

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE

MESTRADO PROFISSIONAL EM

ENGENHARIA DE MATERIAIS

TIAGO MARTINEZ REGIS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS
A PARTIR DE POLIPROPILENO RECICLADO, RESÍDUOS DE BORRACHA
DE PNEU E CARBONATO DE CÁLCIO

São Paulo
2011

R337d Regis, Tiago Martinez.

Desenvolvimento e caracterização de compósitos híbridos a partir de polipropileno reciclado, resíduos de borracha de pneu e carbonato de cálcio / Tiago Martinez Regis – 2011.

97 f. : il. ; 30 cm + 1 CD-ROM

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) –
Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2011.

Bibliografia: f. 92-97.

1. PP reciclado. 2. Compósito. 3. Carbonato de cálcio. 4.
Resíduos de borracha. I. Título.

CDD 620.118

TIAGO MARTINEZ REGIS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS
A PARTIR DE POLIPROPILENO RECICLADO, RESÍDUOS DE BORRACHA
DE PNEU E CARBONATO DE CÁLCIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial á obtenção do título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. NILSON CASIMIRO PEREIRA

São Paulo
2011

TIAGO MARTINEZ REGIS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS
A PARTIR DE POLIPROPILENO RECICLADO, RESÍDUOS DE BORRACHA
DE PNEU E CARBONATO DE CÁLCIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia De Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial á obtenção do título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais.

Aprovado em 08 de fevereiro de 2011

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira – Orientador
Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Guilhermino José M. Fachine
Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Hélio Wiebeck
Universidade de São Paulo

Aos meus pais, mentores dessa minha jornada
e ao meu irmão pelo grande incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Nilson Casimiro Pereira pela sugestão do curso, apoio, incentivo e dedicação oferecidos durante todo o processo de desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Guilhermino José M. Fachine pela ajuda no desenvolvimento das idéias, co-orientação e apoio.

Aos técnicos de laboratório de processamento e caracterização de materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, Luiz Henrique Silveira, Abner Cabral Neto e Maria Liuba L. Crespo pelo apoio técnico e trabalhos prestados.

A Regisplast Indústria e Comércio pelos materiais fornecidos, apoio técnico e pela disponibilidade de máquinas e equipamentos. Aos funcionários Milton César e Mauricio Costa pelo apoio técnico e serviços prestados.

A aluna de Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais Carolina Sayuri Hattori pelas sugestões de pesquisa e desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos de sala pelo apoio e ajuda.

Aos meus pais pelo apoio moral.

Se A é o sucesso, então A é igual a X mais Y mais Z. O trabalho é X; Y é o lazer; e Z é manter a boca fechada.

Albert Einstein.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo estudar a possibilidade de utilizar-se um híbrido de cargas, constituído pela carga mineral carbonato de cálcio e por resíduos de borracha micronizada obtidos a partir de pneus descartados após uso, dispersas na matriz de polipropileno reciclado. Os compósitos obtidos foram preparados com diferentes concentrações de cargas: 30% de resíduos de borracha + 10 % de CaCO_3 ; 20% de resíduos de borracha + 7,5% de CaCO_3 ; 10% de resíduos de borracha + 5% de CaCO_3 ; somente 20% de CaCO_3 , e somente 20% de resíduos de borracha. Os compósitos obtidos foram caracterizados, através de ensaios reológicos, por medidas de índice de fluidez (ASTM D 1238) e análise dinâmico-mecânica (DMA); por ensaios mecânicos de resistência a tração (ASTM D 638), flexão em três pontos (ASTM D 790), resistência ao impacto Izod (ASTM D 256) e dureza shore D (ASTM D 2240); por ensaios térmicos como, deflexão térmica ao calor sob carga (ASTM D 648) e ponto de amolecimento vicat (ASTM D 1525). Também foram feitas imagens da superfície de fratura das amostras através do MEV (microscópio eletrônico de varredura). Comparando-se os resultados dos ensaios de resistência a tração das amostras, observou-se que com a utilização dessas diferentes cargas, ocorreu uma diminuição da resistência à tração na ruptura. O índice de fluidez apresentou considerável diminuição em seus índices com o aumento da adição das cargas, tanto nos compósitos quanto nos híbridos. O módulo elástico das amostras carregadas aumentou com a adição de carbonato de cálcio, tornou o material mais rígido, a adição de borracha fez com que o módulo de elasticidade das amostras diminuísse consideravelmente, tornou o material menos rígido. As imagens obtidas através do MEV puderam comprovar a pouca adesão entre a matriz polimérica e as partículas de CaCO_3 e de resíduo de borracha. O trabalho mostrou que com a formação de compósitos híbridos a partir das diferentes concentrações das cargas utilizadas, ocorreram alterações significativas nas propriedades dos compósitos e dos híbridos, obtidos. Com relação à análise de custos, o trabalho mostrou que a utilização de cargas híbridas na resina termoplástica de polipropileno reciclado torna-se vantajosa quando a diferença de custos entre a resina reciclada, sem carga, e os compósitos híbridos, seja considerável. Do ponto de vista da conservação do Meio Ambiente, a utilização de materiais recicláveis como matérias-primas, para a produção de novos artefatos, torna-se uma solução prática para obter compatibilidade e harmonia entre desenvolvimento e a qualidade do meio ambiente, ou seja, desenvolvimento sustentável.

Palavras Chaves: PP reciclado; compósito; carbonato de cálcio; resíduos de borracha.

ABSTRACT

The main objective of this work was study the possibility of using a fillers hybrid consisting of calcium carbonate, and micronized rubber waste obtained from discarded tires after use, dispersed in the matrix of recycled polypropylene. The composites were prepared with different concentrations of loads: 30% of rubber waste + 10% CaCO₃, 20% waste rubber + 7.5% CaCO₃, 10% of waste rubber + 5% CaCO₃; only 20% CaCO₃, and only 20% of rubber waste. The composites were characterized by rheological tests, by measurements of flow index (ASTM D 1238) and dynamic-mechanical analysis (DMA), for mechanical tests of tensile strength (ASTM D 638), three point bending (ASTM D 790), Izod impact (ASTM D 256) and Shore D hardness (ASTM D 2240), heat deflection temperature under load (ASTM D 648), Vicat softening point (ASTM D 1525). Were also made images of the fracture surface by MEV (scanning electron microscope). Comparing the results of tensile strength tests, was observed that the use of these different loads, occurred a decrease of the tensile strength until failure. The flow index showed a considerable decrease with addition of loads, both in the composites as in the hybrids. The elastic modulus increased with the addition of calcium carbonate, the material became more rigid. The addition of rubber made the modulus decreased considerably, the material became less rigid. The images obtained by MEV could confirm the poor adhesion between polymer matrix and the particles of CaCO₃ and waste rubber. The work showed that with the hybrid composites from different concentrations, occurred significant changes in the composites and hybrids properties. About the cost analysis, the study showed that the use of hybrid loads in recycled polypropylene thermoplastic resin becomes advantageous when the cost difference between the recycled resin, without charge, and the hybrid composites, is considerable. In point of view of environment preserving, the use of recyclable materials as raw for the production of new products, becomes a practical solution to obtain compatibility and harmony between development and environmental quality, in other words, sustainable development.

Keywords: PP recycled; composite; calcium carbonate; rubber powder.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Propriedades típicas do polipropileno (PP).....	24
Quadro 2	Propriedades físicas referenciais de um polipropileno homopolímero de uso geral.....	25
Quadro 3	Evolução da reciclagem mecânica no Brasil.....	40
Quadro 4	Propriedades do polipropileno reciclado.....	51
Quadro 5	Características do carbonato de cálcio.....	52
Quadro 6	Ficha técnica do PP-virgem. Ensaio em corpo de prova moldados por injeção Conforme norma ASTM D 4101 em placas de 1 mm de espessura.....	53
Quadro 7	Percentagens de borracha e carbonato de cálcio nas amostras.....	54
Quadro 8	Condições de processamento dos corpos de prova.....	56

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Esquema 1	Reações do processo de carbonatação.....	21
Esquema 2	Formas isoméricas configuracionais do polipropileno, onde R = - CH ₃	22
Gráfico 1	Efeito da velocidade de ensaio na resposta do PP em ensaio de tração uniaxial.....	28
Fotografia 1	Micrografia de MEV da superfície de fratura de PP tracionado a 500 mm/min (Aumento = 78X).....	29
Gráfico 2	Quantidades de plásticos reciclados em 2004 no Brasil.....	32
Fluxograma 1	Fluxograma esquemático de reciclagem mecânica de plásticos (após separação por tipo de resina).....	41
Fluxograma 2	Esquema ilustrativo da reciclagem energética.....	41
Fluxograma 3	Fluxograma genérico da reciclagem química.....	43
Fluxograma 4	Esquema de classificação para compósitos.....	46
Gráfico 3	Picos de cristalização para compósitos de polipropileno com 20% em volume de cargas de diferentes áreas superficiais: (a) sem carga, (b) 2,2 m ² /g, (c) 5,0 m ² /g e (d) 16,5 m ² /g.....	47
Gráfico 4	Diâmetro de partícula para amostra de carbonato de cálcio.....	52
Fotografia 1	Mistura do material na calandra Mecanoplast C400-3.....	55
Fotografia 2	Corpos de prova utilizados para ensaio de tração e dureza.....	56
Gráfico 4	Médias dos resultados de MFI para as amostras de I a VII.....	60
Gráfico 5	Comparativo entre as sete amostras ensaiadas.....	61
Gráfico 6	Médias para a resistência máxima a tração na ruptura para as amostras de I a VII.....	62
Gráfico 7	Médias do módulo de elasticidade para as amostras de I a VII.....	64
Gráfico 8	Médias da resistência máxima a flexão para as amostras de I a VII.....	65
Gráfico 9	Médias do módulo de flexão para as amostras de I a VII.....	66
Gráfico 10	Média dos resultados obtidos no ensaio de impacto nas amostras de I a VII.....	67
Gráfico 11	Média dos resultados obtidos no ensaio de HDT para as amostras de I a VII.....	69
Gráfico 12	Curva de Tan delta x Temperatura para as amostras I e VII.....	70
Gráfico 13	Curva retrabalhada de Tan delta x Temperatura, para as amostras I e VII.....	71

Gráfico 14	Curva de Tan delta x Temperatura para a amostra I e os compósitos híbridos II, III e IV.....	72
Gráfico 15	Curva retrabalhada de Tan delta x Temperatura, para a amostra I e os compósitos híbridos II, III e IV.....	72
Gráfico 16	Curva de Tan delta x Temperatura para a amostra I e os compósitos V e VI.....	73
Gráfico 17	Curva retrabalhada de Tan delta x Temperatura, para a amostra I e os compósitos V e VI.....	74
Gráfico 18	Módulo elástico conservativo em função da temperatura para as amostras I e VII....	75
Gráfico 19	Módulo elástico dissipativo em função da temperatura para as amostras I a VII.....	75
Gráfico 20	Média dos resultados obtidos no ensaio de dureza nas amostras de I a VII.....	76
Gráfico 21	Média dos resultados obtidos no ensaio VICAT nas amostras de I a VII.....	77
Fotografia 3	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra I (PP-reciclado). Ampliação de 1000X.....	78
Fotografia 4	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra II. Ampliação de 50X.....	79
Fotografia 5	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra III. Ampliação de 200X.....	79
Fotografia 6	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra IV. Ampliação de 1000X.....	80
Fotografia 7	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra V. Ampliação de 6500X.....	81
Fotografia 8	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra VI. Ampliação de 200X.....	81
Fotografia 9	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra VII. Ampliação de 50X.....	82
Fotografia 10	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra I (PP-reciclado). Ampliação de 500X....	82
Fotografia 11	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra II. Ampliação de 150X.....	83
Fotografia 12	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra III. Ampliação de 50X.....	84
Fotografia 13	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra IV. Ampliação de 200X.....	84

Fotografia 14	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra V. Ampliação de 250X.....	85
Fotografia 15	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra VI. Ampliação de 250X.....	85
Fotografia 16	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra VII. Ampliação de 50X.....	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	17
1.3	JUSTIFICATIVA.....	17
1.4	METODOLOGIA.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO ₃).....	19
2.1.1	Obtenção.....	20
2.2	POLIPROPILENO (PP).....	21
2.2.1	Principais propriedades do PP.....	23
2.2.2	Blendas de polipropileno e polietileno de baixa densidade.....	30
2.2.3	PP - Reciclado.....	31
2.3	RESÍDUOS SÓLIDOS DE PNEUS.....	33
2.3.1	Obtenção da borracha.....	36
2.3.2	Propriedades e aplicações.....	37
2.4	RECICLAGEM DE POLÍMEROS.....	39
2.4.1	Tipos de reciclagem de polímeros.....	39
2.5	MATERIAIS COMPÓSITOS.....	43
2.5.1	Efeito das cargas na estrutura da matriz.....	46
2.6	ADIÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO AO PP.....	47
2.7	ADIÇÃO DE ELASTÔMEROS AO PP.....	48
2.8	ADIÇÃO DE RESÍDUO DE BORRACHA E CaCO ₃ EM MATRIZ DE PP.....	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	MATERIAIS.....	51
3.2	MÉTODOS.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
4.1	ENSAIO DE MFI (ÍNDICE DE FLUIDEZ).....	60
4.2	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	61
4.3	ENSAIO DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO EM TRÊS PONTOS.....	65
4.4	ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD COM ETALHE.....	67
4.5	ENSAIO DE DEFLEXÃO TÉRMICA AO CALOR SOB CARGA (HDT).....	68

4.6	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMTA).....	69
4.7	ENSAIO DE DUREZA SHORE D.....	76
4.8	PONTO DE AMOLECIMENTO VICAT.....	76
4.9	ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DOS CORPOS DE PROVA DOS ENSAIOS DE IMPACTO E TRAÇÃO POR MICROSCOPIA.....	77
4.10	ANÁLISE DE CUSTOS.....	86
5	CONCLUSÕES.....	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

Com a crise do petróleo nas décadas de 60 e 70 os materiais poliméricos, que tiveram grandes desenvolvimentos científicos, atingiram preços exorbitantes. Para reduzir custos de fabricação, os transformadores de polímeros (fabricantes de peças) adotaram um procedimento antigo como meio de viabilização econômica: o uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins não reforçantes (RABELLO, 2000). Embora o desenvolvimento científico possibilite o aparecimento de novos polímeros através de novas sínteses de materiais orgânicos, estas envolvem a aplicação de muito capital e necessitam longo prazo de instalação. Assim, o desenvolvimento tecnológico atual está voltado principalmente para a modificação dos polímeros existentes, com o propósito de encontrar aplicações de novos materiais, modificados fisicamente (MASSON, 1998).

A necessidade despertou o maior interesse pelo uso técnico de cargas levando a grandes desenvolvimentos nesta área, atualmente as cargas se constituem no aditivo mais empregado (em termos percentuais de consumo) nos plásticos e algumas vezes, também as cargas podem ter outras funções específicas (RABELLO, 2000). O desenvolvimento de formulações com diferentes aditivos em plásticos podem permitir a substituição de materiais de engenharia convencionais. A incorporação de cargas como talco, carbonato de cálcio, pó de madeira, caulim e mica em termoplásticos, tem sido bastante investigada com a finalidade de reduzir custos e/ou modificar as propriedades mecânicas de acordo com as características da carga, as condições de processamento e as propriedades do polímero (MASSON, 1998)

Estas cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar as suas propriedades físicas e assim, o uso desses materiais carregados e/ou reforçados (matriz polimérica mais carga ou reforço), de um modo geral, tem como vantagens melhoria na estabilidade dimensional e nas propriedades mecânicas, tais como aumento no módulo de elasticidade, na resistência mecânica (tração, flexão ou compressão) e também melhoria na resistência mecânica (MASSON, 1998).

A incorporação das cargas é um dos mais importantes aspectos na tecnologia dos polímeros, uma vez que o desempenho do produto final está associado ao grau de dispersão e homogeneidade das cargas presentes. A importância da homogeneização é especialmente crítica nos casos de estabilizantes e de cargas. Quando estabilizantes são mal dispersos, poderá haver uma degradação intensa nos locais onde estão ausentes, podendo levar a falha prematura. Este problema é acentuado com os estabilizantes de alto ponto de

fusão, que não fundem durante a mistura e processamento. Aglomerados de cargas concentram tensões, podendo reduzir a vida útil do produto (RABELLO, 2000).

É no processo de mistura que se obtém um material adequado ou não para as suas aplicações. Alguns tipos de aditivos são incorporados ao polímero pelo próprio fabricante. Na maioria das vezes, entretanto, o transformador deve adicionar aditivos complementares em função das aplicações em que o produto estará sujeito, podendo se requerer uma etapa adicional da mistura do processamento propriamente dita. A composição ideal é determinada pelo método de processamento adotado, pelo conjunto de propriedades requeridas e pelos campos de uso do artigo final (RABELLO, 2000).

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um compósito híbrido a partir de uma matriz polimérica de polipropileno reciclado, carregada com resíduo de borracha de pneus e carbonato de cálcio. Mostrou que os compósitos e os compósitos híbridos podem causar grandes alterações no produto final, conferindo-lhe uma boa aparência, boas condições de processamento, gerando uma diminuição no custo da matéria prima e também podendo colaborar com o meio ambiente, encontrando-se uma aplicação para a grande quantidade de borracha descartada proveniente de pneus usados.

A escolha do polipropileno reciclado como matriz é devido ao fato de a reciclagem de produtos manufaturados estarem se tornando cada vez mais necessária, por razões tanto econômicas quanto ambientais, principalmente para materiais com valor significativo e/ou do qual seja gerada grande quantidade de resíduo.

Normalmente, os plásticos presentes em maior quantidade incluem o PEAD, o PEBD, o PP, o PS e o PET e, portanto os esforços de reciclagem normalmente concentram-se nestes polímeros, seja em forma isolada, aditivada, combinados com blendas ou reforçados em compósitos.

Produtos feitos de materiais reciclados são geralmente baratos e de qualidade moderada, então é necessário um conhecimento mais aprofundado dos materiais em questão para que se encontrem aplicações apropriadas e úteis de modo que os reciclados possam substituir, parcialmente ou integralmente, os polímeros virgens.

1.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho teve por objetivo desenvolver compósitos poliméricos com híbrido de carga mineral e resíduos de borracha de pneu. Os compósitos obtidos foram analisados por técnicas, mecânicas, térmicas, reológica como o MFI e por imagens feitas através de um MEV (microscópio eletrônico de varredura). Foram também analisados os custos dos compósitos e o seu aspecto visual. Com isso tornou-se possível a verificação da viabilidade do uso destes compósitos híbridos, para uma possível utilização, como fonte de matéria prima em indústrias de processamento de materiais poliméricos.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Desenvolver e caracterizar o compósito polimérico formado pela matriz polipropileno reciclado, com híbrido de carga mineral carbonato de cálcio (CaCO_3) e resíduos de borracha de pneu. Os compósitos foram analisados pelos ensaios de índice de fluidez, ensaio de resistência à tração, ensaio de flexão, resistência ao impacto Izod com entalhe, ensaios de HDT-VICAT, análise termo-dinâmico-mecânico (DTMA), ensaios de dureza e análise das imagens, feitas por um MEV, das superfícies de fratura dos corpos de prova. Também foi analisada, a viabilidade econômica das amostras.

1.3 JUSTIFICATIVA

Este projeto de Pesquisa tem importância por envolver o uso de materiais reciclados, como resíduos de borracha de pneu e o polipropileno reciclado, contribuindo para a preservação do meio ambiente, como proposta de reuso de materiais que seriam descartados em aterros sanitários.

A reciclagem de material plástico preocupa a sociedade, mundialmente, face ao grande volume de utilização e as implicações ambientais inerentes ao seu descarte não racional pós-consumo, como no setor de alimentos (FORLIN et al., 2002).

Os fatores que incentivam a reciclagem de materiais decorrem da necessidade de poupar e preservar os recursos naturais e da possibilidade de minimização de resíduos, o que reduz o volume a ser transportado, tratado e descartado. Assim, reciclando, são reduzidos os problemas ambientais e de saúde pública, assim como os sócio-econômicos decorrentes do descarte inadequado dos resíduos sólidos. Quando os resíduos são despejados em aterros

(sanitários ou industriais, dependendo das características dos mesmos), a reciclagem contribui para diminuir a quantidade dos resíduos aterrados, o que aumenta a vida útil desses locais de despejo (PIVA; WIEBECK, 2004).

Distinguem-se, essencialmente, duas fontes recicláveis de materiais plásticos: o material proveniente da indústria e o proveniente do pós-consumo (FORLIN et al., 2002). O material proveniente da indústria pode ser, considerado melhor para a reciclagem, pois normalmente, está bem separado, podendo ser facilmente moído e reprocessado. Diferentemente dos materiais provenientes do pós-consumo que deverão passar por etapas de separação, identificação, moagem, lavagem e secagem, para posteriormente serem reprocessados.

1.4 METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido partindo da revisão bibliográfica sobre reciclagem, compósitos e cargas e desenvolvimento experimental para obtenção dos materiais compósitos propostos. A metodologia utilizada para o levantamento bibliográfico envolveu pesquisa em livros, revistas e publicações; pesquisas em “websites” de empresas e entidades especializadas e informações com profissionais e pesquisadores das áreas correlatas ao tema da pesquisa.

Na parte experimental foram preparados e caracterizados compósitos híbridos a base de polipropileno reciclado, carbonato de cálcio e resíduos de borracha de pneu em diferentes concentrações. Os compósitos obtidos foram caracterizados por ensaios mecânicos de resistência a tração, ao impacto e dureza; ensaios térmicos de deflexão térmica ao calor, sob carga (HDT), temperatura de amolecimento VICAT (ponto de amolecimento VICAT) e reológicos, por determinação de índice de fluidez (IF) e análise termo dinâmico-mecânica (DMTA). Também foram feitas análises das superfícies de fratura dos corpos de prova através de imagens obtidas pelo MEV (microscópio eletrônico de varredura).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica abordará os materiais que foram utilizados para a obtenção dos compósitos.

2.1 CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO_3)

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é um mineral de ocorrência natural, bastante utilizado como carga em vários setores industriais; incluindo a indústria de plástico, oferecendo além de redução de custo, alteração de algumas propriedades (OTHMER; KIRK, 1992).

O carbonato de cálcio ocorre naturalmente como o principal constituinte de pedras calcárias, mármore e giz. O carbonato de cálcio em pó é produzido por dois métodos, em escala industrial. Ele é extraído dos depósitos naturais e em alguns casos é beneficiado. Ele também é feito por precipitação de óxido de cálcio e hidróxido de cálcio dissolvido. O carbonato de cálcio natural e o precipitado competem industrialmente, baseando-se primeiramente no tamanho de partícula e nas características fornecidas a um determinado produto (OTHMER; KIRK, 1992).

O carbonato de cálcio natural tem sido utilizado durante anos como o principal constituinte do betume. Desde 1945, o processamento do carbonato de cálcio natural tem visto a introdução do beneficiamento por flotação para remoção de impurezas e desenvolvimento do processo de moagem para a fabricação de produtos mais finos. O carbonato de cálcio precipitado foi introduzido primeiramente na Inglaterra em 1850; a produção industrial começou nos Estados Unidos por volta de 1903. O carbonato de cálcio é um dos mais versáteis minerais de enchimento e é consumido numa ampla gama de produtos incluindo papel, tintas, plásticos, borracha, tecidos, produtos para isolamento térmico, selantes e tintas para impressão. Tipos de alta pureza tanto do carbonato de cálcio natural quanto do precipitado atendem aos requisitos do Food Chemicals Codex e da United States Pharmacopeia e são utilizados em creme dental, cosméticos, alimentos e produtos farmacêuticos (OTHMER; KIRK, 1992).

2.1.1 Obtenção

Existem duas maneiras de obter o carbonato de cálcio: por extração de depósitos naturais ou por precipitação (OTHMER; KIRK, 1992).

