10 minutos (13).

3.3.6 Influência da matriz termoplástica

Comparando-se a resistência mecânica em função da matriz, a mistura pó de borracha com PP apresenta maior resistência à deformação em relação ao PEBD e PEBDL, o que, segundo Schneider e Jacobi (50), pode ser explicado pela maior cristalinidade do PP o que também é refletido no módulo de Young e dureza. A diferença entre tais polímeros pode ser visualizada na Figura 3.15 e através da Tabela 3.9.

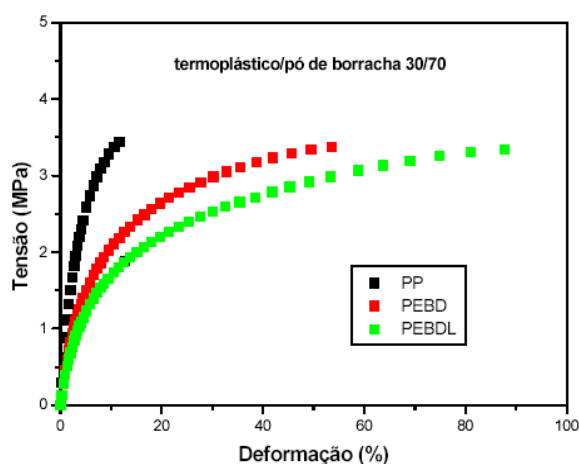


Figura 3.15 - Curvas tensão-deformação para avaliação da influência da matriz termoplástica (50).

Tabela 3.9 - Valores de módulo Young , tensão e alongamento na ruptura e dureza. Composição Termoplástico (matriz)/Pó de pneu EG35 30/70 (50).

Matriz	Módulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Dureza (Shore A)
PP	0,68	3,41	11,4	94
PEBD	0,39	3,37	53,62	83
PEBDL	0,30	3,34	87,8	79

3.3.7 Influência da quantidade de borracha adicionada

Em um estudo feito por Schneider e Jacobi (50) com poliolefinas e pó de borracha processadas por compressão foi observado que é possível incorporar até 70%, em massa, de pó de borracha em uma matriz termoplástica. Já Scuracchio e Curti (13), através de extrusão e injeção, processaram até 80% de borracha desvulcanizada por microondas em PEAD. Neste trabalho não foi possível injetar a mesma quantidade de borracha não vulcanizada, pois a elasticidade da blenda levou ao preenchimento incompleto do molde.

No trabalho de Leyva *et al.* (55) foi observado que com o aumento da quantidade de borracha de pneu em uma blenda PEAD/borracha de pneu, o índice de fluidez diminui, o que também foi observado por Scaffaro *et al.* (15) para o polietileno reciclado, de composição de acordo com a Tabela 3.10, conforme apresentado na Figura 3.16. Já no caso das propriedades mecânicas a influência foi analisada por Sonnier *et al.* (47) para uma blenda PEAD reciclado/borracha de pneu obtendo os resultados relativos estão apresentados na Figura 3.17.

Tabela 3.10 - Composição média do polietileno reciclado utilizada no trabalho de Scaffaro *et al.*(15).

Componente	Quantidade
PEBD	65 – 75%
PELBD	10 – 15%
EVA copolímero	10 - 12%
Aditivos (caulim, talco, sílica)	≈ 500 ppm
Estabilizadores de UV (amina, benzofenona)	≈ 2500 ppm

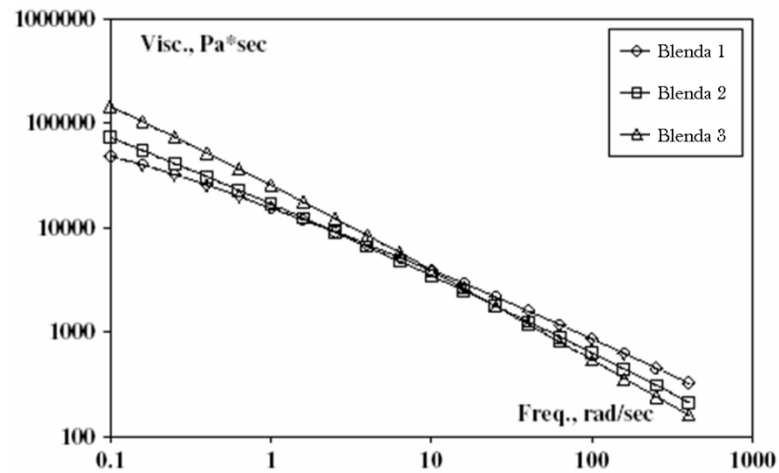


Figura 3.16 - Curvas de escoamento de amostras de Polietileno reciclado/Borracha de pneu com diferentes porcentagens de borracha de pneu (BP), onde: Blenda 1: 75% PE/ 25%BP; Blenda 2: 50% PE/ 50% BP e Blenda 3: 25% PE/ 75% BP (15).

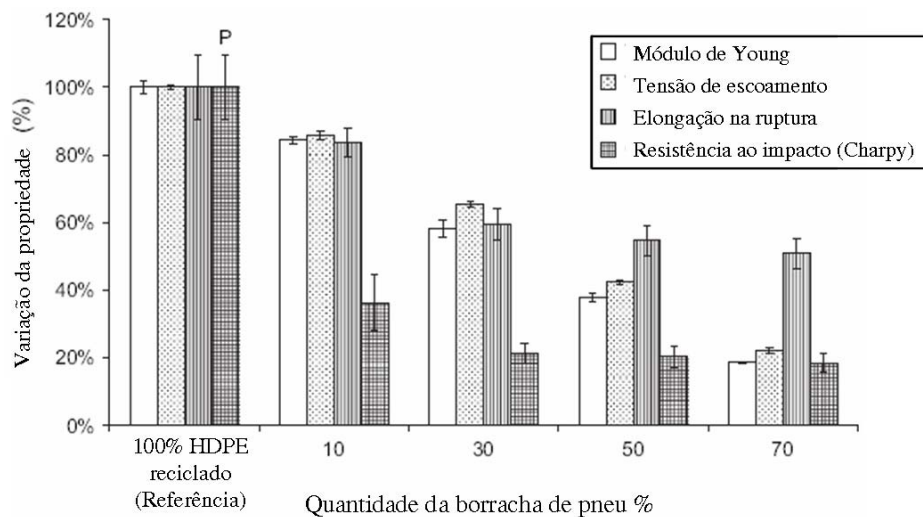


Figura 3.17 - Propriedades mecânicas relativas da blenda PEAD reciclado/ borracha de pneu. A amostra de 100% PEAD reciclado quebrou apenas parcialmente no ensaio de impacto Charpy (47).

No trabalho de Scuracchio e Curti (13), foi observado que com o aumento da quantidade de borracha de pneu na blenda PEAD/ borracha de pneu, houve uma redução nas propriedades mecânicas. O que pode ser observado na Tabela 3.8 na seção 3.3.5 e no trabalho de Scaffaro *et al.* (15) conforme apresentado na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Propriedades mecânicas de blendas preparadas em extrusora de rosca dupla com diferentes composições (15)

Composição	Corpos de prova por compressão			Corpos de prova injetados		
	E (MPa)	σ_e (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	σ_e (MPa)	ϵ (%)
75% PEr / 25% BP	82	6,2	70	61	7,1	94
50% PEr / 50% BP	48	4,3	53	44	7,2	70
25% PEr / 75% BP	18	3,2	77	24	2,0	106

* PEr – Polietileno reciclado, BP – Borracha de pneu

Devido a pouca interação entre a borracha de pneu e a matriz termoplástica, a simples adição de borracha de pneu pode não parecer interessante tecnologicamente como pode ser observado na Figura 3.17. Entretanto, a influência da quantidade de borracha adicionada depende de outros fatores (como a vulcanização dinâmica e a irradiação γ por exemplo) que podem a tornar interessante tecnologicamente.

3.3.8 Influência da incorporação de outras borrachas

Na visão de Costa; Oliveira e Oliveira (56) para contrabalançar as dificuldades de mistura inerente ao pó de pneu é fundamental a presença de uma fase elastomérica virgem.

A Tabela 3.12 apresenta alguns valores obtidos no trabalho de Radhesh Kumar e Karger-Kocsis (34), é possível comparar algumas diferenças de propriedades em blendas PEBD/Borracha de pneu/Borracha virgem na proporção 50/25/25. Para efeito de comparação, foi feito um envelhecimento térmico a 70°C por 24h em amostras para os ensaios mecânicos.

Tabela 3.12 - Propriedades mecânicas de blendas de PEBD/borracha de pneu/borracha virgem na proporção 50/25/25 comparando as diferentes borrachas virgens utilizadas (34).

Borracha virgem utilizada	Tensão de escoamento (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Dureza (Shore A)
SBR	3,1 (3,1)	14 (12)	81 (80)
NR	3,2 (3,0)	14 (12)	81 (80)
EPDM	3,5 (3,4)	25 (25)	86 (83)

* Valores entre parêntesis apresentam os valores depois do envelhecimento térmico (70°C – 24h)

Pode-se notar pela Tabela 3.12 que os melhores resultados foram obtidos com o EPDM. De acordo com Radhesh Kumar; Fuhrmann e Karger-Kocsis (57) a eficiência da adição de borracha virgem segue a seguinte ordem: EPDM>NR>SBR. A melhor performance da EPDM deve-se a sua dupla compatibilidade: emaranhamento molecular com o PEBD e ligações cruzadas interfaciais de enxofre com a borracha de pneu parcialmente decomposta.

Já a Figura 3.18 apresenta os dados obtidos no trabalho de Costa, Oliveira e Oliveira (56), por meio do qual foram acrescidos diversos teores de pó de pneu à mistura 50% PP / 50% SBR. Foi observado que a adição de pó de pneu às misturas praticamente não altera a tensão e o alongamento na ruptura, exceto para 20% de borracha de pneu, em que houve uma mudança mais significativa no alongamento na ruptura.

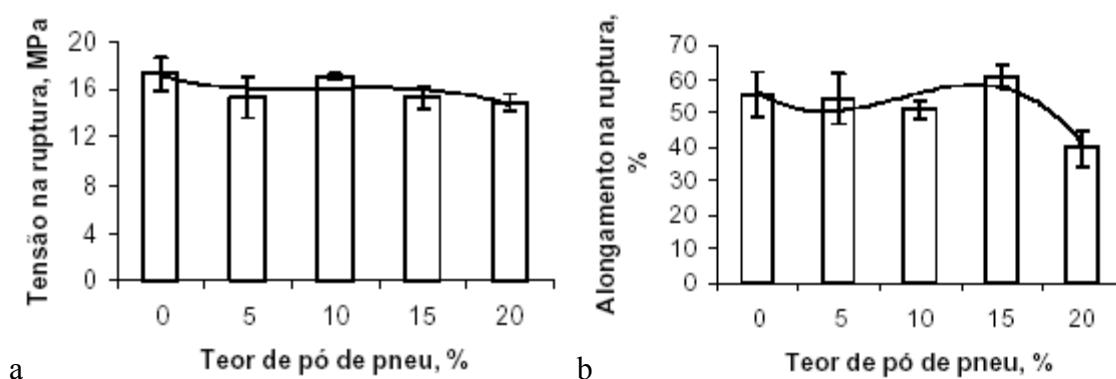


Figura 3.18 - Variação da (a) tensão de tração na ruptura e do (b) alongamento na ruptura em função do teor de pó de pneu presente nas composições PP/SBR/pó de pneu (56).

O efeito da incorporação de outras borrachas não depende apenas pela sua simples adição, pois além deste efeito, simultaneamente à incorporação de outras borrachas – constatado em alguns estudos (Ex: (34)) – podem existir os efeitos da vulcanização dinâmica e da desvulcanização da borracha de pneu.

3.3.9 Influência da vulcanização dinâmica

Um método típico para melhorar o desempenho de uma borracha e estabilizar a morfologia de blendas de termoplásticos com elastômeros é a cura (ou vulcanização) dinâmica (58).

Os pré-requisitos para se manufaturar um termoplástico elastômero contendo borracha de pneu são: utilizar borracha virgem adicional e/ou desvulcanizar ao menos parcialmente a borracha de pneu (57).

No estudo de Leyva *et al.* (55) foi analisada uma blenda de PEAD/ borracha de pneu vulcanizada dinamicamente com peróxido de dicumila (DCP, do inglês “*dicumyl peroxide*”). Neste trabalho foi observado que o efeito da diminuição do índice de fluidez com o aumento da quantidade adicionada foi mais acentuado com a adição do DCP. Houve um aumento da resistência ao impacto com a adição de borracha de pneu, e os resultados sugerem que este efeito não se deve somente a absorção de impacto pela borracha, mas também pela formação de ligações cruzadas pelo DCP.

No trabalho de Ibrahim e Dahlan (59), com blendas de PEAD/ NR, o efeito da diminuição do índice de fluidez foi explicado como sendo devido ao desenvolvimento de ligações cruzadas que impedem o movimento de partículas no processo de deformação.

Conforme já apresentado na Figura 3.8 na seção 3.3.2 acima e na Tabela 3.13, o estudo de Schneider e Jacobino (50) demonstra que houve uma melhoria no composto PP/pó de borracha (na proporção 30% PP e 70% pó de borracha obtido por compressão) com o sistema de cura bis-maleimida/peróxido de dicumila (BMI/DCP).

Tabela 3.13 - Comparação entre PP e o composto 30% PP / 70% pó de pneu com e sem BMI (50).

	Módulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Dureza (shore A)
PP	7,1	4,9	25	94
PP/pó de pneu	0,73	3,37	12,65	94
PP/pó de pneu com BMI	0,98	6,46	29,54	90

3.3.10 Influência de aditivos para compatibilização

Outra alternativa interessante para a compatibilização entre as borracha de pneu e a matriz polimérica é a adição de um terceiro elemento compatível tanto com a borracha quanto com a matriz fazendo, desta forma, uma “ponte” entre ambas.

No trabalho de Silva, Furtado e Pacheco (60) foi adicionado à blenda PP/ borracha de pneu regenerada o composto PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH). A Tabela 3.14 apresenta o comportamento mecânico para a blenda com diferentes frações de borracha de pneu mostrando também o efeito produzido pela adição de 5% de PP-g-MAH.

Tabela 3.14 – Propriedades mecânicas de blendas de PP/borracha regenerada com diferentes porcentagens de borracha (60).

Borracha regenerada (phr)	Módulo de Young (MPa)*		Tensão de escoamento (MPa)*		Elongação à ruptura (%)*	
	PP-g-MAH (0%)	PP-g-MAH (5%)	PP-g-MAH (0%)	PP-g-MAH (5%)	PP-g-MAH (0%)	PP-g-MAH (5%)
5	2215	2299	44,0	45,0	259	245
10	1956	2359	48,5	47,6	197	293
15	1998	2580	56,7	49,7	288	320
20	2180	2405	62,7	63,1	359	357

* PP puro: Módulo de Young= 2150MPa; Tensão de escoamento= 37.0 MPa; Elongação à ruptura= 280%.

É possível observar que houve uma melhoria nas propriedades mecânicas em geral com a adição do PP-g-MAH, sendo a melhoria mais notável em teores de borracha acima de 10%. Tal efeito pode ser visualizado também através da Figura 3.19 e da Figura 3.20 abaixo, através dos ensaios de impacto (Izod) e da micrografia dos corpos-de-prova fraturados onde é possível notar que houve uma melhor interação entre as fases com a adição de PP-g-MAH.

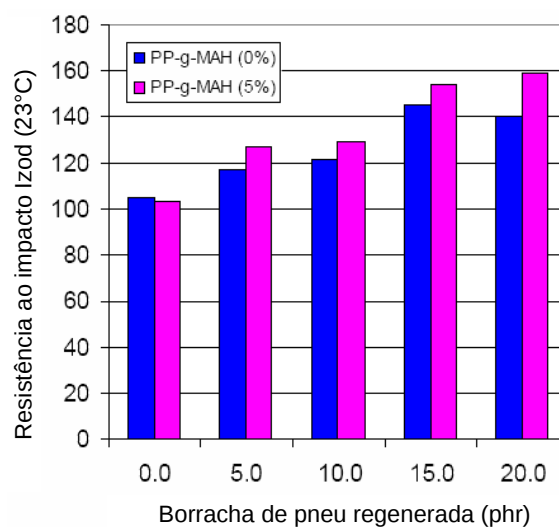


Figura 3.19 - Efeito do PP-g-MAH sobre diferentes frações de borracha no ensaio de impacto Izod (60).

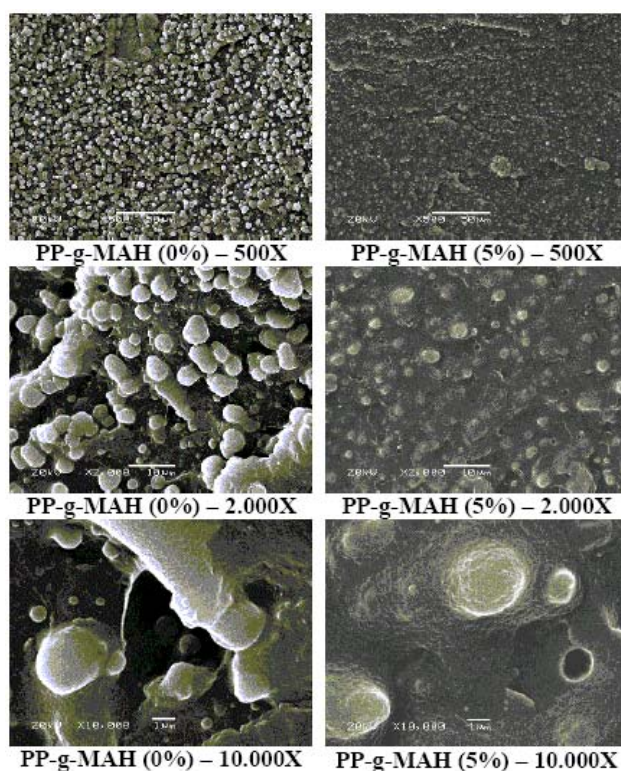


Figura 3.20 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies fraturadas tensionadas da blenda PP/borracha regenerada com ou sem 5% PP-g-MAH (60).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- PEBD virgem

Segundo o fabricante (61), o polietileno de baixa densidade utilizado na pesquisa (PB-681, Braskem, Brasil) é uma resina cujas aplicações típicas são: laminação, plastificação e moldagem por injeção. Suas propriedades de controle podem ser visualizadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades de controle do PEBD virgem utilizado na pesquisa (61)

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190°C/2,160Kg)	D-1238	g/10 min	3,8
Densidade	D-1505	g/cm ³	0,922
Opacidade	D-1003	%	5,4
Brilho - ângulo 60°	D-2457	%	12,0

- PEBD reciclado

Doador pela Jirplast, empresa localizada em Ponta Grossa - PR que recicla polietileno de baixa densidade para fabricação de mangueiras. Sua composição exata e propriedades são desconhecidas e variáveis. Provém de sacolas plásticas recicladas mecanicamente, extrudadas e granuladas. O material possui uma coloração escura devido a, segundo empresa, o PEBD foi misturado ou com lona preta ou com Clorex.

- Pó de borracha de pneu

Doador pela Asfaltos Continental, sua composição exata e propriedades são desconhecidas. Comercialmente é utilizado misturado ao asfalto.

4.2 Caracterização do pó de borracha de pneu

4.2.1 Distribuição granulométrica

Por meio de um sistema de peneiramento e de um granulômetro a laser (para a porção mais fina do pó – utilizando álcool como meio dispersor) foi caracterizada a distribuição granulométrica do pó de borracha de pneu. Tal procedimento se deve à influência que a granulometria das partículas infere sobre as propriedades da blenda, conforme já explanado anteriormente.

4.3 Preparação das formulações

4.3.1 Secagem e mistura

O pó de borracha de pneu foi seco em estufa a 50°C por 1h. Logo após, através do sistema de tamboreamento, pela sucessiva transferência de tambores e por movimentos circulares manuais o pó foi misturado ao PEBD virgem e ao PEBD reciclado até obter-se uma mistura homogênea para o preparo das formulações que envolvem pelo menos 2 componentes.

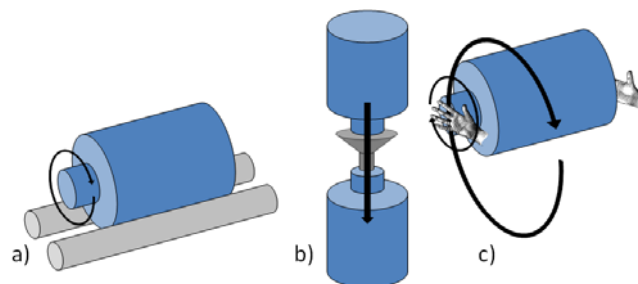


Figura 4.1 - Modos de mistura utilizados: a) Tamboreamento, b) Transferência de recipientes e c) Manual por movimentos circulares.

4.3.2 Extrusão e granulação

O material misturado (PEBD e borracha de pneu), assim como PEBD virgem e PEBD reciclado foram processados através de uma extrusora CIOLA modelo ME 30 com razão l/d igual a 24. Para tais extrusões foram utilizadas as temperaturas próximas às sugeridas pelo fabricante da resina virgem (61) tendo como perfil de temperatura de: 150 – 150 – 180 – 180°C, velocidade: cerca de 33 rpm e diâmetro da rosca: 4 mm.

Durante a extrusão foi medida a vazão mássica a fim de verificar se a adição da borracha acarretava alguma mudança em termos de produtividade. Após a extrusão o material extrudado foi triturado em moinho de facas para a obtenção de material granulado.

Depois o material foi novamente seco a temperatura ambiente.

4.3.1 Injeção

Os corpos-de-prova foram obtidos por injeção em uma injetora BOY, modelo 55M. Antes da injeção os grânulos foram pré-aquecidos em uma estufa a 50°C com o fim de

eliminar qualquer umidade residual. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros utilizados durante a injeção.

Tabela 4.2 – Variáveis utilizadas durante a injeção.

Variável do Processo	Parâmetros utilizados
Temperatura zona 1 (alimentação)	180 °C
Temperatura zona 2	185 °C
Temperatura zona 3	195 °C
Temperatura do bico	205 °C

4.3.2 Tratamento com microondas

Após a injeção, alguns corpos-de-prova de todas as formulações injetadas foram tratados com microondas. Primeiramente foi calculada a potência efetiva do equipamento através do aquecimento de água em algumas potências específicas. Foram feitos 5 aquecimentos de 250ml de água para cada potência, com tempos iguais para cada potência nominal, e medida a diferença de temperatura (inicial e final) com o auxílio de um termopar. Seguindo-se os parâmetros utilizados por Scuracchio (13) o tratamento foi feito com a potência nominal 7, segundo manual do fabricante igual a 650W, potência próxima ao do equipamento utilizado por Scuracchio (13) – 700W. O tratamento foi feito por 3 minutos e com uma massa similar aos 60g utilizados no trabalho de referência (13). O tratamento foi feito “*in situ*” em 14 amostras (8 amostras confeccionadas para ensaios de flexão e 6 utilizadas para ensaios de tração) dispostas radialmente e alternando entre amostras confeccionadas para ensaios de flexão e ensaios de tração sobre um disco de plástico com o ponto de injeção direcionado para o centro. Sob o disco de plástico, para fins de um tratamento mais uniforme (reduzindo a possível incidência maior da radiação na parte superior da amostra) foi colocada uma base com três copos de vidro a fim de que as amostras

ficassem em um plano elevado em relação ao prato do microondas. A Figura 4.2 ilustra a disposição das amostras para o tratamento.

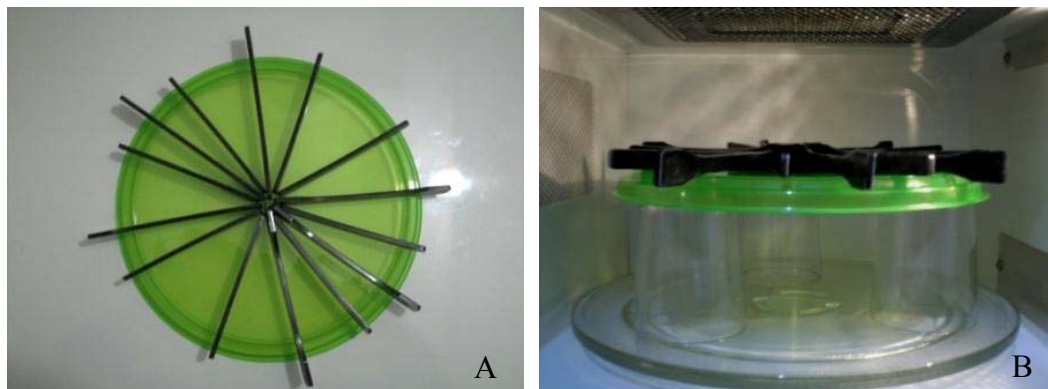


Figura 4.2 - Disposição utilizada das amostras para o tratamento com microondas.

Antes e depois do tratamento, por meio de um termopar, foram medidas as temperaturas das amostras com o objetivo de identificar comparativamente o quanto a radiação de microondas está alterando a temperatura dos corpos-de-prova indicando uma possível interação com os mesmos.

4.3.1 Formulações

A Tabela 4.3 apresenta as formulações que foram utilizadas neste estudo relacionando ao processamento utilizado (mistura, extrusão, injeção e tratamento com microondas).

Tabela 4.3 - Formulações utilizadas na pesquisa e suas relações entre materiais e processamentos utilizados para a obtenção das mesmas.

Formulação/ Denominação		PEBD virgem (%)	PEBD reciclado (%)	Pó de borracha de pneu (%)	Misturado	Extrudado	Injetado
Sem tratamento	Tratado Microondas						
Vref	VrefM	100	0	0	Não	Não	Sim
V5	V5M	95	0	5	Sim	Sim	Sim
V10	V10M	90	0	10	Sim	Sim	Sim
V20	V20M	80	0	20	Sim	Sim	Sim
V40	V40M	60	0	40	Sim	Sim	Sim
Vext	VextM	100	0	0	Não	Sim	Sim
Rext	RextM	0	100	0	Não	Sim	Sim
R5	R5M	0	95	5	Sim	Sim	Sim
R10	R10M	0	90	10	Sim	Sim	Sim
R20	R20M	0	80	20	Sim	Sim	Sim
R40	R40M	0	60	40	Sim	Sim	Sim
Rref	RrefM	0	100	0	Não	Não	Sim
RVext	RVextM	50	50	0	Sim	Sim	Sim
RV10	RV10M	45	45	10	Sim	Sim	Sim
RVref	RVrefM	50	50	0	Sim	Não	Sim

4.4 Caracterização mecânica

4.4.1 Ensaio de tração

Para cada composição e processamento foram seguidas as condições estabelecidas na norma D638M - 93 da ASTM onde foram utilizados corpos-de-prova do tipo I. Os ensaios foram realizados através de uma máquina universal de ensaios Shimadzu, modelo AG-1 300kN, com célula de carga de 3000 N e velocidade de travessa de 50 mm/min.

4.4.2 Ensaio de flexão

Para cada composição e processamento foram seguidas as condições estabelecidas na norma D790M - 93 da ASTM. Os ensaios foram realizados através de uma máquina universal de ensaios Shimadzu, modelo AG-1 10kN, com célula de carga de 200 N e velocidade de travessa de 27 mm/min.

4.4.3 Análise estatística

Foram feitas correlações lineares, intervalos de confiança e testes-t calculados pelo software OriginPro 7.5 da OriginLab. Foi utilizado para o teste-t o nível de significância de 0,05 para detectar se houve alguma diferença estatística entre formulações.

4.5 Caracterização morfológica

4.5.1 Microscopia ótica

Através de um microscópio ótico de luz polarizada Olympus BX51 com uma câmera digital acoplada foram obtidas micrografias de amostras na forma de lâminas retiradas dos corpos de prova injetados. O objetivo foi avaliar a dispersão do pó de borracha na matriz.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada para análise da adesão entre as partículas do pó de borracha e a matriz polimérica, conforme foi feito com diversos autores como, por exemplo, Radhesh Kumar, Fuhrmann e Karger-Kocsis (57) e Sonnier *et al.* (47). As micrografias foram obtidas em equipamento Shimadzu modelo SSX-550 utilizando-se amostras provenientes de corpos-de-prova injetados fraturados em nitrogênio líquido e amostras cortadas em lâminas, ambos metalizados com ouro.

4.6 Caracterização térmica

4.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Tal análise foi feita com o intuito de avaliar a influência do pó de borracha e seus aditivos na fusão e na cristalização da matriz de PEBD. Para tanto foi utilizado o equipamento Shimadzu, modelo DSC60, seguindo-se a norma D-3418-82 da ASTM, conforme realizado no trabalho de Santos, Curti e Scuracchio (54) foram feitas três corridas. Foram realizados ensaios em duplicata para cada formulação. Amostras de aproximadamente 5 mg foram retiradas dos corpos de prova injetados (do centro do corpo de prova, de tamanho aproximado de 4mm x 4mm com 1mm de espessura), sendo os ensaios realizados em atmosfera de nitrogênio. As corridas feitas seguem a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Parâmetros das corridas de DSC realizadas.

Parâmetros	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
Temperatura inicial	Temperatura ambiente	40°C	40°C
Temperatura de pico e de isoterma	150°C	150°C	150°C
Tempo da isoterma	10 min	10 min	10 min
Temperatura final	40°C	40°C	40°C
Taxa de aquecimento e de resfriamento	10°/min	10°/min	10°/min

4.6.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Este ensaio foi realizado de acordo norma D 5576-94 da ASTM com o objetivo de caracterizar os grupos funcionais presentes nas blendas, oriundos do pó de borracha e PEBD. O ensaio de espectroscopia de IV foi realizado através do espectrômetro Nicolet, modelo 4700 resolução de 4 cm^{-1} , 64 varreduras, na faixa de comprimento de onda de 4000-400 cm^{-1} usando reflectância, com correção de ATR, em lâminas das amostras injetadas das formulações com 40% de borracha.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do pó de borracha de pneus

5.1.1 Distribuição granulométrica

A Figura 5.1 e a Figura 5.2 apresentam os resultados obtidos para a distribuição granulométrica do pó de borracha. Os resultados do teste de granulometria a laser apresentam certa quantidade de pó acima de $297\mu\text{m}$ o que indica que possivelmente houve ou aglomeração de borracha no meio álcool, ou ao passar o pó na peneira este, mesmo tendo tamanho superior aos espaços da peneira, foi forçado para baixo (devido a sua elasticidade), ou as partículas do pó tinham uma forma mais alongada em uma das dimensões que as possibilitasse de passar na peneira.

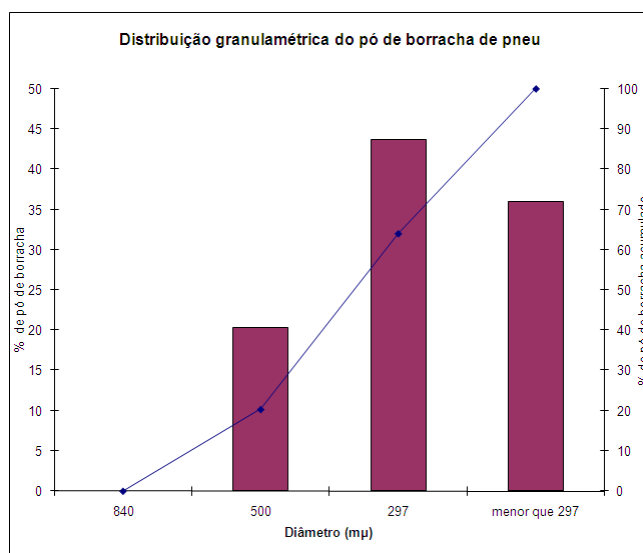


Figura 5.1 - Distribuição granulométrica do pó de borracha de pneu utilizado obtida por peneiramento. Os valores apresentados tratam-se do que ficou retido em cada peneira.

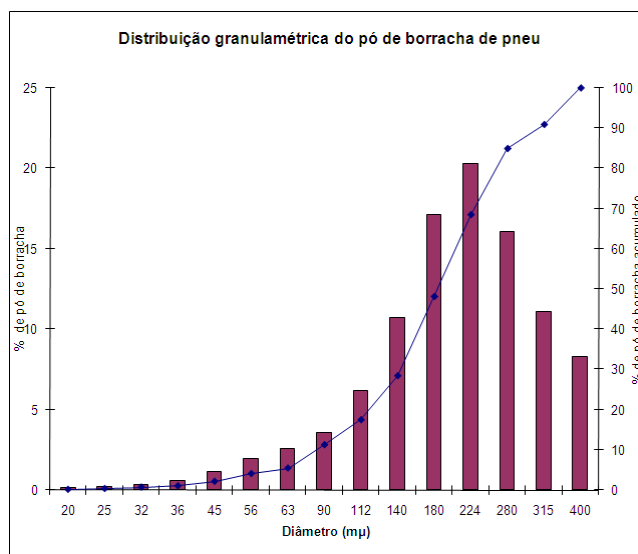


Figura 5.2 - Distribuição granulométrica do pó de borracha de pneu utilizado passante em peneira de 48 Mesh (297 μm) obtida por um granulômetro a laser, meio álcool.

De um modo geral a distribuição granulométrica da borracha apresentou predominantemente partículas de dimensões relativamente grandes – cerca de 64% das partículas são maiores que 297 μm .

No presente trabalho optou-se em testar os materiais já existentes no mercado evitando-se aumentar custos e/ou processos com o beneficiamento destes. Por esta razão a borracha não foi triturada a granulometrias menores ou peneirada.

5.2 Preparação das formulações

Durante a preparação das formulações, ao colocar o material misturado na extrusora, a diferença de tamanho entre o pó de borracha e o PEBD levaram ao PEBD tender a descer antes no funil. Para reduzir uma considerável diferença de composição entre o material extrudado, optou-se por colocar o material misturado aos poucos de modo a manter a extrusão contínua.

O material extrudado nas formulações contendo borracha de pneu apresentou um aspecto rugoso, irregular. O PEBD reciclado extrudado, em todas as formulações, expandiu muito durante a extrusão, na saída da extrusora. Entretanto o mesmo, depois da expansão logo reduzia o tamanho possivelmente devido a alguma umidade retida durante a reciclagem.

Tanto a borracha de pneu quanto o PEBD reciclado apresentaram odores fortes durante o processamento, principalmente o PEBD reciclado.

A vazão do extrudado pode ser visualizada através da Figura 5.3. Pode-se notar que até 20% de borracha, ao contrário do previsto, a vazão do extrudado aumenta ao invés de diminuir. Isto indica que em escala industrial, a produção não seria afetada pela incorporação da borracha de pneu. Possivelmente este efeito deve-se à presença de negro de fumo na borracha de pneu que além de possuir forma aproximadamente esférica, conforme relatado na literatura (48), também possui estrutura semelhante ao grafite que é utilizado como lubrificante.

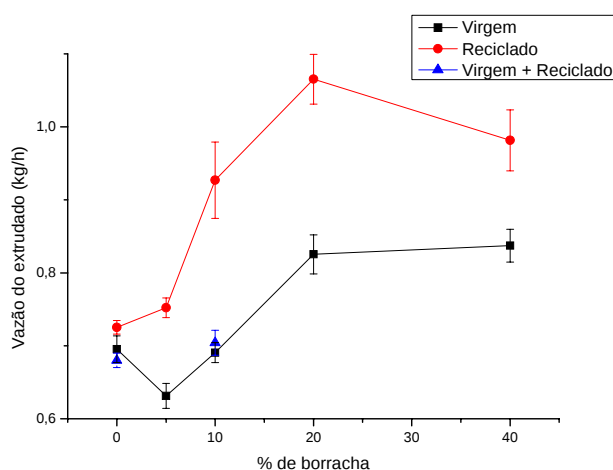


Figura 5.3 - Gráfico da vazão do extrudado em relação à porcentagem de borracha das formulações.

Tanto no material extrudado quanto no material injetado constatou-se que em quase todas as formulações contendo borracha de pneu (exceto a formulação de PEBD virgem com 5% de borracha de pneu) e em todas as formulações contendo material reciclado apresentaram coloração escura. A formulação de PEBD virgem com 5% de borracha de pneu também apresentou mudança na coloração, mas ainda era possível, a olho nu, perceber partículas de borracha dispersas na matriz. Tal alteração de coloração pode ser útil para substituir outros aditivos comercialmente utilizados para tal fim. A coloração do material reciclado se deve aos aditivos utilizados na recicladora para tal fim.

5.2.1 Tratamento com Microondas

A potência efetiva do microondas foi medida e comparada com algumas potências nominais do microondas. A Figura 5.4 e a Tabela 5.1 apresentam o resultado, pode-se notar que a potência efetiva é inferior à informada pelo fabricante, tal fato se deve à potência informada pelo fabricante ser a potência de emissão e não a potência que efetivamente agiu sobre as amostras de água. Tal fato é importante conhecer para ao se planejar a utilização do tratamento com microondas na indústria e na pesquisa de modo a saber a real potência necessária para o tratamento.

Tabela 5.1 - Resultados do cálculo da potência efetiva do aparelho microondas utilizado no ensaio.

Nível de potência indicado no aparelho	Potência informada pelo fabricante (W)	Potência efetiva calculada pelo ensaio (W)	Relação entre potencia informada pelo fabricante e a efetiva
10	950	684±39	72,0%
9	800	565±14	70,6%
8	750	498±31	66,4%
7	650	457±19	70,3%
Frequência de operação: 2450 MHz			Média 69,8%

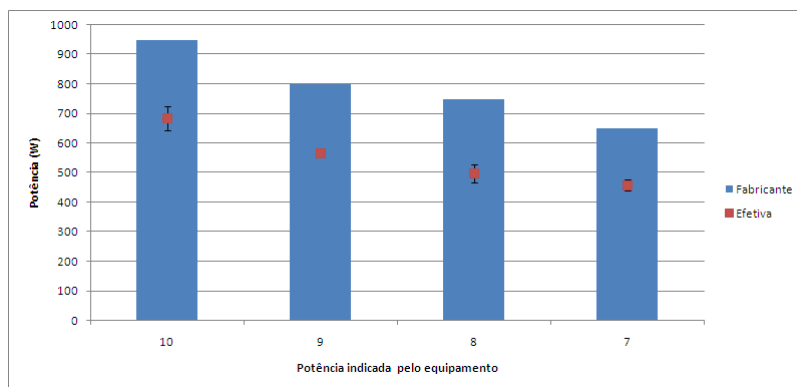


Figura 5.4 - Gráfico comparativo entre a potência nominal do microondas utilizado, valor da potência informada pelo fabricante e a potência efetiva calculada.

Durante o tratamento dos corpos-de-prova, notou-se que quanto maior a presença de borracha no corpo-de-prova em tratamento, mais este se aquecia (a ponto da superfície chegar a temperaturas em torno de 90°C). E quanto menor a presença de borracha, mais o prato do microondas e os copos que serviam de apoio se aqueciam. Tal constatação indica uma provável interação entre a radiação de microondas e a borracha de pneu.



Figura 5.5 - Amostras de PEBD Virgem com 40% de borracha após tratamento com microondas.

Outro fato notado, conforme pode ser visualizado na amostra central da Figura 5.5, é que nas amostras com 40% de borracha, tanto na de PEBD virgem como na de PEBD

reciclado algumas amostras se deformaram e ficaram com pequenos buracos próximos à região onde se deformaram.

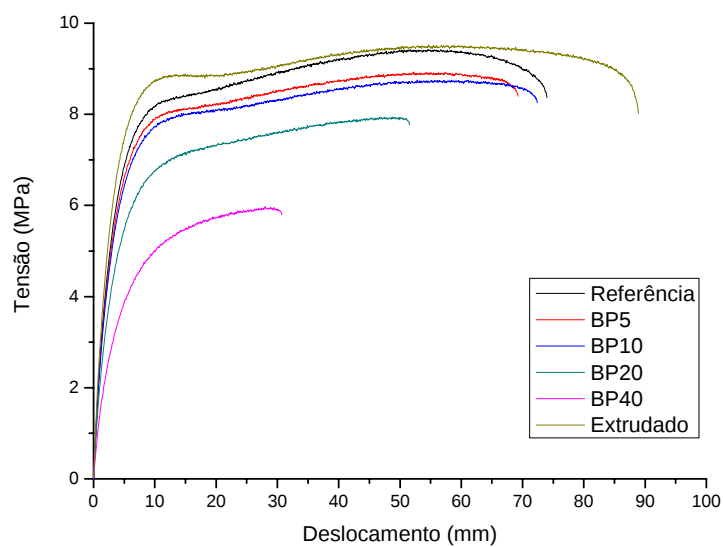
Isto indica que, como não ocorreu com todas as amostras da mesma formulação pode ter ocorrido diferenças de distribuição de borracha dentro do cada corpo de prova. Isto poderia ser reduzido, por exemplo, se o tratamento fosse feito nos grânulos das blendas com algum tipo de misturador interno, como por exemplo o utilizado no trabalho de Scuracchio, Waki e Bretas (35) visualizado na Figura 3.4, seção 3.1.3.

5.3 Caracterização mecânica

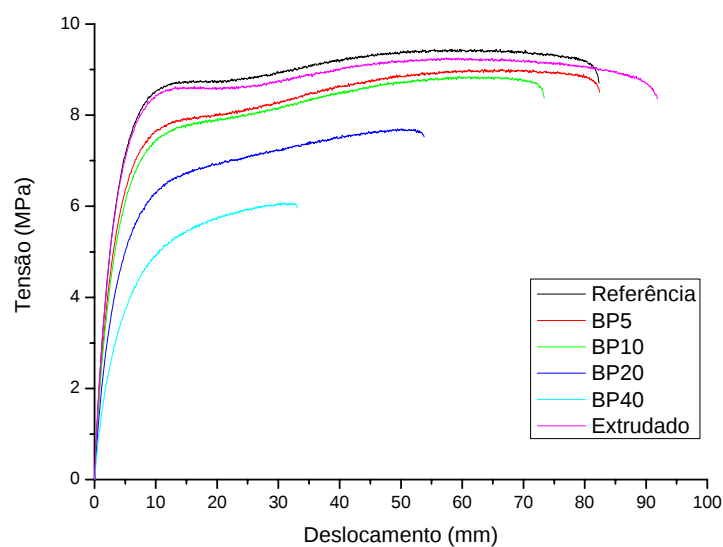
5.3.1 Ensaio de tração

No Apêndice A está apresentado os resultados obtidos a partir dos ensaios de tração apresentando cada amostra referente a cada composição. Já da Figura 5.6 a Figura 5.10 está apresentado, para fins de visualização, a comparação entre as formulações. Para estas curvas de comparação foi escolhida em cada amostra aquela que tivesse uma curva que representasse a curva média.

Todos os resultados estão plotados em tensão *versus* deslocamento devido aos ensaios não terem sido efetuados com utilização de um extensômetro (que seria capaz de obter com precisão o alongamento), devido a problemas em configurar o equipamento, optou-se por plotar as curvas relativas à tensão máxima obtida no ensaio e ao deslocamento (das garras do equipamento) na ruptura apresentados na Figura 5.11 e na Figura 5.16. Para fins de comparação relativa à rigidez das blendas, optou-se em utilizar o ensaio de flexão a fim de obter-se o módulo de flexão (seção 5.3.2).

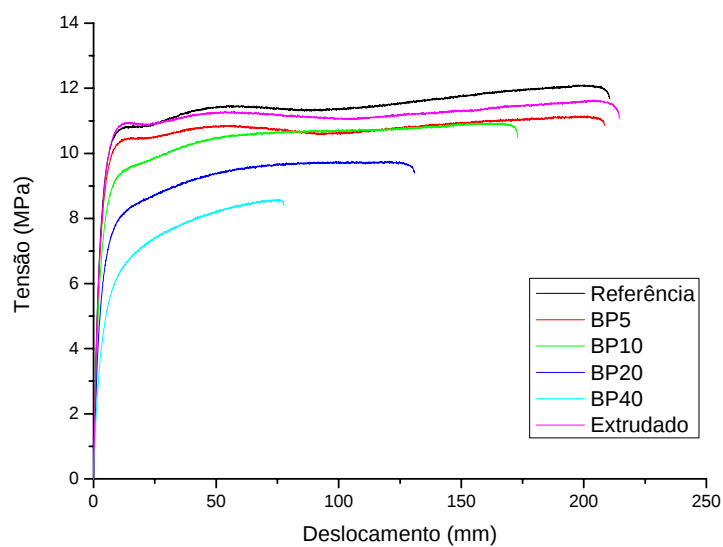


a)

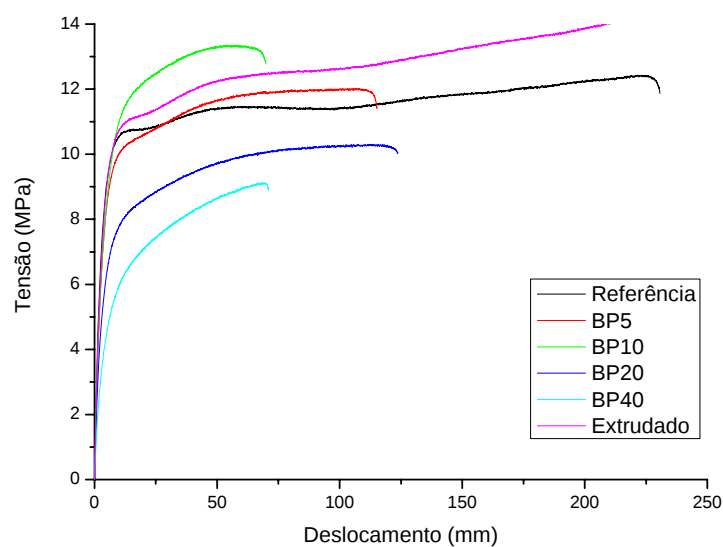


b)

Figura 5.6 – Gráfico comparativo tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas a partir do PEBD virgem sendo que: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*". Onde: BP5 - formulações com 5% de borracha de pneu, BP10 - formulações com 10% de borracha de pneu, BP20 - formulações com 20% de borracha de pneu e BP40 - formulações com 40% de borracha de pneu.

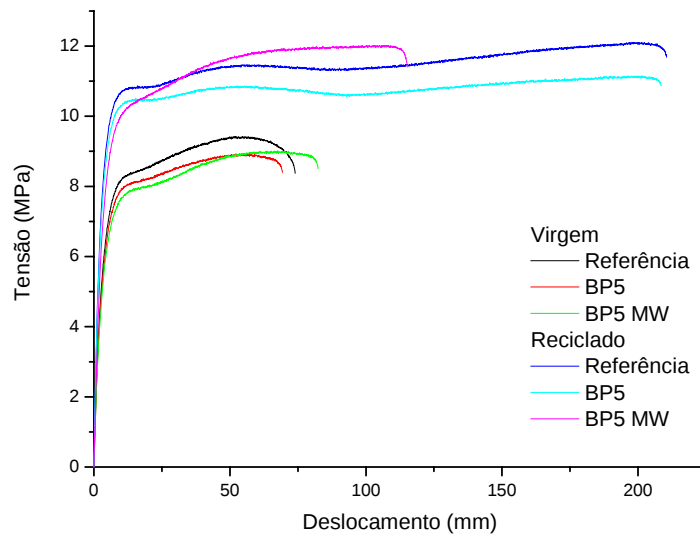


a)

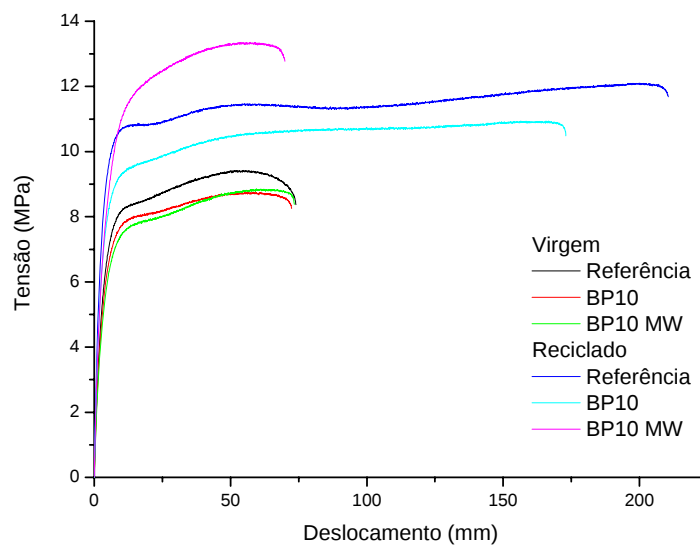


b)

Figura 5.7 – Gráfico comparativo tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas a partir do PEBD reciclado sendo que: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas *"in situ"*. Onde: BP5 - formulações com 5% de borracha de pneu, BP10 - formulações com 10% de borracha de pneu, BP20 - formulações com 20% de borracha de pneu e BP40 - formulações com 40% de borracha de pneu.

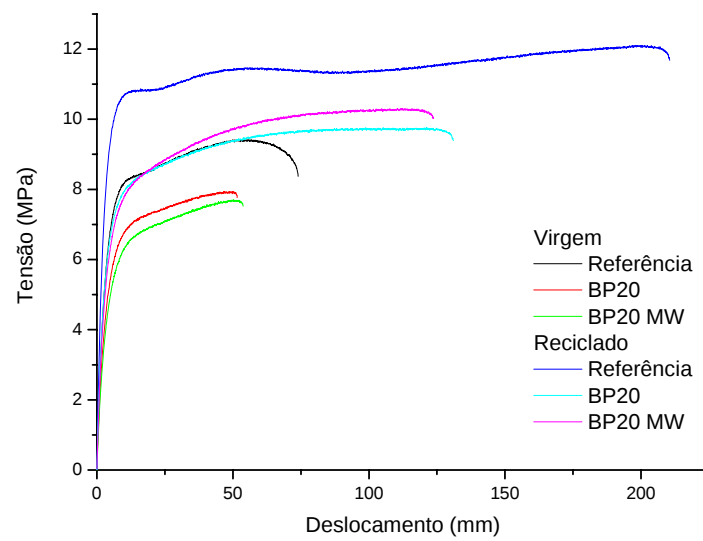


a)

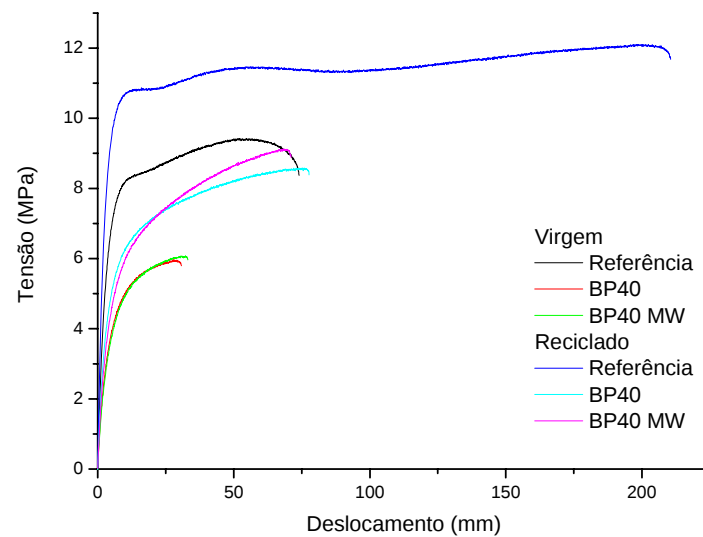


b)

Figura 5.8 – Gráfico comparativo tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas: a) com 5% de borracha de pneu; b) com 10% de borracha de pneu. Onde: BP5 - formulações com 5% de borracha de pneu, BP10 - formulações com 10% de borracha de pneu e MW – formulações que foram tratadas com microondas.

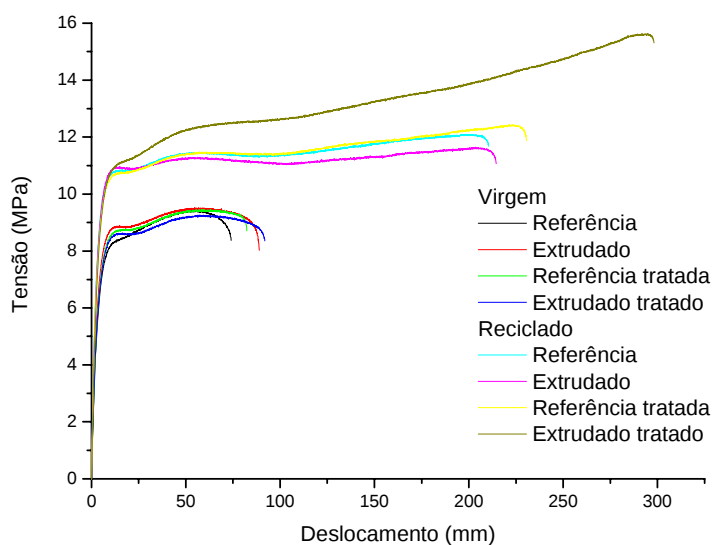


a)

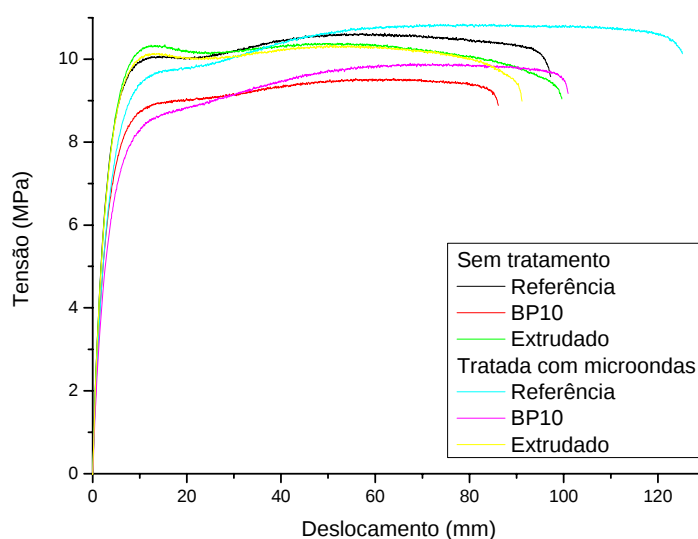


b)

Figura 5.9 – Gráfico comparativo tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas: a) com 20% de borracha de pneu; b) com 40% de borracha de pneu. Onde: BP20 - formulações com 20% de borracha de pneu, BP40 - formulações com 40% de borracha de pneu e MW – formulações que foram tratadas com microondas.



a)



b)

Figura 5.10 – Gráfico comparativo tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as diferentes composições obtidas: a) sem borracha de pneu; b) com misturas de PEBD virgem/PEBD reciclado. Onde: BP10 - formulações com 10% de borracha de pneu.

Através da Figura 5.11 nota-se nas blendas há uma possível correlação entre a quantidade de borracha adicionada e a tensão máxima. Na literatura, conforme já transcrito na

seção 3.3.7, se constatou que a tendência é ocorrer uma redução das propriedades mecânicas com o aumento da quantidade de borracha obtida.

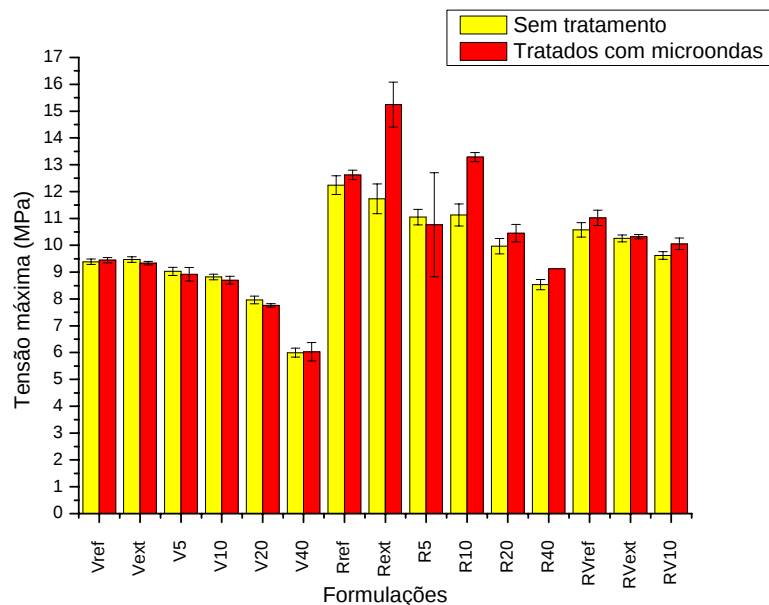


Figura 5.11 - Gráfico comparativo da tensão máxima obtida através do ensaio a tração a 50mm/min entre as formulações.

A partir dos dados obtidos no ensaio, traçou-se curvas tensão máxima *versus* % de borracha adicionada, onde 0% corresponde ao valor da amostra de PEBD extrudado (para ser uma referência que sofreu o mesmo processamento das demais blendas), representadas da Figura 5.12 a Figura 5.15 – tanto a correlação quanto o intervalo de confiança foram calculados pelo software Origin 7.5. Nota-se que existe uma correlação muito forte, para as blendas de PEBD – exceto as blendas de PEBD reciclado tratado com microondas, entre a quantidade de borracha adicionada e a tensão máxima.