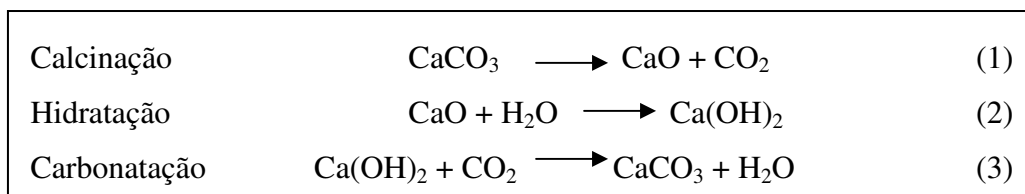
A produção do carbonato de cálcio natural começa com a mineração dos depósitos de giz, pedra calcária ou mármore. Os melhores depósitos para a maioria das aplicações industriais são aqueles que possuem alta pureza ($> 90\%$ CaCO_3) e alto brilho. A maioria das minas de carbonato de cálcio são do tipo abertas mas existem operações no subsolo. O minério é levado para um primeiro triturador para a redução de tamanho e então para o processamento na planta. O processo na planta é dependente do tipo de material que está sendo feito. Normalmente, produtos grosseiros que não necessitam de alta pureza, 90 – 98% de CaCO_3 , seguem para um segundo trituração. Pode ser um triturador cônico ou de mandíbula que produz material menor que 4 cm. A moagem final do produto para tamanho médio de partícula de aproximadamente $5\mu\text{m}$ pode ser feita num moinho de bolas ou num moinho de rolos. Produtos mais finos que $10\mu\text{m}$ geralmente envolvem processamento adicional normalmente num circuito de moinhos de bola a seco com classificação de ar (OTHMER; KIRK, 1992).

Para aqueles tipos que necessitam de alta pureza ou materiais mais finos o processo é diferente. Em condições ideais, a segunda etapa de trituração deveria reduzir o minério até o ponto no qual as impurezas minerais são liberadas, geralmente abaixo de $100\mu\text{m}$, sem produzir um excesso de grãos finos, O material pode então ser beneficiado através de um processo de flotação mineral no qual as impurezas são removidas. O processo de flotação produz um material com maior brilho que possui normalmente mais de 98% de CaCO_3 . Geralmente, o produto da flotação passa por um moinho de bolas para produzir um material com partículas de 2 a $50\mu\text{m}$. Produtos que possuem um tamanho médio de partícula abaixo de $2\mu\text{m}$ são normalmente obtidos em meio úmido ou em moinho de areia, sendo o produto final uma lama que pode ser comercializada após a adição de estabilizadores e biocidas, ou pode ser seca para produtos em pó (OTHMER; KIRK, 1992).

Carbonato de cálcio precipitado pode ser produzido por uma série de métodos mas apenas o processo de carbonatação é comercialmente utilizado nos Estados Unidos. Pedras calcárias são calcinadas em um forno para obter o dióxido de carbono e cal viva. A cal viva é misturada com água para produzir uma pasta de cal. O dióxido de carbono é borbulhado através da pasta de cal em um redor conhecido como carbonatador. O borbulhamento do gás continua até que o hidróxido de cálcio tenha se transformado em

carbonato. O ponto final da reação pode ser monitorado quimicamente ou por medição do pH. As condições de reação determinam o tipo do cristal, tamanho de partícula e a distribuição de tamanho produzido (OTHMER; KIRK, 1992).

As reações para este método são mostradas no esquema 1:



Esquema 1: Reações do processo de carbonatação.

Após a carbonatação, o produto pode ser purificado por peneiramento. Este peneiramento, também utilizado para controlar o tamanho máximo do produto é seguido de remoção de água. Filtros rotativos a vácuo, filtros de pressão, ou centrífugos são utilizados na remoção mecânica da água. A secagem final é realizada com o carbonato de cálcio natural num secador rotativo, *spray* ou *flash*. Produtos tendo tamanho médio de partícula desde submicrômetros (aproximadamente $0,03 \mu\text{m}$) até alguns micrômetros são disponíveis (OTHMER; KIRK, 1992).

Alguns tipos de carbonato de cálcio têm a superfície tratada para aperfeiçoar sua aplicação e disposição em plásticos. Nos tratamentos pode-se utilizar ácidos graxos, resinas e agentes de acoplagem. O revestimento reduz a energia de superfície facilitando então a dispersão de ligantes orgânicos (OTHMER; KIRK, 1992).

2.2 POLIPROPILENO (PP)

As resinas termoplásticas propilênicas são produzidas a partir do gás propileno, que é subproduto do refino do petróleo. Em seu estado natural, a resina é translúcida, leitosa e de excelente facilidade de coloração.

Existem dois tipos de polipropileno:

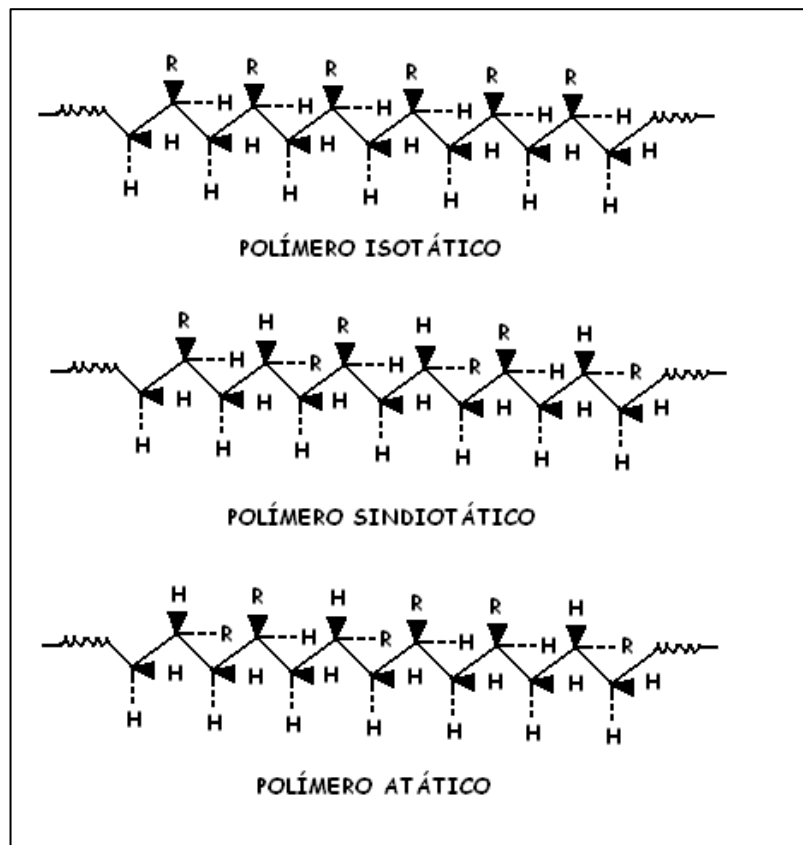
- a) “Polipropileno homopolímero”: A polimerização é feita apenas com o propeno (monômero do polipropileno), ou seja, as cadeias poliméricas são formadas por meros do mesmo tipo;
- b) “Polipropileno copolímero”: A polimerização é feita principalmente com o propeno e eteno, ou seja, as cadeias poliméricas são formadas por dois ou mais meros diferentes.

G. Natta, em 1954, obteve pela primeira vez o polipropileno (PP), empregando um sistema catalítico constituído de TiCl_4 e $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$.

O polipropileno (PP) pertence a família das poliolefinas, é um termoplástico produzido através da polimerização do propeno com o auxílio de catalizadores do tipo Ziegler (catalizadores por coordenação ou estereoespecíficos), semelhantes ao citado anteriormente.

O sistema catalítico é chamado estereoespecífico, pois controla a posição de cada unidade do mero que é adicionada a cadeia polimérica, e assim conduz a construção de longas cadeias em que os grupos metila das moléculas do polipropileno são arranjadas sistematicamente, ou seja, conduz a formação de um polímero final de estrutura especial regular, pré-determinada a partir de um mero assimétrico (ASSUMPÇÃO, 2000).

O processo de polimerização produz três diferentes estereoisômeros: atático (irregular), isotático e sindiotático, conforme ilustra o esquema 2.



Esquema 2: Formas isoméricas configuracionais do polipropileno, onde R = - CH₃.

O polipropileno atático é um material amorfo (não cristalino) dúctil, com pouca ou nenhuma resistência mecânica. Já o polipropileno sindiotático é facilmente cristalizado, porém não é muito encontrado, devido a relativa facilidade de formação do polímero isotático, em polimerizações estereoespecíficas. O polipropileno sindiotático é um polímero cristalino,

tem densidade e temperatura de fusão (aproximadamente 20° C) menores que o polipropileno isotático, além de ser mais solúvel em hidrocarbonetos (ASSUMPÇÃO, 2000).

O polipropileno isotático (PPi) dentre estes tipos de polímeros, é o de maior interesse prático por ser altamente cristalino, apresentar alto ponto de fusão, ser rígido e insolúvel a temperatura ambiente, tendo boa solubilidade acima de 80° C em solventes como o xileno, decalina e outros hidrocarbonetos (ASSUMPÇÃO, 2000).

2.2.1 Principais propriedades do PP

Sendo uma resina de baixa densidade, o polipropileno oferece um bom equilíbrio quanto às propriedades térmicas, químicas e elétricas acompanhadas de resistência moderada (ASSUMPÇÃO; 2000).

O polipropileno possui alta resistência química devido ao seu caráter cristalino. O polipropileno é solúvel apenas em temperaturas elevadas, acima de 80° C nos solventes como xileno, tetralina, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. É atacado por agentes oxidantes como o ácido sulfúrico e o ácido nítrico (ASSUMPÇÃO, 2000).

Em sua cadeia principal aparecem carbonos terciários, dando-lhe uma tendência a degradação oxidativa, tornando o polímero frágil. Esta ação é promovida por altas temperaturas, luz ultravioleta e tensão mecânica. É necessária a introdução de estabilizantes químicos para a sua proteção termooxidativa e fotooxidativa. Isso também pode ser feito, pela adição de 2% de negro de fumo (ASSUMPÇÃO, 2000).

O quadro 1 mostra as propriedades físicas de um polipropileno típico reforçado e não reforçado (ASSUMPÇÃO, 2000).

Testes DIN, ASTM ou UL	PROPRIEDADES	Polipropileno (PP) não-reforçado	PP Reforçado com 20-40% de fibra de vidro	PP modificado com com elastômero
PROPRIEDADES FÍSICAS				
DIN (53479)	Massa específico g/cm ³	0,90-0,905	1,05-1,24	0,89-0,91
DIN (53473)	Absorção de água% 24h, 3mm de espessura	0,01-0,03	0,01-0,05	0,01-0,03
DIN (53455)	Resistência a tração (10 ² kgf/cm ²)	3,5	4,2 – 10,9	2,0-3,0
DIN (53455)	Along. na ruptura (%)	10-20	2,0-3,6	300-500
DIN (53457)	Módulo de tração (10 ⁴ kgf/cm ²)	1,2	3,0-6,0	1,2
DIN (33457)	Módulo de flexão (10 ⁴ kgf/cm ²)	1,6	2,8-6,0	1,5
D 256 (ASTM)	Resistência ao impacto (kg cm/cm)	2,7-12,0	5,4 –27	5,75
D 785 (ASTM)	Dureza Rockwell R	80-110	110	50-85
PROPRIEDADES TÉRMICAS				
DIN (52612)	Condutividade térmica (10 ⁻⁴ cal/s cm ² °C/cm)	2,8	–	3,0-4,0
DIN (52328)	Expansão térmica linear (10 ⁻⁵ cm/cm °C)	5,6-10,0	2,8-5,4	5,6-8,9
DIN (53461)	Temperatura de deflexão (°C) a 18,5 kgf/cm ²	42-60	110-165	42-60
UL 94+)	Índice de inflamabilidade	HB	HB	HB
PROPRIEDADES ELÉTRICAS				
DIN (53481)	Rigidez dielétrica (kV/mm)	20-26	18	20-26
DIN (53438)	Constante dielétrica até 1 kHz	2,2-2,6	2,36	2,3
DIN (53483)	Fator de dissipação até 1kHz	0,0005-0,0018	0,0017	0,0003
DIN (53482)	Resistividade volumétrica (ohm/cm) a 22,8°C – 50%	10 ¹⁷	2 x 10 ¹⁶	10 ¹⁵

+) Também disponível nos tipos V-2, V-1 e V-0

Quadro 1 - Propriedades típicas do polipropileno (PP).

A temperatura de fusão cristalina do polipropileno (T_m) isotático é aproximadamente de 176°C e sua temperatura de transição vítrea (T_g) fica compreendida num intervalo de -30°C a -5°C dependendo, portanto de sua taticidade e de sua história térmica. (ASSUMPCÃO, 2000)

O quadro 2 mostra algumas das propriedades físicas do polipropileno isotático.

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALOR
Densidade	g/cm^3	0,90
Calor de fusão (ΔH)	J/mol	63-260
Temperatura de amolecimento	$^\circ\text{C}$	150
Temperatura máxima de serviço	$^\circ\text{C}$	120
Temperatura de fragilização	$^\circ\text{C}$	-10
Temperatura de deflexão térmica (HDT) 1820 KPa	$^\circ\text{C}$	57-63
Calor específico J/kg	$^\circ\text{C}$	1790
Resistência a tração	MPa	36,0
Módulo de elasticidade em tração	GPa	2,1
Resistência a Flexão	MPa	48
Resistência ao impacto Izood (com entalhe)	J/m	27
Coefficiente de expansão linear	$10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	6-10
Dureza Shore D	-	70-80
Resistividade elétrica	Ωm	10^{16} - 10^{17}
Tempo para 'Stress Cracking'		Elevado
Aparência (PP orientado ou nucleado)	-	Translúcido

Quadro 2: Propriedades físicas referenciais de um polipropileno homopolímero de uso geral.

As propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno isotático são muito influenciadas por sua cristalinidade. Devido à temperatura de fusão cristalina do polipropileno ser relativamente alta, este polímero apresenta uma boa resistência mecânica até altas temperaturas. Por outro lado a utilização do polipropileno é limitada por sua fragilidade, na faixa de transição vítrea.

As propriedades físicas gerais dos polipropilenos são semelhantes as do polietileno de alta densidade (HDPE), distinguindo-os pela alta temperatura de distorção térmica, rigidez, dureza, menor densidade e elevado ponto de amolecimento.

O polipropileno em relação ao polietileno de alta densidade (HDPE) tem temperatura de serviço mais elevada e maior resistência à tração.

O polipropileno tem menor encolhimento no molde e fornece artigos moldados com maior brilho.

O polipropileno pode ser aplicado para os seguintes produtos: filmes para embalagens e alimentos, embalagens industriais, cordas, tubos para água quente, fios e cabos, frascos, caixas de bebida, auto peças, fibras para tapetes e utilidades domésticas, potes, fraldas e seringas descartáveis (www.ambientes.ambientebrasil.com.br).

- **Comportamento termo-mecânico do polipropileno**

O comportamento mecânico dos polímeros depende de sua mobilidade molecular, ou seja, da sua estrutura, e das condições de ensaio. As propriedades de polímeros amorfos, por exemplo, são altamente dependentes do grau de restrição de mobilidade das macromoléculas.

A temperatura de transição vítrea T_g , é uma transição de segunda ordem e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido a rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita devido à coesão molecular. Se à temperatura ambiente o polímero está acima da sua T_g , o material é flexível; se estiver abaixo da sua T_g e não apresentar outras transições secundárias, o material é rígido e frágil.

Dependendo de sua estrutura molecular, mais ou menos rígida, um polímero exibe sua T_g em maior ou menor temperatura. A presença de cadeias principais ou grupos laterais flexíveis, substituições assimétricas ou plastificantes, abaixa a T_g . Já, fortes interações intramoleculares, a presença de grupos laterais volumosos e rígidos (estereoimpedimento), são fatores que aumentam a T_g . Em temperaturas acima da T_g , o efeito do tempo se torna mais significativo nas propriedades de termoplásticos, pois as macromoléculas sob tensão possuem energia térmica suficiente para orientação e movimentação das cadeias até o alcance de um novo estado de equilíbrio. Assim, pela avaliação da estrutura, do tempo de solitação do esforço e/ou da temperatura de utilização é possível prever o comportamento mecânico de polímeros (VAN KREVELEN, 1990).

As propriedades de polímeros semi-cristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. Os fatores que mais influenciam na cristalinidade do polímero são fixados durante a síntese. Assim, a massa molar e sua distribuição, a regularidade da cadeia (estereorregularidade) e a morfologia do PP, são ditados durante a síntese, embora mudanças de propriedades relativas à mudanças na cristalização do material podem ser atribuídas ao fenômeno da pós-cristalização. As regiões semicristalinas do PP são ligadas pelas regiões amorfas e influenciam fortemente as

propriedades mecânicas. Processos de recristalização à temperaturas acima de 80°C influenciam a temperatura de deflexão térmica (HDT), a resistência ao impacto, densidade e módulo (FIEBIG J, 1999).

A classificação de polímeros apenas pelo perfil das curvas tensão versus deformação se torna ambígua ao considerarmos o caráter viscoelástico dos polímeros. Na avaliação das propriedades mecânicas de polímeros é importante conhecer os efeitos da variação da temperatura ou do tempo de ensaio para um determinado material. Outros fatores, como tipo de esforço, geometria do corpo de prova e fatores ambientais; podem também favorecer o comportamento frágil ou dúctil de polímeros. Por estes motivos, ligados à maior complexidade inerente aos materiais poliméricos, os mecanismos de fratura normalmente descritos para os metais não podem ser diretamente aplicados aos polímeros (TOBOLSKY E MARK, 1980).

A classificação das fraturas de polímeros pode ser feita por meio de curvas de tensão versus deformação em ensaios de tração. Devido às características viscoelásticas dos polímeros, onde os processos de relaxação são importantes, um mesmo polímero pode apresentar vários tipos de curvas de tensão versus deformação em função das condições experimentais. Além da fratura frágil caracterizada por alto módulo e pequena deformação (menor que 20%), as curvas típicas de fraturas dúcteis podem ser do tipo extensão uniforme (típica de elastômeros), estiramento a frio e as com formação de pescoço que podem ser divididas em primeiro e segundo tipo. Na curva do tipo estiramento a frio, por exemplo, a tensão aumenta até atingir o ponto de escoamento, diminui e a partir daí, a deformação fica localizada na seção mais estreita do corpo de prova.

Ensaio de tração de termoplásticos são normalmente conduzidos em velocidades determinadas pelas normas padronizadas em função das características do corpo de prova e do polímero. No entanto, devido ao caráter viscoelástico desses materiais, ensaios de tração conduzidos em diferentes velocidades fornecem informações interessantes sobre o comportamento mecânico dos termoplásticos. Para corpos de prova de dimensões iguais às descritas na ASTM638 corpo V, amostras de PP tracionadas a 5 mm/min não rompem nas condições do ensaio. O gráfico 1 mostra um perfil típico da curva tensão versus deformação para o PP, onde se observa estiramento a frio (escoamento localizado) nas amostras tracionadas a 5, 25 e 50 mm/min. O corpo de prova nesses ensaios torna-se não uniforme a partir da formação do pescoço com a seção transversal exibindo duas diferentes áreas, a inicial e a correspondente ao pescoço. Após a conversão completa do corpo de prova nessa

seção menor do pescoço, ocorre um aumento significativo de tensão antes da ruptura do polímero tracionado a 25 mm/min, reforçado pela orientação.

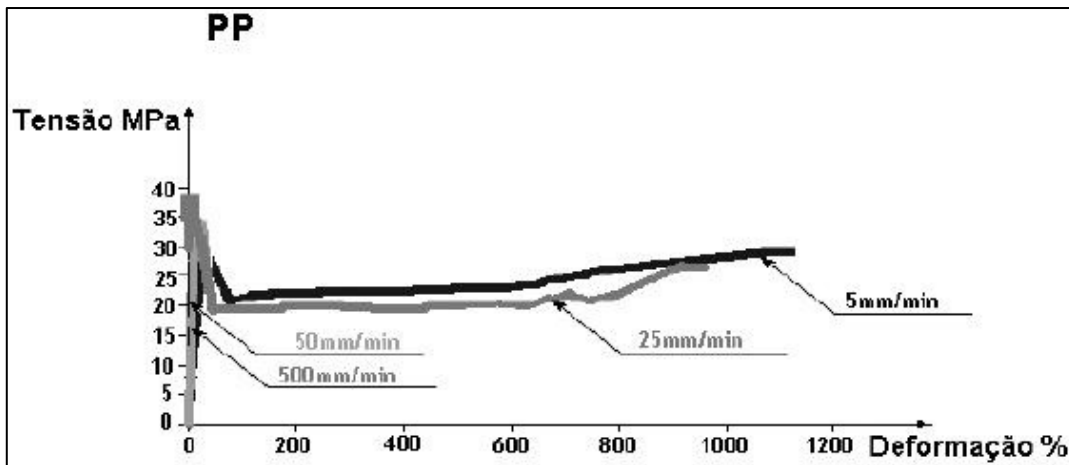
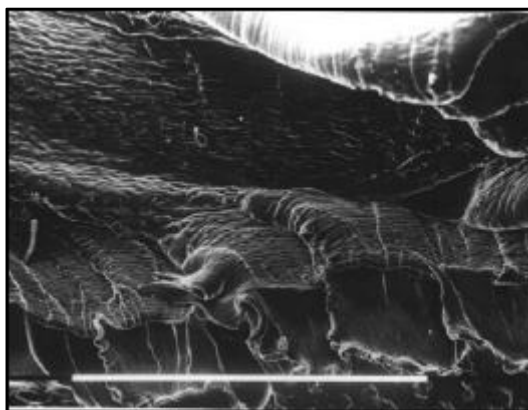


Gráfico 1: Efeito da velocidade de ensaio na resposta do PP em ensaio de tração uniaxial.

Fonte: de Strapasson et al., 2000.

Mesmo quando tracionado a 500 mm/min, o PP mostra-se bastante dúctil como pode ser observado na micrografia de MEV (microscopia eletrônica de varredura) da superfície de fratura (Figura 3.4). Devido à geometria do corpo de prova, mesmo a maior velocidade de ensaio não é suficiente para forçar uma fratura frágil à temperatura ambiente já que a T_g do PP fica em torno de 0°C , ou seja, o material é bastante flexível à temperatura ambiente. Assim, em razão de sua estrutura muito flexível, o PP apresenta-se como um material dúctil mesmo em solicitações mecânicas rápidas.

As propriedades mecânicas típicas do polipropileno, conforme citadas por Kausch (1987), incluem um módulo de Young entre 1,25 e 2,40 GPa e resistência de 33 MPa. No entanto, estes valores podem ser alterados devido às características do polipropileno específico e suas condições de processamento. Kalay e Bevis (1997), variando os parâmetros tempo (0,4 a 1 s), temperatura do fundido (205 a 240°C) e pressão de injeção (100 a 160 bar) em moldagens com o PP, alcançaram variações de módulo (2100 a 2600 MPa) e resistência à tração (38 a 55 MPa) significativas. A fotografia 1 mostra a micrografia de MEV da superfície de fratura do PP tracionado.



Fotografia 1: Micrografia de MEV da superfície de fratura de PP tracionado a 500 mm/min (Aumento = 78X).

Fonte: Strapasson et al., 2000.

- Degradação do Polipropileno

O PP é um polímero altamente susceptível à fotodegradação quando exposto as intempéries. A energia absorvida por influência de calor, luz, tensões mecânicas etc, causa ruptura das ligações C-H do carbono terciário, que possui ligações mais fracas que os demais carbonos, gerando assim radicais livres que são capazes de reagir com o oxigênio e formar peróxidos e hidroperóxidos, que por sua vez produzem mais radicais livres ocasionando a cisão das cadeias. As alterações nas propriedades do polímero em decorrência da fotodegradação resultam em um material com baixas propriedades mecânicas, além de alterações nas propriedades físicas, como o amarelecimento e perda de transparência (KELENT, 1983).

Mudanças nas propriedades do PP, um polímero semi-cristalino, podem ser originadas através de mudanças químicas no material por pós-cristalização, degradação térmica durante processamento ou por envelhecimento físico, até mesmo as características geométricas da rosca da extrusora pode acelerar o processo de degradação do polímero. Em contraste com outras poliolefinas (por exemplo polietilenos), a cisão de cadeias afeta preferencialmente as maiores macromoléculas do PP, reduzindo o tamanho médio de cadeias. Esse fenômeno conduz à redução da distribuição de massa molar e pode ser usado na degradação controlada do polímero em processo de extrusão reativa na presença de peróxidos orgânicos para a geração de radicais livres. A consequência usual do envelhecimento do PP é a sua fragilização e perda significativa de tenacidade. A influência de mudanças químicas nas propriedades do polímero pode ser minimizada pela adição de sistemas estabilizadores, como

o CaCO_3 e compostos fenólicos em diferentes concentrações, que protegem do calor, ultravioleta, irradiação e da exposição a diversos meios (STRAPASSON, 2004).

O processo de moldagem por injeção pode levar à degradação do polímero e, portanto, os parâmetros de processamento devem ser bem ajustados para se ter um produto com boas propriedades mecânicas. De fato, a velocidade e a pressão de injeção, o perfil de temperatura utilizado, a orientação molecular induzida, a temperatura de resfriamento do molde, entre outros, são parâmetros importantes no processo de injeção. O PP é um polímero muito sensível a condições de resfriamento já que é um material muito cristalino. Amostras de PP resfriadas lentamente dão origem a materiais frágeis devido ao favorecimento do crescimento de esferulitos. A utilização de um resfriamento rápido e/ou do uso de agente antinucleantes força o material a se tornar mais homogêneo e dúctil já que os esferulitos não têm tempo para crescer e fragilizar o material (STRAPASSON, 2004).

A temperatura é importante em todas as fases do ciclo de injeção, por influenciar o aquecimento e resfriamento do material. Se a temperatura de processamento for muito baixa, o material apresenta alta viscosidade com conseqüente maior tensão de cisalhamento, o que leva a fratura na massa fundida e má aparência do produto final. Por outro lado, quando altas temperaturas de processamento são usadas, ocorre oxidação e cisão das cadeias na presença de O_2 , causando a degradação do material, normalmente monitorada por medidas de viscosidade ou mesmo por cromatografia (STRAPASSON, 2004).

A literatura dispõe de poucas informações sobre a degradação termomecânica do PP, sendo que a maioria dos estudos foca a degradação decorrente de repetidas injeções. São reportadas normalmente as correlações entre degradação e propriedades mecânicas, mas raramente análises estatísticas mais rigorosas são realizadas quando são relatados os resultados alcançados (STRAPASSON, 2004).

2.2.2 Blendas de polipropileno e polietileno de baixa densidade

Ocasionalmente, durante o processo de reciclagem do polipropileno, ocorrem contaminações do polipropileno reciclado com o polietileno. Na fase de separação dos materiais plásticos a serem reciclados, pode ocorrer uma ligeira contaminação do polipropileno com o polietileno de baixa densidade ou de alta densidade. Por vezes essa contaminação pode ser provocada intencionalmente para que o material adquira uma viscosidade menor ou maior, de acordo com a sua aplicação final.

Durante as duas últimas décadas, o estudo de propriedades mecânicas de blendas de plásticos tem recebido atenção especial em razão de dois aspectos principais: a combinação das diferentes propriedades de polímeros distintos cria novos produtos com propriedades melhoradas e, no caso da reciclagem de plásticos, a utilização de blendas físicas de polímeros reduz o custo do processo ao eliminar a etapa de separação. O PP já foi misturado a vários outros polímeros, conforme relatado por vários autores. Dentre elas está a mistura com o polietileno de baixa densidade (OJEDA et al., 1995).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero parcialmente cristalino (50 - 60%) com T_m na região de 110 a 115°C e suas propriedades compreendem uma combinação de tenacidade, alta resistência ao impacto e flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Outras propriedades incluem: densidade (0,912-0,925 g/cm³), índice de refração (1,51-1,52), dureza (40-50 Shore D), tração no escoamento (6,2-11,5 MPa), alongamento no escoamento (100-800%), resistência à tração (6,9-16 MPa), módulo elástico (102-240 MPa) e alongamento máximo (100-800%).

Bertin e Robin (2002) cita ser comum a utilização de blendas compostas de 90% PEBD (de filmes de PEBD de cobertura de pallets) e de 10% PP (de containers de PP usados na horticultura) coletados do lixo. De fato, vários aspectos de blendas PP/PEBD já foram estudados e publicados em periódicos.

A complexidade das blendas poliméricas pode ser evidenciada até mesmo em blendas com um único tipo de polímero. O PP virgem, por exemplo, quando misturado ao PP reciclado apresenta dificuldades associadas à contaminação, degradação parcial, pigmentações distintas e uma vasta distribuição de massa molar (MARTINS; PAOLI, 2001).

2.2.3 PP Reciclado

A reciclagem de produtos manufaturados tem se tornado cada vez mais necessária, por razões tanto econômicas como ambientais, principalmente para materiais com valor significativo e/ou do qual seja gerada grande quantidade de resíduo. Segundo dados publicados pelo Compromisso Empresarial para Reciclagem -CEMPRE, foram recicladas no Brasil as quantidades de plásticos apresentadas no gráfico 2.

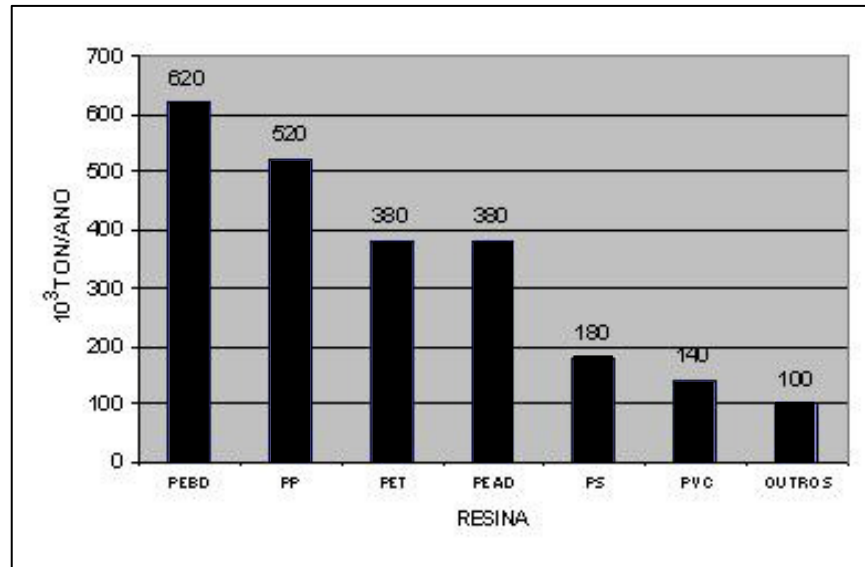


Gráfico 2: Quantidades de plásticos reciclados em 2004 no Brasil.

Fonte: CEMPRE.

A natureza e a quantidade dos diferentes tipos de polímeros em uma determinada região geográfica dependem dos consumidores e do uso industrial local. Além disso, variações nestes índices de consumo podem ter um impacto econômico elevado em indústrias de reciclagem nas quais um grande investimento inicial tenha sido feito.

Normalmente, os plásticos presentes em maior quantidade incluem o PEAD, o PEBD, o PP, o PS (poliestireno) e o PET (poli tereftalato de etileno) e, portanto os esforços de reciclagem normalmente se concentram nestes polímeros, sejam em forma isolada, aditivados, combinados em blendas ou reforçados em compósitos.

Produtos feitos de materiais reciclados são geralmente baratos e de qualidade moderada, então é necessário um conhecimento mais aprofundado dos materiais em questão para que se encontrem aplicações apropriadas e úteis de modo que os reciclados possam substituir, parcialmente ou integralmente, os polímeros virgens. Estudos realizados simulam o reprocessamento repetido de reciclados (potencial de reciclagem em múltiplas extrusões) ou o reprocessamento/utilização (método da reciclagem simulada), com a utilização de uma etapa de envelhecimento termo-oxidativo acelerado.

Aurrekoetxea et al. (2001) utilizaram o método do reprocessamento (injeção) no estudo das propriedades mecânicas do PP reciclado. A viscosidade do fundido foi reduzida e a cristalinidade foi aumentada com o reprocessamento. Além disso, o módulo elástico e a tensão de escoamento aumentaram com o reprocessamento, enquanto alongamento na ruptura e a tenacidade à fratura diminuíram.

Incarnato et al. (1999 e 2003) estudaram o efeito de três ciclos de processamento para avaliar a cristalinidade e a morfologia do PP por medidas de viscosidade,

de cromatografia (GPC) de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Durante a reciclagem de plásticos pós-consumidos há tensões térmicas e mecânicas (especialmente por cisalhamento) agindo no fundido e com isso há quebra de macromoléculas. É interessante notar que a presença de cargas, como o CaCO₃ descrito no trabalho de La Mantia e Dintcheva (2003), aumenta a viscosidade do PP (ou de qualquer polímero) no seu estado fundido.

Jansson et al. (2003), utilizando o método da reciclagem simulada (ciclos de envelhecimento e extrusão intercalados) observaram um efeito "zig-zag", com um efeito global tendendo à diminuição do alongamento na fratura (originalmente 700%) do PP (aditivado com antioxidante-amina) com a seqüência de ciclos. Foi mostrado também que a ordem que as etapas de extrusões e envelhecimentos acontecem influenciam o material final.

No caso dos autores, extrusões seguidas de envelhecimento degradaram bem mais o material do que quando a seqüência foi invertida. O grau de cristalinidade, medido por DSC, mostrou um ligeiro aumento (de 39 para 41%) após um ciclo de extrusão, mantendo-se neste patamar para os últimos ciclos. Múltiplas extrusões deste material, isoladamente, causaram uma redução de alongamento na ruptura de 700 para 550% após 7 ciclos. Um outro PP (aditivado com antioxidante-fenólico e contendo impurezas de PEAD) utilizado pelo mesmo autor, mostrou resultados diferentes, o envelhecimento não mostrou influenciar o alongamento mesmo para 20 ciclos; múltiplas extrusões deste material, isoladamente, causaram uma leve redução de alongamento na ruptura de 800 para 750% após 7 ciclos. É comentado que em todos os resultados o alongamento na ruptura mostrou uma grande variação (scatter) de resultados, com mais de 100% de desvio mesmo após a exclusão, nos cálculos para cada ponto, do resultado superior e inferior de um conjunto de cinco medidas (STRAPASSON, 2004).

2.3 RESÍDUOS SÓLIDOS DE PNEUS

A palavra pneu tem sua origem na Grécia antiga. Os gregos usavam o termo *pneuma* com os significados de sopro, vento ou ar. A partir desse termo, nasceu *pneumatikós*, que queria dizer relativo ao sopro, ao ar, à respiração.

Os romanos antigos tomaram a palavra emprestada ao grego, passando a grafá-la *pneumáticus* em seu idioma, o latim. Da Roma antiga, a palavra se estendeu às chamadas línguas latinas, como francês, italiano, espanhol e português.

Foi por influência do francês que passamos a usar o termo “com o significado atual. Em 1895, dicionários franceses já registravam a palavra pneu – grafada exatamente da mesma forma como a usamos em português – com o significado de ‘revestimento de borracha inflado por ar comprimido, usado nas rodas de veículos’”.

Como ocorre com tantas outras palavras, o termo acabou tornando-se também uma gíria e ganhando novos usos e significados, nascidos não se sabe bem como. (www.goodyear.com.br, 2010)

- Borracha para Pneus

As principais borrachas utilizadas para a fabricação de pneus são: Natural (NR) e sintéticas como, por exemplo, SBR (copolímero de estireno e butadieno).

A borracha sintética mais consumida no mundo é o SBR, porque é utilizada na fabricação da maior parte de pneus, além de grandes artefatos para as mais variadas aplicações.

O elastômero de SBR é sintético, mas é bastante parecido com a borracha natural, embora menos elástico, é mais homogêneo.

A vulcanização é feita a temperaturas que vão desde 120° C a 170° C.

A dosagem normal de enxofre é de 2,0 phr e de 1,5 a 2,0 phr de acelerador. Onde phr = 1 parte para cada 100 partes de borracha.

A melhoria das propriedades físico-mecânicas é obtida com a adição de cargas reforçadoras: negros de fumo das séries 200 e 300 e sílicas precipitadas.

O SBR é compatível com a maioria dos elastômeros, ou seja: mistura bem com outros tipos de borracha.

O SBR não resiste aos derivados de petróleo, ozônio, radiação UV.

A borracha SBR é obtida pelo processo de emulsão e por isso pode conter um teor de umidade de até 0,5%.

Quando obtida pelo processo em solução é identificada como SSBR e não contém umidade.

Os SBR e SSBR comuns apresentam aproximadamente 23% de estireno e 77% de butadieno.

Produtos com alto teor de estireno apresentam combinação inversa: S-6H tem 83% de estireno e apenas 17% de butadieno.

- Reciclagem de Pneus

Os pneus usados podem ser reutilizados após sua recauchutagem. Esta consiste na remoção por raspagem da banda de rodagem desgastada da carcaça e na colocação de uma

nova banda. Após a vulcanização, o pneu "recauchutado" deverá ter a mesma durabilidade que o novo. A economia do processo favorece os pneus mais caros, como os de transporte (caminhão, ônibus, avião), pois nestes segmentos os custos são melhor monitorados.

Há limites no número de recauchutagem que um pneu suporta sem afetar seu desempenho. Assim sendo, mais cedo ou mais tarde, os pneus são considerados inservíveis e descartados.

Os pneus descartados podem ser reciclados ou reutilizados para diversos fins. Neste caso, são apresentadas, a seguir, várias opções:

Na engenharia civil

O uso de carcaças de pneus na engenharia civil envolve diversas soluções criativas, em aplicações bastante diversificadas, tais como, barreira em acostamentos de estradas, elemento de construção em parques e playgrounds, quebra-mar, obstáculos para trânsito e, até mesmo, recifes artificiais para criação de peixes.

Na regeneração da borracha

O processo de regeneração de borracha envolve a separação da borracha vulcanizada dos demais componentes e sua digestão com vapor e produtos químicos, tais como, álcalis, mercaptanas e óleos minerais. O produto desta digestão é refinado em moinhos até a obtenção de uma manta uniforme, ou extrudado para obtenção de material granulado. A moagem do pneu em partículas finas permite o uso direto do resíduo de borracha em aplicações similares às da borracha regenerada.

Na geração de energia

O poder calorífico de raspas de pneu equivale ao do óleo combustível, ficando em torno de três vezes acima ao da madeira.

Os pneus podem ser queimados em fornos já projetados para otimizar a queima. Em fábricas de cimento, sua queima já é uma realidade em outros países. A Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) informa que cerca de 100 milhões de carcaças de pneus são queimadas anualmente nos Estados Unidos com esta finalidade, e que o Brasil já está experimentando a mesma solução.

No asfalto modificado com borracha

O processo envolve a incorporação da borracha em pedaços ou em pó. Apesar do maior custo, a adição de pneus no pavimento pode até dobrar a vida útil da estrada, porque a borracha confere ao pavimento maiores propriedades de elasticidade ante mudanças de temperatura. O uso da borracha também reduz o ruído causado pelo contato dos veículos com a estrada. Por causa destes benefícios, e também para reduzir o armazenamento de pneus velhos, o governo americano requer que 5% do material usado para pavimentar estradas federais seja de borracha moída (www.compam.com.br, 2010).

2.3.1 Obtenção da borracha

A Borracha Natural é o produto sólido obtido pela coagulação de látices de determinados vegetais, sendo o principal a *Hevea Brasiliensis*. Essa matéria-prima vegetal, proveniente da planta conhecida vulgarmente como seringueira, é nativa da Amazônia. Embora seja grande o número de espécies que por uma incisão na casca extrusam secreção de aspecto semelhante ao látex, somente algumas produzem quantidade e qualidade suficientes para exploração em bases econômicas. (www.luvras.com.br; 2010).

A borracha natural (NR) é a mais elástica, chegando a atingir alongamento de 900% em relação ao comprimento inicial.

A flexibilidade e a resiliência são outras propriedades características. Juntando à borracha natural uma boa percentagem de polibutadieno se consegue os melhores valores de resiliência, que é a capacidade de desenvolver energia mecânica recebida.

A NR não resiste aos derivados de petróleo (solventes, óleos, combustíveis, lubrificantes) nem ao ozônio, a radiação solar (UV) e ao intemperismo (luz, variação de temperatura, gases, poeiras, umidade).

A faixa de temperatura que a borracha natural suporta vai de -20°C a $+70^{\circ}\text{C}$. A vulcanização é feita a 145°C . A temperatura acima desta, o material decompõe-se formando resíduos pegajosos. Para evitar esse fenômeno, basta adicionar 20 partes de polibutadieno, podendo-se assim trabalhar sem problemas com temperaturas até 150°C .

Por sua alta insaturação (sítios reativos), requer alto teor de enxofre (2,5 phr) e baixa dosagem de acelerador (1 phr) por manter bom nível de vulcanização.

A borracha natural é compatível com a maioria dos elastômeros ou borrachas.

As melhores propriedades mecânicas da borracha ocorrem quando ela têm a menor aditivção de componentes.

Quando a maior quantidade de produtos a ela incorporados, menor a sua resiliência, flexibilidade e elasticidade. Como ela se degrada facialmente sob o efeito da luz e o calor, esta é aditivada com agentes de proteção: antioxidantes e antiozonantes que garantem longa durabilidade (GRISSON, 2010).

2.3.2 Propriedades e Aplicações

As borrachas têm encontrado muitas aplicações nos artefatos industriais e de consumo, porque é o único grupo de materiais aptos a fornecerem propriedades elásticas em uma larga faixa de temperaturas.

Os projetistas escolhem o tipo de borracha devido a sua larga faixa de propriedades.

O desenvolvimento de borrachas sintéticas tem origem na necessidade de criar-se materiais com maior resistência a óleos e combustíveis. Químicos agressivos, óleos hidráulicos, substâncias refrigeradoras e para alimentos, devem ser acomodadas e as borrachas devem ser cuidadosamente formuladas e testadas para assegurar segurança necessária à vida.

A borracha é usada para gaxetas e retentores em quase qualquer ambiente e para componentes mecânicos em maquinário de todos os tipos. É também aceitável para peças que devam ter razoável resistência a contaminantes comuns, como componentes de circuito impresso, que serão limpos com solventes. Borrachas adequadas reterão suas propriedades indefinidamente, sob qualquer condição de tempo: quente, frio, seco, úmido.

A combinação de resistência ao tempo e a habilidade de manter forças de retenção indefinidamente, torna a borracha muito aceitável para retentores de instrumentos eletrônicos. Exemplos incluem gaxetas de capas protetoras, retentores de cabos e fibras, coxins e luvas. Componentes de borracha são também usados em ambientes severos de aplicações náuticas, retentores eletrônicos delicados.

Borrachas de EPDM têm excepcional resistência à água e ozônio, enquanto o silicone não é afetado por extremas alterações de tempo.

Sem falar no silicone, as borrachas são essencialmente materiais de hidrocarbonetos e trabalham dentro de uma limitada faixa de temperaturas. Temperaturas mais baixas que a mínima sempre endurecerão o material (mas ela relaxará à medida que a temperatura aumenta) e temperaturas extremamente baixas podem tornar o material

quebradiço. Temperaturas maiores que a máxima degradarão a borracha, acabando por destruí-la.

Em veículos, onde os componentes necessitam trabalhar com segurança em ambiente de alta temperatura, durante a exposição a óleos quentes, fluidos de freio e outros químicos.

A propriedade de dureza é facilmente reconhecida, mas ela deve ser especificada em projetos para alcançar um dado objetivo. Borrachas sólidas atingem de 20 a 98 Shore A, onde 20 é extremamente macio, como espuma e 98 é duro, como baquelite ou náilon.

Os projetistas usam borracha em toda faixa de dureza e cada aplicação deve ser considerada individualmente. Uma vez que um molde tenha sido produzido, é relativamente fácil fazer a mesma peça em outras cores e durezas, para servir a diferentes aplicações. Seja qual for a dureza requerida, pode ser ainda necessário que ocorra a deformação do componente de borracha, a fim de que ele seja selado contra uma superfície irregular ou para resistir à abrasão.

A capacidade de expandir-se bastante e retornar rapidamente à condição inicial é o que distingue a borracha do plástico. Esta propriedade não apenas torna possível a elasticidade, mas também permite que os projetistas usem as borrachas para fornecer forças constantes, em tensão ou em compressão.

Compósitos de borracha de alta qualidade permanecerão elásticos durante todo o período para o qual foram projetados, independentemente dos ciclos de movimento que eles suportam. No entanto, todas as borrachas relaxarão em alguma extensão, sob constante deformação. Todos os tipos de borracha são elásticos. Borrachas naturais são fortes e resistentes, mas podem ter vida limitada se expostas ao ozônio ou luz do sol. Borrachas termoplásticas geralmente têm elasticidade mais baixa e os tipos mais macios relaxam quando deformadas, dando origem à deformação permanente.

As borrachas podem ter uma larga variedade de propriedades elétricas (incluindo a eletricidade e a magnética) e pela composição adequada pode ser altamente condutiva ou totalmente isolante. Todos os tipos de borracha podem ter propriedades elétricas variadas e uma larga faixa de compósitos pode ser produzida para diferentes aplicações. Borrachas de silicone podem ser altamente condutivas com a adição de partículas de prata ou, mais comumente, carbono.

Resiliência é a propriedade da borracha de absorver um impacto, devolvendo o impactante; a energia absorvida é transformada em calor. Dependendo do tipo de borracha e

compósito, alguma energia será convertida em calor dentro do material. Um material de alta resiliência devolve quase toda a energia; um material de baixa resiliência pode parecer "morto", como um pneu de alto desempenho.

As borrachas têm sido usadas para propósitos de controle de energia. Elas vão das mais simples como bandas elásticas, pára-choques e equipamentos esportivos, às mais complexas como sistemas de suspensão de carros. A borracha é também avaliada por seu controle de vibração. Ela é extensivamente usada em acoplamentos flexíveis. Todas as borrachas podem ser usadas para controle de energia e podem ser compostas para variar sua resiliência fundamental para os requerimentos exatos do projetista (www.borrachaatual.com.br; 2010).

2.4 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

A agência de proteção ambiental Norte-americana (EPA) define reciclagem como “a coleta, processamento, comercialização e uso dos materiais considerados lixo”. Já a definição encontrada em dicionário, traz a reciclagem como “o processo pela qual passa um mesmo material já utilizado para fazer um mesmo produto ou um produto equivalente”. Assim, segundo essas definições, a reciclagem consiste num processo de transformação de materiais, previamente separados, de forma a possibilitar a sua recuperação. Estes materiais podem ter duas origens: rejeitos de processo industrial ou produto pós-consumo (PIVA; WIEBECK, 2004).

A rentabilidade do mercado de reciclagem de embalagens plásticas no Brasil, como em outros países desenvolvidos, mostra aspectos atraentes para iniciativas empresariais do setor, com reflexos sócio-econômicos diretos relacionados com a melhoria da qualidade de vida da população, geração de renda, economia de recursos naturais e atenuação de problemas ambientais (FORLIN, FLÁVIO; 2002).

2.4.1 Tipos de reciclagem de polímeros

Dependendo Do objetivo a ser atingido ou do processo envolvido, a reciclagem de polímeros pode ser englobada em três tipos distintos: mecânica, química e energética (PIVA; WIEBECK, 2004).