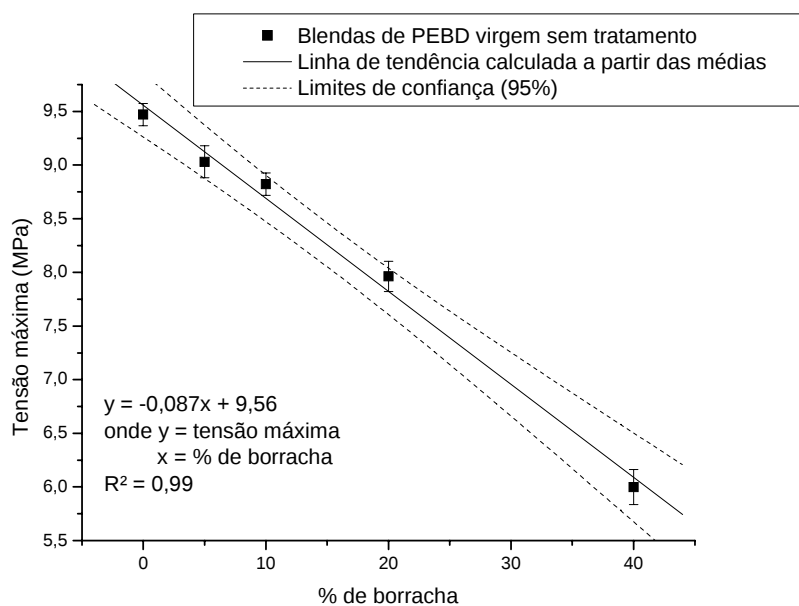


Figura 5.12 – Curva tensão máxima *versus* % de borracha nas blendas de PEBD virgem sem tratamento apresentando a correlação existente entre a % de borracha e a tensão máxima.

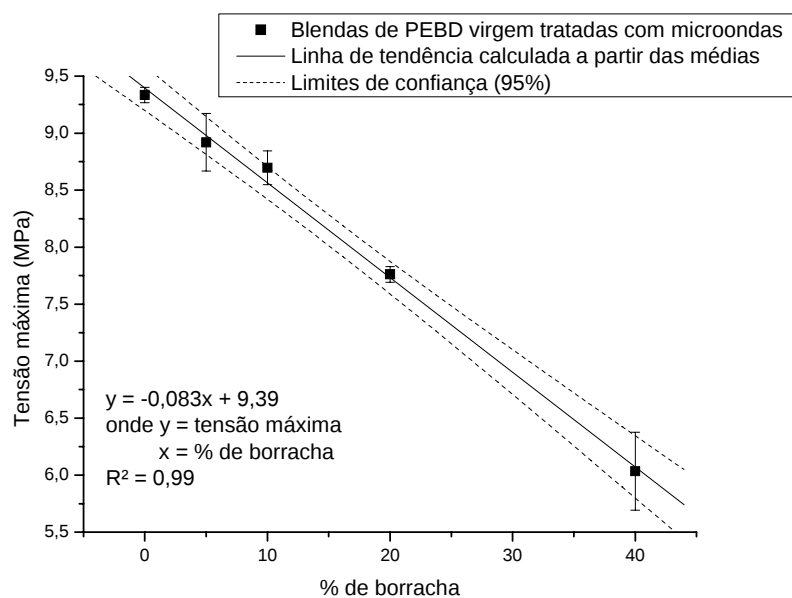


Figura 5.13 - Curva tensão máxima *versus* % de borracha nas blendas de PEBD virgem tratadas com microondas “*in situ*” apresentando a correlação existente entre a % de borracha e a tensão máxima.

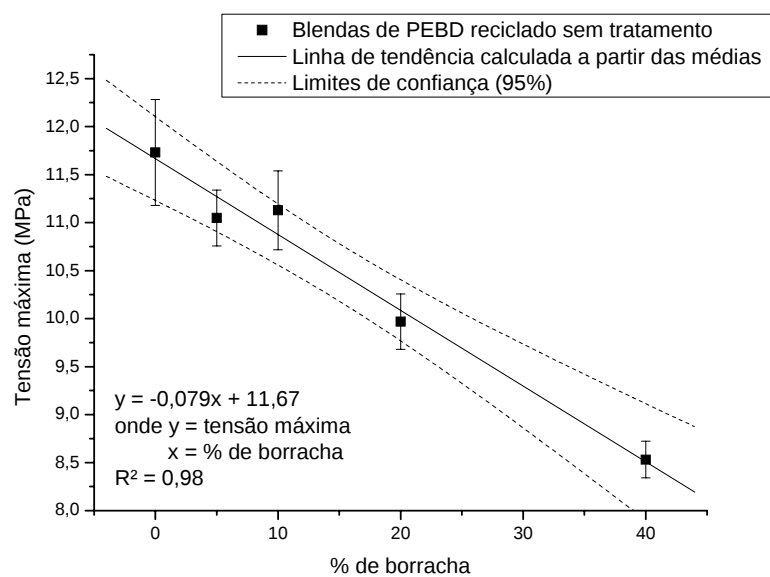


Figura 5.14 - Curva tensão máxima *versus* % de borracha nas blendas de PEBD reciclado sem tratamento apresentando a correlação existente entre a % de borracha e a tensão máxima.

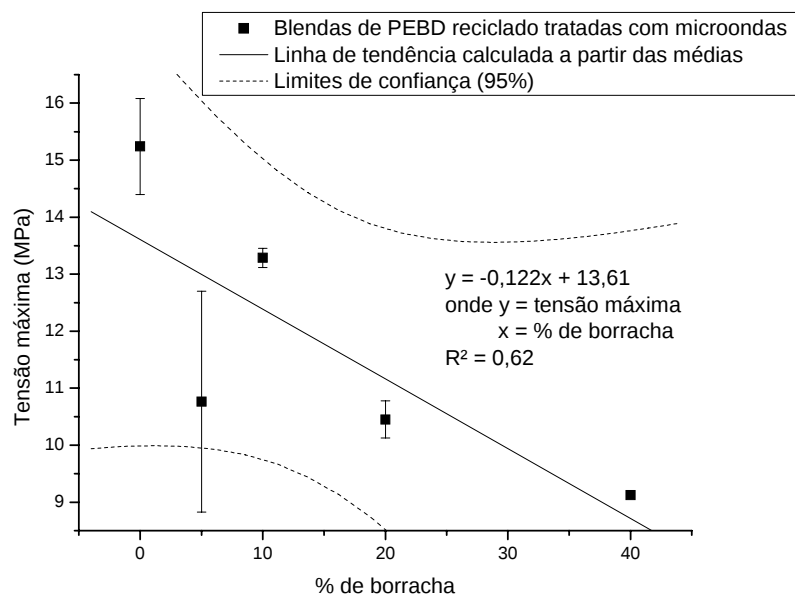


Figura 5.15 - Curva tensão máxima *versus* % de borracha nas blendas de PEBD reciclado tratadas com microondas “*in situ*” apresentando a correlação existente entre a % de borracha e a tensão máxima.

A mesma correlação entre as blendas de PEBD e a quantidade borracha pode ser notada na Tabela 5.2 em que apresenta os resultados do cálculo da linha de tendência comparando as variáveis: deslocamento (mm) e quantidade de borracha de pneu acrescentada à blenda (em %).

As blendas de PEBD reciclado tratadas com microondas não apresentaram boa correlação entre a quantidade de borracha e a tensão máxima devido principalmente à blenda com 5% de borracha apresentar tensão máxima média inferior à sem o tratamento.

Efeito semelhante pode ser notado na Tabela 5.2. As blendas de PEBD recicladas tratadas com microondas também não apresentaram forte correlação do deslocamento com a quantidade de borracha.

Como pôde ser notado na Figura 5.15 na blenda de PEBD reciclado com 5% de borracha, através da barra do desvio padrão ser relativamente maior do que as demais blendas, que a tensão média ser inferior se deve a algumas amostras terem algum tipo de defeito ou o tratamento com microondas pode não ter sido homogêneo o suficiente.

Outro fato notado é que apesar da borracha utilizada nas blendas apresentar granulometria relativamente grande, seção 5.1.1, e a literatura prever como ideal de uma blenda polímero/elastômero partículas de elastômero finamente divididas dispersas, seção 3.3.3, não se nota grandes mudanças de propriedades, para todas as formulações exceto para blendas de material reciclado tratadas com microondas, em blendas contendo até 10% de borracha de pneu.

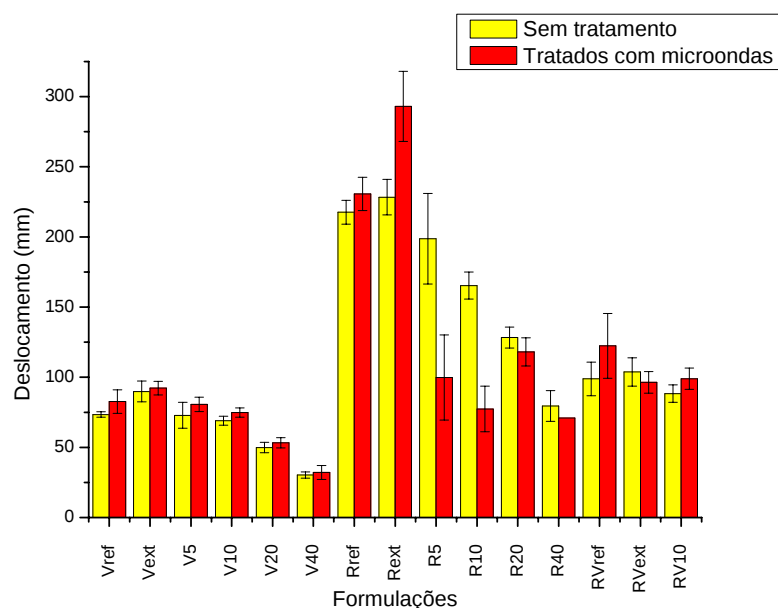


Figura 5.16 - Gráfico comparativo do deslocamento máximo da garra (representando, de modo relativo, o alongamento na ruptura) obtido através do ensaio a tração a 50mm/min entre as formulações.

Tabela 5.2 – Resultados obtidos a partir do cálculo da linha de tendência relacionando o deslocamento da garra para as blendas de PEBD virgem e reciclado.

Formulações	Tratadas com microondas	a	b	R ²
Virgem	Não	83,61	-1,416	0,95
	Sim	89,06	-1,494	0,98
Reciclado	Não	214,14	-3,607	0,95
	Sim	183,10	-3,414	0,34

Fórmula: $y = a + b.x$, onde y = deslocamento teórico (mm) e x = % de borracha.

Analisando-se as Figura 5.11 e Figura 5.16 nota-se que enquanto o deslocamento das garras parece aumentar com o tratamento de microondas para as formulações com PEBD virgem, o mesmo parece diminuir para as formulações com PEBD reciclado. Este fato possivelmente se deve ao material reciclado ter interações diferentes com a borracha devido a este (material reciclado) se tratar de uma mistura de polímeros e não apenas do PEBD reciclado além do fato da recicladora ter incorporado lona preta no material, que contém negro de fumo.

Já em relação à tensão máxima, aparentemente as blendas com material virgem não apresentaram grandes variações com o tratamento de microondas. As blendas com material reciclado, exceto na formulação com 5% de borracha de pneu, apresentaram tensão máxima maior com o tratamento, inclusive nas formulações sem borracha. As formulações com material virgem e reciclado apresentaram comportamento intermediário.

É interessante notar que as formulações de PEBD reciclado extrudado e PEBD reciclado com 10% de borracha de pneu apresentaram aumento relativamente grande na tensão máxima com o tratamento. No caso da blenda com 10% de borracha, esta apresentou redução no deslocamento enquanto o PEBD reciclado extrudado também apresentou aumento no deslocamento.

5.3.2 Ensaio de flexão

A Figura 5.17 apresenta os resultados obtidos através dos ensaios de flexão. Aparentemente para quase todas as formulações o tratamento com microondas reduziu o módulo de flexão. As formulações de PEBD virgem referência e extrudado e PEBD reciclado referência aparentemente não sofreram mudanças significativas com o tratamento de microondas.

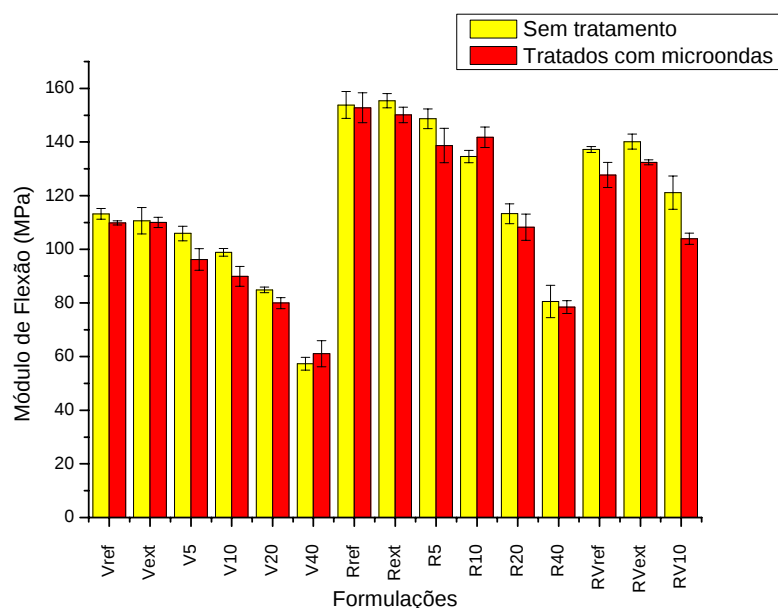


Figura 5.17 - Gráfico comparativo do módulo de flexão obtido através do ensaio de flexão entre as formulações.

As amostras de virgem com 40% de borracha de pneu e de reciclado com 10% de borracha de pneu aparentemente aumentaram o módulo de flexão com o tratamento.

Tabela 5.3 – Resultados obtidos a partir do cálculo da linha de tendência relacionando o módulo de flexão para as blendas de PEBD virgem e reciclado.

Formulações	Tratadas com microondas	A	b	R ²
Virgem	Não	111,86	-1,354	0,99
	Sim	104,49	-1,136	0,96
Reciclado	Não	155,16	-1,910	0,99
	Sim	151,13	-1,845	0,96

Fórmula: $y = a + b.x$, onde y = módulo de flexão (MPa) e x = % de borracha.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados do cálculo da linha de tendência relacionando o módulo de flexão com a quantidade de borracha adicionada (%). Para todas as formulações obteve-se uma forte correlação entre o módulo de flexão e a quantidade de borracha das blendas.

O fato das correlações entre as propriedades mecânicas (módulo de flexão, tensão máxima e deslocamento) e a quantidade de borracha incorporada confirmam a previsão baseada no trabalho de Sonnier *et al.* (47) que apenas com a simples incorporação da borracha de pneu as propriedades mecânicas tendem a sofrer uma redução com o aumento da quantidade de borracha incorporada, o que pode ser conferido na Figura 3.17, seção 3.3.7.

Foram feitos testes t-Student entre as amostras referências e as blendas sem tratamento de microondas e entre as formulações com e sem tratamento de microondas. Os resultados estão apresentados da Tabela 5.4 a Tabela 5.11. Nota-se que de modo geral não houve diferença significativa, ou não houve entre todos os resultados dos ensaios, entre as amostras processadas e a referência.

Observou-se também que a partir de 20% de borracha sem tratamento, houve diferença com nível de significância de 0,05 em todos os resultados comparativos dos ensaios mecânicos.

Já em relação ao tratamento com microondas, exceto a amostra de PEBD reciclado referência e as amostras com 40% de borracha de pneu, todas as amostras apresentaram em algum dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos, diferença com nível de significância de 0,05. Isto indica que o tratamento com microondas afetou até certo ponto as amostras.

Tabela 5.4 - Resultado de teste t informando se há diferença estatística com nível de significância de 0,05 entre as amostras das formulações de PEBD virgem sem tratamento conforme resultados dos ensaios mecânicos, respectivamente: deslocamento, tensão máxima e módulo de flexão.

Formulações - % de borracha	0% (referência)	0% (extrudado)	5%	10%	20%	40%
0% (referência)	não, não, não	sim, não, não	não, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim
0% (extrudado)	sim, não, não	não, não, não	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim
5%	não, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, não	não, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim
10%	sim, sim, sim	sim, sim, sim	não, sim, sim	não, sim, não	sim, sim, sim	sim, sim, sim
20%	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, não	sim, sim, sim
40%	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, não

Tabela 5.5 - Resultado de teste t informando se há diferença estatística com nível de significância de 0,05 entre as amostras das formulações de PEBD virgem tratado com microondas “*in situ*” conforme resultados dos ensaios mecânicos, respectivamente: deslocamento, tensão máxima e módulo de flexão.

Formulações - % de borracha	0% (referência)	0% (extrudado)	5%	10%	20%	40%
0% (referência)	não, não, não	não, não, não	não, sim, sim	não, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim
0% (extrudado)	não, não, não	não, não, não	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim
5%	não, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, não	não, não, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim
10%	não, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, sim	não, não, não	sim, sim, sim	sim, sim, sim
20%	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, não	sim, sim, sim
40%	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, não

Tabela 5.6 - Resultado de teste t informando se há diferença estatística com nível de significância de 0,05 entre as amostras das formulações de PEBD reciclado sem tratamento conforme resultados dos ensaios mecânicos, respectivamente: deslocamento, tensão máxima e módulo de flexão.

Formulações - % de borracha	0% (referência)	0% (extrudado)	5%	10%	20%	40%
0% (referência)	não, não, não	não, não, não	não, sim, não	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim
0% (extrudado)	não, não, não	não, não, não	não, sim, sim	sim, não, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim
5%	não, sim, não	não, sim, sim	não, não, não	não, não, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim
10%	sim, sim, sim	sim, não, sim	não, não, sim	não, não, não	sim, sim, sim	sim, sim, sim
20%	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, não	sim, sim, sim
40%	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, não

Tabela 5.7 - Resultado de teste t informando se há diferença estatística com nível de significância de 0,05 entre as amostras das formulações de PEBD reciclado tratado com microondas “*in situ*” conforme resultados dos ensaios mecânicos, respectivamente: deslocamento, tensão máxima e módulo de flexão.

Formulações - % de borracha	0% (referência)	0% (extrudado)	5%	10%	20%	40%
0% (referência)	não, não, não	sim, sim, não	sim, não, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	*, *, sim
0% (extrudado)	sim, sim, não	não, não, não	sim, sim, sim	sim, sim, sim	sim, sim, sim	*, *, sim
5%	sim, não, sim	sim, sim, sim	não, não, não	não, sim, não	não, não, sim	*, *, sim
10%	sim, sim, sim	sim, sim, sim	não, sim, não	não, não, não	sim, sim, sim	*, *, sim
20%	sim, sim, sim	sim, sim, sim	não, não, sim	sim, sim, sim	não, não, não	*, *, sim
40%	*, *, sim	*, *, sim	*, *, sim	*, *, sim	*, *, sim	*, *, não

* Teste não foi realizado devido a ter apenas 1 amostra ter sido submetida ao ensaio de tração na formulação contendo 40% de borracha.

Tabela 5.8 – Resultado de teste t informando se entre as amostras de PEBD 50% virgem/ 50% reciclado sem tratamento e o PEBD 50% virgem/ 50% reciclado referência, em relação aos resultados dos ensaios mecânicos, há diferença estatística com nível de significância de 0,05.

% de borracha	Deslocamento	Tensão máxima	Módulo de flexão
Referência	Não	Não	Não
0	Não	Sim	Sim
10	Não	Sim	Não
Virgem (referência)	Sim	Sim	Sim
Reciclado (referência)	Sim	Sim	Sim

Tabela 5.9 – Resultado de teste t informando se entre as amostras de PEBD virgem sem tratamento e as amostras com tratamento de microondas “*in situ*”, em relação aos resultados dos ensaios mecânicos, há diferença estatística com nível de significância de 0,05.

% de borracha	Deslocamento	Tensão máxima	Módulo de flexão
Referência	Sim	Não	Sim
0	Não	Sim	Não
5	Não	Não	Sim
10	Sim	Não	Sim
20	Não	Sim	Sim
40	Não	Não	Não

Tabela 5.10 – Resultado de teste t informando se entre as amostras de PEBD reciclado sem tratamento e amostras com tratamento de microondas “*in situ*”, em relação aos resultados dos ensaios mecânicos, há diferença estatística com nível de significância de 0,05.

% de borracha	Deslocamento	Tensão máxima	Módulo de flexão
Referência	Não	Não	Não
0	Sim	Sim	Sim
5	Sim	Não	Sim
10	Sim	Sim	Sim
20	Não	Sim	Não
40	*	*	Não

* Teste não foi realizado devido a ter apenas 1 amostra ensaiada nesta formulação.

Tabela 5.11 – Resultado de teste t informando se entre as amostras de PEBD 50% virgem/ 50% reciclado sem tratamento e amostras com tratamento de microondas “*in situ*”, em relação aos resultados dos ensaios mecânicos, há diferença estatística com nível de significância de 0,05.

% de borracha	Deslocamento	Tensão máxima	Módulo de flexão
Referência	Não	Sim	Sim
0	Não	Não	Sim
10	Sim	Sim	Sim

5.4 Caracterização morfológica

5.4.1 Microscopia ótica

Da Figura 5.18 a Figura 5.24 estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia ótica por luz transmitida e por luz refletida de amostras de algumas formulações. As amostras

foram obtidas através do corte de lâminas de aproximadamente 1 mm dos corpos-de-prova utilizados em ensaios de flexão.

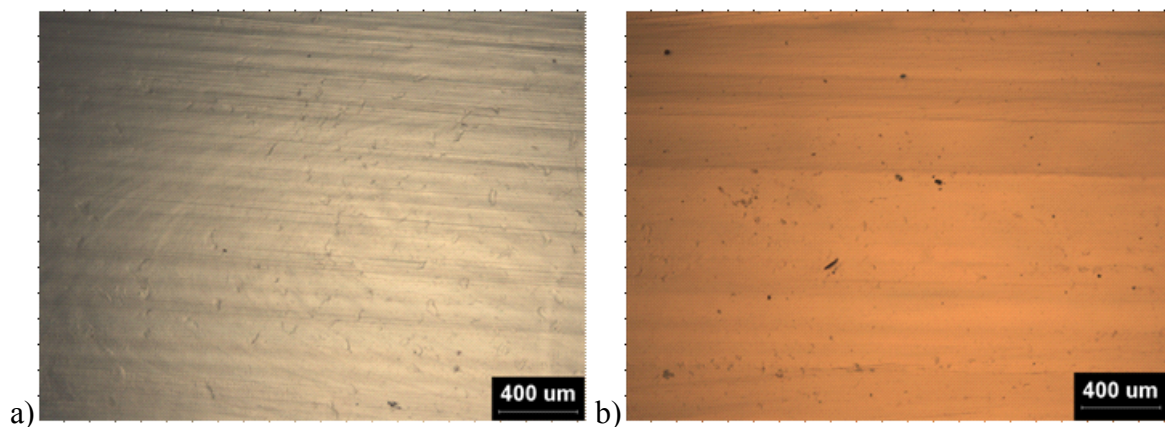


Figura 5.18 – Micrografias óticas por luz transmitida de amostras de PEBD virgem sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

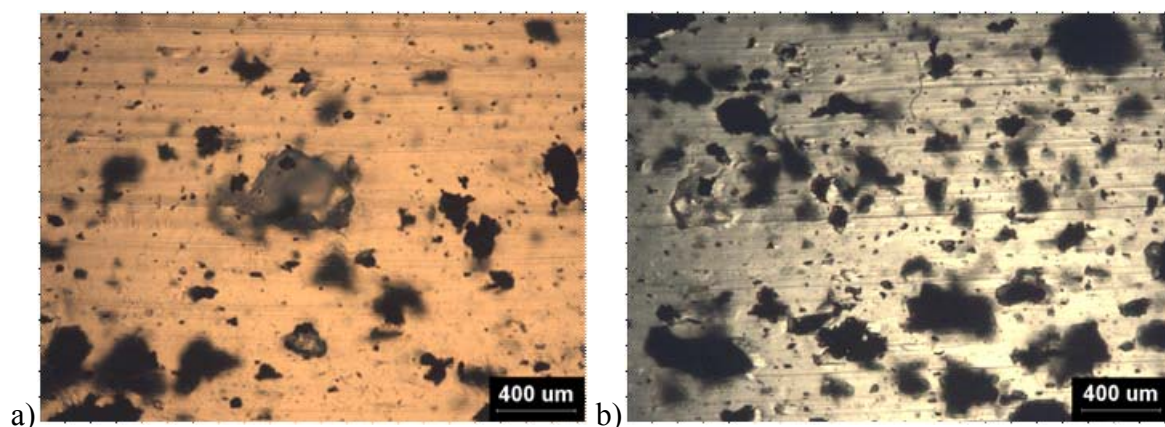


Figura 5.19 – Micrografias óticas por luz transmitida de amostras de blendas de PEBD virgem sendo: a) com 5% de borracha de pneu; b) com 10% de borracha de pneu.

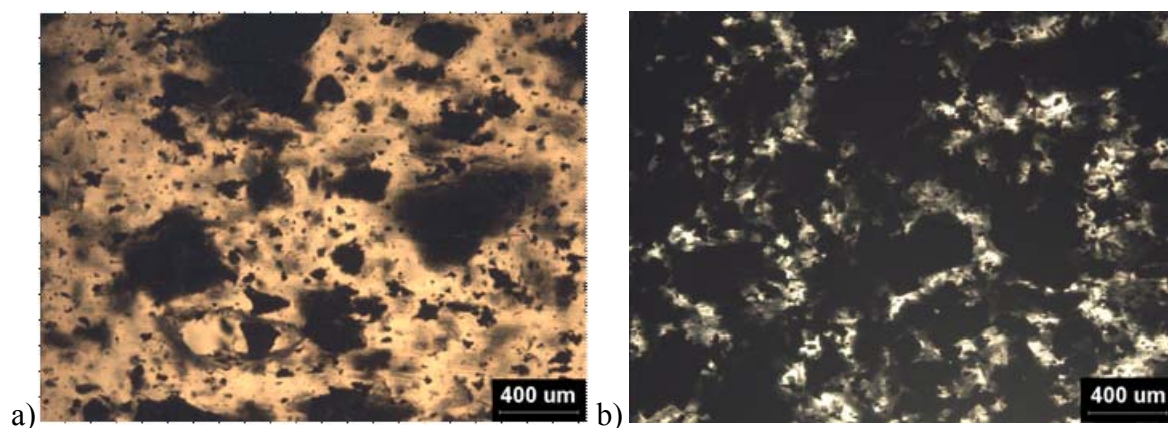


Figura 5.20 – Micrografias óticas por luz transmitida de amostras de blendas de PEBD virgem sendo: a) com 20% de borracha de pneu; b) com 40% de borracha de pneu.