No Brasil, a reciclagem mecânica é o processo mais utilizado. Estima-se que cerca de 20% dos resíduos plásticos pós-consumo passam por esse processo. Na Europa, no

entanto, encontramos os três processos de reciclagem bem desenvolvidos, sendo que, em alguns países, a reciclagem energética é preferida, atingindo 50% de utilização em relação às outras.

A tendência mundial é reciclar, ao máximo, materiais plásticos e incinerar o restante para recuperar energia na forma de vapor ou eletricidade.

- Reciclagem mecânica

No estado de São Paulo, aproximadamente 600 a 800 instalações industriais reciclam resíduos sólidos na forma conhecida como mecânica, gerando mais de 200 mil toneladas de material granulado por ano. Entre os polímeros mais reciclados encontram-se o PEBD, PEAD, PVC, PS e PP. O PET vem pouco a pouco sendo agrupado a essas resinas, e é o polímero que atualmente mais tem contribuído para o aumento da percentagem de material reciclado por ano.

A reciclagem de resíduos sólidos de origem urbana é a que mais tem crescido, como pode ser observado pelo quadro 3, onde é apresentada a evolução da reciclagem mecânica no Brasil. Atualmente estima-se o crescimento da reciclagem “total” ao redor de 15 a 20% ao ano.

A reciclagem mecânica pode ser dividida em dois tipos: resíduos industriais e pós-consumo. As etapas que a constituem são: moagem, lavagem, secagem, extrusão e granulação.

Na reciclagem mecânica de resíduos industriais, as operações unitárias mais empregadas são a moagem e a extrusão, podendo ser utilizado o processo de aglutinação.

Quantidade (1000 t)*					
2003	2004	2005	2006	2007	Taxa de crescimento (%)
703	745	860	914	962	9,2

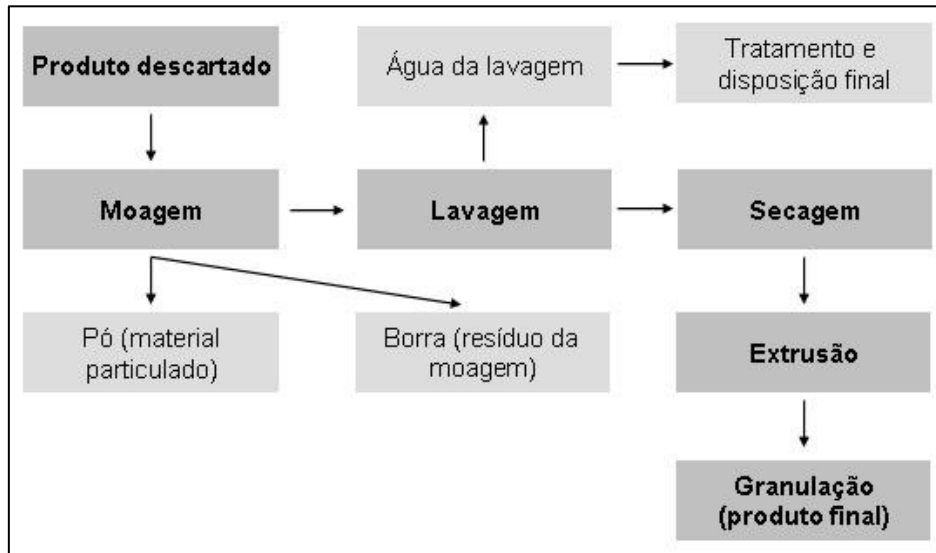
* Valores estimados

Quadro 3: Evolução da reciclagem mecânica no Brasil.

Fonte: (www.plastvida.org.br)

No Fluxograma 1 é ilustrado um processo esquemático de reciclagem mecânica de resíduos pós-consumo.

A diferença fundamental entre o processo de reciclagem para resíduos pós-consumo e resíduos industriais é que, neste último, as etapas de lavagem e secagem não são realizadas.

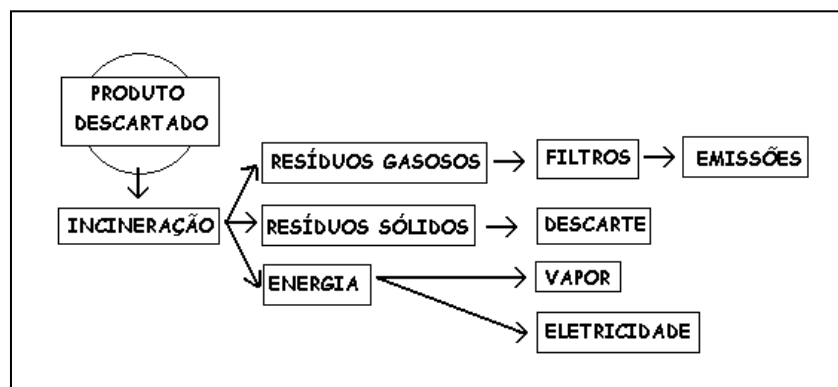


Fluxograma 1: Fluxograma esquemático de reciclagem mecânica de plásticos.

Fonte: Piva; Wiebeck, 2004.

- Reciclagem energética

A reciclagem energética consiste na compactação dos resíduos e subseqüentemente “queima”, gerando energia, resíduos sólidos e gasosos. Este processo, Fluxograma 2, é baseado no alto poder calorífico dos plásticos utilizando-os neste caso como “combustíveis sintéticos” (PIVA; WIEBECK, 2004).



Fluxograma 2: Esquema ilustrativo de reciclagem energética.

Fonte:Piva; Wiebeck, 2004.

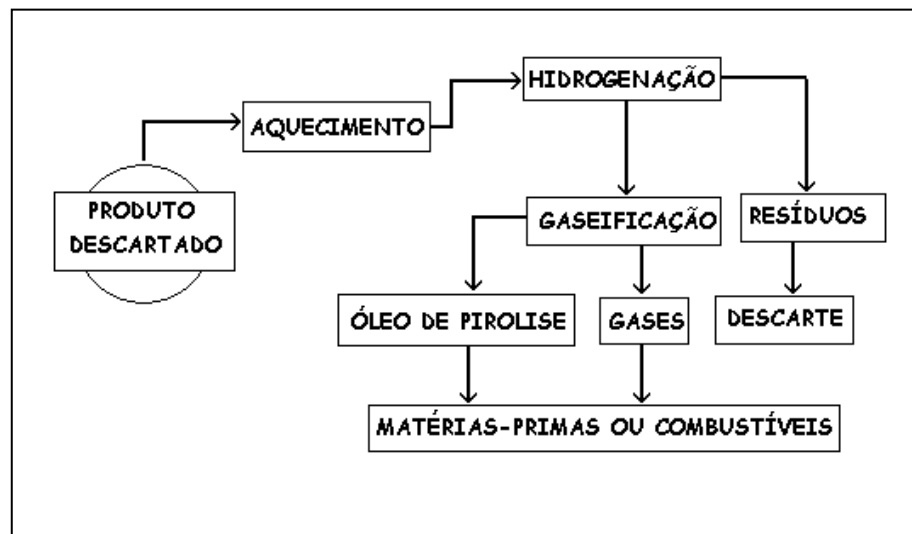
Os resíduos gasosos são tratados de forma a reduzir a toxicidade dessas emissões, os sólidos (subprodutos da queima) recebem destinação diferenciada conforme o país que utiliza este processo e a energia térmica gerada é recuperada sob a forma de vapor ou eletricidade. Este tipo de reciclagem é conhecido como pirólise, quando a decomposição térmica é realizada em ausência de oxigênio e temperatura controlada (760 a 1400° C), e é chamado de incineração quando a fragmentação térmica é realizada por oxidação. A pirólise tem como produto resíduo gasoso e óleo da pirólise; já a incineração tem resíduos sólidos (cinzas), resíduos gasosos e energia.

A reciclagem mecânica de resíduos plásticos é uma alternativa viável. No entanto, resíduos plásticos misturados tornam-se um problema, visto que sua separação, via de regra, é tecnicamente e economicamente inviável. Uma das alternativas promissoras é a pirólise a alta temperatura desses resíduos. Um grupo Norte-Americano estudou as possibilidades econômicas da pirólise para esses resíduos, e concluiu que a simples incineração do resíduo misturado converte apenas 50 a 60% do plástico alimentado em gás (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_6 , C_4H_8 , C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_8 , HCl) e produtos líquidos e sólidos. Os autores do estudo sugeriram que a melhor opção econômica para a reciclagem energética de plásticos misturados seria a integração do incinerador a um complexo industrial petroquímico, caso contrário uma separação de resíduo deve ser avaliada (PIVA; WIEBECK, 2004).

- Reciclagem química

A reciclagem química pode resultar tanto em uma substância combustível, quanto em um produto químico a ser utilizado para a síntese do polímero que lhe deu origem. Existem vários processos desenvolvidos para a decomposição química de polímeros que resultam em espécies monoméricas.

Um esquema básico para de reciclagem química consiste na hidrogenação, gaseificação e pirólise (decomposição por aquecimento) do resíduo plástico (Fluxograma 3). Este resíduo é aquecido e hidrogenado para a obtenção de hidrocarbonetos, e desta reação resultam resíduos de destinação opcional a quem recicla, bem como gases e óleos, que são separados e enviados a refinarias para reaproveitamento como matéria prima ou utilizados como combustíveis (PIVA; WIEBECK, 2004).



Fluxograma 3: Fluxograma genérico da reciclagem química.

Fonte: Piva; Wiebeck, 2004.

Os processos de reciclagem química são atrativos porque além de promoverem a reciclagem, por exemplo, de qualquer formulação de poliuretano (pós-consumo ou industrial), de uma forma viável, possibilitam a produção em escala industrial de polióis (PIVA; WIEBECK, 2004).

2.5 MATERIAIS COMPÓSITOS

Normalmente os materiais compósitos apresentam resultados que seguem a regra das misturas, ou lei das misturas:

- Regra das Misturas: $E_C = (E_R \times V_R) + (E_M \times V_M)$

E_C = módulo do compósito

E_R e E_M = módulos do reforço e da matriz

V_R e V_M = frações volumétricas do reforço e da matriz

O material compósito consiste de duas ou mais fases descontínuas dispersas em fase contínua que estão combinadas para formar um outro material que tenha utilidade. A fase descontínua pode estar na forma de fibras ou na forma de grânulos.

As cargas em grânulos podem ser incorporadas aos polímeros com o objetivo de modificar as propriedades e/ou reduzir o custo final do produto, materiais comumente chamados de cargas são incorporadas aos mais diversos polímeros encontrados atualmente.

De acordo com Wiebeck e Harada (2005), essas cargas podem ser classificadas de acordo com a sua capacidade de reforço e alteração nas propriedades dos polímeros utilizados.

As cargas inertes ou enchimentos são partículas sólidas, quimicamente inertes, que são adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir o custo final deste material.

Já as cargas ativas ou reforçantes modificam as propriedades dos polímeros, causando uma melhora em suas propriedades principais.

Combinações incomuns de propriedades que não poderiam ser atendidas por um único tipo de material são obtidas pela união de dois ou mais diferentes tipos de materiais.

As combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo ampliadas pelo desenvolvimento de materiais compósitos. Pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que possua uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, obtendo-se assim uma combinação aprimorada das propriedades.

Um compósito, em geral, consiste em um material multifásico fabricado artificialmente, em contraste com um material que se forme naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta.

Em projetos de materiais compósitos, diversos materiais são combinados para atingirem propriedades especiais, produzindo uma nova geração de materiais. A maioria desses materiais é criada para melhorar características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência a condições ambientais (intempéries) e a altas temperaturas (CALLISTER, 2002).

Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases distintas. A primeira delas é conhecida como matriz, sendo a fase contínua e que envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos estão diretamente ligadas as propriedades das fases constituintes, quantidades relativas e geometria da fase dispersa.

Os compósitos com partículas grandes e os compósitos reforçados por dispersão são duas subclassificações dos compósitos reforçados com partículas. A distinção entre essas subclassificações está baseada no mecanismo do reforço ou aumento da resistência (CALLISTER, 2002).

O termo “grande” é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas do ponto de vista atômico ou molecular, em vez disso, é empregada a

mecânica do contínuo, que retrata as interações entre as moléculas e as partículas empregadas no compósito, e as mudanças nas propriedades referentes a essas interações (CALLISTER, 2002).

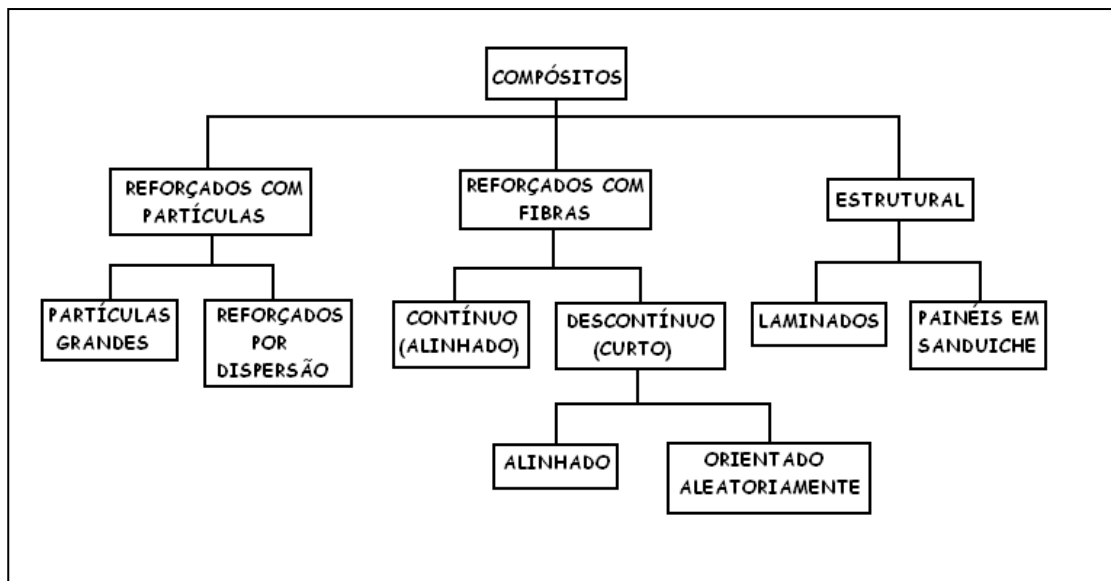
Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e a mais rígida que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. A matriz acaba transferindo parte da tensão aplicada as partículas, as quais suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou a melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula (CALLISTER, 2002).

No caso de compósitos que têm a sua resistência mecânica aumentada por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores, com diâmetros entre 10 e 100 nm. As interações partícula - matriz que leva o aumento da resistência mecânica ocorre no nível atômico ou no nível molecular (CALLISTER, 2002).

O mecanismo de aumento de resistência segue o processo de endurecimento por precipitação, onde, enquanto a matriz suporta a maior parte de uma carga que é aplicada, as pequenas partículas dispersas evitam ou dificultam o movimento de discordâncias. Dessa forma, a deformação plástica é restringida de modo tal que o limite de escoamento e o limite de resistência a tração, bem como a dureza, são melhorados (CALLISTER, 2002).

Alguns materiais poliméricos aos quais foram adicionadas cargas são, na realidade, compósitos com partículas grandes. Estas cargas agregadas modificam ou melhoram as propriedades do material (CALLISTER, 2002).

O Fluxograma 4 apresenta o esquema de classificação para compósitos (CALLISTER, 2002).



Fluxograma 4: Esquema de classificação para compósitos.

Fonte: Callister 2002, p.360.

2.5.1 Efeito das cargas na estrutura da matriz

O PP é um polímero semicristalino e, portanto suas propriedades são influenciadas por esta estrutura cristalina, pelo tamanho e pela perfeição dos cristalitos, pela dimensão e número dos esferulitos e, também pelo peso molecular. Porém, uma correlação direta entre a microestrutura e as propriedades macroscópicas são de difícil determinação. O que se pode observar é que, com a mudança do percentual de cristalização e o tamanho dos esferulitos, o módulo de elasticidade aumenta, mas a elongação diminui (DALPIAZ; GIOVANI, 2006).

A carga pode mudar a estrutura cristalina e, conseqüentemente, as propriedades do compósito. O principal efeito das cargas na estrutura cristalina é o efeito nucleante, porém, tal efeito não é ainda totalmente explicado. De um modo geral, menores tamanhos de partícula tendem a ter uma maior capacidade de nucleação, como pode-se constatar, e um modo qualitativo, no gráfico 3, que traz os picos de cristalização de diversos compósitos em função da área superficial da carga (DALPIAZ; GIOVANI, 2006). Nota-se que quanto menor for a granulometria da carga, maior será a temperatura de cristalização do material, sabendo que a área superficial é inversamente proporcional a sua granulometria.

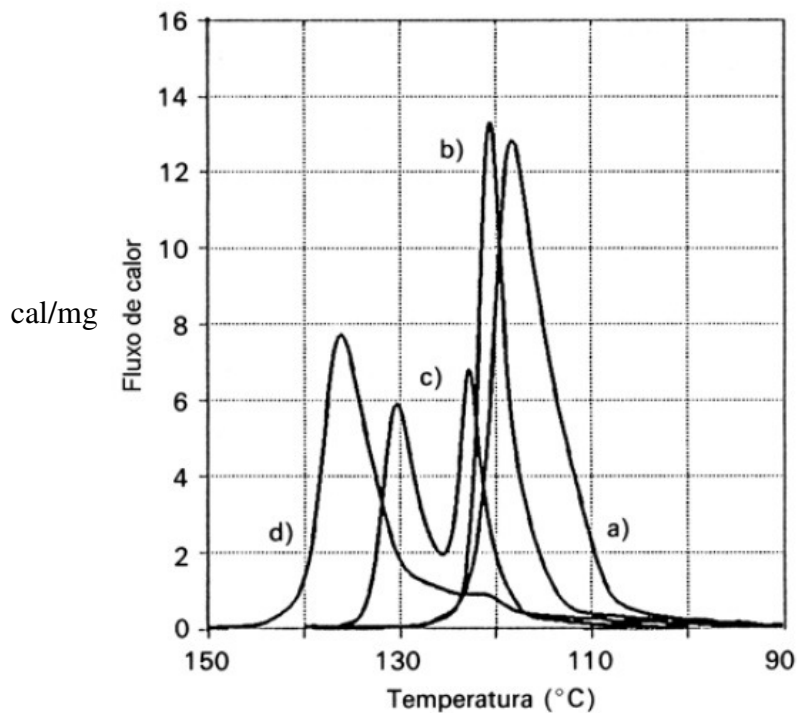


Gráfico 3: Picos de cristalização para compostos de polipropileno com 20% em volume de cargas de diferentes áreas superficiais: (a) sem carga, (b) 2,2 m²/g, (c) 5,0 m²/g, (d) 16,5 m²/g

Fonte: Dalpiaz; Giovani, 2006.

Além de reduzir a granulometria, um maior ângulo de molhamento na matriz tende a aumentar a nucleação dos esferulitos.

2.6 ADIÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO AO PP

O polipropileno carregado com materiais particulados tem sido usado em grandes quantidades, em várias áreas nos últimos anos. Entre as maiores aplicações desse material está a indústria automotiva, de móveis e de eletrodomésticos. O grande sucesso desse composto particulado é a sua grande vantagem na relação preço/volume/desempenho. Grandes esforços ainda são realizados no sentido de estender a sua aplicação. O talco e o carbonato de cálcio calcítico são os materiais particulados mais usados em PP (DALPIAZ; GIOVANI, 2006).

Inicialmente, as cargas minerais eram adicionadas aos polímeros apenas para reduzir custos. Porém, inúmeras alterações que podiam ser vantajosas foram notadas com a adição de partículas minerais, como o carbonato de cálcio, dentro da resina polimérica.

Partículas rígidas, adicionadas aos polímeros, geralmente, aumentam o módulo de elasticidade e a temperatura de deflexão térmica, diminuem a contração no molde, podem diminuir o calor específico e aumentar a condutividade térmica, aumentam a opacidade e podem melhorar a aparência. Em matrizes frágeis, a adição de partículas minerais inorgânicas pode aumentar a tenacidade. Em matrizes dúcteis, geralmente a adição de minerais diminui a energia de fratura do material (DALPIAZ; GIOVANI, 2006).

Ao utilizar as cargas minerais nos compósitos, seja como extensores ou para aproveitar-se das possíveis vantagens funcionais, é importante entender as propriedades dos materiais particulados e seus efeitos ou alterações na estrutura e propriedades dos compósitos. Pode-se citar como importantes fatores a serem considerados em um estudo das estruturas poliméricas carregadas:

- O efeito das cargas na cristalinidade dos compósitos;
- O efeito das cargas no comportamento mecânico dos compósitos;
- O efeito das cargas no comportamento dinâmico mecânico dos compósitos;
- O estudo do processamento do compósito para obtenção da forma final;
- O efeito das cargas no comportamento óptico dos compósitos;
- O efeito das cargas as propriedades térmicas dos compósitos.

Outras propriedades, como as elétricas, a degradação ambiental, a retardação de chama, a permeabilidade aos gases, etc, podem ser influenciadas pelas cargas. (DALPIAZ; GIOVANI, 2006).

2.7 ADIÇÃO DE ELASTÔMEROS AO PP

Blendas de elastômeros e resinas termoplásticas, frequentemente preparadas com a adição de cargas, plastificantes, aditivos e pigmentos, representam uma classe de materiais resultantes da mistura física da borracha não reticulada com o termoplástico.

Estas blendas são chamadas frequentemente de elastômeros termoplásticos olefinicos (TEOs) ou elastômeros termoplásticos poliolefinicos (TPEs), pois são constituídas na grande maioria de elastômeros e termoplásticos olefinicos. Como termoplásticos são utilizados polipropileno (PP), polietileno (PE) e copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA). Entre os elastômeros utilizados destacam-se a borracha de etileno-propileno (EPR) e etileno-propileno-dieno (EPDM), elastômeros termoplásticos do tipo copolímero em blocoestirênicos, com SBS e SEBS.

O exemplo mais comum é a blenda formada pela mistura PP e EPDM. A morfologia dessas blendas é formada pela borracha EPDM dispersa numa matriz contínua de PP, com teores de EPDM de no máximo 30%. Frequentemente o EPDM é utilizado para melhorar as propriedades de impacto do PP, conforme reportado em diversos trabalhos.

As blendas borracha/termoplástico não substituem na totalidade os materiais de borracha convencionais, pois não possuem todas as características necessárias, como resistência a compressão a elevadas temperaturas ou sob deformação prolongada. TPEs.

Uma desvantagem é que as blendas possuem um elevado grau de inchamento quando expostas a óleos automotivos, devido a fase essencialmente amorfa da borracha não reticulada.

A reticulação parcial da borracha permite uma melhor definição e estabilização da morfologia, permitindo a utilização de teores mais altos de borracha, obtendo-se melhores propriedades elastoméricas (NICOLINI, 2007).

O polipropileno pela sua versatilidade têm sido um dos materiais *comodities* mais amplamente utilizado. Entretanto o polipropileno (PP) é um material pouco tenaz com relativamente baixa resistência ao impacto, sendo necessário em algumas de suas aplicações a adição de modificadores de impacto. A adição de elastômeros ao PP, gerando uma fase elastomérica neste, têm sido uma solução economicamente viável, com resultados altamente satisfatórios. Nas blendas de polipropileno com elastômeros, aquelas de natureza olefínicas, como as borrachas etileno-co-propileno-codieno (EPDM) e etileno propileno (EPR), têm sido os modificadores de impacto mais usuais. Com o desenvolvimento de novas tecnologias e produção de novos polímeros elastoméricos, os copolímeros de etileno e alfa-olefinas e os elastômeros termoplásticos (TPEs) passaram a ser usados como tenacificadores ou agentes compatibilizantes em blendas com polipropileno. Os TPEs compreendem uma classe de polímeros que, devido a sua estrutura ou morfologia, apresentam propriedades físicas semelhantes a dos elastômeros, sendo processáveis pelo mesmo método de transformação empregados para os termoplásticos. Os copolímeros tribloco com estrutura do tipo A-B-A são um tipo de elastômero termoplástico, constituídos por um bloco central flexível, e por blocos laterais termoplásticos rígidos ou passíveis de cristalização. Blendas de PP com TPEs tipo copolímero tribloco podem apresentar propriedades diferenciadas daquelas com elastômeros convencionais como melhor tenacidade com pouca diminuição dos valores de módulo elástico. A adição de elastômeros convencionais ao PP, por sua vez, reduz significativamente a sua rigidez limitando o teor de elastômero na composição da blenda. Para compensar esse efeito e melhorar as propriedades mecânicas, cargas como talco e carbonato de cálcio, mica e fibra de

vidro têm sido adicionadas ao PP com produção de materiais com valores de propriedades da ordem daquelas de plásticos de engenharia (ABREU et al., 2006).

2.8 ADIÇÃO DE RESÍDUO DE BORRACHA E CaCO_3 EM MATRIZ DE PP

Na pesquisa realizada para revisão bibliográfica, não foram encontrados teses, trabalhos, livros ou artigos que pudessem ser utilizados na comparação com os resultados deste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram obtidos compósitos de polipropileno reciclado, com híbridos das cargas carbonato de cálcio e resíduos de borracha de pneus em diferentes concentrações.

3.1 MATERIAIS

Para a obtenção dos compósitos foram utilizados os seguintes materiais: polipropileno reciclado fornecido pela Regisplast Indústria e Comércio, resíduo de borracha fornecida pelo Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie; processado pela indústria Semog e carbonato de cálcio fornecido pelo Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Também foi fornecido pela empresa Regisplast Indústria e Comércio Ltda., o polipropileno virgem, produzido pela empresa Braskem.

- Polipropileno Reciclado (PP)

O polipropileno reciclado foi fornecido pela empresa Regisplast Indústria e Comércio Ltda e é proveniente das mais variadas fontes de descarte de polímero como, por exemplo, o pós-industrial, ou pós-consumo. Podem ser utilizados, para diversos tipos de produtos moldados por injeção, principalmente as utilidades domésticas e os brinquedos. O PP reciclado foi fabricado pela empresa MMP Resinas. Apresenta características que são apresentadas no quadro 4, dados fornecidos pelo fabricante.

Propriedades de Ensaio	Norma	Unidade	Encontrado
Densidade	ASTM D792-00	g/cm ³	0,848
Índice de fluidez (230°C/2,16kg)	ASTM D1230-04	g/10min	18,38
Teor de voláteis (105°C/5min)	-	%	0,07
Granulometria	-	Grãos/g	41
Cor	ASTM D1729	Visual	ok

Quadro 4: Propriedades do polipropileno reciclado.

- Resíduos sólidos de borracha de pneu.

O pó de borracha especial de pneu, utilizado foi fornecido pelo laboratório de caracterização de materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, passou pelo processo de micronização na empresa Semog, possui o código N-1010 M 40, com nome pó de borracha especial. A empresa Semog forneceu a malha deste material com sendo de 0,425 mm.

- Carbonato de Cálcio

As características do carbonato de cálcio fabricado pela empresa Lab Synth produtos para laboratórios Ltda. Estão apresentadas no quadro 5.

Dados do Carbonato	
PM	100,09
Teor	99,00%
Máximo de Impurezas	
Fe	0,003%
Insolúveis em HCl	0,01%
Metais Pesados (com Pb)	0,001%
Prec. Por NH₄OH	0,01%
Subst. Oxidantes com NO₃	0,005%

Quadro 5: Características do carbonato de cálcio.

O gráfico 4 apresenta a distribuição de partícula para a amostra de carbonato de cálcio.

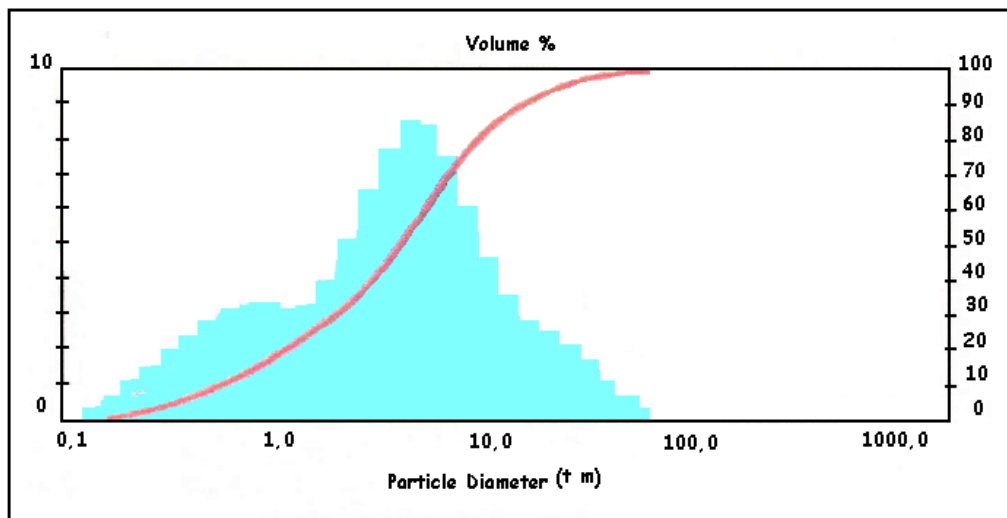


Gráfico 4: Diâmetro de partícula para amostra de carbonato de cálcio

Fonte: laudo fornecido pelo fabricante.

- Polipropileno Homopolímero Virgem H-103

O Polipropileno virgem fornecido pela empresa Regisplast Indústria e Comércio foi sintetizado pela empresa Brasken a qual atribui o código H -103 para o produto. O H-103 é uma resina de polipropileno de alto índice de fluidez, indicada para uso geral. Indicada para injeção de peças de parede fina e de alta produtividade. Este produto apresenta excelente processabilidade, elevada rigidez e ótima transparência. Pode ser aplicado em embalagens transparentes para alimentos e cosméticos; utilidades domésticas de paredes finas; injeção de ciclo rápido. O quadro 6 mostra algumas das propriedades dessa resina.

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez	D 1238	g/10 min	40
Densidade	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	GPa	1,2
Res. a Tração no Escoamento	D 638	MPa	34
Alongamento no Escoamento	D 638	%	12
Dureza Rockwell (escala R)	D 785	-	101
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	22
Temp. Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	98
Temp. Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	55
Temp. de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	156

Quadro 6: Ficha técnica do PP-virgem. Ensaio em corpo de prova moldado por injeção conforme norma ASTM D 4101. Em placas de 1mm de espessura.

A resina H-103 foi utilizada como referência para comparação com o PP reciclado, não foi usada como base para comparação entre os diferentes compósitos obtidos.

3.2 MÉTODOLOGIA

Foram preparados compósitos com 30% de resíduo de borracha mais 10% de carbonato de cálcio; 20% de resíduo de borracha mais 7,5% de CaCO₃; 10% de resíduo de borracha mais 5% de CaCO₃; 20% de resíduo de borracha e 20% de CaCO₃. Essas porcentagens foram determinadas para verificar a possibilidade de utilizar a maior quantidade possível de cargas na matriz polimérica, sem que suas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas pudessem ser prejudicadas, do ponto de vista da sua utilização prática. Também

foram injetados corpos de prova em PP-*virgem* para serem feitas às comparações necessárias com o PP reciclado, assim, tornou-se possível verificar a existência de discrepâncias muito grandes entre as propriedades do material reciclado e do material *virgem*, retirado diretamente do fabricante.

Os compósitos foram preparados por uma etapa de mistura, feita em misturador aberto (*calandra*), e posteriormente passaram pelo processo de moagem. Depois de o material ser moído, o mesmo foi processado por extrusão para melhorar a homogeneização dos compósitos. Posteriormente, as amostras foram secadas em estufa, pois ficaram muito úmidas durante o resfriamento, na etapa de extrusão, principalmente os que continham resíduos de borracha em sua composição. Depois de o material ser secado, foram injetados corpos de prova para os ensaios posteriores. A amostra de polipropileno reciclado (amostra I) não passou pelas etapas de calandragem, moagem, extrusão e injeção, sendo assim não sofreu a degradação térmica herdada por essas etapas, diferentemente do que ocorreu com os compósitos II, III, IV, V e VI, que sofreu degradação.

A caracterização dos compósitos envolveu ensaios mecânicos, térmicos e reológicos. Os resultados e discussões foram feitos a partir dos dados obtidos nas caracterizações dos compósitos. O quadro 7 mostra as porcentagens dos materiais nas amostras.

AMOSTRAS	BORRACHA	CaCO ₃	PP-RECICLADO	PP-NOVO
I	0%	0%	100%	0%
II	30%	10%	60%	0%
III	20%	7,5%	72,5%	0%
IV	10%	5%	85%	0%
V	0%	20%	80%	0%
VI	20%	0%	80%	0%
VII	0%	0%	0%	100%

Quadro 7: Porcentagens de borracha e carbonato de cálcio nas amostras.

- Mistura dos Componentes em misturador aberto.

Os componentes foram adicionados e misturados numa *calandra* marca Mecanoplast modelo C400-3 a uma temperatura média de 180°C. Primeiramente adicionou-se o polipropileno reciclado na *calandra* até que o polímero fosse fundido com aspecto pastoso. Posteriormente iniciou-se a adição dos particulados, neste caso, os resíduos de borracha de

pneu e carbonato de cálcio. Após a adição de todo o material particulado, o material foi manipulado na calandra, até ficar homogêneo. O material foi removido da calandra e colocado em uma superfície limpa para resfriamento, adquirindo-se a forma rígida.

A fotografia 1 mostra a mistura do material na calandra.



Fotografia 1: Mistura do material na calandra Mecanoplast C400-3.

- Moagem do material

O material retirado da calandra foi então passado no moinho de facas marca Seibit, modelo 270, para que fosse obtido um material de menor granulometria, suficientemente pequeno para ser processado na extrusora.

- Homogeneização dos Componentes no Reômetro Haake

Após o processo de moagem, o material foi extrusado em um reômetro Haake Fisons, modelo Rheodrive 5000 adaptado para extrusão, com a finalidade de obter-se maior homogeneização do material compósito. As temperaturas de processo foram, zona 1 (150°C), zona 2 (160°C), zona 3 (170°C) e zona 4 (185°C). A extrusora trabalhou na faixa média de 15 NM de torque.

- Injeção dos Corpos de Prova.

Antes de iniciar a etapa de injeção dos corpos de prova, verificou-se a necessidade de secar os compósitos carregados com resíduos de borracha, pois estes compósitos retiveram muita água durante o resfriamento, na banheira d'água, após saída da

matriz, na forma de filamento. Estes compósitos ficaram por um período de 10 horas a 70°C na estufa. Marca Fanem, modelo 315 SE.

Depois de o material ser secado e apresentar-se bem “seco”, foram injetados os corpos de prova utilizando-se uma injetora Romi modelo Primax 65R com capacidade máxima de injeção de 134 cm³ e diâmetro de Rosca de 35 mm.

Para obtenção dos corpos de prova moldados por injeção, foram utilizadas condições de processamento padrão para um polipropileno. As temperaturas utilizadas no processamento foram: 210°C no bico, 200°C zona 2, 170°C zona 3 e 160°C zona 4. As demais condições de processamento podem ser observadas no quadro 8.

Pressão de Injeção	1200 bar
Pressão de Recalque	500 bar
Ciclo Total	30 seg
Tempo de Resfriamento	20 seg
Tempo de Injeção	3 seg
Tempo de Recalque	7 seg

Quadro 8: Condições de processamento dos corpos de prova.

A fotografia 2 apresenta os corpos de prova utilizados para o ensaio de tração e dureza.



Fotografia 2: Corpos de prova utilizados para ensaio de tração e dureza.

- Caracterização dos Compósitos, resina reciclada e virgem.

As amostras de cada composição foram caracterizadas no laboratório de caracterização de materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Foram realizados os seguintes ensaios:

- Índice de fluidez:

As amostras de polipropileno reciclado (amostra I) e a amostra de polipropileno virgem (amostra VII), não passaram pelas etapas de calandragem, extrusão e injeção, portanto foram utilizados diretamente no teste. As demais amostras passaram por todas as etapas citadas anteriormente. A unidade usual do índice de fluidez é g/10 min, ou seja, a massa extrudada em 10 minutos, conforme norma ASTM D-1238. O ensaio para a medida referencial do índice de fluidez foi realizado num Plastômetro Tinus Olsen MP993a, segundo a norma ASTM-1238. As condições utilizadas foram: condição L (T 230° C e carga de 2,160 kg). Foram testadas 5 amostras para cada uma das composições.

- Ensaio de Resistência à Tração:

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ASTM D - 638, na Máquina universal de Ensaios Instron Q test, que forneceu os resultados da resistência a tração para as amostras estudadas. Os corpos de prova permaneceram acondicionados a uma temperatura de (23 +/- 2° C), com umidade relativa de (50 +/-5%), durante 72 horas antes do início dos ensaios. Os ensaios foram realizados com atmosfera padrão, obedecendo sempre as mesmas condições. Nos ensaios de tração foram utilizados 10 corpos de prova de cada compósito. A velocidade de deslocamento da travessa para os compósitos foi de 5,00 mm/min.

- Ensaio de resistência a flexão em 3 pontos:

O ensaio de flexão foi realizado segundo a norma ASTM D - 790, na Máquina universal de Ensaios Instron Q test, que forneceu os resultados da resistência a flexão para os compósitos estudados. Os corpos de prova permaneceram acondicionados a uma temperatura de (23 +/- 2° C), com umidade relativa de (50 +/-5%), durante 72 horas antes do início dos ensaios. Os ensaios foram realizados com atmosfera padrão, obedecendo sempre as mesmas condições. Nos ensaios de flexão foram utilizados 06 corpos de prova para cada tipo de amostra. O ensaio foi concluído com uma deformação de até 5%.

- Ensaio de resistência ao impacto:

O ensaio de impacto foi realizado segundo a norma ASTM D 256, com 10 corpos de prova para cada amostra. Os valores de impacto são expressos em J/m, e foram obtidos dividindo-se a energia em joules pela espessura do corpo de prova. Os corpos de prova foram entalhados numa serra Tinius Olsen modelo 899.

- Ensaio deflexão térmica ao calor, sob carga HDT:

O ensaio de HDT foi realizado segundo a norma ASTM D 648, sendo utilizadas as condições de: 5°C/min e 0,45 MPa de tensão. Os ensaios de HDT foram realizados no equipamento Tinius Olsen, modelo HD 94/398. A deflexão no corpo de prova foi registrada, e a temperatura na qual a amostra atingiu uma deflexão de 0,25 mm foi a Temperatura de Deflexão Térmica do material testado. Foram realizados 5 ensaios para cada amostra.

- Temperatura de amolecimento Vicat (Ponto de amolecimento Vicat):

O ensaio de ponto de amolecimento VICAT foi realizado com taxa de aquecimento de 50° C por hora, segundo a norma ASTM D 648. Foram realizados 5 ensaios para cada amostra. Os ensaios foram realizados no equipamento Tinius Olsen, modelo HD 94/398.

- Análise dinâmico-mecânico (DMTA):

Equipamento utilizado para o ensaio de DMTA marca Perkin Elmer, modelo DMA 8000. Os ensaios foram realizados com uma frequência de 10 Hz e um deslocamento de 0,1 mm. O tipo de ensaio utilizado foi o single cantilever bending.

- Ensaio de dureza Shore D:

O ensaio de dureza Shore D foi realizado segundo a norma ASTM D- 256, com 9 corpos de prova para cada amostra.

- Morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova de tração e impacto através de imagens obtidas pelo (MEV):

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram efetuadas num microscópio Philips, modelo XL 30, com voltagem de aceleração de 15-20 kV e imagem formada por elétrons secundários, localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e

de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A preparação das amostras foi feita através de sputtering com ouro na seção transversal das fraturas ocasionadas nos testes de tração e impacto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados por meio de gráficos os resultados para os ensaios citados anteriormente:

- Ensaio de MFI (Fluidez);
- Ensaio de Tração;
- Ensaio de Flexão;
- Ensaio de Impacto Izod com entalhe;
- Ensaio de HDT/Vicat;
- Análise dinâmico Mecânica (DMA);
- Ensaio de Dureza;
- Morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova de tração e impacto através de imagens obtidas pelo (MEV):

As amostras foram chamadas por:

I – Polipropileno Reciclado

II – Polipropileno Reciclado + 30% de resíduos de borracha + 10% de CaCO_3

III – Polipropileno Reciclado + 20% de resíduos de borracha + 7,5% de CaCO_3

IV – Polipropileno Reciclado + 10% de resíduos de borracha + 5% de CaCO_3

V – Polipropileno Reciclado + 20% de CaCO_3

VI – Polipropileno Reciclado + 20% de resíduos de borracha

VII – Polipropileno (Virgem)

4.1 ENSAIO DE MFI (INDICE DE FLUIDEZ)

Os resultados expressos em g/10min, estão apresentados no gráfico 4.

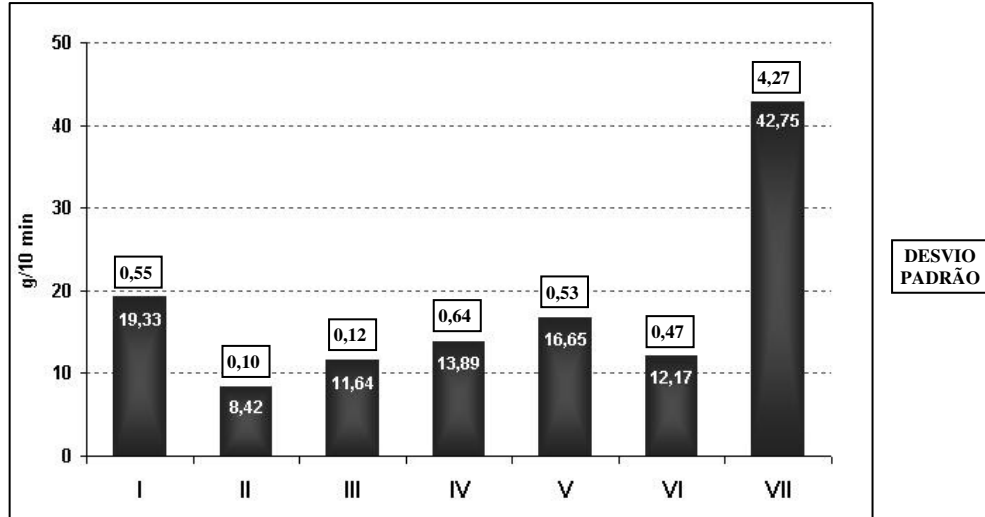


Gráfico 4: Médias dos resultados de MFI para as amostras de I a VII.

A resina que apresentou o maior valor para índice de fluidez foi o polipropileno virgem VII; cerca de 42,75 g/10 min; pois trata-se de um material fabricado para possuir baixa massa molar e, portanto, alta fluidez. Em comparação com a resina de polipropileno reciclado I, a amostra VII (polipropileno virgem) obteve uma fluidez 57,78% maior. A resina de polipropileno reciclado I teve um valor de índice de fluidez de 19,33 g/10 min, valor próximo ao fornecido pela empresa recicladora deste material.

As resinas recicladas possuem valores de índice de fluidez aumentados devido ao grande número de vezes que é processada, para que possa ser reutilizada. Ocorre que a massa molecular média da resina diminui, em consequência da degradação térmica e mecânica, fazendo com que seu índice de fluidez aumente linearmente. Neste caso, a resina reciclada em questão, não possui uma resina virgem que possa servir como base de comparação para comprovar esse aumento de fluidez, mas observa-se, que a resina reciclada possui uma boa fluidez (19,33 g/10 min). Partindo-se do princípio de que esta resina foi produzida, a partir da reciclagem de diversos tipos de produtos, incluindo-se os filmes e sacos, que possuem baixo índice de fluidez, pode-se concluir que a resina reciclada sofreu aumento na fluidez devido aos inúmeros processamentos realizados até seu reaproveitamento como matéria prima.

Com relação aos compósitos híbridos; ocorreu uma considerável diminuição nos valores de índices de fluidez; em relação à resina reciclada I. As partículas de borracha e

carbonato de cálcio provocaram uma maior dificuldade de o material fluir. Os compósitos II, III e IV; apresentaram uma diminuição no índice de fluidez; com relação a resina reciclada (I); de 56,44%, 39,78% e 28,14% com valores de 8,42 g/10min; 11,64 g/10min e 13,89 g/10min; respectivamente. A amostra V contendo 20% de CaCO_3 e a amostra VI com 20% de resíduo de borracha também apresentaram diminuição no índice de fluidez; em relação ao PP reciclado; na ordem de 13,86% e 37,04%; com valores de 16,65 g/10 min e 12,17 g/10 min respectivamente. Sendo assim, observou-se que a fluidez varia de acordo com a característica da carga, ou seja, a amostra V contendo 20% de carbonato de cálcio teve uma diminuição de fluidez muito inferior a amostra VI contendo 20% de resíduo de borracha.

Contudo, pode-se concluir que a fluidez dos materiais compósitos diminuiu proporcionalmente a quantidade de cargas adicionada. Ou seja, quanto maior a porcentagem de carga de borracha e/ou carbonato de cálcio adicionada a matriz polimérica, menor será a fluidez do material compósito resultante.

4.2 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

O gráfico 5 apresenta um comparativo entre todos os materiais ensaiados.

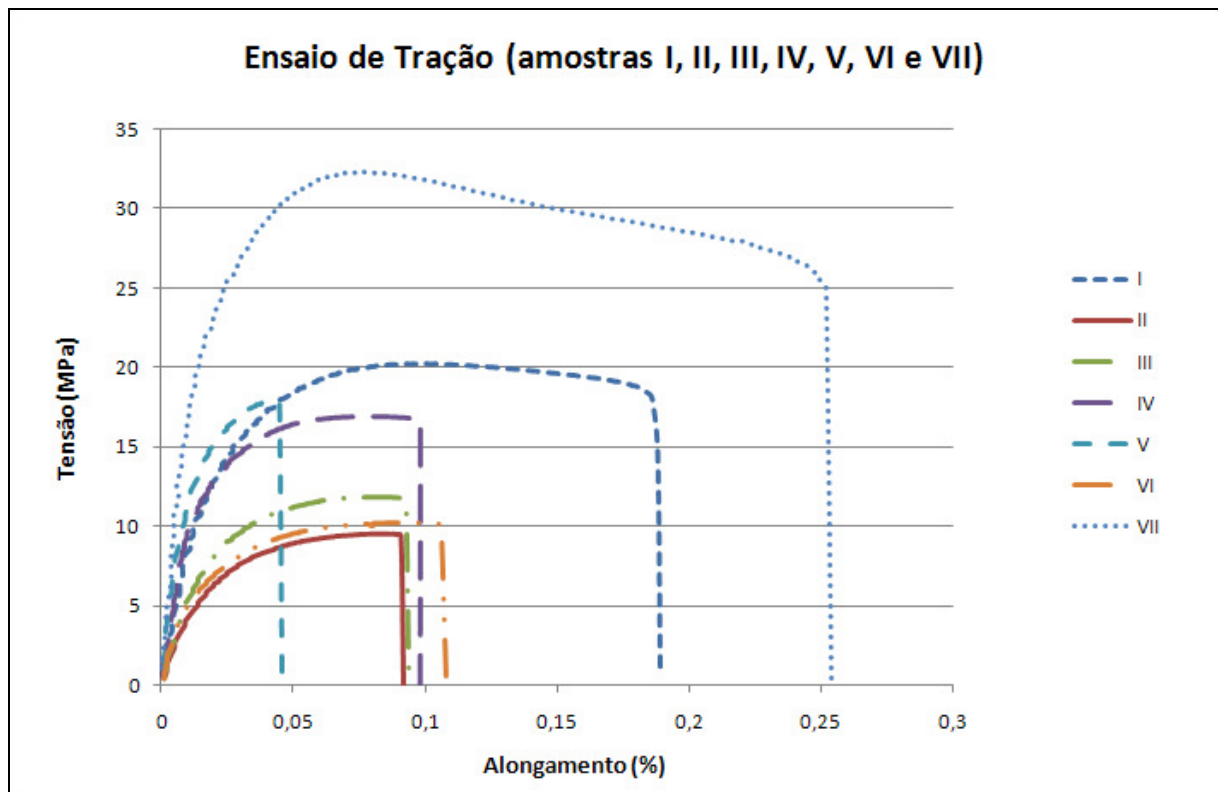


Gráfico 5: Comparativo entre as sete amostras ensaiadas.