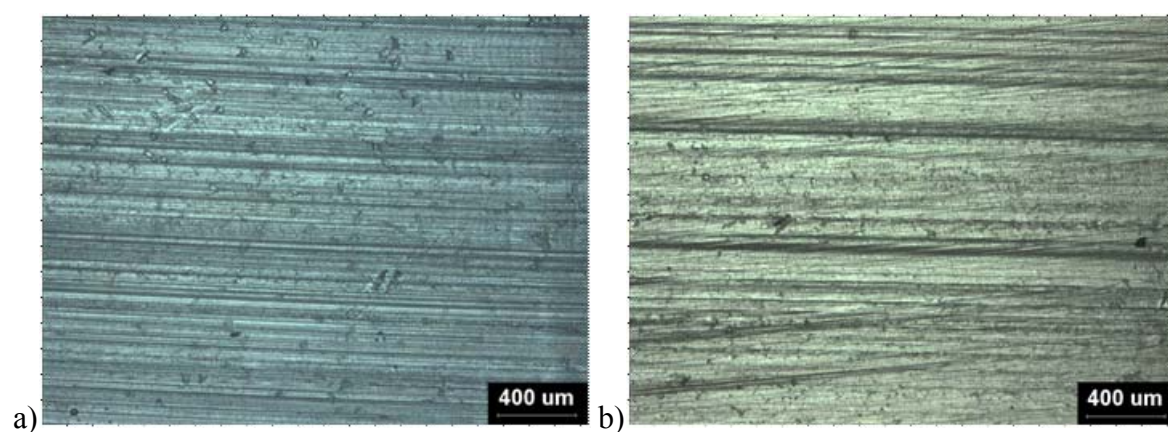


Figura 5.21 – Micrografias óticas por luz refletida de amostras de PEBD virgem sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

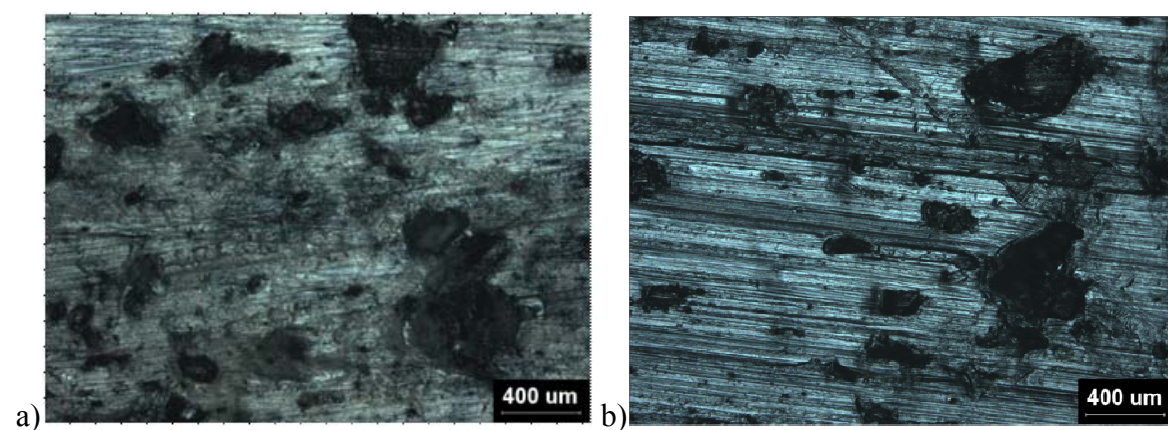


Figura 5.22 – Micrografias óticas por luz refletida de amostras de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

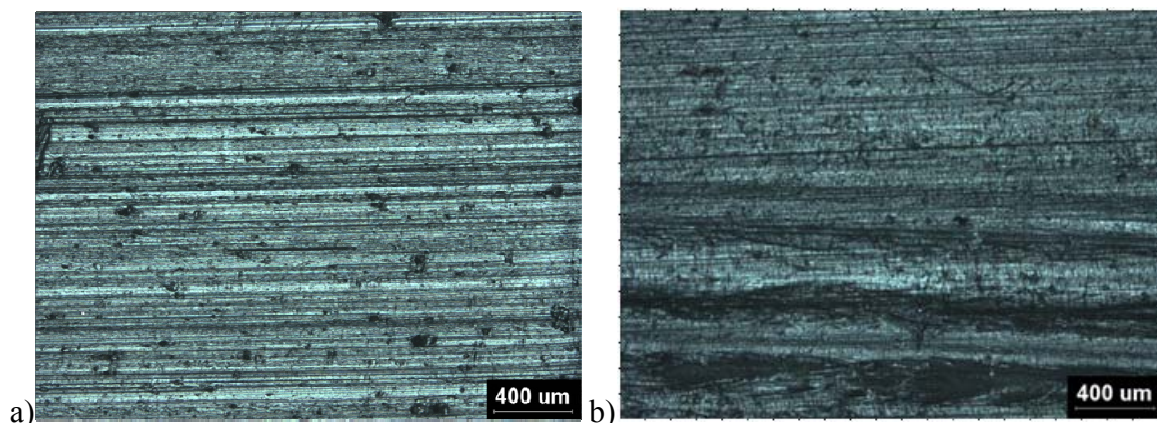


Figura 5.23 – Micrografias óticas por luz refletida de amostras de PEBD reciclado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

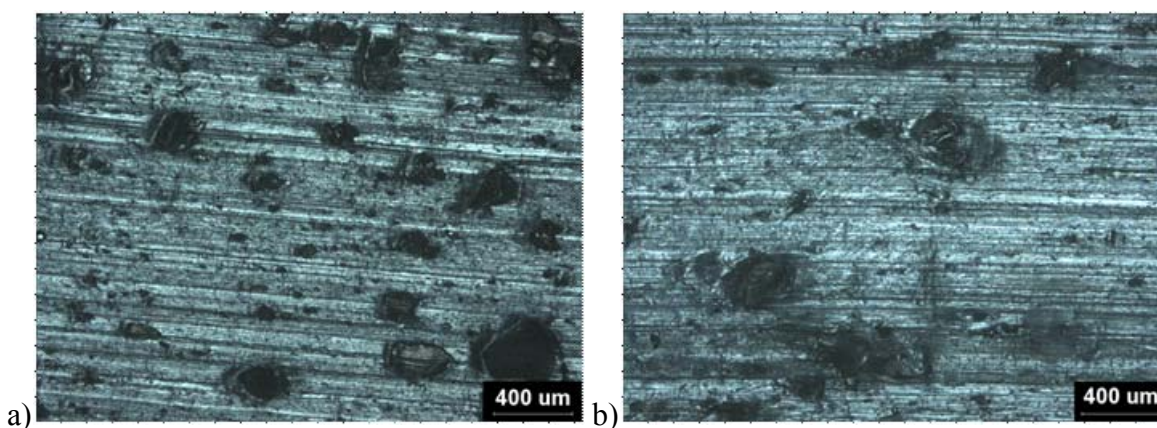


Figura 5.24 – Micrografias óticas por luz refletida de amostras de PEBD reciclado com 10% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

As amostras de PEBD reciclado, devido a sua forte coloração, só puderam ser visualizadas através da luz refletida. A Figura 5.18 e a Figura 5.21 apresentam PEBD virgem referência tratado e sem o tratamento de microondas, a superfície de ambas amostras não apresenta diferença aparente. O mesmo ocorre entre as amostras de PEBD reciclado, Figura 5.23. A Figura 5.19 e a Figura 5.20 apresentam a distribuição da borracha na matriz, pode-se notar as diferenças de granulometria da borracha na matriz e que há algumas porções das amostras com mais borracha do que outras. A borracha com granulometria menor aparentemente está bem distribuída.

As micrografias óticas por luz refletida, da Figura 5.21 a Figura 5.24, apresentam linhas na direção horizontal referentes ao próprio corte das amostras. As amostras de PEBD reciclado não puderam ser visualizadas por transmitância devido à coloração escura das mesmas.

Comparando-se as amostras de blendas com borracha sem tratamento com aquelas que receberam tratamento com microondas, não foi possível notar diferenças através das imagens de microscopia ótica, Figura 5.22 e Figura 5.24.

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

No Apêndice B estão apresentadas micrografias eletrônicas de varredura das formulações fraturadas em nitrogênio líquido utilizadas no presente trabalho, comparando, lado a lado, as imagens de formulações sem tratamento com formulações tratadas com microondas “*in situ*”. A Figura 5.25 apresenta micrografias eletrônicas de varredura das amostras de pó de borracha de pneu utilizadas no experimento. Da Figura 5.27 a Figura 5.36 estão apresentadas micrografias eletrônicas de varredura de algumas formulações de lâminas de amostras e micro-análises da borracha e de partes das blendas.

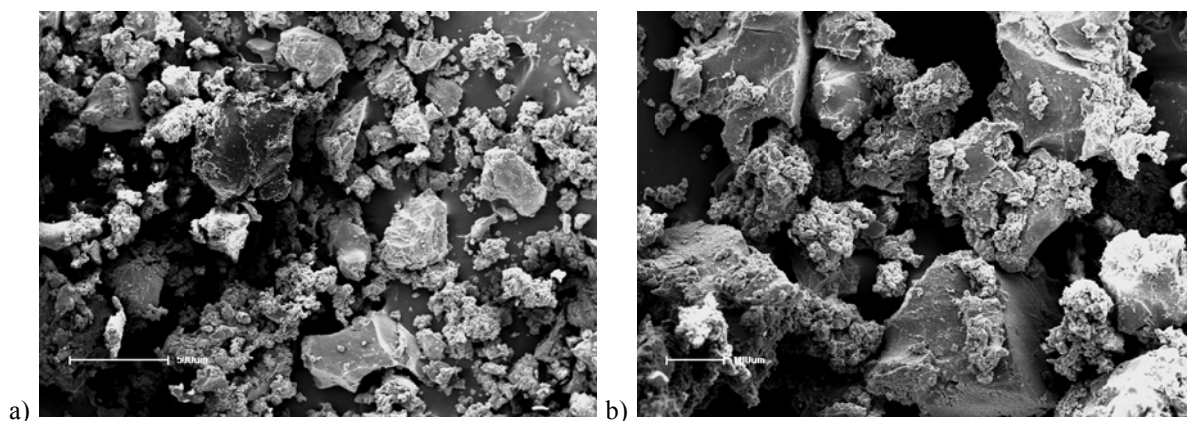


Figura 5.25- Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de pó de borracha de pneu.

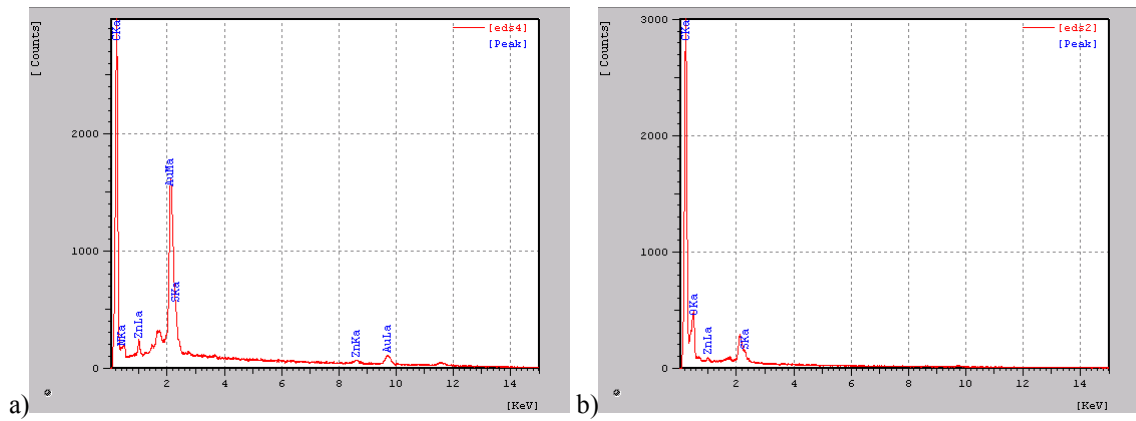


Figura 5.26 – Micro-análises de amostras do pó de borracha de pneu.

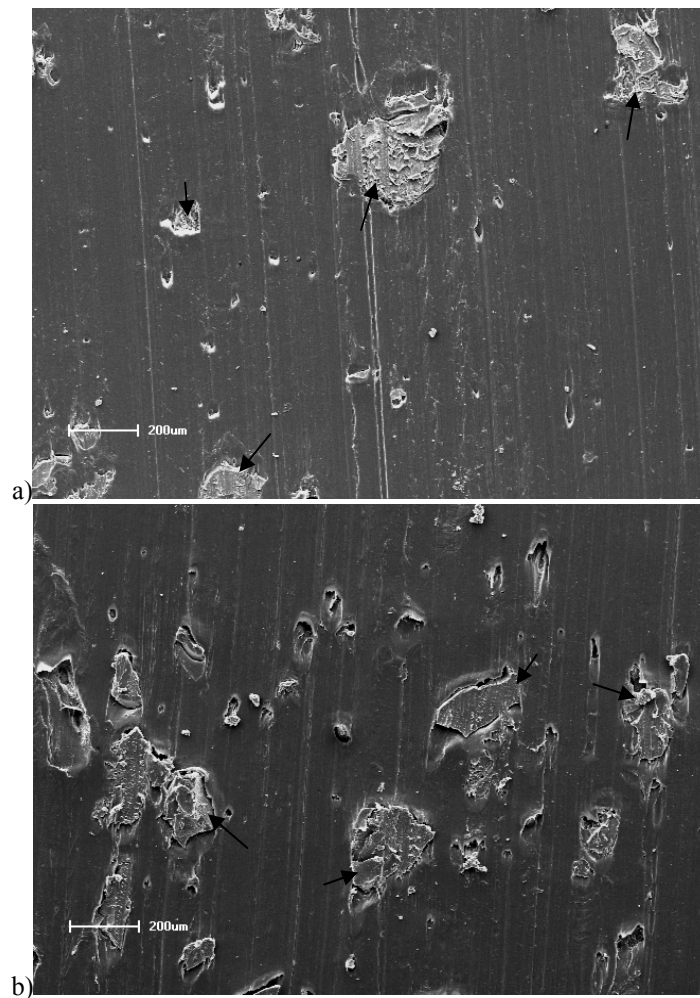


Figura 5.27 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de lâminas de amostras de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "in situ". As flechas indicam a localização do pó de borracha de pneu disperso na matriz.

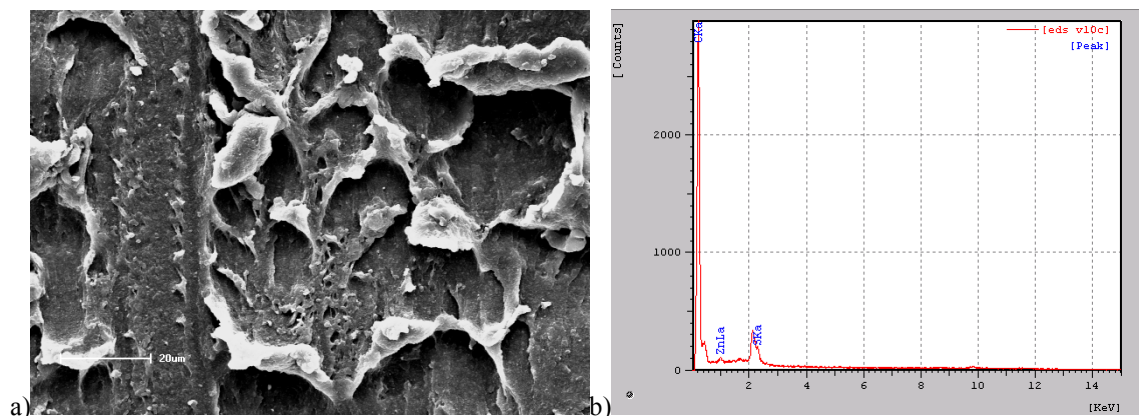


Figura 5.28 – Amostra correspondente à borracha de pneu presente na blenda de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu sem tratamento sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).

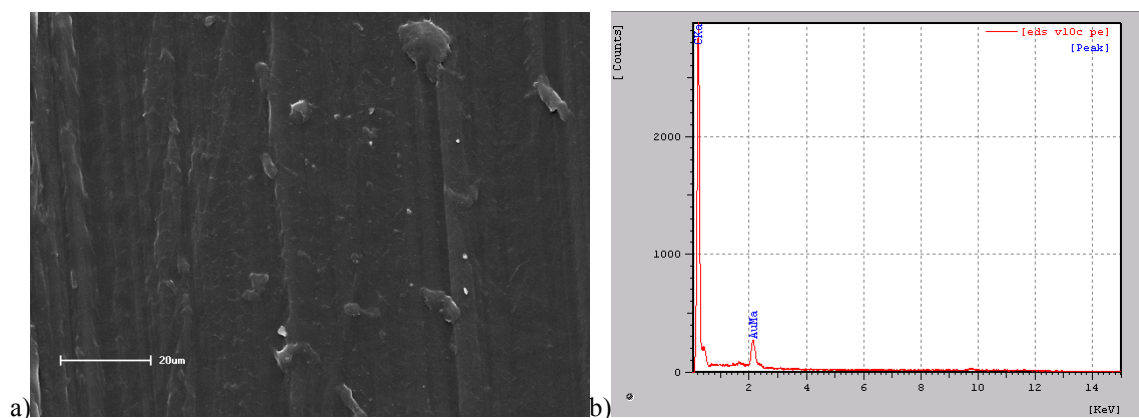


Figura 5.29 – Amostra correspondente à matriz de PEBD presente na blenda de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu sem tratamento sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).

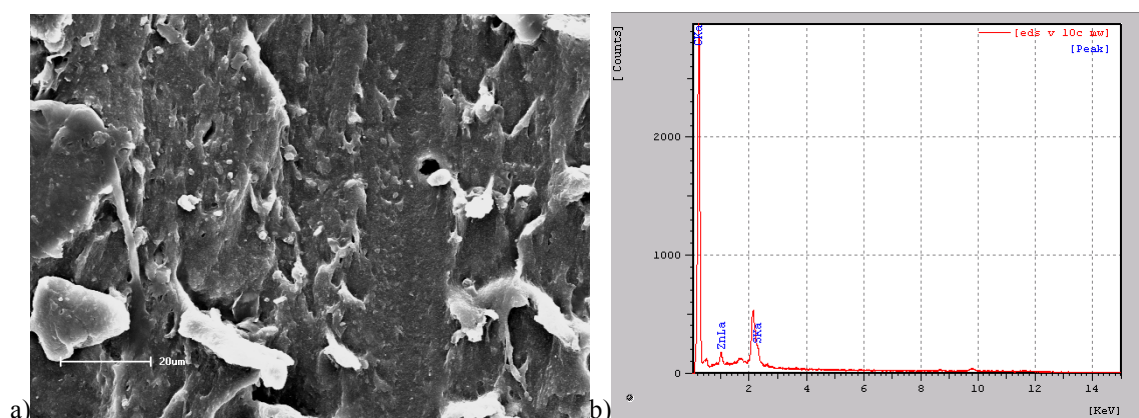


Figura 5.30 – Amostra correspondente à borracha de pneu presente na blenda de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu tratada com microondas “*in situ*” sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).

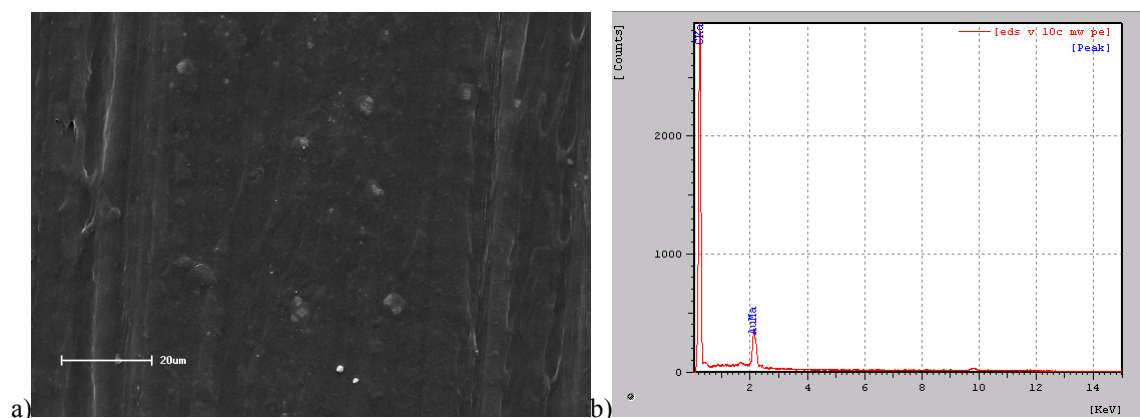


Figura 5.31 – Amostra correspondente à matriz de PEBD presente na blenda de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu tratada com microondas “*in situ*” sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).

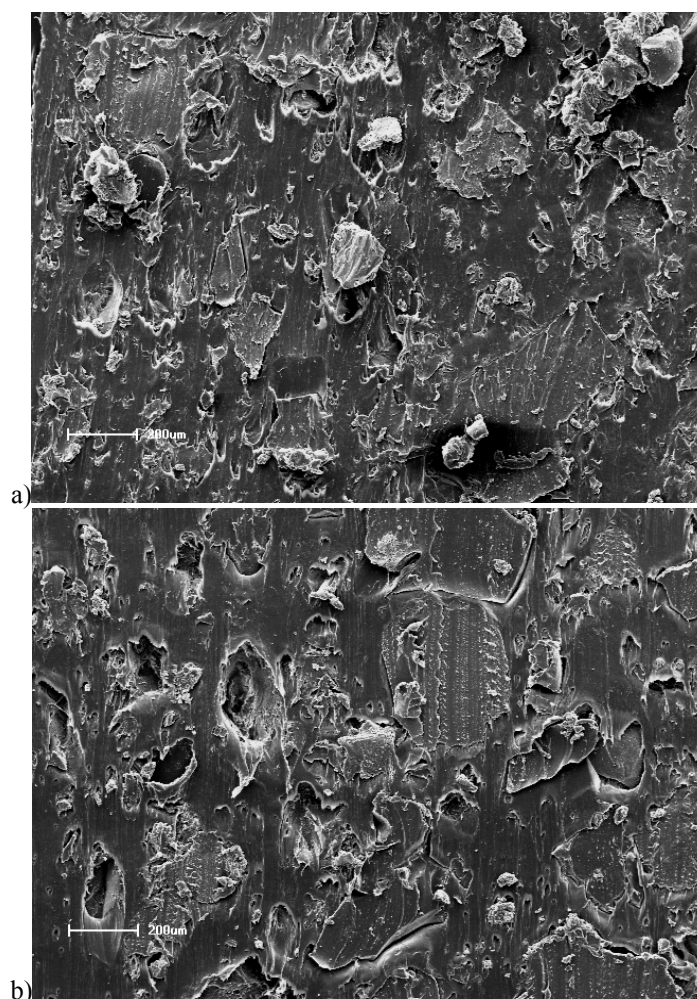


Figura 5.32 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de lâminas de amostras de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas “*in situ*”.

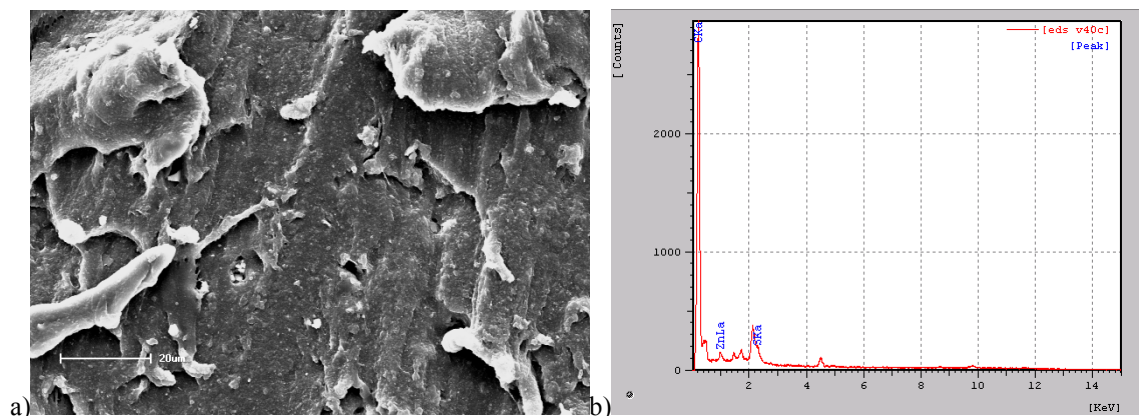


Figura 5.33— Amostra correspondente à borracha de pneu presente na blenda de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu sem tratamento sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).

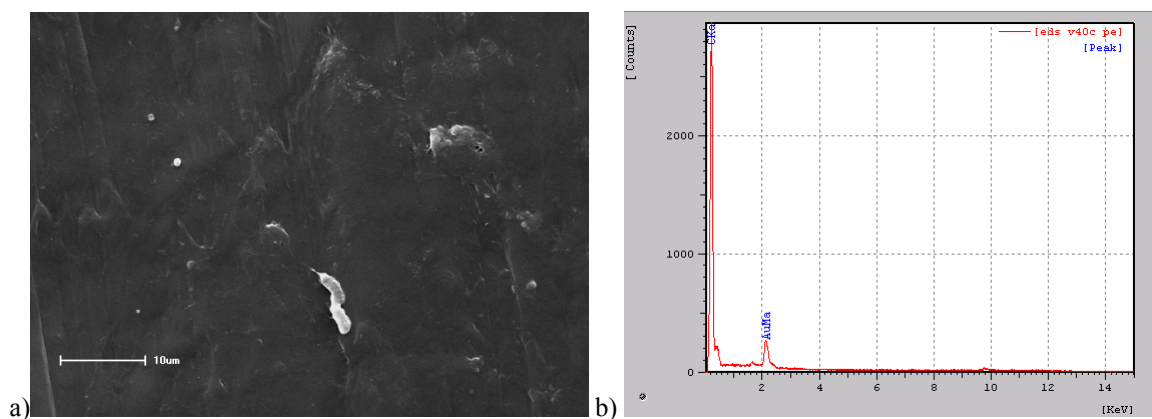


Figura 5.34 - Amostra correspondente à matriz de PEBD presente na blenda de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu sem tratamento sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).

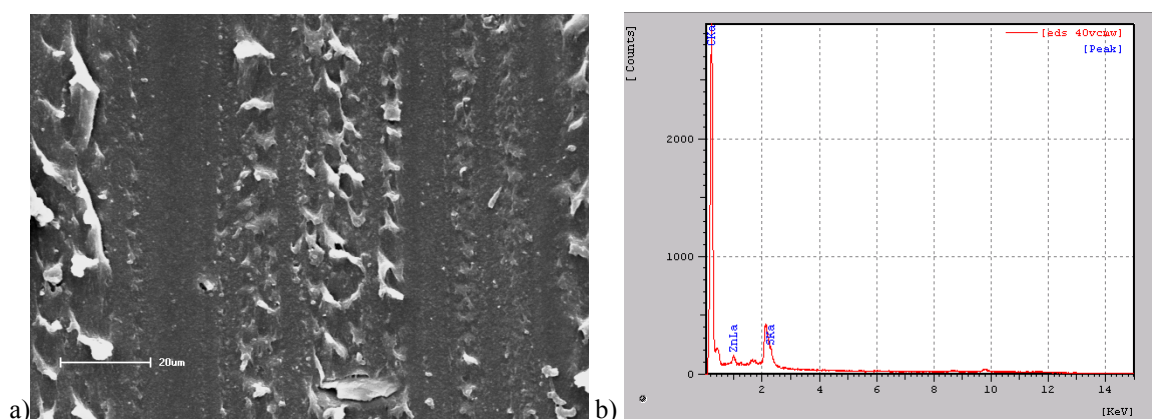


Figura 5.35 - Amostra correspondente à borracha de pneu presente na blenda de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu tratada com microondas “*in situ*” sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).

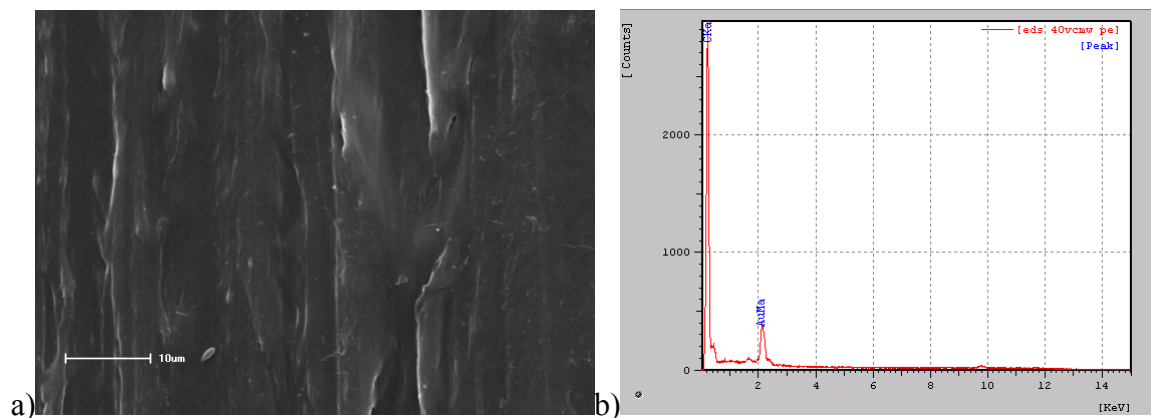


Figura 5.36 – Amostra correspondente à matriz de PEBD presente na blenda de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu tratada com microondas “*in situ*” sendo: a) microscopia eletrônica de varredura obtidas através de lâminas de amostras da blenda; b) resultado da microanálise da área apresentada no item a).

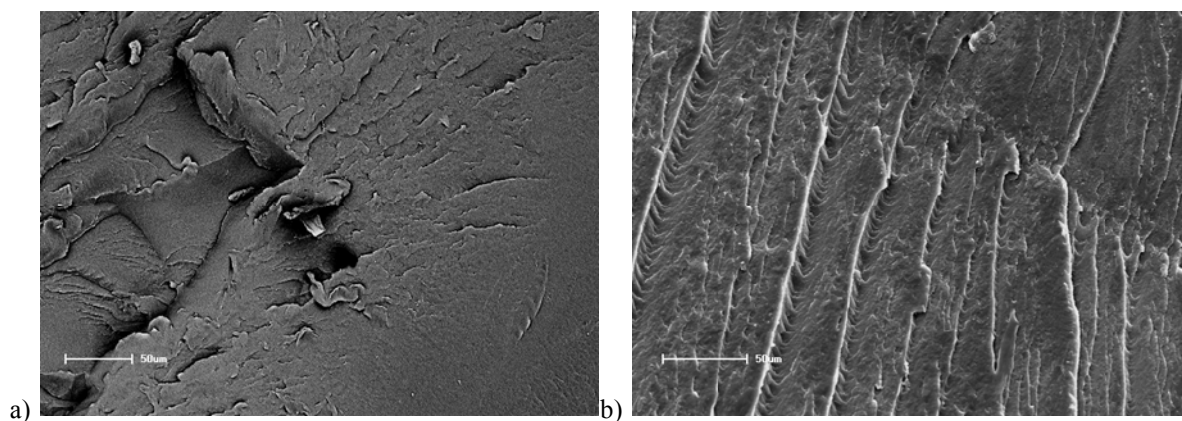


Figura 5.37 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem extrudado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas “*in situ*”.