A ductilidade é uma propriedade mecânica importante. Ela representa uma medida de grau de deformação plástica que foi suportado até o momento da fratura. Um material que experimenta uma deformação plástica muito pequena ou mesmo nenhuma deformação plástica até o momento de sua fratura é chamado de frágil (CALLISTER, 2002).

Sendo assim, através do gráfico 5, observamos que todas as amostras carregadas com cargas apresentaram uma fragilidade muito maior do que aquela obtida pelo material sem carregamento. A amostra V contendo 20% de carbonato de cálcio foi a que apresentou maior fragilidade, seguida dos compósitos híbridos II, III e IV e por fim da amostra VI, contendo 20% de borracha. A amostra VII PP-virgem apresentou uma ductilidade muito superior ao polipropileno reciclado e as amostras carregadas com carbonato de cálcio e/ou resíduo de borracha de pneu.

Os limites de resistência máxima a tração, das amostras carregadas com resíduo de borracha e/ou carbonato de cálcio diminuiram proporcionalmente ao aumento da porcentagem das cargas adicionadas.

O gráfico 6, tensão máxima na ruptura versus composições apresentam os resultados médios dos compósitos obtidos.

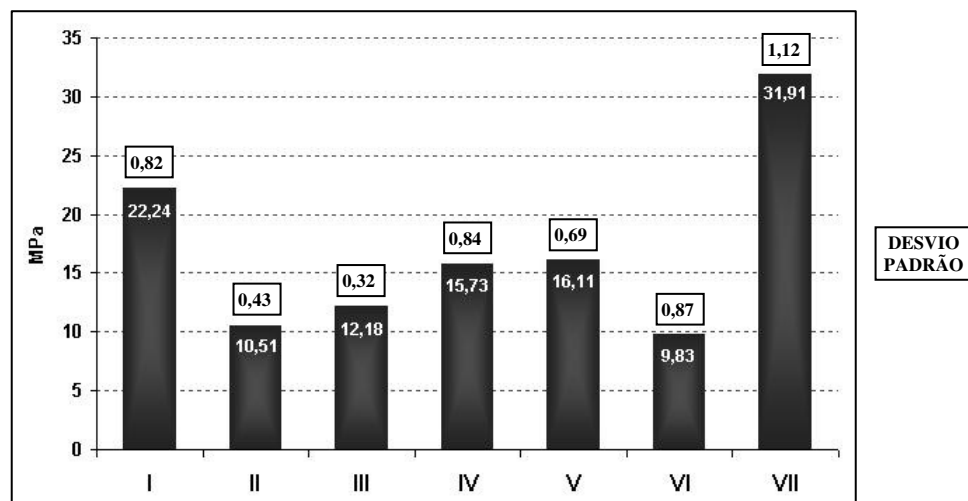


Gráfico 6: Médias para a resistência máxima a tração na ruptura para as amostras de I a VII.

A resina que obteve o maior valor para resistência máxima em tração foi o polipropileno virgem VII com um valor de 31,91 MPa. Esse material foi fabricado para obter alta fluidez, portanto possui baixa massa molar e possivelmente alto grau de cristalinidade, sendo assim, apresenta altos valores de resistência máxima a tração.

O polipropileno reciclado I teve um valor de 30,30% menor, em relação ao PP virgem VII, com um resultado de resistência máxima a tração de 22,24 MPa.

Os compósitos híbridos apresentaram valores consideravelmente inferiores aos apresentados pelo PP reciclado I. Os compósitos II; III e IV apresentaram; em relação ao PP reciclado I; perda de 52,74%, 45,23% e 29,27%; valores de 10,51 MPa, 12,18 MPa e 15,73 MPa; respectivamente. Os resultados para a resistência máxima em tração, dos compósitos contendo elastômero, mais carbonato de cálcio, mostraram que a resistência máxima em tração diminui proporcionalmente a adição das cargas e o compósito assume uma característica mais elastomérica. A parcela de carbonato adicionado faz com que o compósito tenha um ligeiro aumento na resistência máxima em tração do que se estivesse apenas com o elastômero.

Nos compósitos V e VI; houve uma perda; comparado com o PP reciclado I. Na amostra V com 20% de CaCO_3 ; cerca de 27,56% e um valor de 16,11 MPa e uma perda muito grande no material VI; contendo 20% de borracha; cerca de 55,80% e um valor de 9,83 MPa. A adição progressiva de resíduo de borracha no polipropileno causa redução na tensão de escoamento e um aumento do alongamento na ruptura. Segundo Abreu (2006) o comportamento da tensão-deformação dos compósitos contendo resíduo de borracha é uma consequência da rigidez do material, depende, portanto, do teor de cristalinidade do polímero e da sua capacidade de deformação plástica. A rigidez do material variou de acordo com a quantidade de resíduo de elastômero adicionada. De uma maneira geral a adição de maiores teores de elastômeros convencionais na matriz de PP causa uma queda progressiva no módulo de elasticidade. Para o compósito V, poderia ser esperado um aumento na resistência máxima na ruptura, porém a queda na resistência máxima na ruptura pode ser justificado devido a uma possível baixa adesão entre a partícula de carbonato e a matriz polimérica, agindo, a partícula, como concentrador de tensão.

Para Dalpiaz (2006) quanto a influência do tamanho das partículas sobre a resistência a tração, pode-se dizer que a resistência a tração diminui a medida que o tamanho das partículas aumenta. Alguns estudos sugerem uma relação linear entre σ_t e o diâmetro das partículas (d^{-1}). Outros sugerem uma relação com a raiz quadrada do diâmetro ($d^{-1/2}$). Apesar de existir outros modelos, o consenso é que a redução do diâmetro de partícula aumenta a área superficial da carga, reduz a concentração de tensões aumenta a interação carga-matriz, conseqüentemente aumentando a resistência à tração.

O gráfico 7, módulo versus composições, mostra uma comparação dos módulos obtidos a partir do ensaio de resistência à tração.

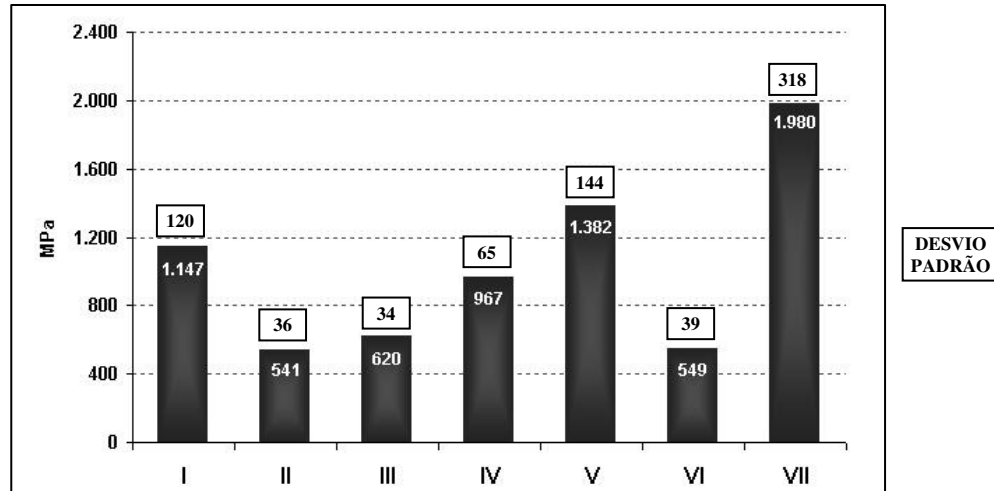


Gráfico 7: Médias do módulo de elasticidade para as amostras de I a VII.

A resina PP virgem; VII apresentou o maior valor de módulo de elasticidade; 57,93% maior que o PP reciclado I; com um valor de 1980 MPa e 1147 MPa; respectivamente. Isso se deve devido ao fato de esse polipropileno virgem possuir altos valores de cristalinidade, portanto maior rigidez.

Os compósitos híbridos apresentaram significativa diminuição no módulo de elasticidade (menor rigidez), evidenciando-se a diminuição; nos compósitos contendo maiores quantidades de resíduos de borracha. Os compósitos híbridos II, III e IV, apresentaram uma diminuição; em relação ao PP reciclado I; de 52,83%; 45,95% e 15,69% com valores de 541 MPa, 620 MPa e 967 MPa; respectivamente.

Os compósitos V e VI apresentaram resultados distintos. O compósito VI apresentou acentuada diminuição no valor de módulo de elasticidade, evidenciando as propriedades conferidas pelo elastômero de resíduo de borracha. O compósito VI apresentou uma diminuição; em relação ao PP reciclado I da ordem de 52,13%; com um valor de 549 MPa de módulo de elasticidade. Segundo Dalpiaz (2006) a taxa de aumento da rigidez depende do tipo e da anisotropia da carga. Um fator de difícil previsão nos modelos é a orientação das partículas anisotrópicas, que depende das condições de processamento.

O compósito V, por outro lado, mostrou uma considerável elevação no valor de módulo de elasticidade; em relação ao PP reciclado I; da ordem de 17,00%; com um valor de 1382 MPa, mostrando um aumento na rigidez do material. Esse aumento na rigidez pode ser atribuído à fase particulada mais rígida que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. A matriz acaba transferindo parte da tensão aplicada as partículas, as quais suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou a melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na

interface matriz-partícula. No caso de compósitos que têm a sua resistência mecânica aumentada por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores, com diâmetros entre 10 e 100 nm. As interações partícula - matriz que leva ao aumento da resistência mecânica, ocorrem no nível atômico ou no nível molecular. O mecanismo de aumento de resistência segue o processo de endurecimento por precipitação, onde, enquanto a matriz suporta a maior parte de uma carga que é aplicada, as pequenas partículas dispersas evitam ou dificultam o movimento de discordâncias. Dessa forma, a deformação plástica é restringida de modo tal que o limite de escoamento e o limite de resistência a tração, bem como a dureza, são melhorados (DALPIAZ; GIOVANI, 2006).

Alguns materiais poliméricos aos quais foram adicionadas cargas são, na realidade, compósitos com partículas grandes. Estas cargas agregadas modificam ou melhoram as propriedades do material.

4.3 ENSAIO DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

O gráfico 8 tensão versus composições, mostra a comparação de resistência a flexão, após deformação de 5%, dos compósitos obtidos.

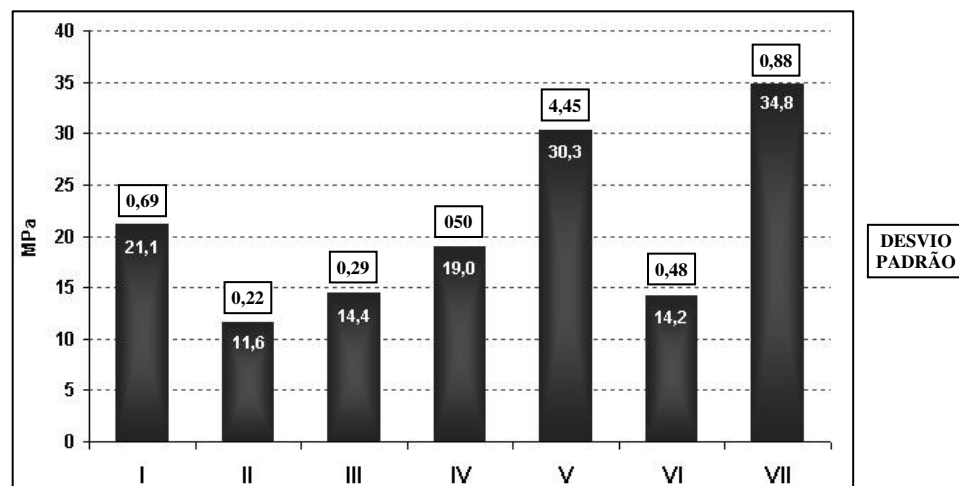


Gráfico 8: Médias da resistência a flexão após 5% de deformação.

A resina que obteve o maior valor para resistência máxima flexão foi o polipropileno virgem VII com um valor de 34,8 MPa.

O polipropileno reciclado I teve uma diminuição de 39,37% em relação ao PP virgem VII, com um valor de resistência a flexão de 21,1 MPa.

Os compósitos híbridos apresentaram valores consideravelmente inferiores aos apresentados pelo PP reciclado I. Os compósitos II; III e IV apresentaram; em relação ao PP reciclado I; perda de 45,02%; 31,75% e 9,95%; valores de 11,6 MPa, 14,4 MPa e 19,0 MPa; respectivamente.

No compósito VI; houve uma perda; comparado com o PP reciclado I. O material VI; contendo 20% de borracha; perdeu cerca de 32,7% e um valor de 14,2 MPa.

Inversamente, no compósito V; 20% de CaCO_3 ; houve um aumento de 30,36% na resistência a flexão até 5% de deformação.

O gráfico 9, tensão versus composições, mostra a comparação do módulo em flexão para os compósitos obtidos.

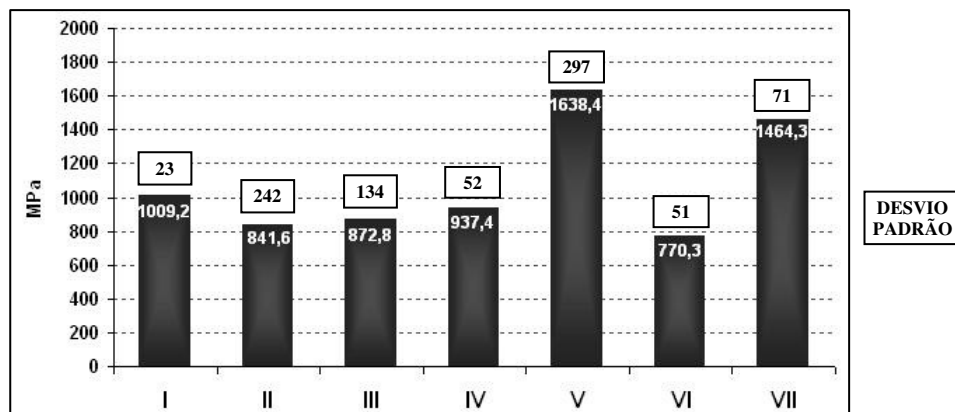


Gráfico 9: Médias do módulo de flexão para as amostras de I a VII.

A resina PP virgem; VII apresentou o valor de módulo de flexão; 31,07% maior que o PP reciclado I; com um valor de 1464,3 MPa e 1009,2 MPa; respectivamente.

Os compósitos híbridos apresentaram significativa diminuição no módulo de flexão (menor rigidez), evidenciando-se a diminuição; nos compósitos contendo maior quantidade de resíduos de borracha. Os compósitos II, III e IV apresentaram uma diminuição; em relação ao PP reciclado I; de 16,61%; 13,51% e 7,11% com valores de 841,6 MPa, 872,8 MPa e 937,4 MPa; respectivamente.

Os compósitos V e VI apresentaram resultados distintos. O compósito VI apresentou acentuada diminuição no valor de módulo de elasticidade, evidenciando as propriedades conferidas pelo elastômero de resíduo de borracha. O compósito VI apresentou uma diminuição; em relação ao PP reciclado I da ordem de 23,67%; com um valor de 770,3 MPa de módulo de flexão.

O compósito V, por outro lado, mostrou uma considerável elevação no valor de módulo de flexão; em relação ao PP reciclado I; da ordem de 38,40%; com um valor de 1638,4 MPa, mostrando um aumento na rigidez do material.

Os resultados das amostras para o ensaio de flexão foram coerentes e similares aos apresentados no ensaio de tração.

4.4 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD COM ENTALHE

O gráfico 10, energia J/m versus composições, mostra uma comparação da energia absorvida pelos compósitos obtidos.

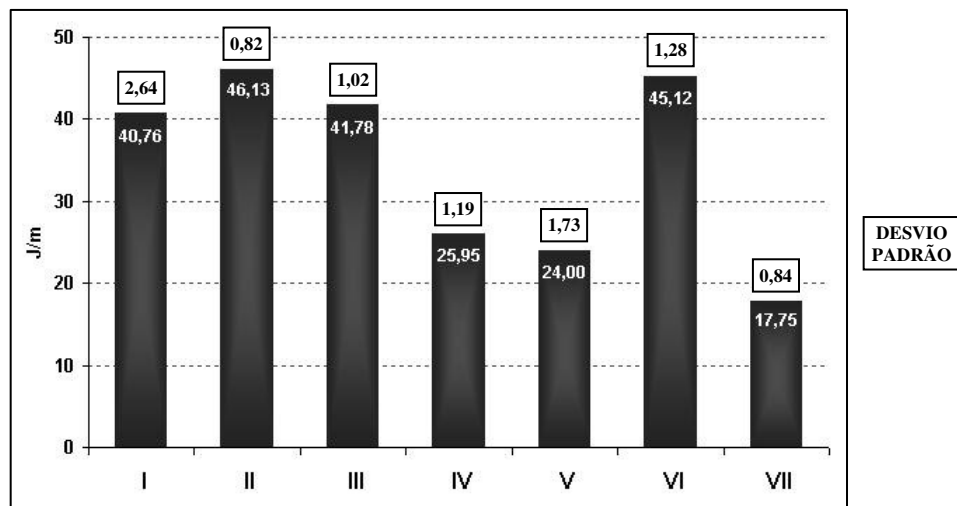


Gráfico 10: Média dos resultados obtidos no ensaio de impacto nas amostras de I a VII

A resina virgem VII apresentou o menor valor de resistência ao impacto; 17,75 J/m; valor próximo ao fornecido pelo fabricante. O valor de resistência ao impacto foi 56,45% menor que o PP reciclado I. O polipropileno reciclado I apresentou um valor de resistência ao impacto de 40,76 J/m, mostrando uma rigidez inferior ao material PP virgem VII. A resistência ao impacto está diretamente relacionada com a cristalinidade da matriz polimérica. Quanto mais cristalina a matriz polimérica, menor a resistência ao impacto. Como já dito anteriormente, a amostra VII (PP-Virgem) é produzida para obter alta fluidez, conseqüentemente baixa massa molar e alto índice de cristalinidade. Sendo assim, o material torna-se mais rígido e apresenta menor absorção de energia sob impacto. Os compósitos híbridos II e III apresentaram um aumento na resistência ao impacto, proporcional a quantidade de resíduo de borracha adicionado. O aumento verificado para os compósitos II e

III foi da ordem de 13,17% e 2,50%; comparados ao PP reciclado I; com valores de 46,13 J/m e 41,78 J/m; respectivamente. Esse resultado mostra que a adição de resíduo de borracha diminuiu a rigidez do compósito, aumentando a sua capacidade de absorção do impacto do martelo. A exceção ocorreu no compósito IV que teve uma diminuição no seu valor de resistência ao impacto de 36,33%; em relação ao PP reciclado I; com um valor de 25,95 J/m. A porcentagem menor de borracha, juntamente com uma porcentagem de carbonato, fez com que o compósito não apresentasse o mesmo comportamento das outras amostras contendo maiores quantidades de borracha.

Os compósitos V e VI apresentaram resultados inversamente proporcionais. Os valores de resistência ao impacto para o compósito V diminuíram proporcionalmente a adição de CaCO_3 ; comparados ao PP reciclado I; apresentou uma diminuição da ordem de 41,12%; com um valor de 24 J/m. De um modo geral, a incorporação de partículas rígidas em um material dúctil, com raras exceções, induz a uma deterioração da resistência ao choque. As partículas se comportariam como defeitos que enfraquecem a coesão do material. Sendo assim quanto maior o tamanho da partícula ou do aglomerado, a resistência ao choque diminui. Observou-se que, para o CaCO_3 , existe um tamanho ótimo de 1 micrômetro para a resistência ao choque. Abaixo de 1 micrômetro existem fenômenos de agregação que fragilizam o material. Como melhor tamanho, alguns autores sugerem 10 micrômetros também para o CaCO_3 . Um aglomerado pode reduzir a tenacidade, por isso partículas mais finas nem sempre resultam em maior tenacidade, pois mais fino é mais difícil de dispersar na matriz polimérica. Até 10% em massa de CaCO_3 a resistência ao choque não muda. A partir desse valor a resistência ao choque tende a diminuir. A baixas concentrações de CaCO_3 a partícula retarda o avanço da trinca. A partir de um certo percentual as partículas tendem a favorecer a fratura (DALPIAZ; GIOVANI, 2006).

O compósito VI obteve um aumento na resistência ao impacto com a adição de borracha; comparado ao PP reciclado I; apresentou aumento de 10,70%; com um valor de 45,12 J/m. Para Abreu e Fortes (2006) a adição de elastômeros em polipropileno aumenta a resistência ao impacto destes em função tanto do teor como do tipo de elastômero.

4.5 ENSAIO DE DEFLEXÃO TÉRMICA AO CALOR SOB CARGA (HDT)

O gráfico 11, temperatura versus composições, apresenta a comparação dos ensaios de HDT para as amostras obtidas.

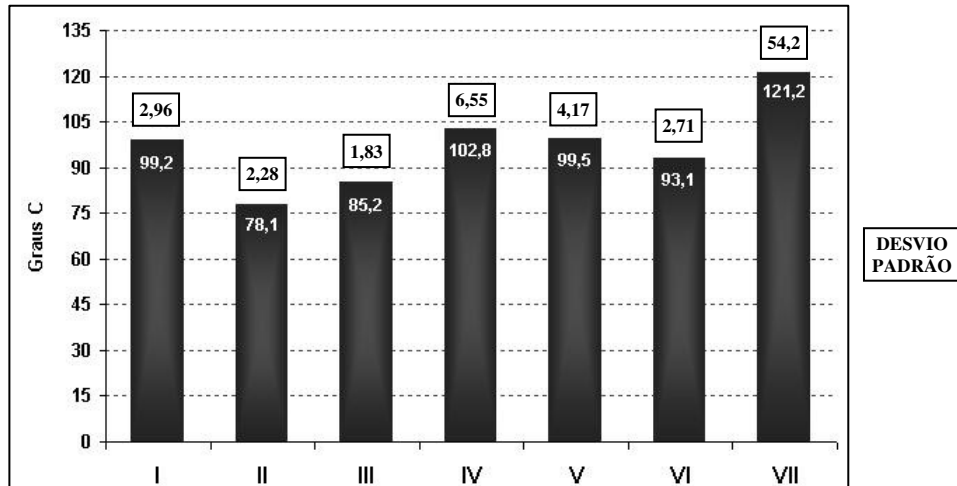


Gráfico 11: Média dos resultados obtidos no ensaio de HDT nas amostras de I a VII.

A resina PP virgem VII, apresentou o maior valor de temperatura para atingir a deflexão térmica, 121,2 °C.

O PP reciclado I apresentou valor inferior de temperatura; comparado ao PP virgem VII; 18,15% menor; com valor de 99,2 °C.

O ensaio de HDT; evidenciou que os compósitos híbridos contendo maior quantidade de resíduo de borracha, apresentaram menores temperaturas para atingir a deflexão térmica proposta no ensaio. O compósito II e III apresentaram um decréscimo; em relação ao PP reciclado I de 21,27% e 14,11%; com valores de 78,1 °C e 85,2 °C; respectivamente. A exceção ficou por conta do compósito IV que apresentou pequena variação em relação ao PP reciclado I; com um pequeno aumento de 3,62% na temperatura; com um valor de 102,8 °C.

Os compósitos V e VII apresentaram resultados distintos. O compósito V, contendo 20% de CaCO₃ apresentou ligeira variação na temperatura de deflexão térmica. Já o compósito VI, contendo 20% de resíduo de borracha apresentou uma diminuição de 6,15% na temperatura de deflexão térmica.

4.6 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMTA)

Neste trabalho a análise DMTA foi utilizada para medir a resposta viscoelástica dos compósitos em função da natureza e da quantidade de carga mineral e elastomérica, por esta técnica permitir o estudo da mobilidade molecular e da transição vítrea.

A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser definida como o ponto de máximo da curva do módulo elástico dissipativo ou da curva Tan delta. Neste trabalho a T_g foi tomada como sendo o ponto de máximo da curva Tan delta.

Alguns compósitos apresentaram um segundo pico de transição, mais facilmente notado na curva Tan delta x temperatura. Normalmente esse pico é associado a movimento de cadeias de mais baixa mobilidade e também associada a uma maior cristalinidade. No caso de compósitos particulados, o movimento das cadeias moleculares é reduzido pela presença da carga ou por uma maior cristalinidade (TSAGAROPOULOS; EISENBERG, 1995).

Na análise do gráfico da Tan delta x Temperatura, os gráficos construídos foram separados por tipos de compósitos, para facilitar a visualização dos resultados. A primeira análise traz o comparativo entre o material I (PP-reciclado) e o PP VII (PP-virgem), conforme gráfico 12. Os dados dos gráficos de Tan delta x Temperaturas foram retrabalhados, a fim de evidenciar melhor os picos das curvas e facilitar a determinação da T_g , de acordo com o gráfico 13.

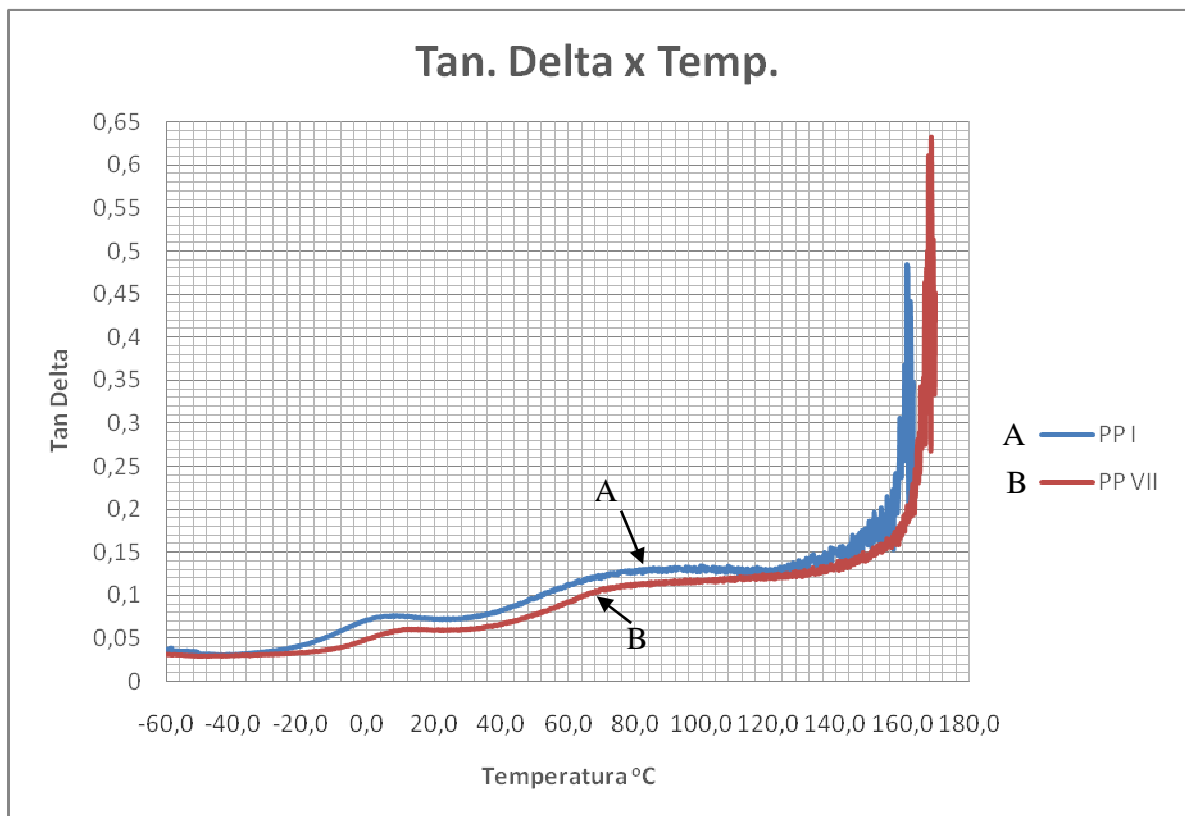


Gráfico 12: Curva de Tan delta x Temperatura para as amostras I e VII.

A amostra VII (PP-virgem), apresentou um pico menos pronunciado. Esse fenômeno pode ser explicado pela maior cristalinidade do polímero virgem o que leva a uma

menor dissipação de energia. Analisando-se o gráfico 12, nota-se também que a T_g da amostra VII (PP-virgem) ficou em torno dos 13°C e a T_g da amostra I (PP-reciclado) ficou em torno dos 7°C .

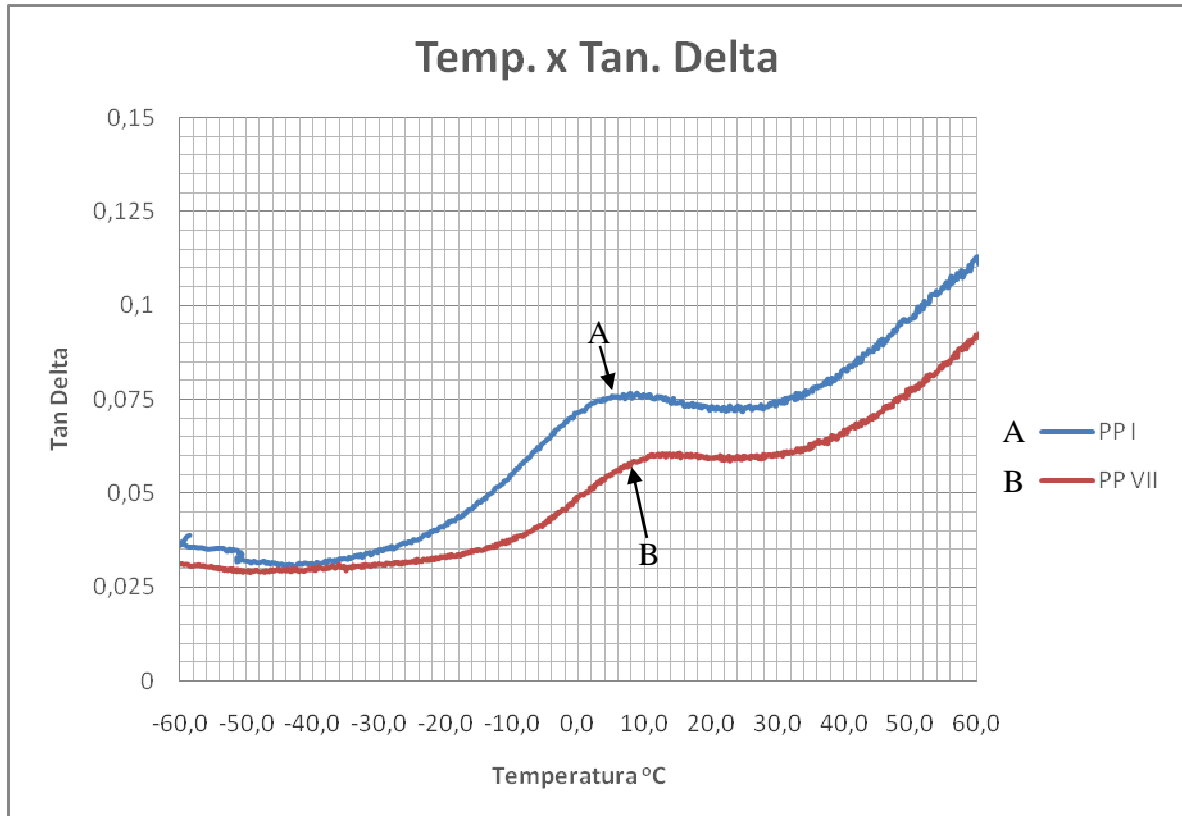


Gráfico 13: Curva retrabalhada de Tan delta x Temperatura, para as amostras I e VII.

Ainda o gráfico da Tan delta x temperatura, foi utilizado para determinar a T_m , temperatura de fusão cristalina das amostras. Foi determinada pelo máximo valor atingido pela curva de Tan delta. Sendo assim, através do gráfico 11 obtivemos um valor de T_m de $161,4^\circ\text{C}$ para a amostra I (PP-reciclado) e $168,6^\circ\text{C}$ para a amostra VII (PP-virgem).

Na análise seguinte, foram observados os resultados obtidos, comparando-se as curvas de Tan delta x Temperatura, da amostra: I (PP-reciclado) com os compósitos híbridos: II (PP- reciclado + 30% de resíduos de borracha + 10% de CaCO_3), III (PP-reciclado + 20% de resíduos de borracha + 7,5% de CaCO_3) e IV (PP-reciclado + 10% de resíduos de borracha + 5% de CaCO_3). As curvas foram apresentadas no gráfico 14 e no gráfico 15.

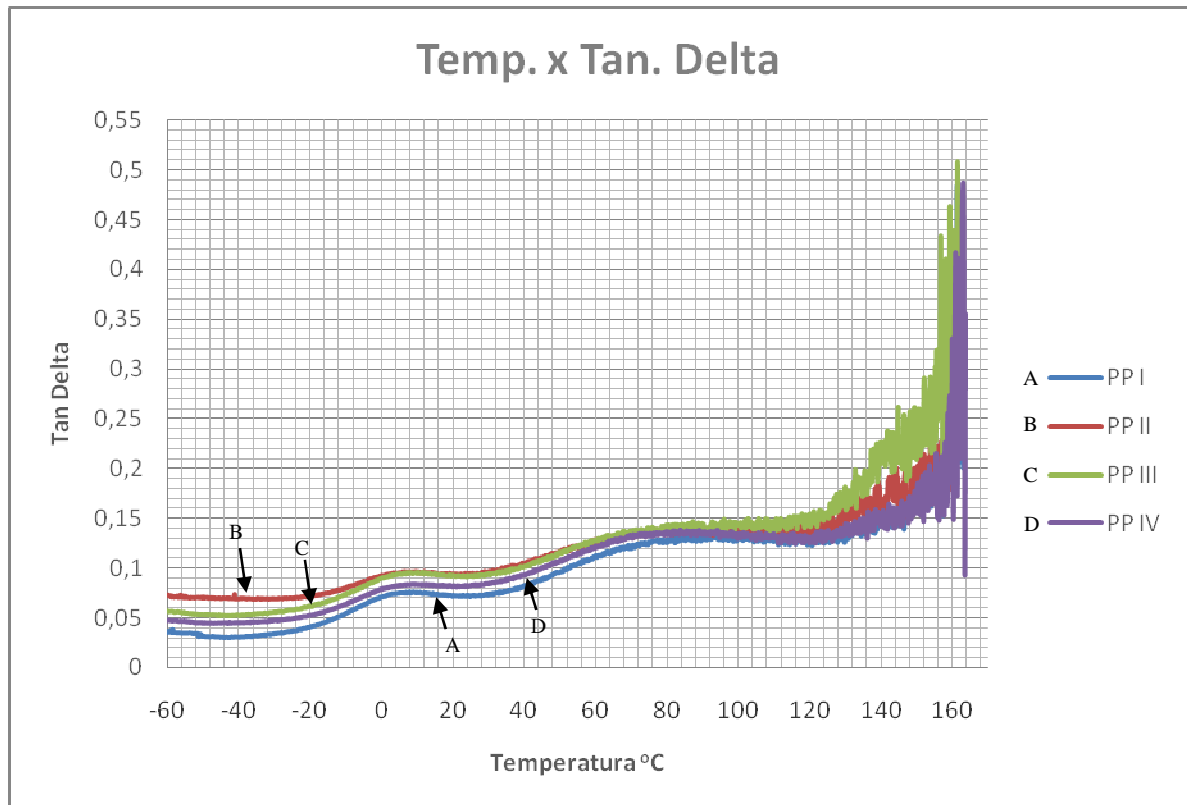


Gráfico 14: Curva de Tan delta x Temperatura para a amostra I e os compósitos híbridos II, III e IV.

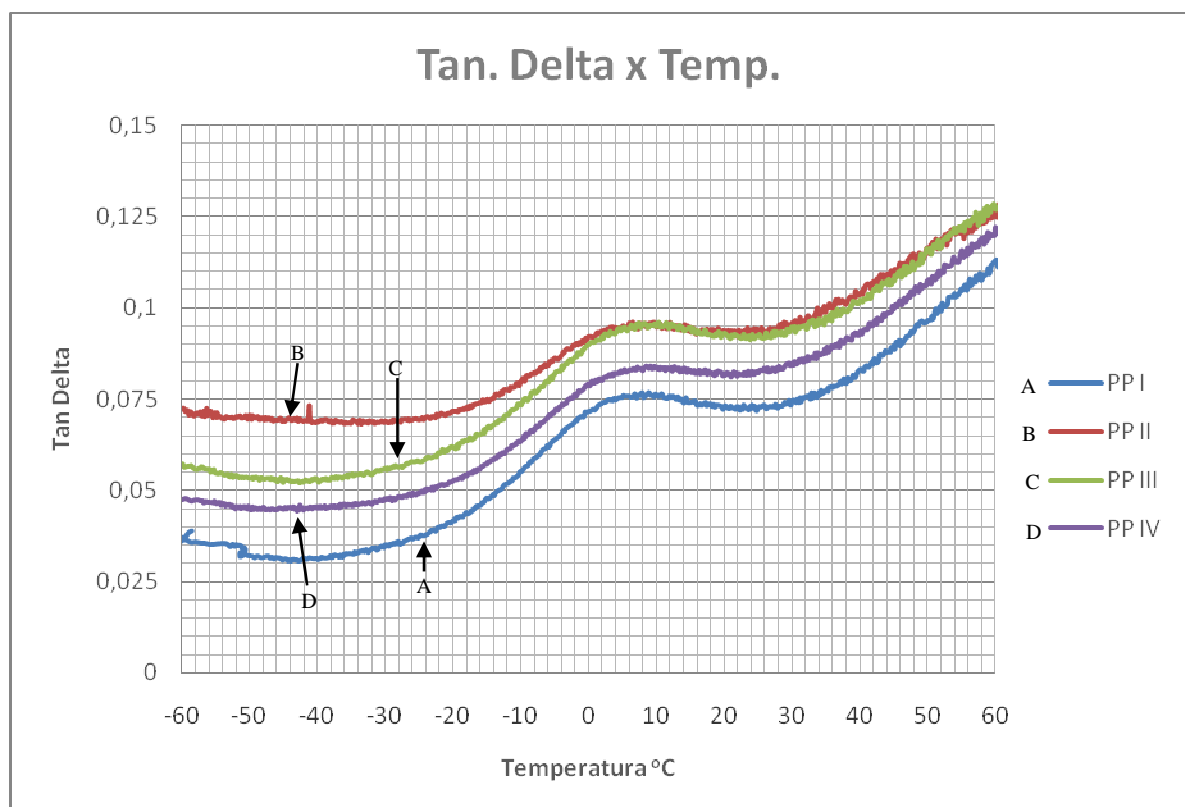


Gráfico 15: Curva retrabalhada de Tan delta x Temperatura, para a amostra I e os compósitos híbridos II, III e IV.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) não apresentaram alterações significativas, todas as amostras analisadas mostraram uma T_g na faixa de temperatura entre 7 e 8°C, conforme gráfico 14. Os picos das curvas de Tan delta ficaram mais pronunciados a medida que houve o aumento na concentração de borracha e carbonato de cálcio. Isso ocorreu devido a maior dissipação de energia oferecida pelas partículas de borracha. As cargas podem dificultar a cristalização do material tornando maior sua porção amorfa, evidenciada pela maior tan delta. Com relação a T_m , os valores obtidos foram de 165,8°C para o compósito híbrido II; 161,5°C para o compósito híbrido III e 163,2°C para o compósito híbrido IV.

Por último, foram analisados os compósitos V (20% de CaCO_3) e VI (20% de resíduo de borracha), com a amostra I (PP-reciclado). As curvas de Tan delta x temperaturas foram expressos nos gráficos 16 e 17.

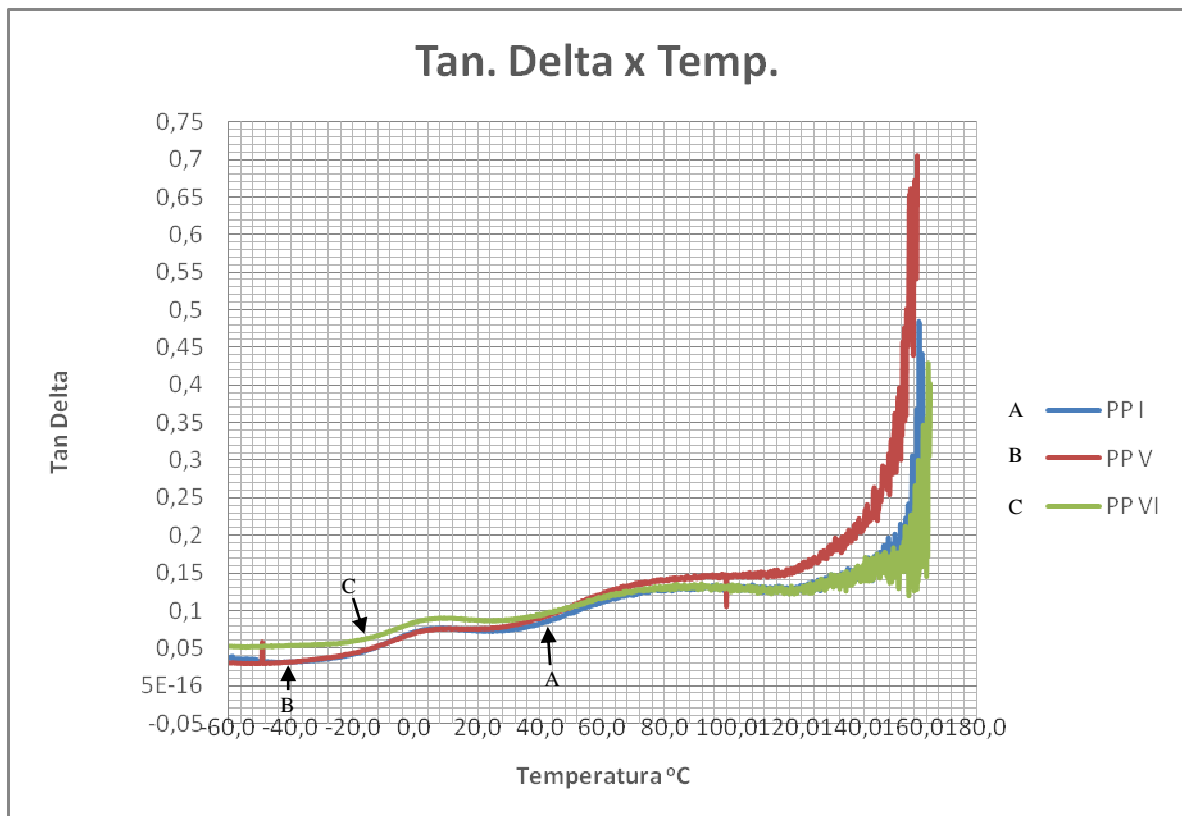


Gráfico 16: Curva de Tan delta x Temperatura para a amostra I e os compósitos V e VI.

A temperatura de transição vítrea das amostras analisadas não demonstrou alteração significativa. Os compósitos V e VI apresentaram valores de T_g na faixa de temperatura entre 7 e 8°C, conforme gráfico 16. A temperatura para a T_m dos compósitos foi de 160,9°C para o compósito V e 164,4°C para o compósito VI.

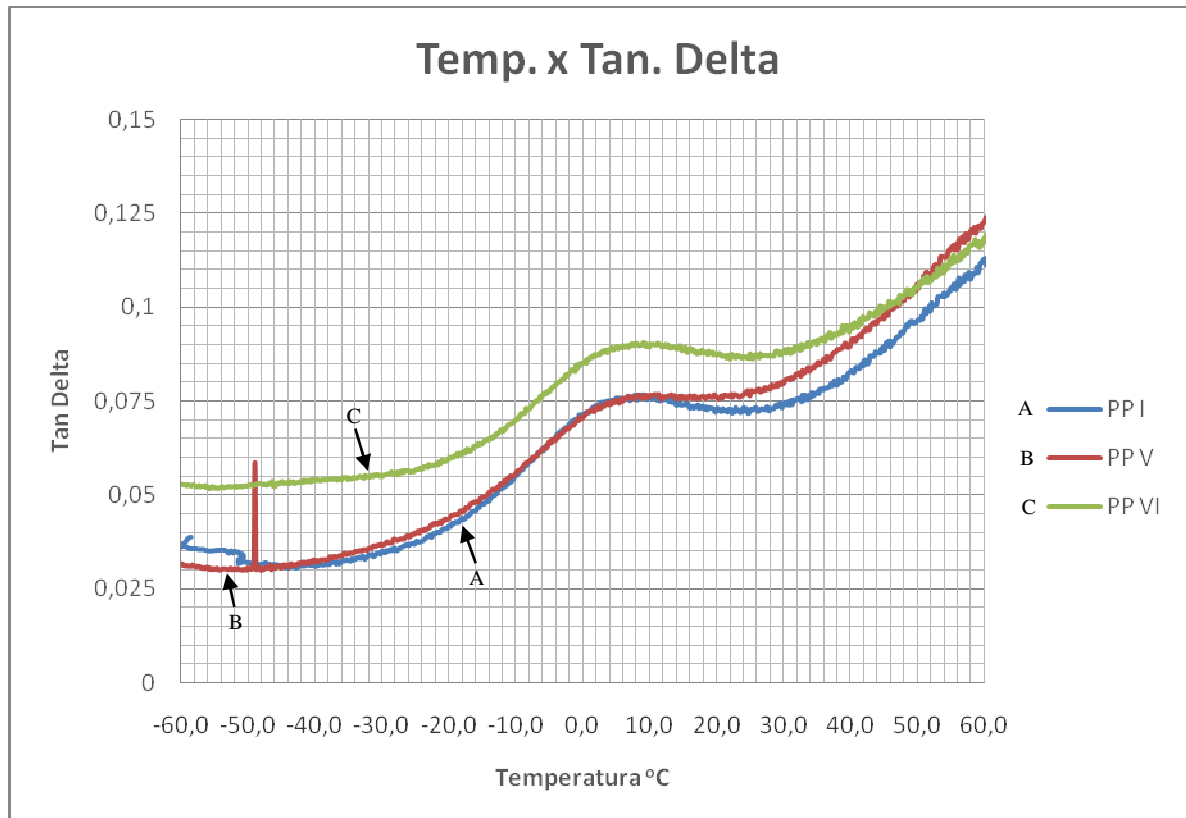


Gráfico 17: Curva retrabalhada de Tan delta x Temperatura, para a amostra I e os compósitos V e VI.

No gráfico 18 e 19 estão apresentadas as curvas do módulo elástico conservativo (módulo de armazenamento) e do módulo elástico dissipativo (módulo de perda) pela temperatura, respectivamente, para todas as amostras.

A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento E' e pelos máximos das curvas de módulo de perda E'' . O máximo observado no módulo de perda, E'' , na região da transição vítrea deve-se à alta conversão de energia mecânica em calor através dos movimentos micro-Brownianos dos segmentos da cadeia principal. Como o tan delta é a razão entre os módulos de perda e armazenamento, atingirá valores máximos em regiões próximas aos máximos observados para o E'' , porém em maiores temperaturas. O máximo do pico da curva de E'' x T corresponde à situação de máxima dissipação de energia mecânica, que na região de transição vítrea está associada à mudança do estado vítreo para o elástico (CASSU S.; ISABEL M., 2005).