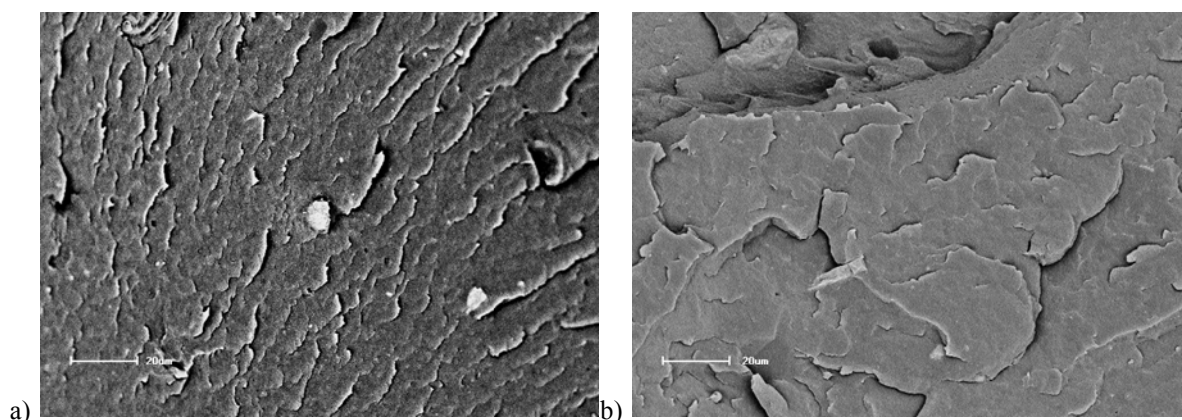


Figura 5.38 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD reciclado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas “*in situ*”.

Na Figura 5.37, referente ao PEBD virgem extrudado, é possível notar a presença de algumas impurezas, o que sugere que durante o processamento, sobretudo na etapa de picar o material extrudado, o material pode ter se misturado a alguma impureza.

A Figura 5.38 apresenta o PEBD reciclado, onde também é possível notar a presença de impurezas.

A Figura 5.26 apresenta as micro-análises das amostras de borracha. De modo geral a micro-análise indica que a borracha contém, além do carbono, elementos como zinco e enxofre em acordo com o exemplo de composição presente na Tabela 3.2, onde o zinco está sob a forma óxido. É possível haver outros elementos em aditivos presentes na borracha, mas provavelmente seria difícil de serem detectados devido à grande quantidade de carbono presente. Tal diferença de composição é importante para ser possível notar onde está a borracha de pneu e onde está a matriz de PEBD pelo contraste nas micrografias.

Esta diferença pode ser confirmada nas micro-análises presentes da Figura 5.28 a Figura 5.31 nas blendas com 10% de borracha de pneu e da Figura 5.33 a Figura 5.36 nas blendas com 40% de borracha de pneu. O ouro presente em todas as micro-análises se deve à metalização feita para o ensaio.

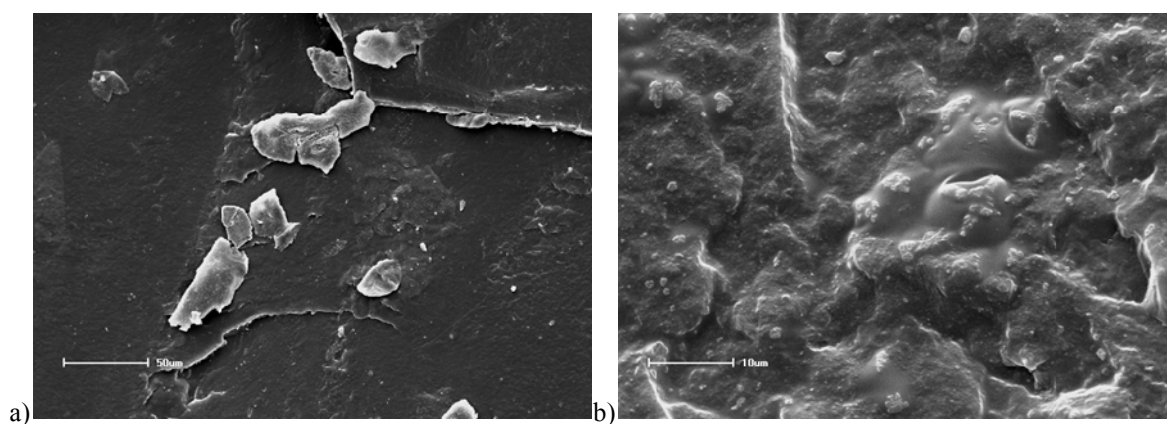


Figura 5.39 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem com 20% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

De um modo geral notou-se poucas alterações na interface PEBD/borracha com o tratamento de microondas nas amostras contendo borracha fraturadas com nitrogênio líquido. Na Figura 5.39 pode-se visualizar que a borracha parece estar um pouco fora da matriz na amostra sem tratamento, enquanto na amostra tratada a borracha parece estar mais ligada à matriz.

A dificuldade na visualização se deve, possivelmente, ao tratamento ter sido feito “*in situ*” e não nos grânulos, ou seja, a amostra não foi fundida depois do tratamento não tendo condições cinéticas para efetuar grandes mudanças na interface.

Já nas amostras cortadas em lâminas, à temperatura ambiente, Figura 5.27 e Figura 5.32, aparentemente, com o corte as amostras tratadas com microondas “*in situ*” tiveram algumas partículas de borracha arrancadas ou deslocadas. O mesmo se observa em poucos pontos nas amostras sem tratamento.

Também se nota nas amostras tratadas com microondas que o corte, próximo as regiões com borracha apresentou características de deformação plástica na matriz. Nestas amostras, no corte em algumas partículas a borracha parecesse ter se rompido em parte.

Juntando estes fatos ao comportamento durante o tratamento de microondas das blendas com 40% de borracha nas quais algumas amostras apresentaram buracos depois do tratamento, Figura 5.5, pode-se supor que o tratamento pode ter gerado reações que levaram à formação de gases, que podem ter afastado os grânulos de borracha da matriz. Ao mesmo tempo o fato de ter ocorrido deformação plástica na matriz com o tratamento pode ser devido a uma certa interação da matriz com a borracha fazendo com que, no corte, a borracha tendesse a ficar unida as duas partes (a lâmina que estava sendo retirada e o restante do corpo-de-prova). Tal fato poderia ser confirmado se, seguindo o que foi feito no trabalho de Sonnier *et al.* (47) - Figura 3.12 e Figura 3.13, as amostras fossem cortadas a temperaturas criogênicas

e na sequência fossem submetidas à tração durante a visualização no microscópio eletrônico de varredura. Procedendo desta forma seria possível notar se há espaços vazios entre os grânulos de borracha e se com a tração a borracha mantém-se unida à matriz.

5.5 Caracterização térmica

5.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 5.40 e a Figura 5.41 apresentam a temperatura dos picos de fusão e de cristalização das formulações correspondentes ao PEBD. No Apêndice C estão apresentados de modo geral as curvas de DSC das blendas. Nas blendas de material reciclado obteve-se um segundo pico de fusão em temperaturas entre de 122 e 126°C, de maior intensidade, provavelmente devido a alguma contaminação das amostras na etapa da separação durante o processo de reciclagem. Tal pico possivelmente se trata de PELBD ou PEAD, polímeros comuns em sacolas plásticas.

Do mesmo modo que nas propriedades mecânicas, notou-se que o pico correspondente ao PEBD, tanto de fusão quanto de cristalização possui certa dependência com a quantidade de borracha inserida na amostra.

A Tabela 5.12 apresenta os resultados do cálculo da correlação linear entre a quantidade de borracha de pneu adicionada das blendas e as temperaturas de fusão e cristalização. Nota-se que sem o tratamento de microondas, as blendas de PEBD virgem apresentam forte correlação, o que não se mantém com o tratamento de microondas.

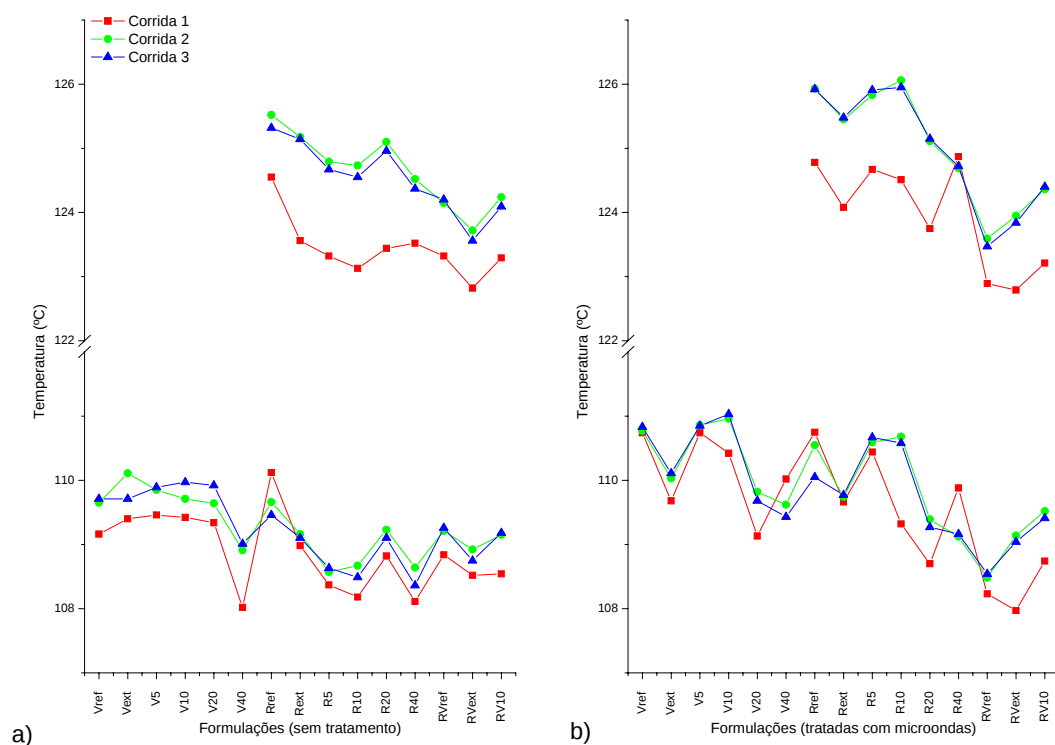


Figura 5.40 - Gráfico comparativo apresentando as temperaturas de fusão das formulações sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostras tratadas com microondas "in situ".

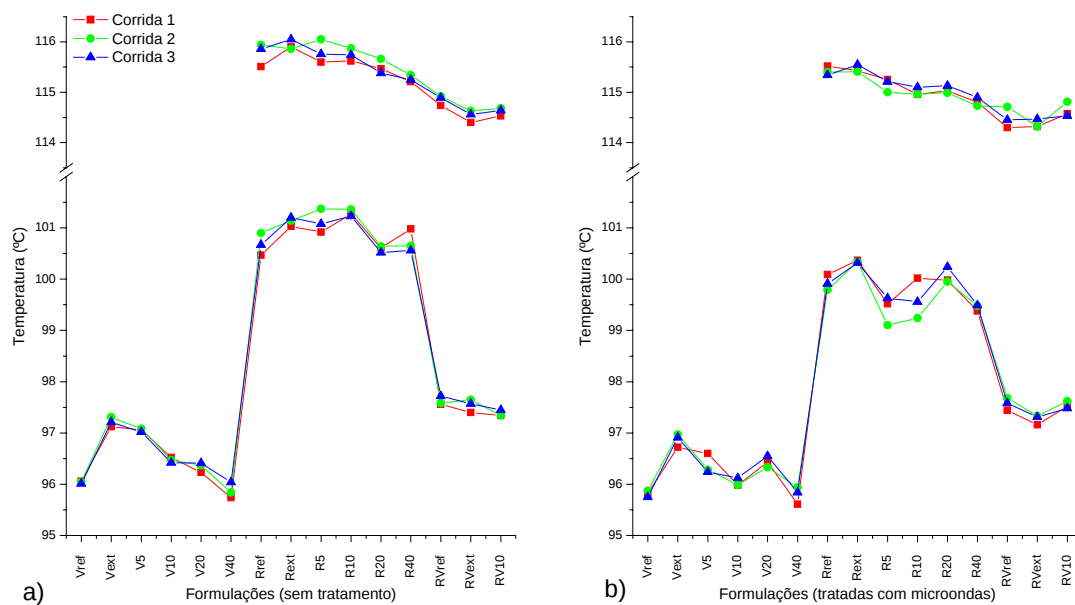


Figura 5.41 – Gráfico comparativo apresentando as temperaturas de cristalização das formulações sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostras tratadas com microondas "in situ".

Tabela 5.12 – Coeficientes de correlação linear (R^2) relacionando a quantidade de borracha das blendas com as temperaturas de pico encontradas no ensaio de DSC.

Formulações	Coeficientes de correlação (R^2) supondo-se uma correlação linear											
	Picos ocorridos durante a fusão											
	Sem tratamento com microondas						Tratadas com microondas					
	Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3		Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3	
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
Virgem	0,82	-	0,96	-	0,60	-	0,05	-	0,39	-	0,49	-
Reciclado	0,26	0,07	0,05	0,39	0,24	0,40	0,02	0,12	0,47	0,63	0,47	0,69
Picos ocorridos durante a cristalização												
Virgem	0,93	-	0,88	-	0,81	-	0,69	-	0,44	-	0,47	-
Reciclado	0,05	0,89	0,62	0,87	0,69	0,87	0,42	0,75	0,03	0,67	0,17	0,72

* Onde:
 - na fusão: pico 1 está entre 107 e 110°C e pico 2 está entre 122 e 127°C;
 - na cristalização: pico 1 está entre 95 e 102°C e pico 2 está entre 114 e 117°C;
 - pico 2 só ocorreu nas formulações contendo material reciclado.

Já, por outro lado, para o 2º pico de cristalização, supostamente atribuído ao PEAD, nas blendas com material reciclado a correlação entre a quantidade de borracha de pneu adicionada e as temperaturas de fusão e cristalização sofre uma redução, mas mantém-se próximo de 0,7.

O 1º pico, na fusão entre 107 e 110°C e na cristalização entre 95 e 102°C, parece-se sofrer maior influência com o tratamento de microondas. Tal fato pode ser notado tanto nas Figura 5.40 e Figura 5.41, visualmente, quanto na Tabela 5.12 através da influência do tratamento na correlação entre a quantidade de borracha adicionada e as temperaturas do pico.

De modo geral, com o tratamento de microondas, as temperaturas de pico aumentaram um pouco (de 0,2 a 2°C) na fusão e reduziram na cristalização.

Associando-se alguns fatos:

- algumas amostras contendo 40% de borracha de pneu apresentarem buracos depois do tratamento com microondas;
- o comportamento mecânico diferenciado de algumas formulações, como por exemplo a formulação de PEBD reciclado com 10% de borracha de pneu tratada com

microondas que obteve módulo de flexão e tensão máxima com valores superiores e valores de deslocamento inferiores à mesma blenda sem tratamento;

- o fato de algumas correlações fortes no material reciclado sem tratamento em relação à quantidade de borracha (tensão máxima e deslocamento) não se manterem no material sem tratamento enquanto no material virgem as relações se mantêm;
- o material reciclado apresentar mais de um pico de fusão e de cristalização, associado a uma provável diferença de composição;
- todas as formulações receberam o mesmo tempo de tratamento com microondas (3 minutos);
- a existência de uma relação entre o tempo de tratamento e a desvulcanização da borracha de pneu, constatada no trabalho de Scuracchio e Waki (36);
- a influência nas propriedades mecânicas pela matriz termoplástica (50).

Chega-se à conclusão que existe uma relação entre as propriedades mecânicas e térmicas com o tempo de tratamento, com a quantidade de borracha de pneu incorporada e com a matriz termoplástica, conforme já citado na teoria (38). Tal fato explica, por exemplo, algumas correlações entre as propriedades mecânicas não se manterem, após o tratamento com microondas, no material reciclado.

Partindo-se dos experimentos de Sonnier *et al.* (47) em que foram testadas intensidades diferentes de radiação γ , levando a resultados diferenciados conforme a intensidade de radiação aplicada, Figura 3.9, supõe-se que pode haver relações entre a potência de microondas aplicada no tratamento e as propriedades térmicas e mecânicas das blendas. Tal fato pode ser testado em trabalhos futuros a fim de se obter uma relação ideal entre as propriedades desejadas, a quantidade de borracha incorporada às blendas, o tempo, a potência e o número de tratamentos com microondas aplicados às blendas.

5.5.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Da Figura 5.42 à Figura 5.45 está apresentado parte do espectro por infravermelho obtido por reflexão das amostras com 40% de borracha. De modo geral, os espectros apresentaram predominantemente picos relativos ao polietileno, muito ruído e picos muito baixos (devido ao espectro ter sido obtido por reflectância). As curvas das Figura 5.42 a Figura 5.45 foram tratadas pelo software OMNIC 7.0 para normalizar a altura dos picos, suavizar automaticamente as curvas e corrigir a linha base automaticamente.

Devido à dificuldade em visualizar pequenos picos, optou-se por fazer uma comparação apenas dos picos com de formulações com grande quantidade de borracha (40%). Notou-se apenas o aumento qualitativo de um dos picos, Figura 5.43, com o tratamento de microondas, próximo a 965 cm^{-1} para o qual, através da literatura (62) foi verificado que possivelmente se trata de uma ligação dupla carbono-carbono. Este pico pode indicar que com a quebra de ligação C-S supostamente provocada devido ao tratamento com microondas formaram-se ligações C=C. Tal fato não pôde ser confirmado pela própria espectroscopia de infravermelho através da análise os picos correspondentes à ligação C-S devido à altura baixa dos picos (nos espectros obtidos), linha base deslocada e o ruído dificultar a análise.

Já a Figura 5.45, referente ao PEBD reciclado, sugere que, em acordo com Hirayama, Saron e Barboza (38), houve redução das ligações duplas C=C (no presente trabalho pela redução do pico a 965 cm^{-1}). Ou seja, podem ter ocorrido novas ligações químicas, o que pode explicar o comportamento mecânico diferenciado das amostras de material reciclado com tratamento em relação ao virgem, vide Figura 5.11.

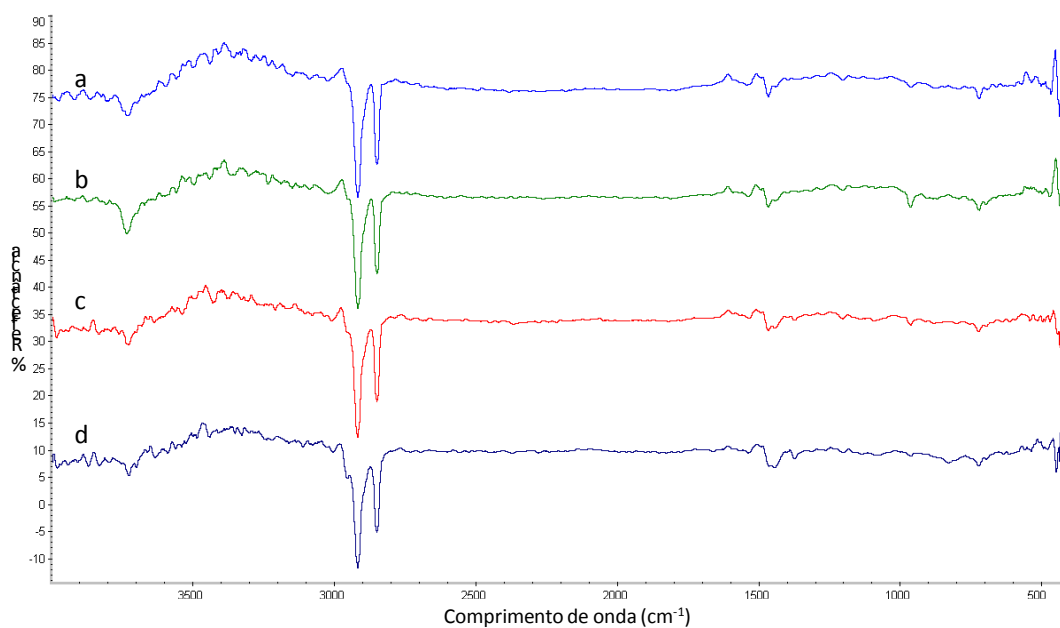


Figura 5.42 - Espectro por infravermelho na região 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} de amostras da blenda PEBD virgem/40% de borracha de pneu, sendo: a) e b) amostras desvulcanizadas "*in situ*"; c) e d) amostras sem tratamento.

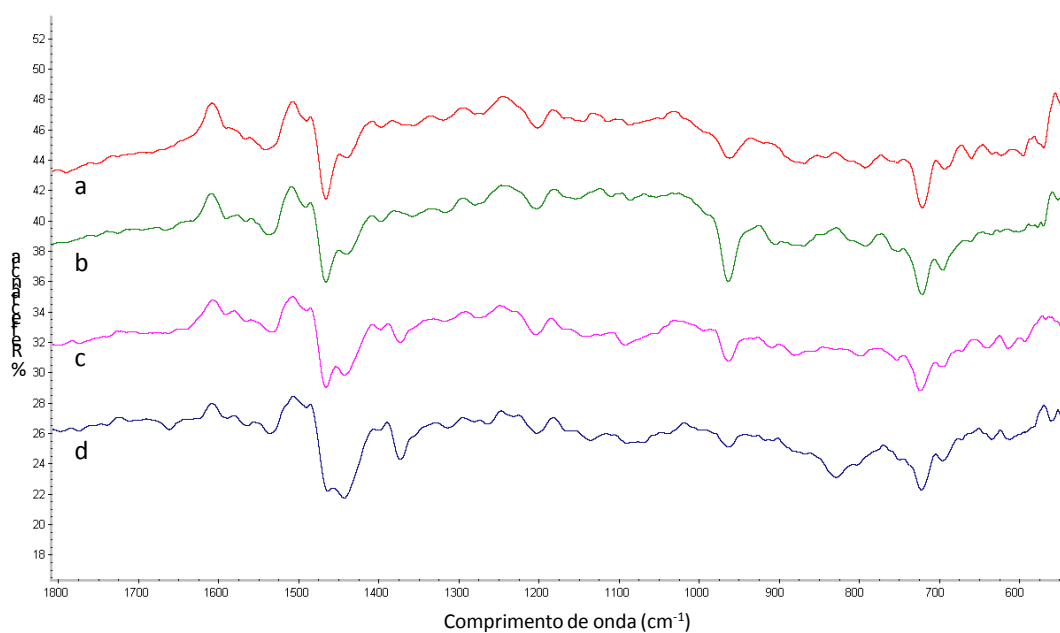


Figura 5.43 - Espectro por infravermelho na região 1800cm^{-1} a 600cm^{-1} de amostras da blenda PEBD virgem/40% de borracha de pneu, sendo: a) e b) amostras desvulcanizadas "*in situ*"; c) e d) amostras sem tratamento.

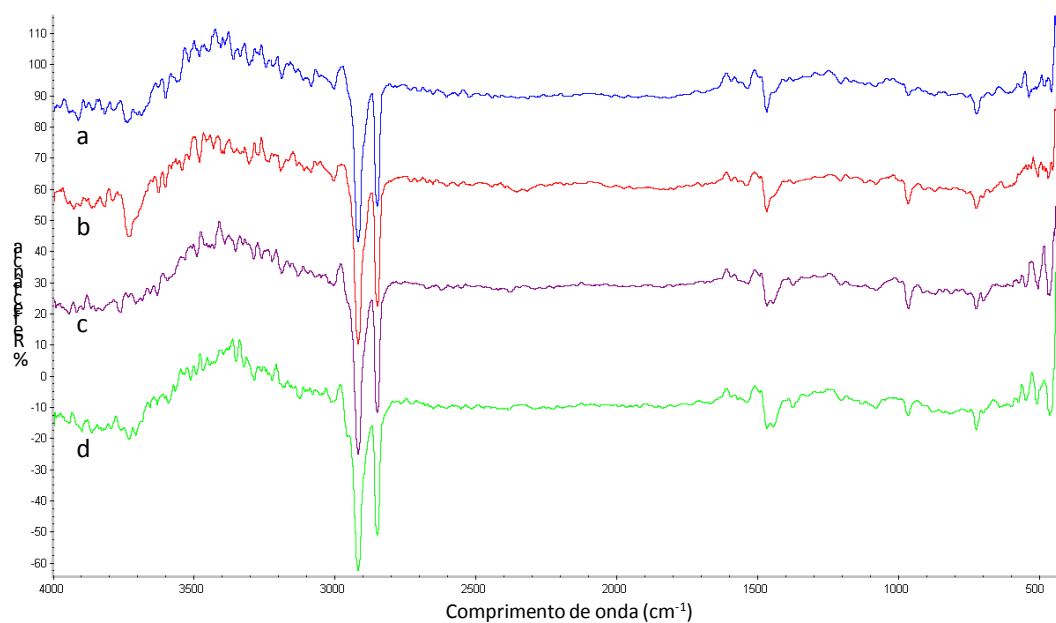


Figura 5.44 - Espectro por infravermelho na região 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} de amostras da blenda PEBD reciclado/ 40% de borracha de pneu, sendo: a) e b) amostras desvulcanizadas "*in situ*"; c) e d) amostras sem tratamento.

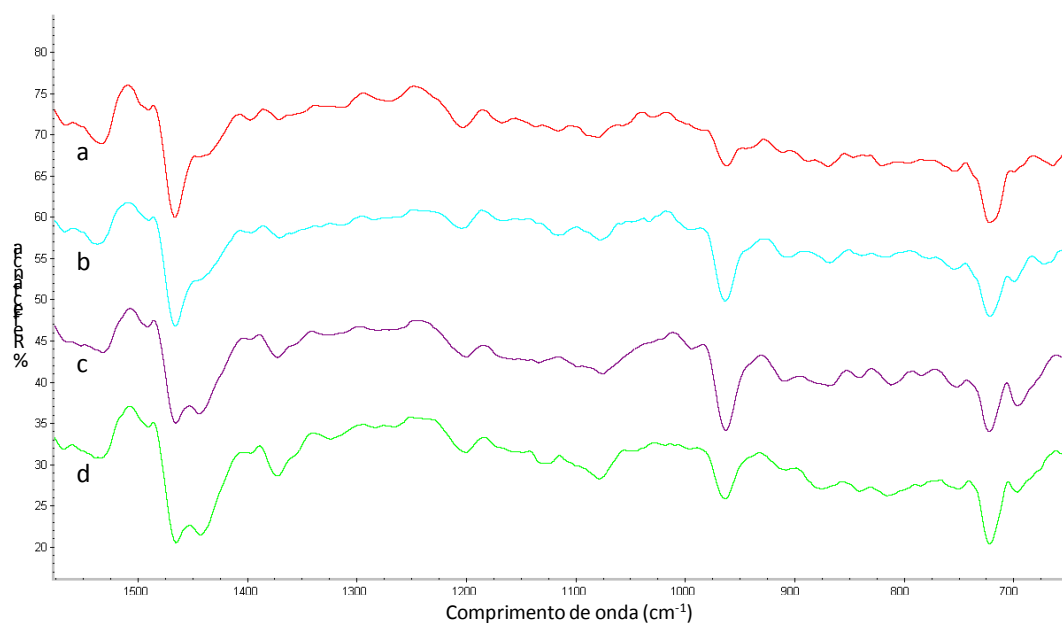


Figura 5.45 - Espectro por infravermelho na região 1575cm^{-1} a 620cm^{-1} de amostras da blenda PEBD reciclado/ 40% de borracha de pneu, sendo: a) e b) amostras desvulcanizadas "*in situ*"; c) e d) amostras sem tratamento.

6 CONCLUSÕES

Apesar da borracha de pneu utilizada no experimento apresentar granulometria relativamente grande obteve-se propriedades mecânicas similares com até 10% de borracha de pneu para quase todas as formulações (exceto as blendas de PEBD reciclado tratada com microondas). Com a incorporação da borracha de pneu houve mudança de coloração das blendas, tal efeito torna interessante tecnologicamente uso da borracha de pneu como aditivo corante.

Existe uma forte correlação entre a quantidade de borracha incorporada às blendas de PEBD virgem sem tratamento com microondas e as propriedades mecânicas e térmicas da blenda. Tal correlação não se repete em todas as propriedades nas blendas com tratamento e nas blendas com PEBD reciclado.

A diferença de composição existente entre o material virgem e o material reciclado (contendo não somente PEBD, mas uma mistura com outros materiais) levou às blendas apresentarem comportamentos distintos com e sem tratamento com microondas.

O tratamento “*in situ*” com microondas apresentou influência nas propriedades mecânicas e térmicas nas formulações ensaiadas apresentando propriedades diferenciadas, como aumento da tensão máxima (no caso das blendas de PEBD reciclado e de PEBD reciclado com 10% de borracha de pneu) o que demonstra que o estudo do tratamento com microondas “*in situ*” é interessante tecnologicamente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Alternar tempos e intensidades de tratamento com microondas;
- Tratar com microondas os grânulos das blendas;
- Testar diferentes granulometrias de borracha;
- Analisar diferenças entre lotes do material reciclado.
- Testar efeito do tratamento de microondas “*in situ*” em polímeros incorporados com negro de fumo.

8 REFERÊNCIAS

- 1 CASTRO, R. de; MANFRANATO, J. W. de S.; SALGADO, M. H.. Gerenciamento de resíduos: valorizando aspectos como qualidade de vida e meio ambiente. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. n. 25, 2005, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: ABEPRO, 2005.
- 2 SPINACÉ, M. A. da S.; PAOLI, M. A. A. de. Tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, Vol. 28, n. 1, 65-72p, 2005.
- 3 AMBIENTEBRASIL. **Estatísticas de reciclagem.** Disponível em <www.ambientebrasil.com.br/residuos/estatisticas.html>. Acesso em: 26 mai. 2006.
- 4 PLASTIVIDA. **Reciclagem:** pesquisa de mercado para a reciclagem. 2008. Disponível em <www.plastivida.org.br> Acesso em: 23 de junho de 2008.
- 5 PLASTIVIDA. **Reciclagem:** pesquisa de mercado para a reciclagem. 2006. Disponível em <www.plastivida.org.br> Acesso em: 18 de julho de 2006.
- 6 BRASIL – Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) - Resolução nº 258, de 26 de agosto de 1999.
- 7 CEMPRE. **Pneus:** o mercado para reciclagem. 2006. Disponível em: <www.cempre.org.br>. Acesso em: 18 de julho de 2006.
- 8 ALMEIDA, M. C. **Estudo do ciclo de vida do pneu automotivo e oportunidades para a disposição final de pneus inservíveis.** 2002. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

- 9 KAYNAK, C.; SIPAHI-SAGLAM, E.; AKOVALI, G. A fractographic study on toughening of epoxy resin using ground tyre rubber. **Polymer**, n. 42, 2001. p 4393-4399.
- 10 SONNIER, R. *et al.* Polyethylene/ground tyre rubber blends: influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties. **Polymer Testing**. n. 26, 2007 p. 274–281.
- 11 GRIGORYEVA, O. *et al.* Thermal analysis of thermoplastic elastomers based on recycled polyethylenes and ground tyre rubber. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 86 ,2006. p. 229–233.
- 12 ARAÚJO, R. G. *et al.* Incorporação de borracha reciclada de pneus em polipropileno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, n. 4, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: ABPol, 1997. p.815-816.
- 13 SCURACCHIO, C. H.; CURTI, M. P. Blends of HDPE with ground tire Rubber desvulcanized by microwaves with polietilene: processing and mechanical properties. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES. n. 41, 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Abpol 2006.
- 14 PUNNARAK, P., TANTAYANON, S.; TANGPASUTHADOL, V. Dynamic vulcanization of reclaimed tire rubber and high density polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**. n. 91, 2006. p. 3456-3462.
- 15 SCAFFARO, R. *et al.* Formulation, characterization and optimization of the processing condition of blends of recycled polyethylene and ground tyre rubber: mechanical and rheological analysis. **Polymer Degradation and Stability**, n. 90, p. 281-287, 2005.

- 16 PINHEIRO, E. G. **Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus**. 2001. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- 17 BRAZIL TIRES. **Tudo sobre pneus**. Disponível em: <www.braziltires.com.br>. Acesso em: 8 de dezembro de 2005.
- 18 CAMPOS, P. **Aproveitamento Industrial da Borracha Reciclada de Pneus Usados**. 2006. 141f. Dissertação (Mestrado em Gestão Ambiental) – Escola de Engenharia da Universidade de Minho, Guimarães, 2006.
- 19 GOULART, E. A.; MARIOTONI, C. A.; SANCHÉZ, C. G. Reciclagem de pneus descartados através de reator de leito fluidizado: uma contribuição para a questão ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, n. 4, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: ABPol, 1997. p.785-786.
- 20 EASTERBROOK; ALLEN, 1987 apud PACHECO, E. V. Tecnologias de reciclagem de borracha. In: SEMINÁRIOS DAS COMISSÕES TÉCNICAS DA ABPOL. n. 10, 2006, São Paulo. **Seminários...** São Paulo: AbPol, 2006.
- 21 WILLIAMS, P. T.; BESLER, S.; TAYLOY, D. T. The Pyrolysis of Scrap Automotive Tyres; **Fuel**, 69(12), 1474-1482 apud SEGRE, N. **Reutilização de borracha de pneus usados como adição em pasta de cimento**. 199. 92f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

- 22 DAWKINS, J. V. **Development in Polymer Characterization**. Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1986, part 5. apud SEGRE, N. **Reutilização de borracha de pneus usados como adição em pasta de cimento**. 199. 92f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- 23 MURPHY, J. **The Additives for Plastics Handbooks**. Elsevier Advanced Technology. Great Britain. 1996. apud ALMEIDA, M. C. Estudo do ciclo de vida do pneu automotivo e oportunidades para a disposição final de pneus inservíveis. 2002. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- 24 LIEVANA, E. J. **Recycling of ground tyre rubber and polyolefin wastes by producing thermoplastic elastomers**. 2005. 124f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Technischen Universität Kaiserslautern, 2005.
- 25 BYERS, J. T. Fillers: carbon black. In: MORTON, M.. **Rubber technology**. 3. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987. cap. 3. p. 59-85.
- 26 STEPHENS, H. L. The compounding and vulcanization of rubber. In: MORTON, M.. **Rubber technology**. 3. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987. cap. 2. p. 20-58.
- 27 JUNGER, D. F. de C. **Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno**: efeitos da razão elastomérica e da incorporação dos aditivos. 2007. 161f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

- 28 SILVA, P. da *et al.* Propriedades mecânicas e térmicas de misturas à base de polipropileno e de pneu regenerado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, n. 8, 2005, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: ABPol, 2005. 1 CD-ROM.
- 29 SCURACCHIO, C. H.; ISAYEV, A. I.; BRETAS, R. E. S. Correlation between rheological properties and morphology of blends of polystyrene with devulcanized SBR. **Polymer Processing Society**. n. 18, 2002.
- 30 SCURACCHIO, C. H. Reciclagem de borracha: desafios. In: SEMINÁRIOS DAS COMISSÕES TÉCNICAS DA ABPOL. n. 10, 2006, São Paulo. **Seminários...** São Paulo: AbPol: 2006.
- 31 BREDBERG, K. *et al.* Anaerobic desulfurization of ground tire rubber with the thermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus* – a new method for rubber recycling. **Applied Microbiology and Biotechnology**, vol. 55, n. 1, 2001. p. 43-48.
- 32 TSUCHII, A.; TOKIWA, Y. Microbial degradation of tyre rubber particles. **Biotechnology Letters**, vol. 23, n. 12, 2001. p. 963-969.
- 33 SCHAEFER, R.; ISRINGHAUS, R. A. Reclaimed rubber. In: MORTON, M.. **Rubber technology**. 3. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987. cap. 18. p. 505-517.
- 34 RADHESH KUMAR, C.; KARGER-KOCSIS, J.. Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber. **Plastics, Rubber and Composites**. n. 3, v. 31, 2002.

- 35 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**, vol. 16, n. 1, 2006. p. 46-52.
- 36 SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.. Análise dinâmico mecânica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, n. 8, 2005, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: ABPol, 2005. 1 CD-ROM.
- 37 ROBERT, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. de M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 30, n. 3, 2008. Disponível em: <www.sbfisica.org.br>. Acesso em: 16 de junho de 2010.
- 38 HIRAYAMA, D.; SARON, C.; BARBOZA, J. C. S. Avaliação por FTIR das mudanças químicas ocorridas na borracha SBR após desvulcanização por micro-ondas. In: CBECIMAT, n. 18, 2008, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: CBECIMAT, 2008.
- 39 DOAK, K. W. Ethylene Polymers. In: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, John-Wiley & Sons, New York , v. 6, 1986. apud COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n.1, 2003. p. 1-13.
- 40 MICHAELI *et al.* **Tecnologia dos plásticos**. Tradução de Christian Dihlmann. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.
- 41 DOMININGHAUS, H. **Plastics for engineers: materials, properties, applications**. Munich: Hanser, 1993.

- 42 MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.
- 43 COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n.1, 2003. p. 1-13.
- 44 COMIBRA, A. F. *et al.* Influência da Adição de PP modificado com anidrido maleico e da vulcanização dinâmica nas propriedades da mistura PP/NR/Pó de pneu. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, n. 8, 2005, Águas de Lindóia. **Anais... Águas de Lindóia: ABPol**, 2005. 1 CD-ROM.
- 45 HONG, C. K.; ISAYEV., A. I.. Plastic/rubber blends of ultrasonically devulcanized GRT with HDPE. **Journal of Elastomers and Plastics**. v. 33, jan/2001.
- 46 LIEVANA, E. J.; KARGER-KOCSIS, J. Use of ground tyre rubber (GTR) in thermoplastic polyolefin elastomer compositions. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 20, n. 1, 2004.
- 47 SONNIER, R. *et al.* Compatibilisation of polyethylene/ground tyre rubber blends by γ irradiation. **Polymer Degradation and Stability**. 2006.
- 48 GOMES, M. M. **Negro de carbono**. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/negro-carbono.php>>. Acesso: 1º de outubro de 2009.
- 49 SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; ESTRADA, M. R. On the influence of sands on low density polyethylene photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, n. 52, Irlanda do Norte, 1996. p. 305-309.

- 50 SCHNEIDER, L. K. A.; JACOBI, M. A. M. Estudo do uso de pó de borracha de pneu em misturas termoplásticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, n. 8, 2005, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: ABPol, 2005. 1 CD-ROM.
- 51 MARTINS, A. F.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B.. Produtos poliolefínicos reciclados com desempenho superior aos materiais virgens correspondentes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. out/dez 1999.
- 52 QUERO, E. *et al.* Effect of γ -radiation on the mechanical properties of HDPE/LDPE blends. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES. n. 41, 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Abpol, 2006.
- 53 COSTA, C. A. *et al.* **Efeito da radiação gama sobre a resistência mecânica de polietileno de alta densidade.** Disponível em: <www.materia.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos/artigo10053>. Acesso: 23 de agosto de 2006.
- 54 SANTOS, S. C. dos; CURTI, M. P.; SCURACCHIO, C. H.. Melting behavior of blends of HDPE and ground tire rubber devulcanized by microwaves analysed by differential scanning calorimetry. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES. n. 41, 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Abpol, 2006.
- 55 LEYVA, M. E. *et al.* Enhance toughening of high density polyethylene with ground rubber tire. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES. n. 41, 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Abpol, 2006.

- 56 COSTA, D. M. R.; OLIVEIRA, M. F. L.; OLIVEIRA, M. G.. Incorporação de pó de pneu em misturas PP/SBR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, n. 8, 2005, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: ABPol, 2005. 1 CD-ROM.
- 57 RADHESH KUMAR, C.; FUHRMANN, I.; KARGER-KOCSIS, J.. LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing. **Polymer Degradation and Stability**. n. 76, 2002. p137–144.
- 58 PAPKE, N.; KARGER-KOCSIS, J. Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly(ethylene terephthalate) blends: effect of rubber type and dynamic curing. **Polymer**, n. 42, 2001. p. 1109-1120.
- 59 IBRAHIM, A.; DAHLAN, M. Thermoplastic natural rubber blends. **Progress Polymer Science**. v. 23, Reino Unido: Elsevier Science, 1998. p. 665-706
- 60 SILVA, L. P.; FURTADO, C. R. G.; PACHECO, E. B. A. V. Effect of the addition of maleic anhydride functionalized polypropylene on the properties of the blends of PP and regenerated rubber from tires. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES. n. 41, 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Abpol, 2006.
- 61 BRASKEM. **Folha de dados**: Polietileno de Baixa Densidade - PB-681. 2004. Disponível em: <www.braskem.com.br>. Acesso em: 15 de agosto de 2006.
- 62 SILVERSTAIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed., Rio de Janeiro: Guanabara, 1987.

APÊNDICE A - Gráficos dos ensaios de tração realizados na pesquisa

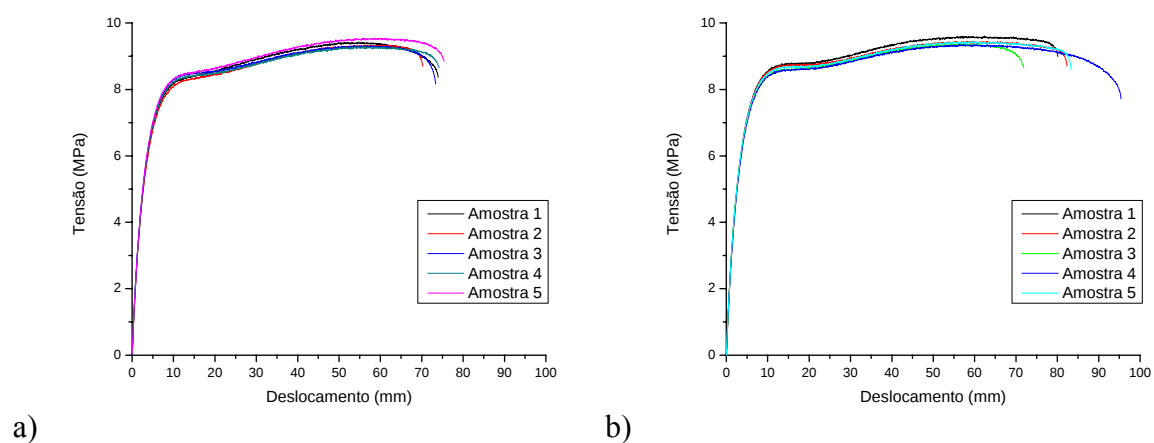


Figura A. 1 - Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD virgem referência: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

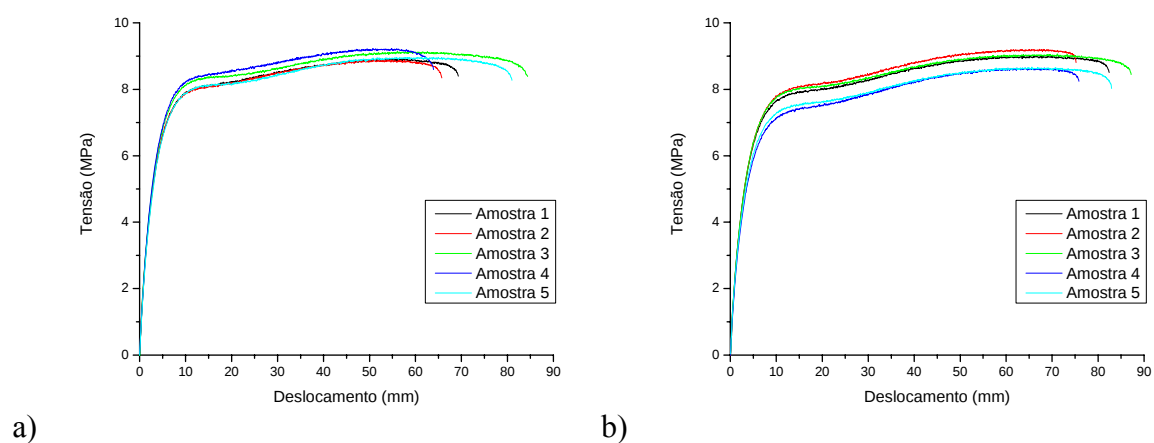


Figura A. 2 - Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD virgem com 5% de pó de borracha de pneu: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

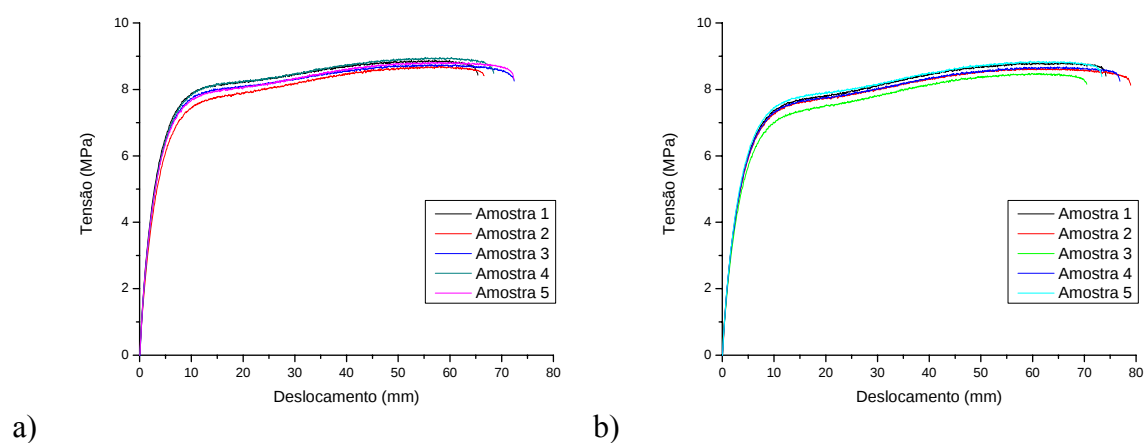


Figura A. 3 - Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD virgem com 10% de pó de borracha de pneu: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

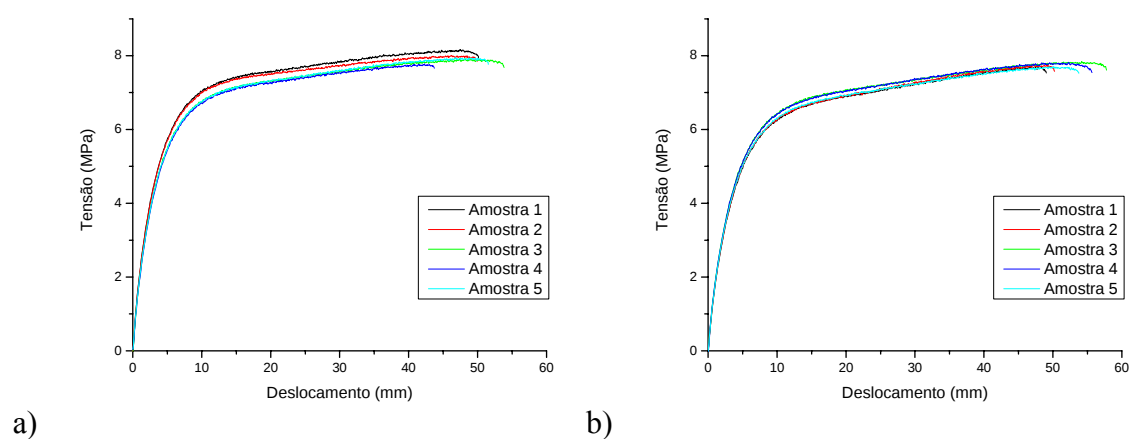


Figura A. 4 - Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD virgem com 20% de pó de borracha de pneu: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

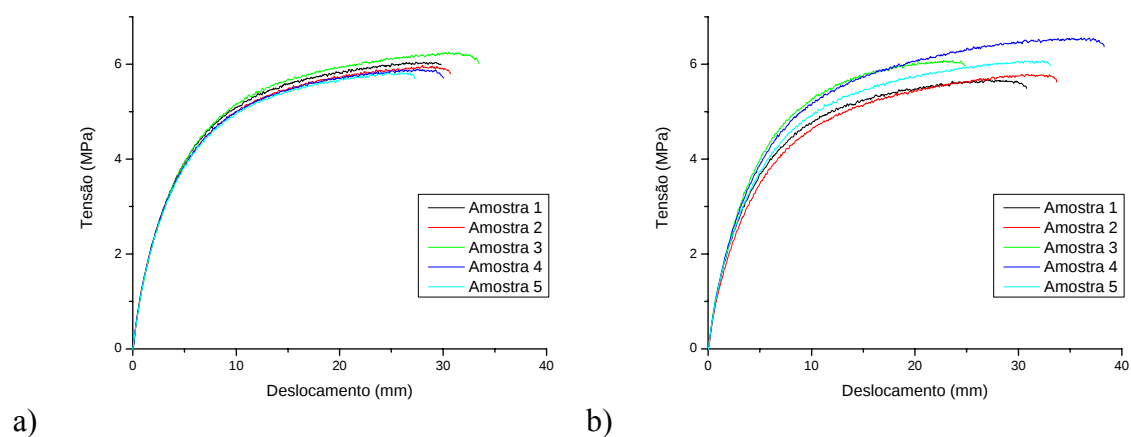


Figura A. 5 - Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD virgem com 40% de pó de borracha de pneu: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

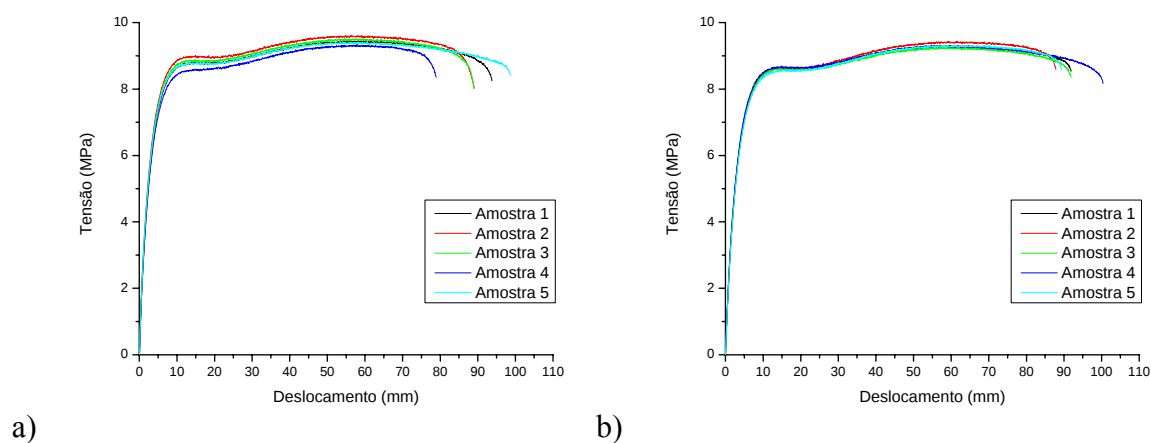


Figura A. 6 - Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD virgem extrudado: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

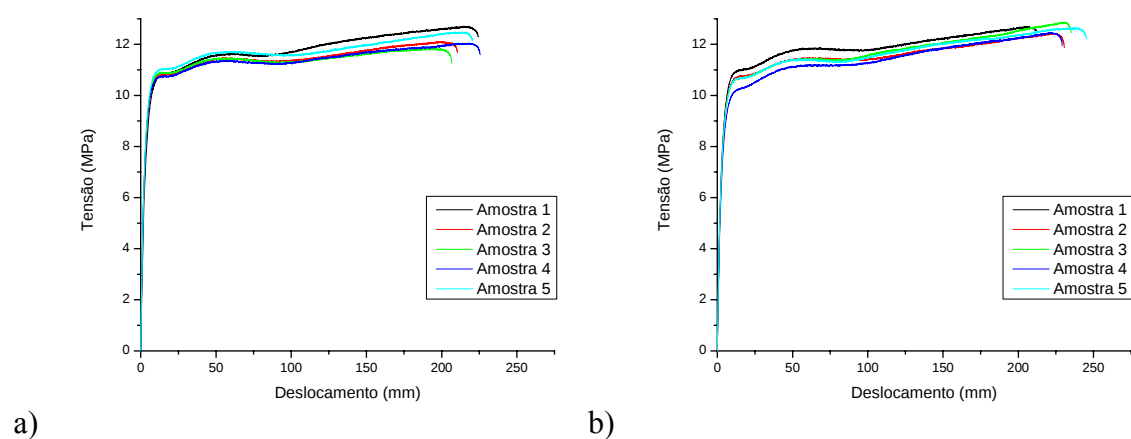


Figura A. 7 - Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD reciclado referência: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

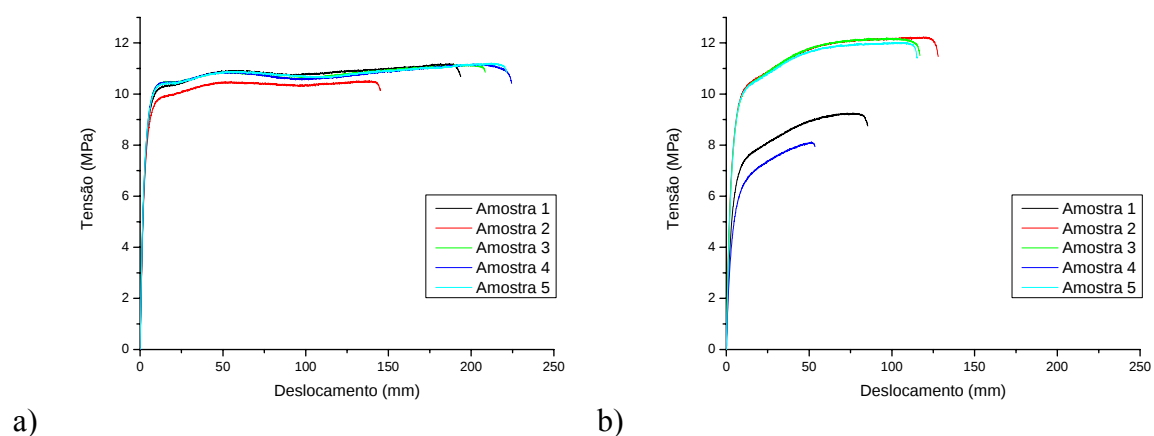


Figura A. 8 - Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD reciclado com 5% de borracha de pneu: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

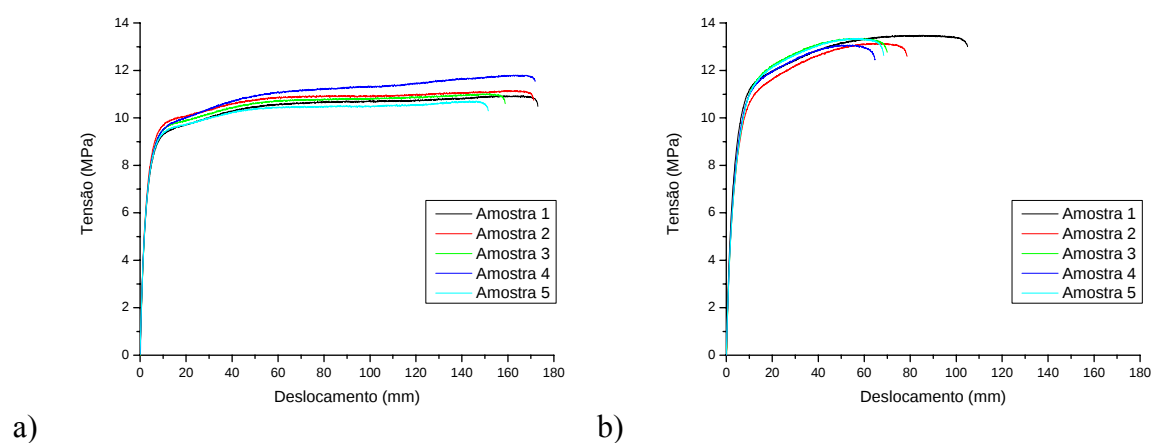


Figura A. 9 – Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD reciclado com 10% de borracha de pneu: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "in situ".

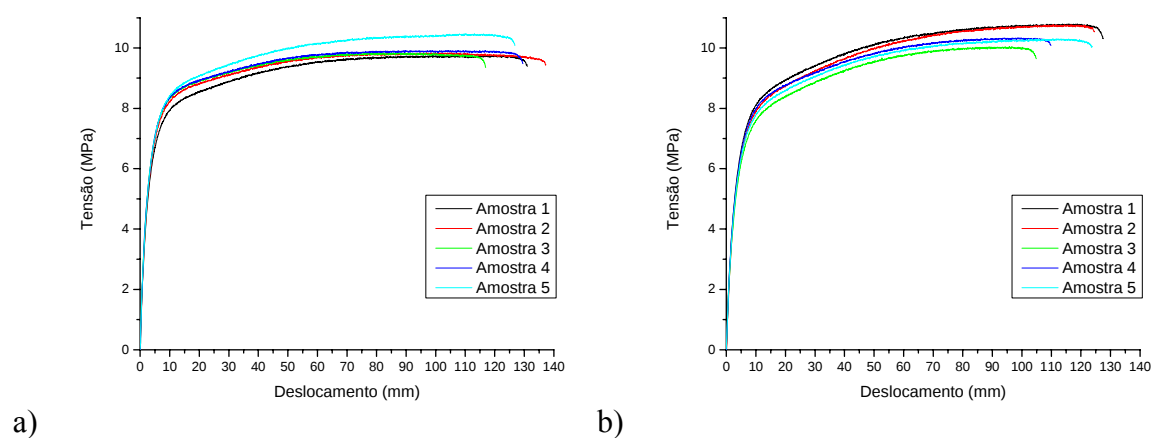


Figura A. 10 – Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD reciclado com 20% de borracha de pneu: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "in situ".

O gráfico da Figura A. 11, item b, devido a problemas de registro das curvas ocorridos durante o ensaio, foi possível computar apenas a curva de uma amostra.

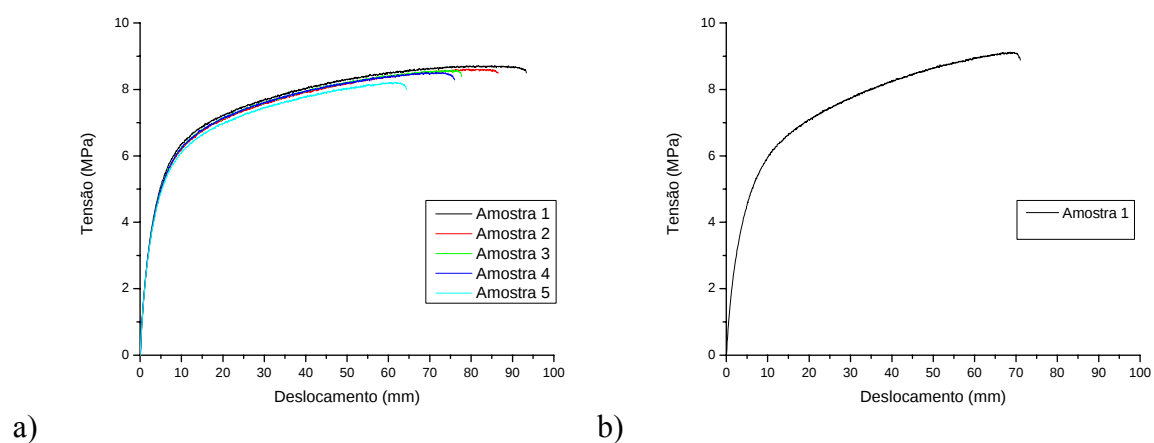


Figura A. 11 – Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD reciclado com 40% de borracha de pneu: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

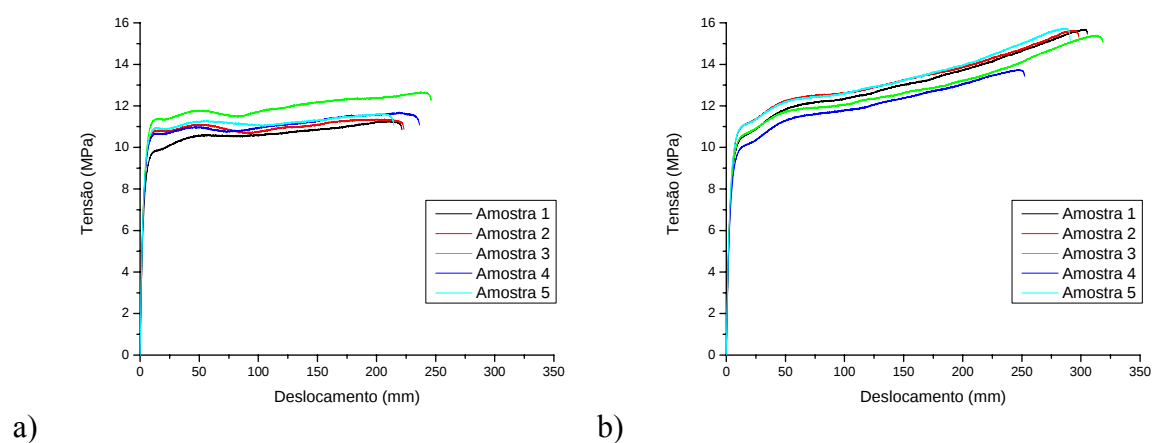


Figura A. 12 – Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD reciclado extrudado: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

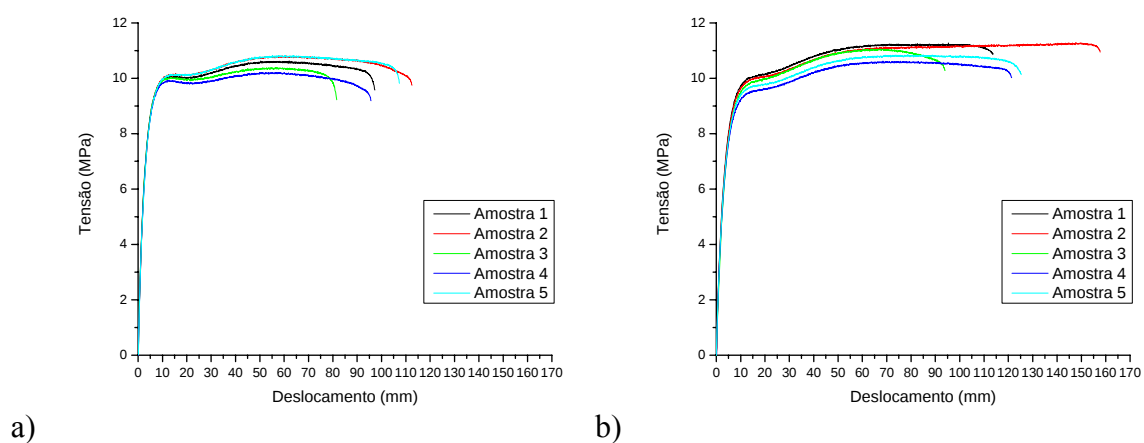


Figura A. 13 – Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD 50% virgem/ 50% reciclado: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

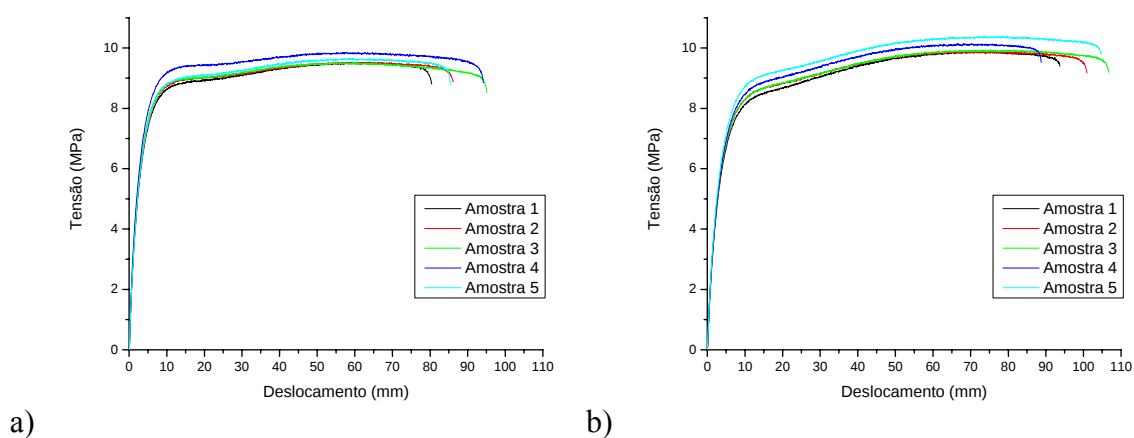


Figura A. 14 – Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de 45% PEBD virgem/45% PEBD reciclado/ 10% pó de borracha de pneu: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

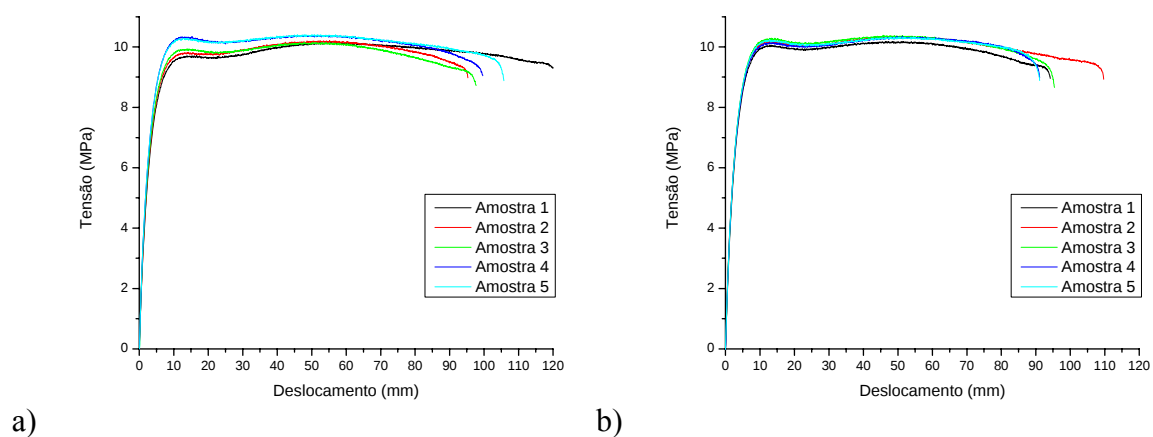


Figura A. 15 – Gráfico tensão *versus* deslocamento obtido através de ensaio de tração a 50mm/min apresentando as amostras de PEBD 50% virgem/ 50% reciclado – blenda obtida por extrusão: a) sem tratamento com microondas; b) tratadas com microondas "*in situ*".

**APÊNDICE B - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através das amostras das
blendas preparadas na pesquisa.**

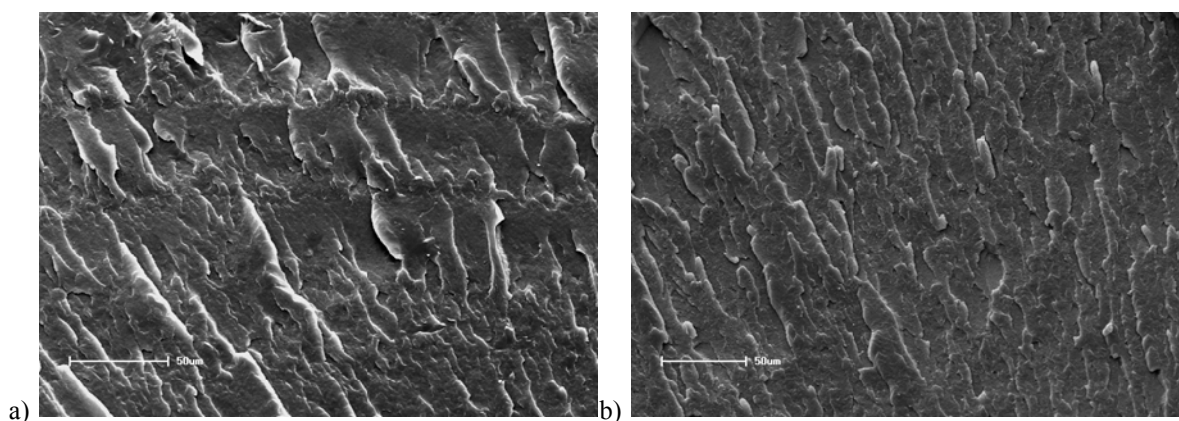


Figura B. 1 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

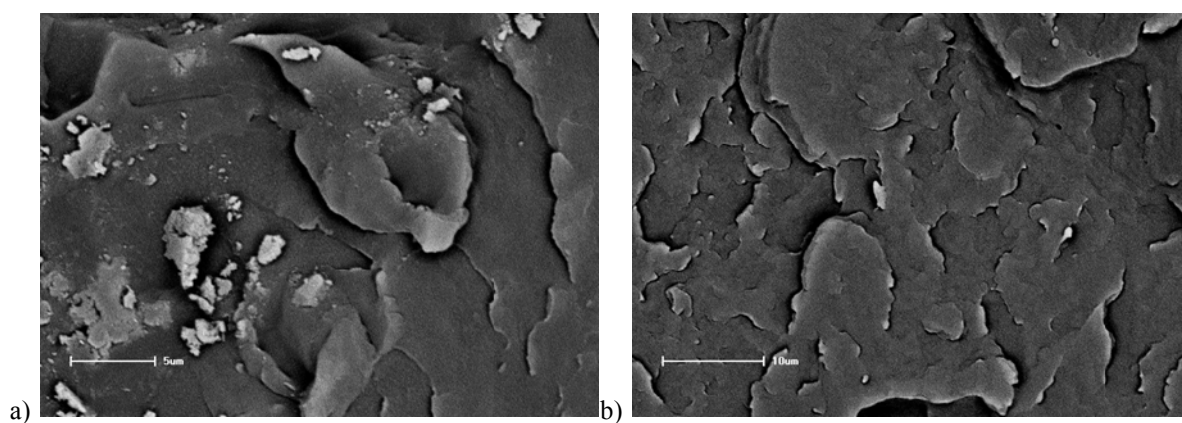


Figura B. 2 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem com 5% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

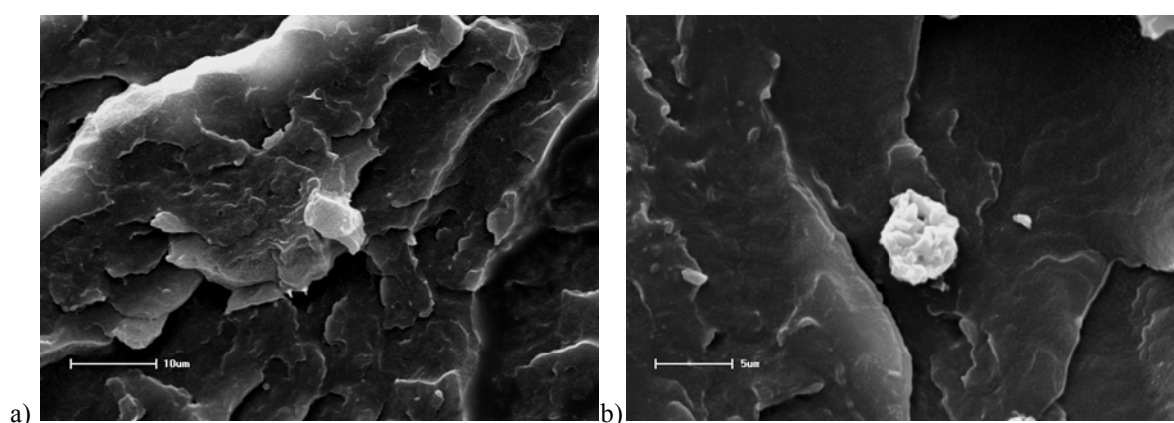


Figura B. 3 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem com 10% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

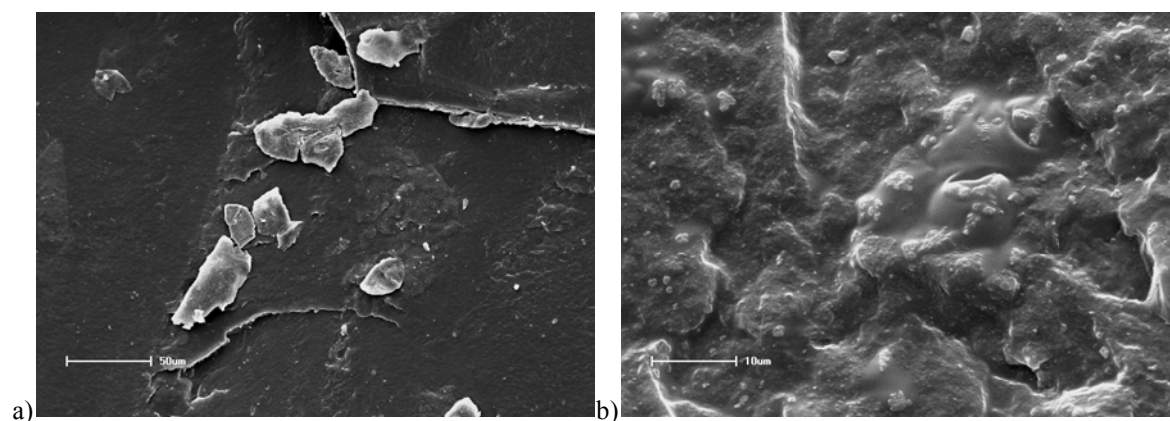


Figura B. 4 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem com 20% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

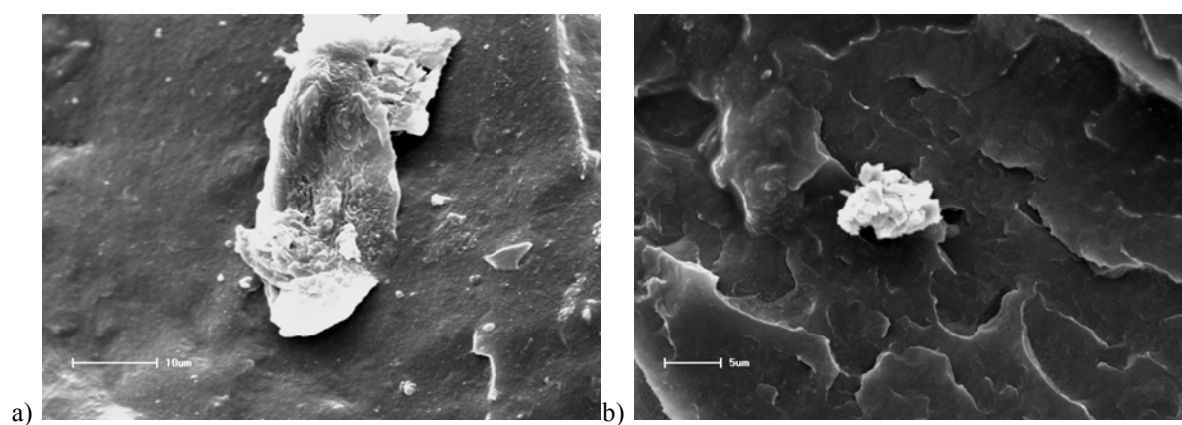


Figura B. 5 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem com 40% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

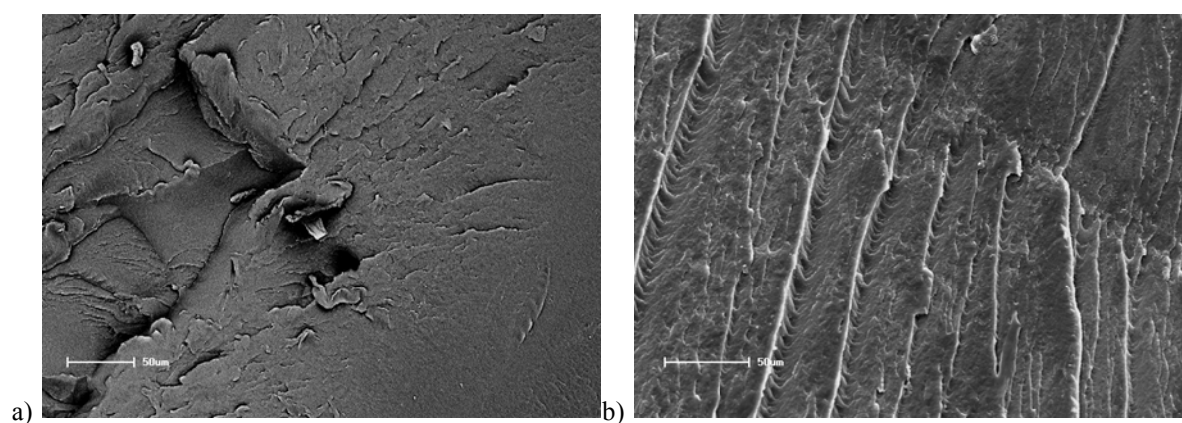


Figura B. 6 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD virgem extrudado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

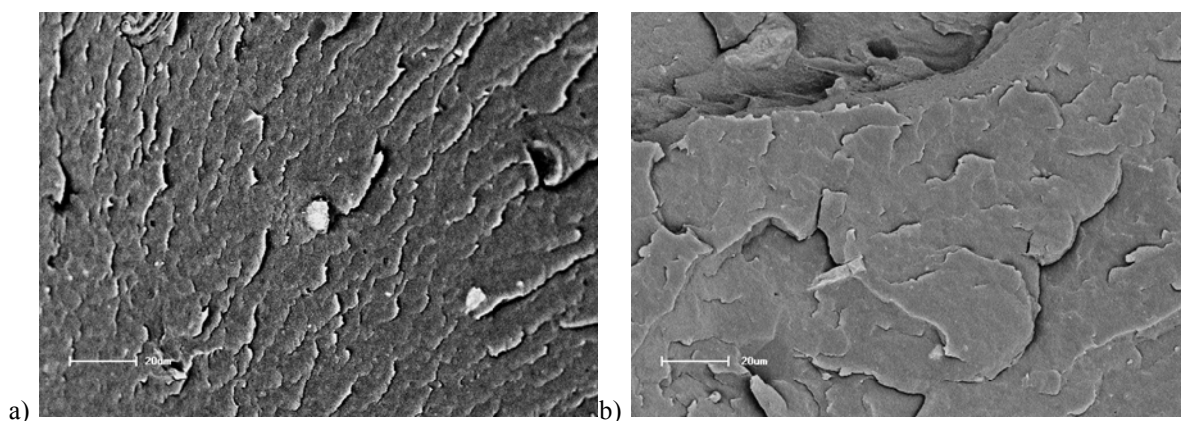


Figura B. 7 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD reciclado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

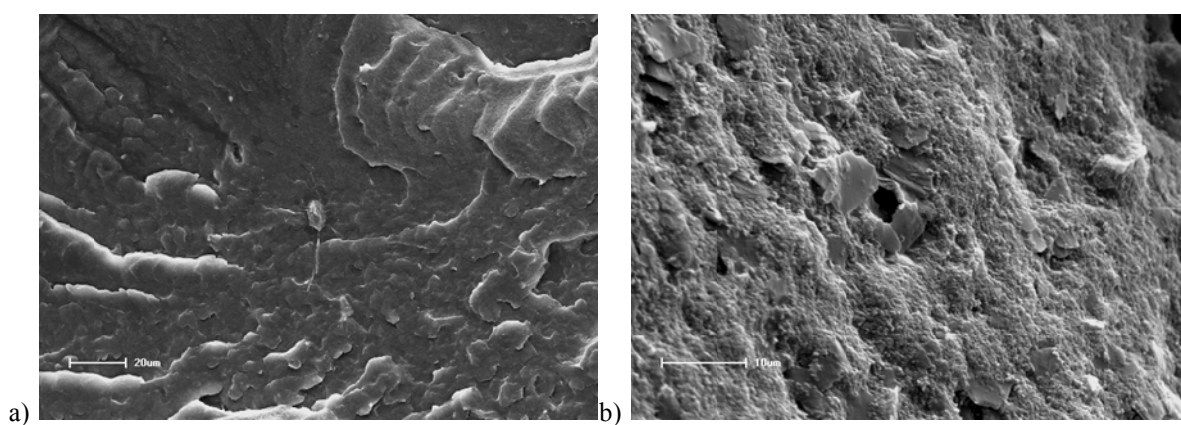


Figura B. 8 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD reciclado com 5% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

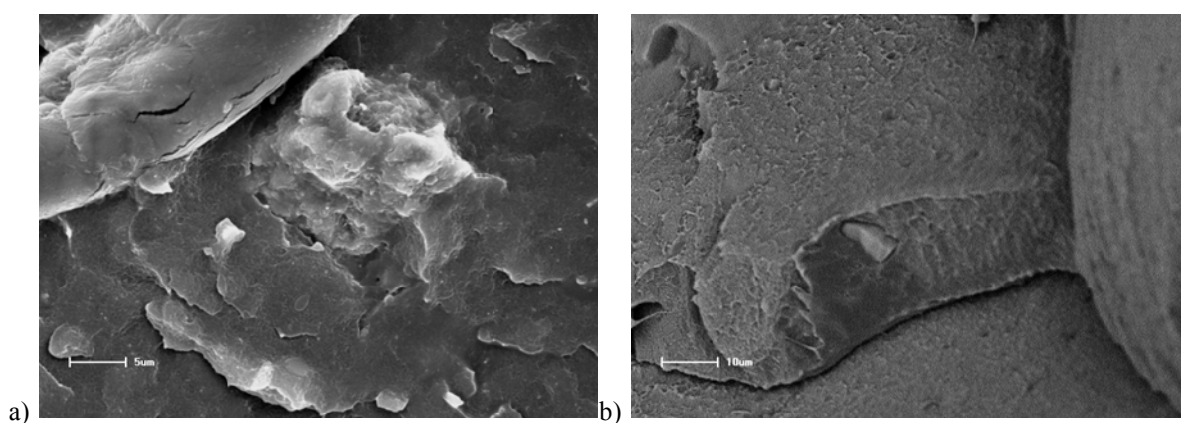


Figura B. 9 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD reciclado com 10% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

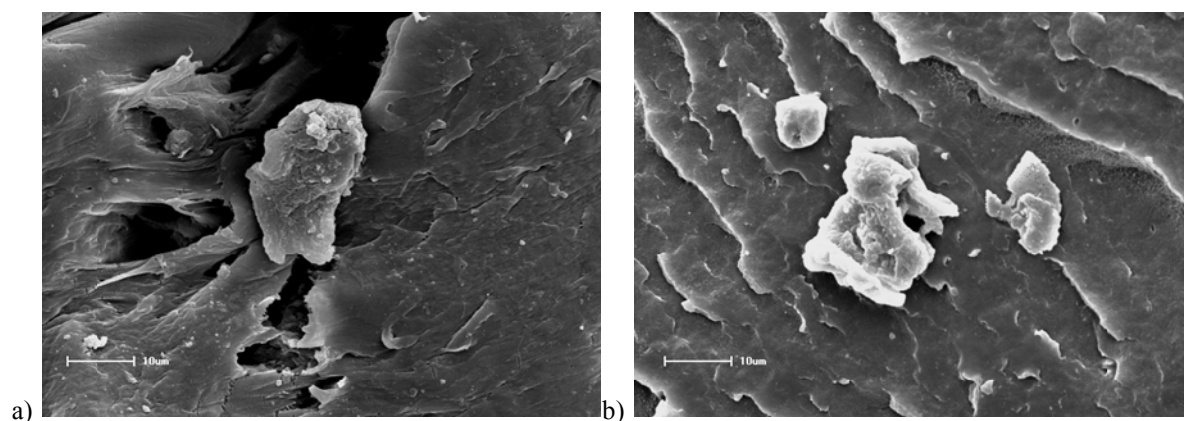


Figura B. 10 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD reciclado com 20% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

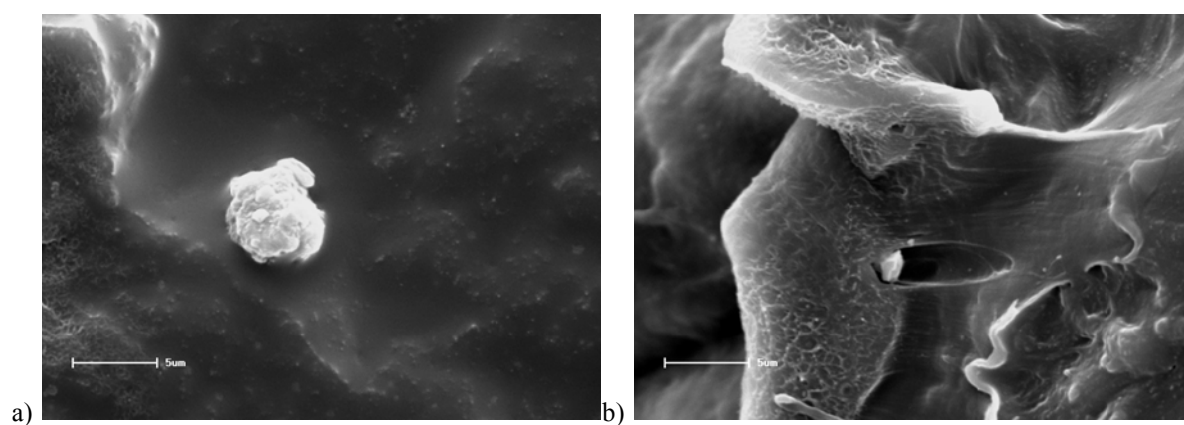


Figura B. 11 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD reciclado com 40% de borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

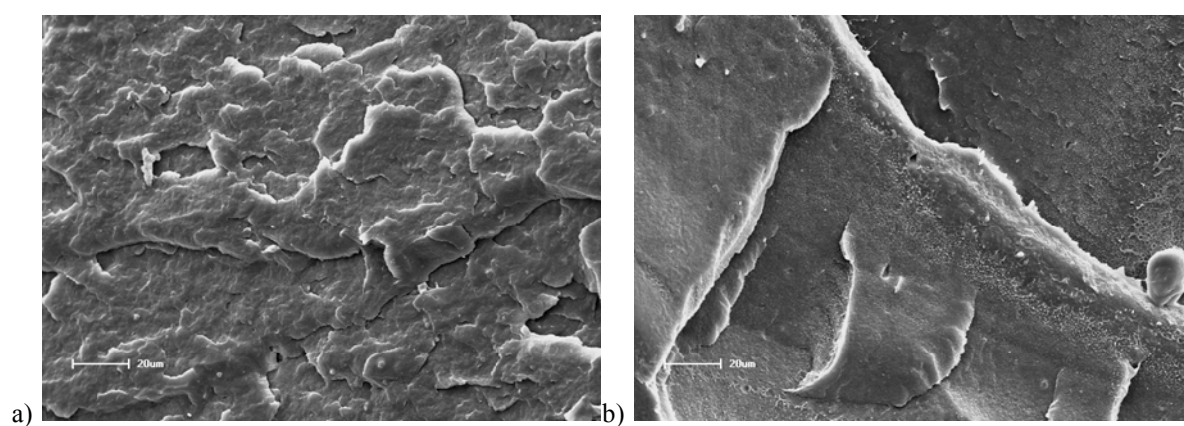


Figura B. 12 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD reciclado extrudado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

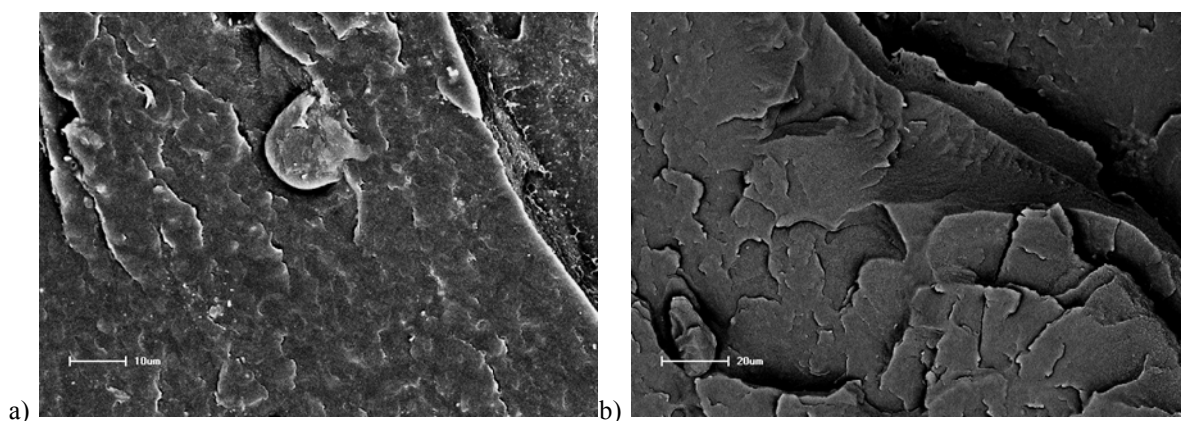


Figura B. 13 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de PEBD 50% virgem/ 50% reciclado sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

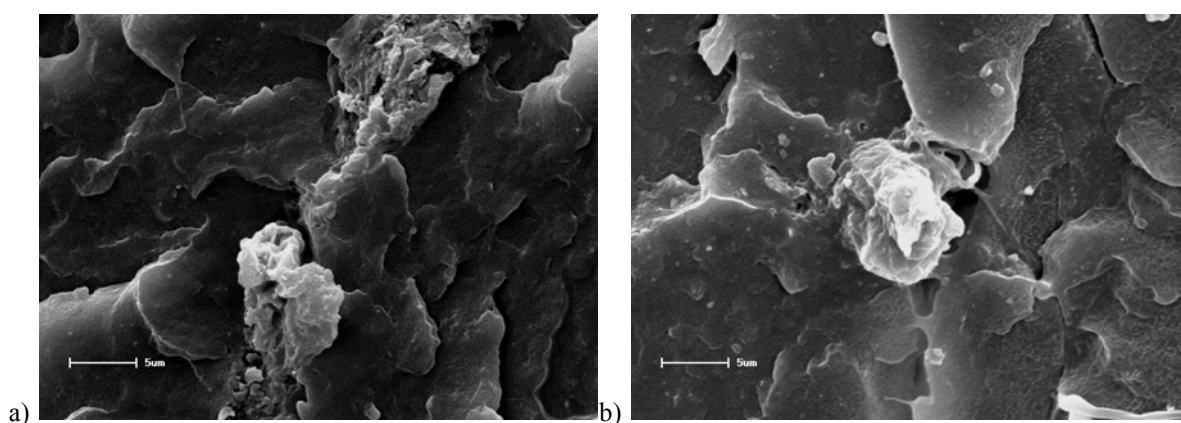


Figura B. 14 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de 45% PEBD virgem/ 45% PEBD reciclado/ 10% borracha de pneu sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

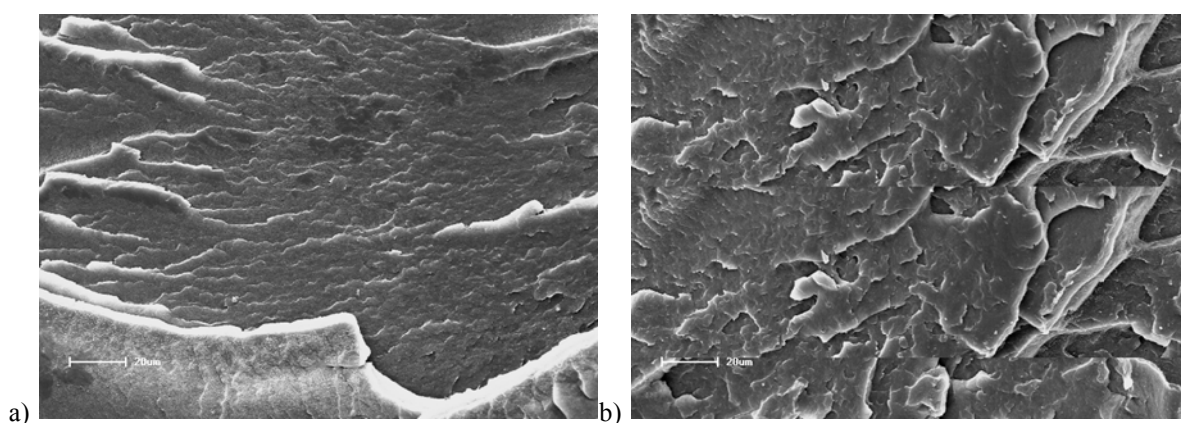


Figura B. 15 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas através de amostras de 50% PEBD virgem/ 50% PEBD reciclado extrudados sendo: a) sem tratamento com microondas; b) amostra tratada com microondas "*in situ*".

APÊNDICE C - Curvas de DSC obtidas através das formulações obtidas na pesquisa.

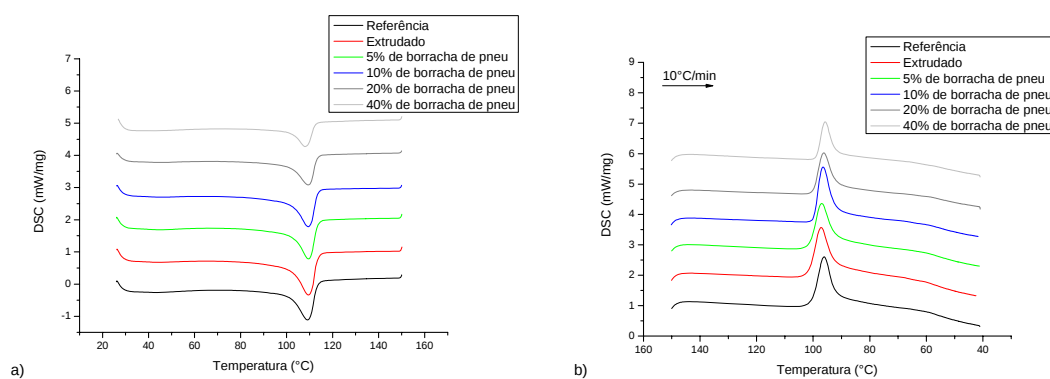


Figura C. 1 - Curvas de DSC obtidas nas formulações sem tratamento de PEBD virgem referentes à 1ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

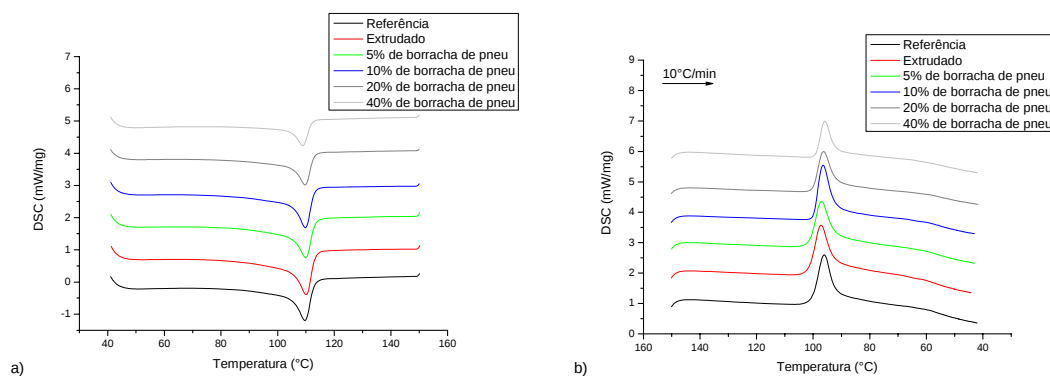


Figura C. 2 - Curvas de DSC obtidas nas formulações sem tratamento de PEBD virgem referentes à 2ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

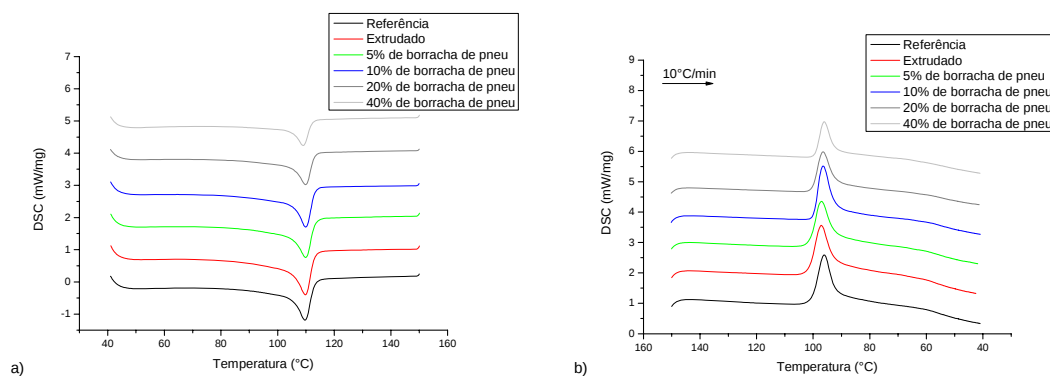


Figura C. 3 - Curvas de DSC obtidas nas formulações sem tratamento de PEBD virgem referentes à 3ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

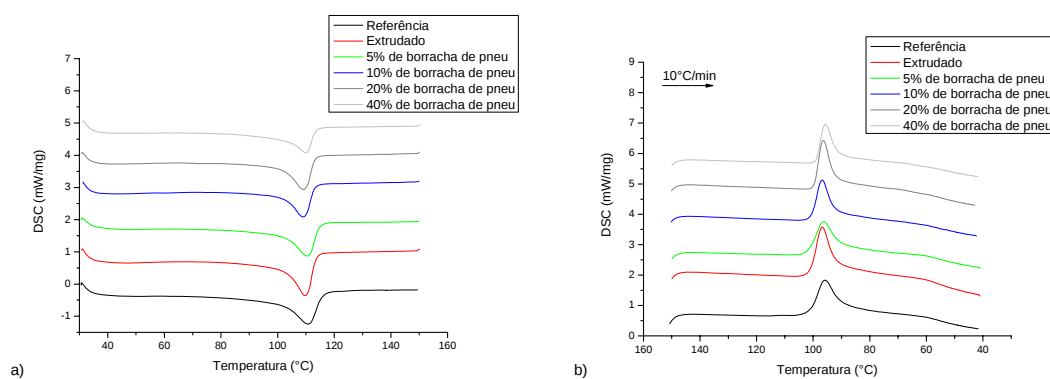


Figura C. 4 - Curvas de DSC obtidas nas formulações com tratamento com microondas de PEBD virgem referentes à 1ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

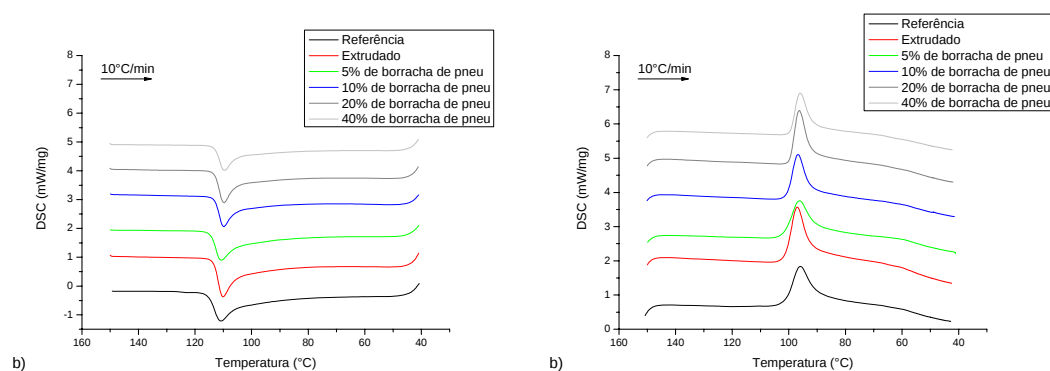


Figura C. 5 - Curvas de DSC obtidas nas formulações com tratamento com microondas de PEBD virgem referentes à 2ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

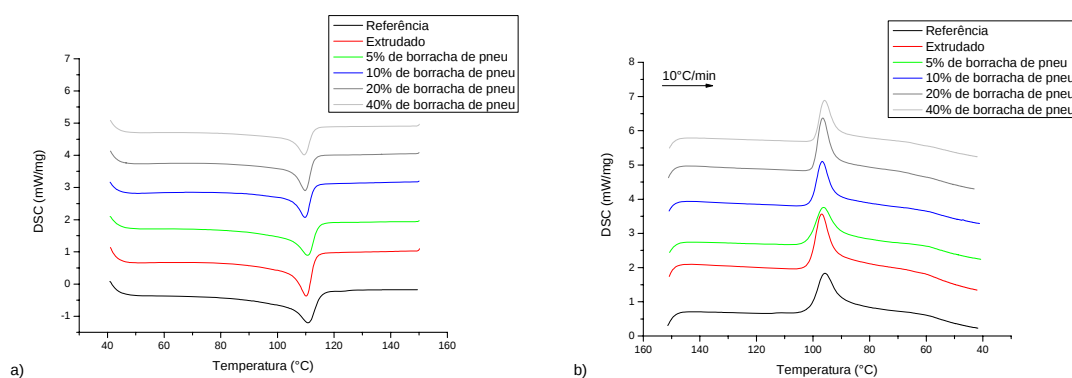


Figura C. 6 - Curvas de DSC obtidas nas formulações com tratamento com microondas de PEBD virgem referentes à 3ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

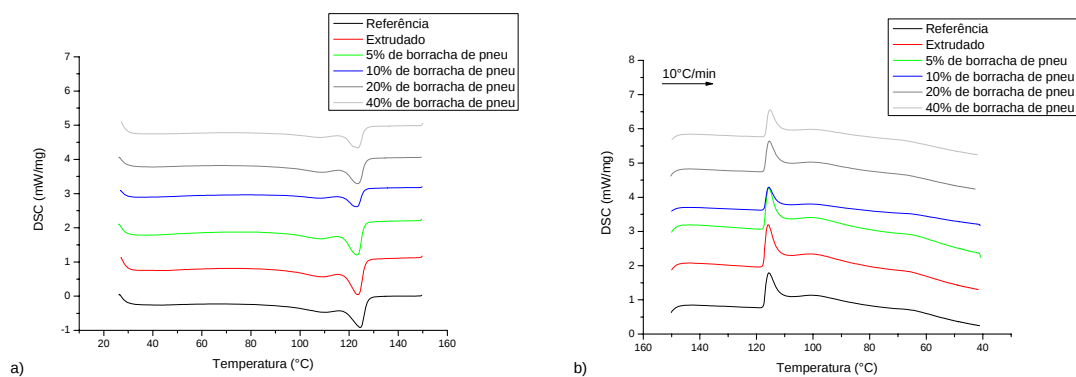


Figura C. 7 - Curvas de DSC obtidas nas formulações sem tratamento de PEBD reciclado referentes à 1ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

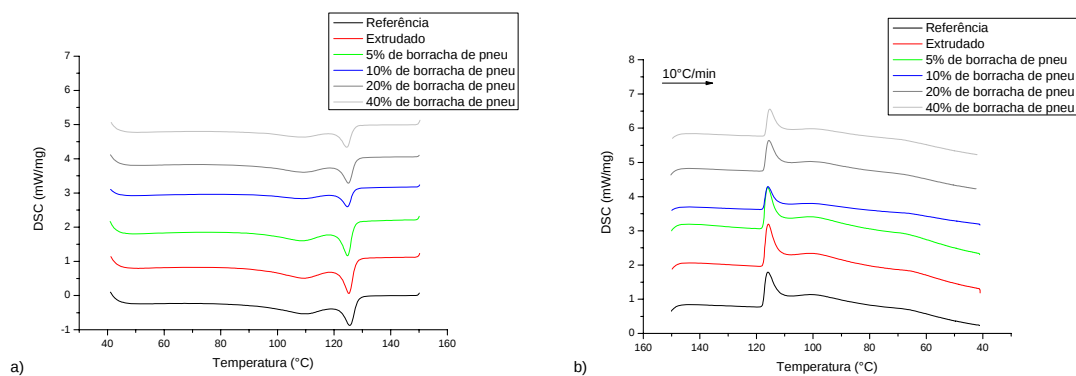


Figura C. 8 - Curvas de DSC obtidas nas formulações sem tratamento de PEBD reciclado referentes à 2ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

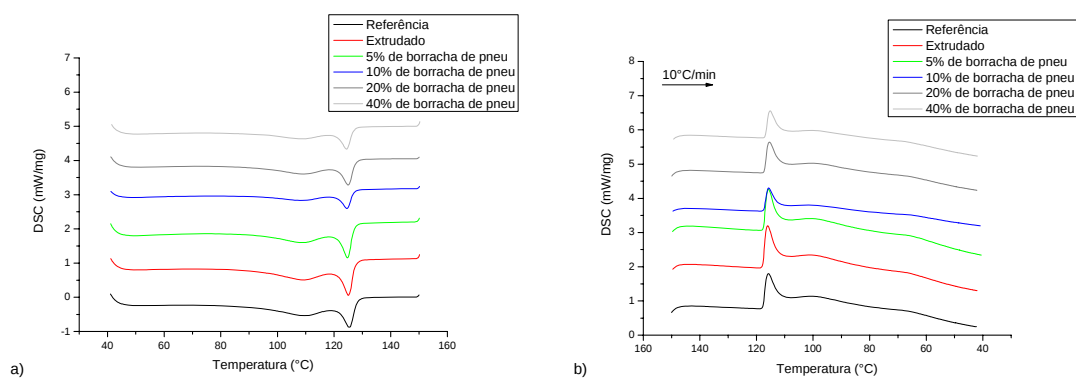


Figura C. 9 - Curvas de DSC obtidas nas formulações sem tratamento de PEBD reciclado referentes à 3ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

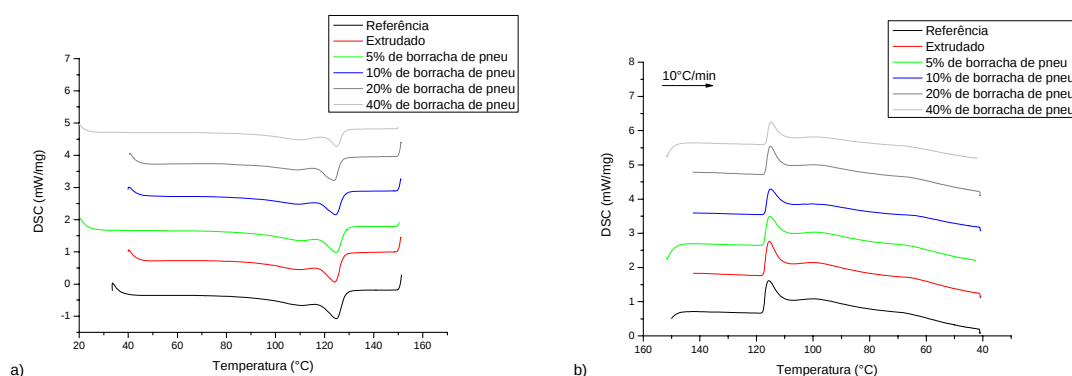


Figura C. 10 - Curvas de DSC obtidas nas formulações com tratamento com microondas de PEBD reciclado referentes à 1ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

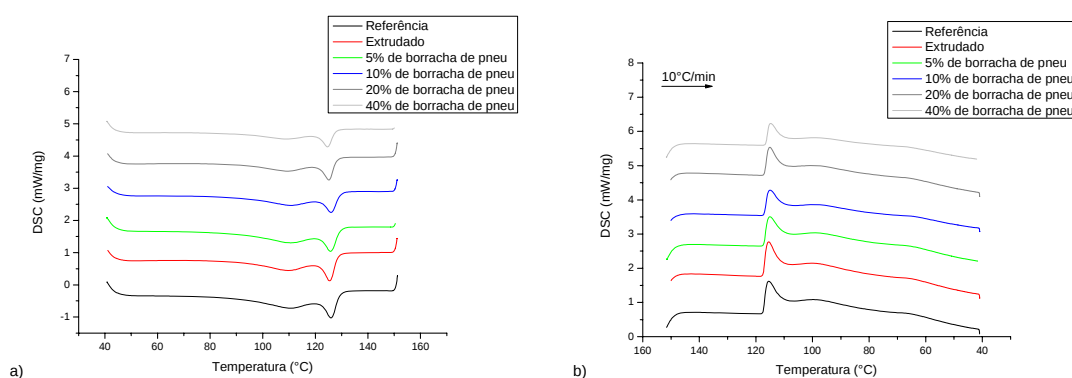


Figura C. 11 - Curvas de DSC obtidas nas formulações com tratamento com microondas de PEBD reciclado referentes à 2ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

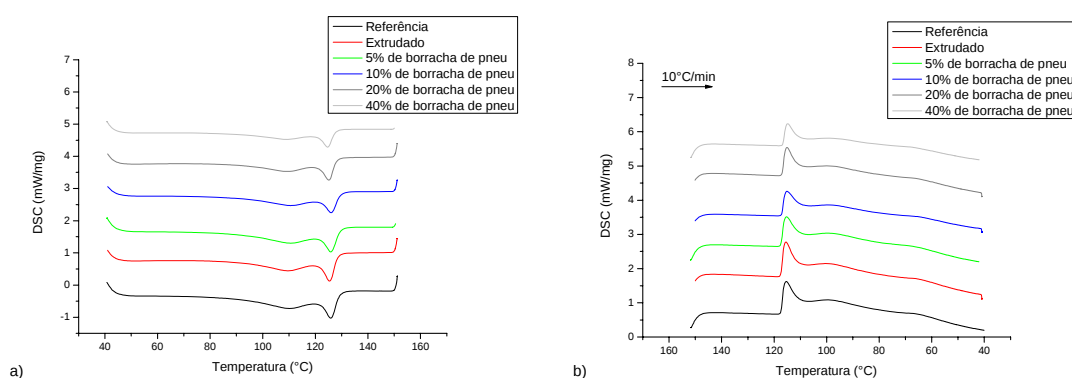


Figura C. 12 - Curvas de DSC obtidas nas formulações com tratamento com microondas de PEBD reciclado referentes à 3ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

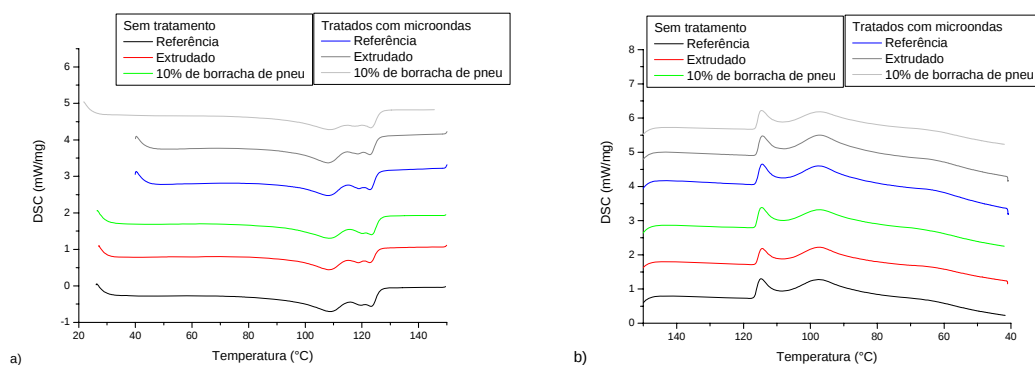


Figura C. 13 - Curvas de DSC obtidas nas formulações de 50% PEBD virgem/ 50% PEBD reciclado referentes à 1ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

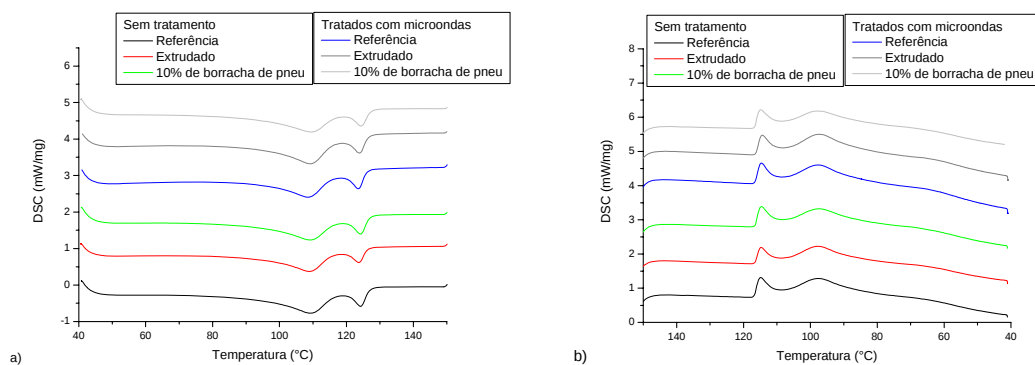


Figura C. 14 - Curvas de DSC obtidas nas formulações de 50% PEBD virgem/ 50% PEBD reciclado referentes à 2ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.

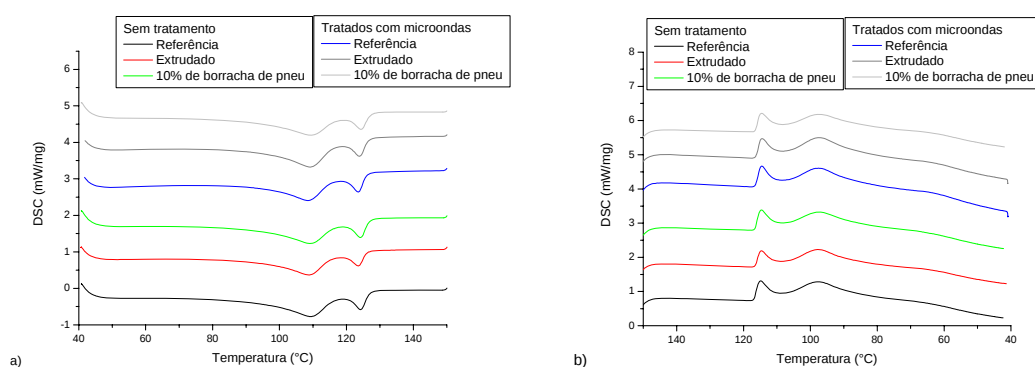


Figura C. 15 - Curvas de DSC obtidas nas formulações de 50% PEBD virgem/ 50% PEBD reciclado referentes à 3ª corrida, a 10°C/min, sendo a) aquecimento e b) resfriamento.