No gráfico 18 pode-se observar que houve uma diminuição nos valores do módulo de armazenamento E' com a adição de borracha e um aumento com a adição de carbonato de cálcio.

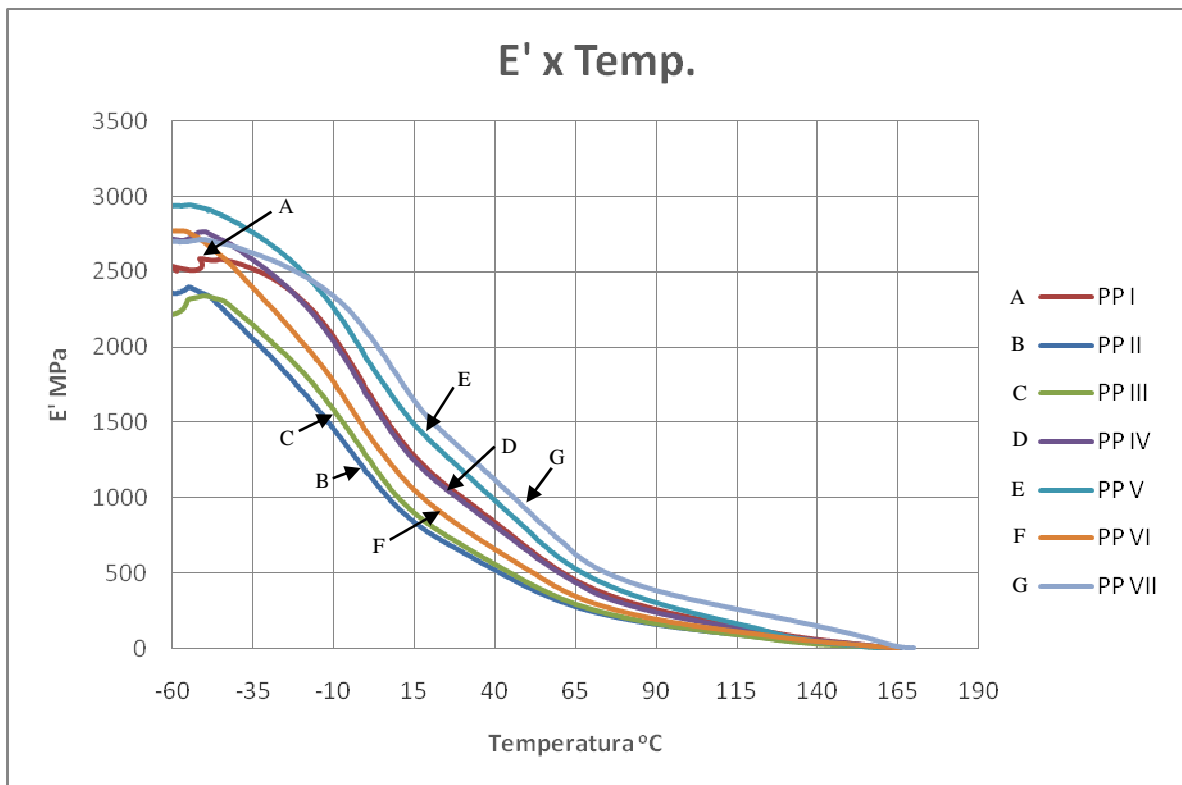


Gráfico 18: Módulo elástico conservativo em função da temperatura para as amostras I a VII.

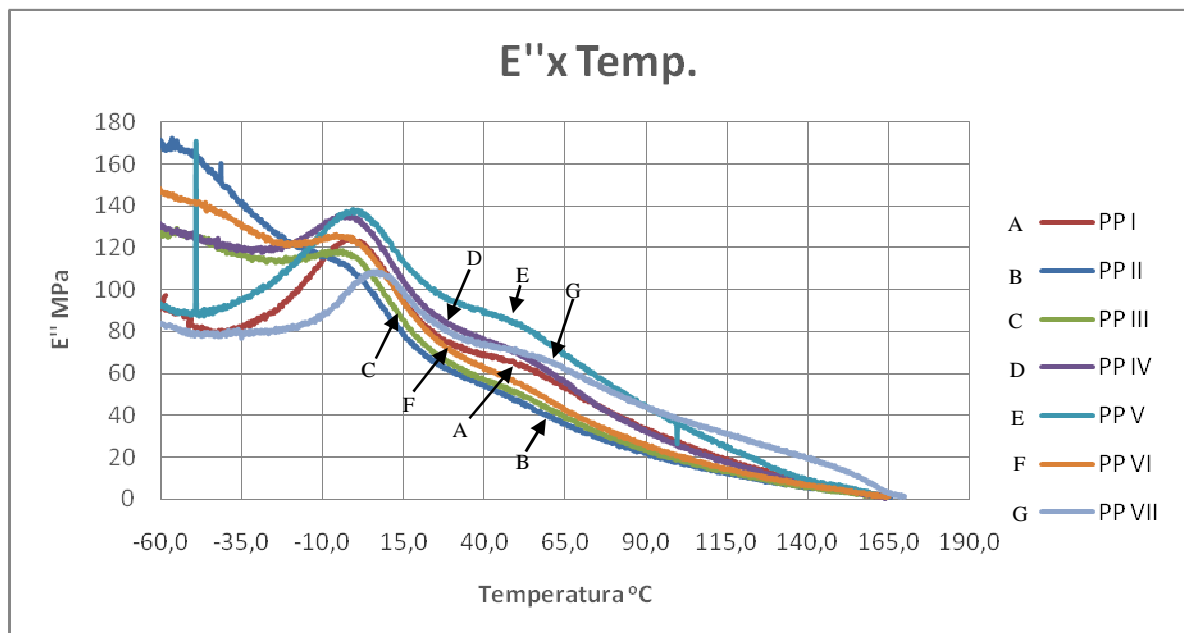


Gráfico 19: Módulo elástico dissipativo em função da temperatura para as amostras I a VII.

4.7 ENSAIO DE DUREZA SHORE D

Gráfico 20, dureza versus composições; apresenta os resultados comparativos entre as diferentes composições.

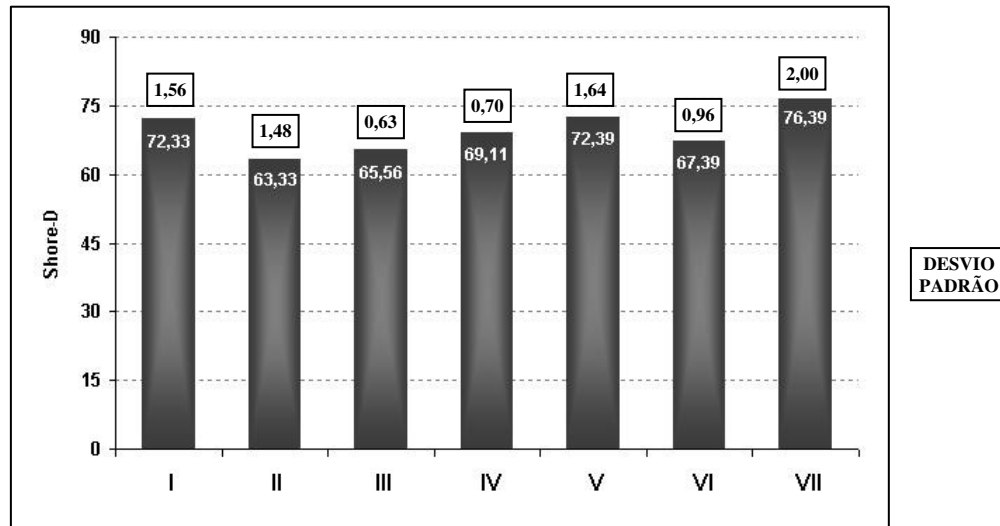


Gráfico 20: Média dos resultados obtidos no ensaio de dureza nas amostras de I a VII

O compósito VII (PP-virgem), obteve valor de dureza, 5,31% acima do que o valor obtido para o compósito I (PP-reciclado). Trata-se, dentre todos os outros, do material com maior cristalinidade, portanto maior dureza, conforme análises feitas anteriormente. Obteve, também, valor de dureza 17,09% acima que o valor obtido para o compósito híbrido II; 14,17% maior que o valor obtido para o compósito híbrido III e 9,53% maior que o valor obtido para o compósito híbrido IV. Observou-se que quanto maior a porcentagem de borracha adicionada as amostras, menor foi a dureza do material compósito resultante, que adquiriu, em parte, característica elastomérica. Ainda, com relação aos compósitos apresentou valor 5,23% maior que o obtido para o compósito V e 11,78% maior que para o compósito VI.

4.8 PONTO DE AMOLECIMENTO VICAT

O gráfico 21, temperatura versus amostras, apresenta uma comparação entre os resultados de ponto de amolecimento vicat, para as diferentes amostras obtidas.

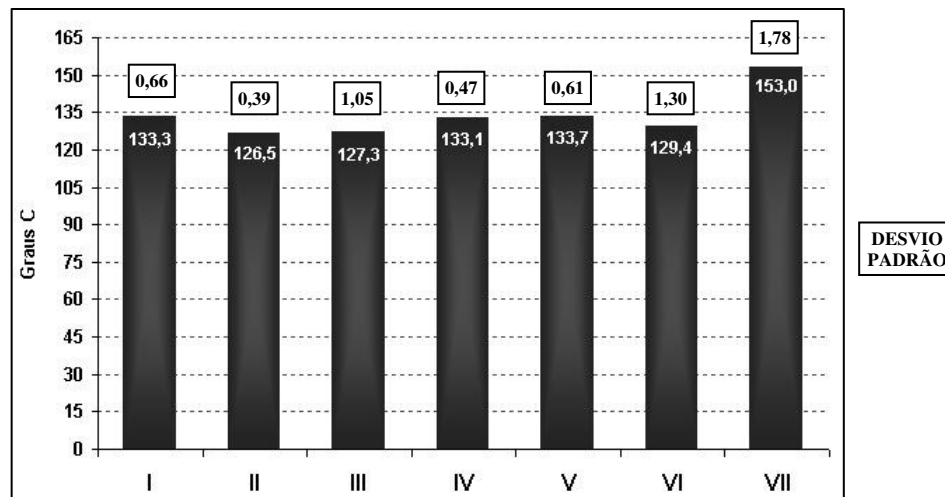


Gráfico 21: Média dos resultados obtidos no ensaio VICAT nas amostras de I a VII.

O compósito VII; PP- Virgem obteve a maior temperatura para o ponto de amolecimento VICAT, 12,87% maior do que o compósito I (PP- Reciclado). Os compósitos contendo maior concentração de borracha obtiveram valores um pouco inferiores ao compósito I (PP- reciclado), não muito significativo. Os resultados para o ponto de amolecimento Vicat foram coerentes aos apresentados no ensaio de dureza, ou seja, a taxa de aquecimento não teve influência direta na dureza das amostras.

4.9 ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DOS CORPOS DE PROVA DOS ENSAIOS DE IMPACTO E TRAÇÃO POR MICROSCOPIA

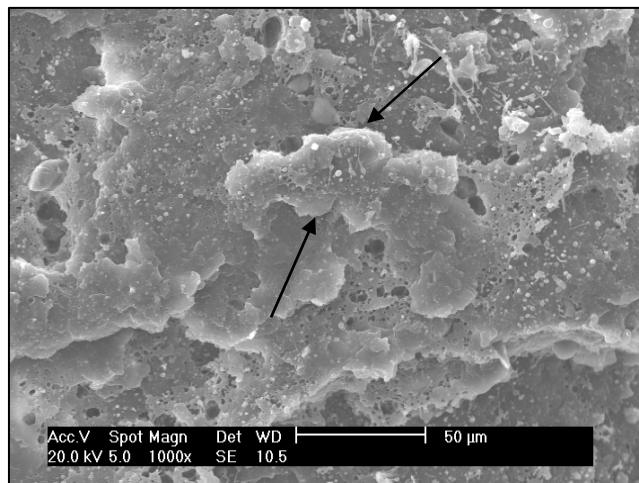
Segundo Dalpiaz (2006) a morfologia de um sistema polímero/carga depende de fatores relacionados as partículas (forma e tamanho) além das condições de processamento (orientação e dispersão). Algumas cargas minerais, talvez a grande maioria, é obtida por moagem de rochas minerais. Outras, já possuem granulometria adequada da forma que é encontrada. Portanto as características morfológicas das cargas minerais dependem muito das condições de moagem e das características da rocha mãe.

No estudo morfológico das amostras, foi possível observar características dos materiais particulados e das matrizes poliméricas envolvidos no trabalho. Com base nas diversas imagens feitas através do MEV, foram feitas as análises. As imagens foram obtidas a partir de corpos de prova rompidos nos ensaios de tração e impacto.

- **Corpos de prova ensaio de tração**

AMOSTRA I (PP-Reciclado)

A fotografia 3 apresenta a imagem, ampliada 1000 vezes, da microscopia para o polipropileno reciclado, após ensaio de tração. Nesta fotografia pôde-se observar as duas fases presentes no material, sendo assim, confirmou-se a presença de um material contaminante na matriz polimérica. Provavelmente trata-se do polietileno, muito utilizado pelas empresas recicladoras de polipropileno, para aumentar a fluidez do material. É possível observar a deformação da matriz após o ensaio, a superfície de fratura não fica lisa.



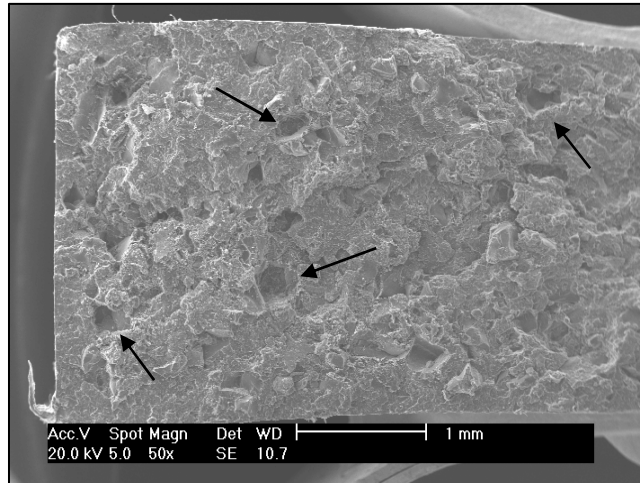
Fotografia 3: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra I (PP-reciclado). Ampliação de 1000X.

AMOSTRA II: (PP-reciclado + 30% de resíduo de borracha + 10% CaCO₃)

A fotografia 4 mostra a ampliação de 50 vezes para a amostra II, após o ensaio de tração. Através desta imagem foi possível confirmar os “buracos” deixados na matriz polimérica pelas partículas de borracha arrancadas durante o rompimento do corpo de prova.

Em blendas imiscíveis a fase dispersa apresenta domínios com tamanho e formas diferenciados em virtude da quantidade relativa entre seus componentes e da razão entre as viscosidades da matriz e do elastômero. A razão entre as viscosidades da matriz e do elastômero é determinante da morfologia final gerada no processo do fundido. Quando esta razão é muito alta, pode haver um aumento no tamanho dos domínios da fase dispersa devido a coalescência de partículas do elastômero. A diminuição da viscosidade da matriz reduz a

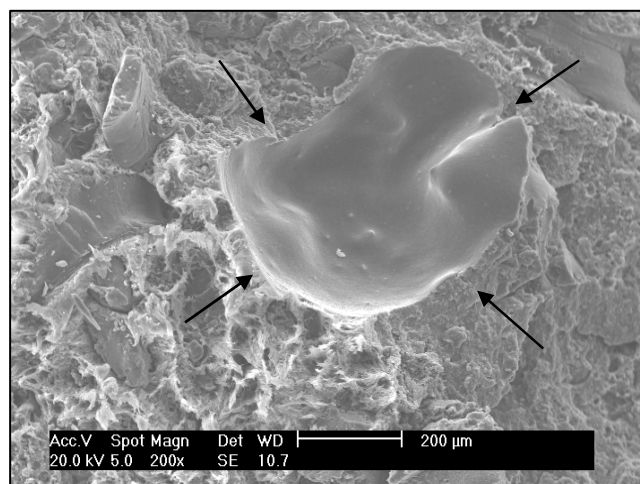
habilidade desta em transferir tensões de cisalhamento para a fase elastomérica, causando a sua ruptura. (ABREU et al., 2006).



Fotografia 4: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra II. Ampliação de 50X.

AMOSTRA III: (PP-reciclado + 20% de resíduo de borracha + 7,5% CaCO_3)

A fotografia 5 mostra a ampliação de 200 vezes para a amostra III, após o ensaio de tração. Pode-se observar em detalhe o “buraco” gerado pelo desprendimento do grão de resíduo de borracha.

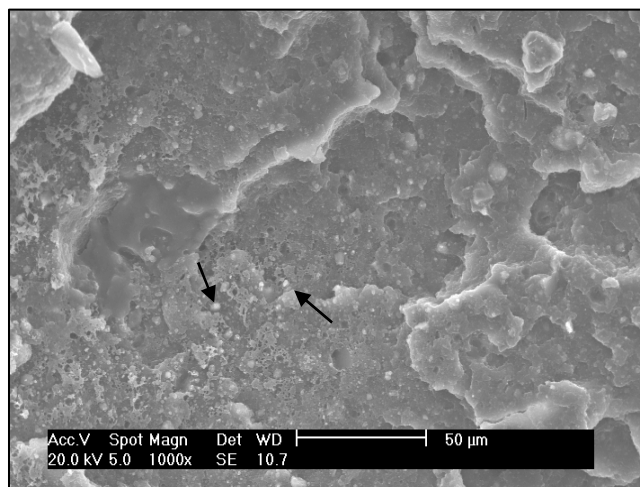


Fotografia 5: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra III. Ampliação de 200X.

AMOSTRA IV: (PP-reciclado + 15% de resíduo de borracha + 5% CaCO₃)

A fotografia 6 mostra a ampliação de 1000 vezes para a amostra IV, após o ensaio de tração. Foi possível observar a falta de adesão das partículas de carbonato de cálcio, bem como a falta de dispersão dos grãos de carbonato, formando conglomerados.

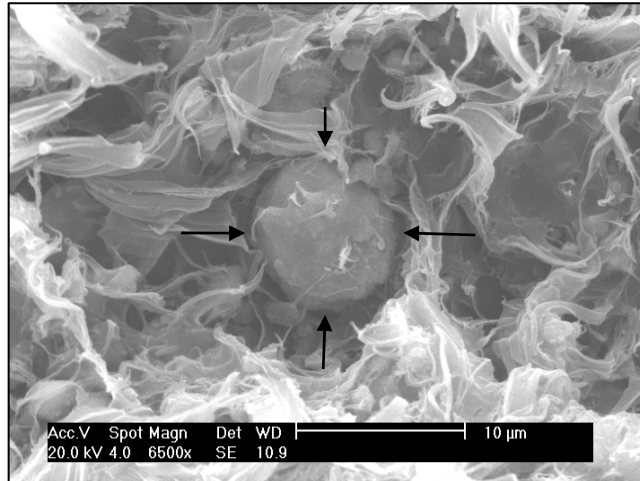
A morfologia da mistura de polímeros depende das propriedades interfaciais e reológicas dos componentes, sendo que a adesão interfacial entre a carga e a matriz influencia significativamente as propriedades mecânicas do compósito (ABREU et al., 2006).



Fotografia 6: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra IV. Ampliação de 1000X.

AMOSTRA V: (PP-reciclado + 20% CaCO₃)

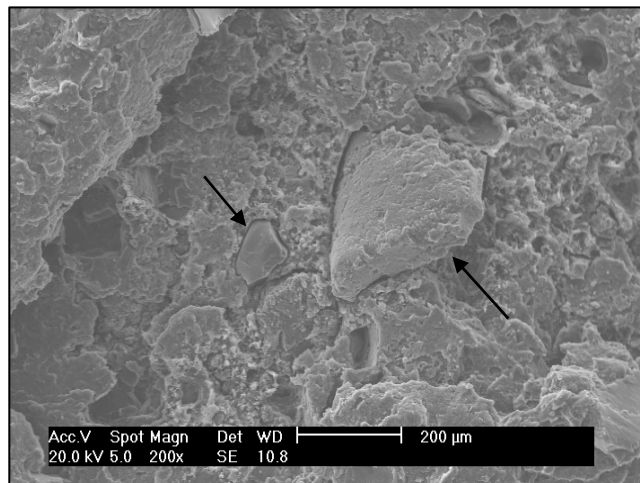
A fotografia 7 mostra a ampliação de 6500 vezes para a amostra V, após o ensaio de tração. Foi possível verificar o tamanho de grão das partículas de carbonato de cálcio, em torno de 10 µm. Também foi possível observar a deformação plástica da amostra após o rompimento por tração.



Fotografia 7: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra V. Ampliação de 6500X.

AMOSTRA VI: (PP-reciclado + 20% de resíduo de borracha)

A fotografia 8 mostra a ampliação de 200 vezes para a amostra VI, após o ensaio de tração. Pôde-se observar a uniformidade dos tamanhos de partículas dos grãos de resíduo de borracha.

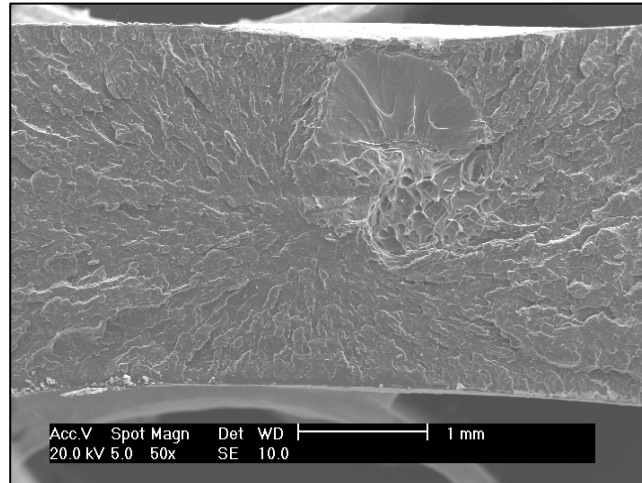


Fotografia 8: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra VI. Ampliação de 200X.

AMOSTRA VII: (PP-virgem)

A fotografia 9 mostra a ampliação de 50 vezes para a amostra VII, após o ensaio de tração. Foi possível observar a uniformidade na propagação das trincas durante o

rompimento do corpo de prova, bem como sua superfície irregular, mostrado que o material possui boa tenacidade.

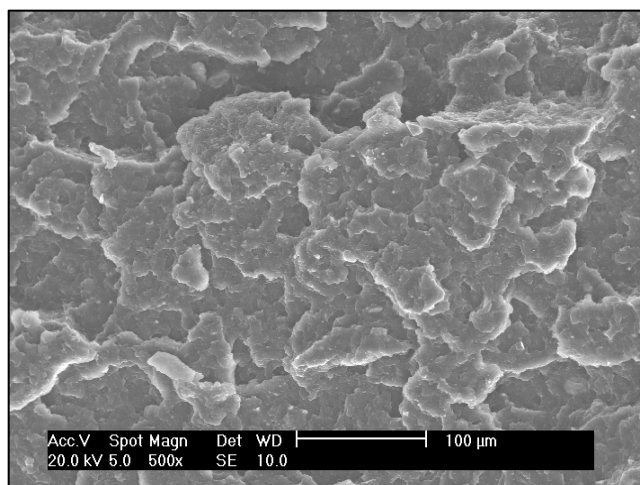


Fotografia 9: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de tração para a amostra VII. Ampliação de 50X.

- **Corpos de prova ensaio de Impacto**

AMOSTRA I (PP-Reciclado)

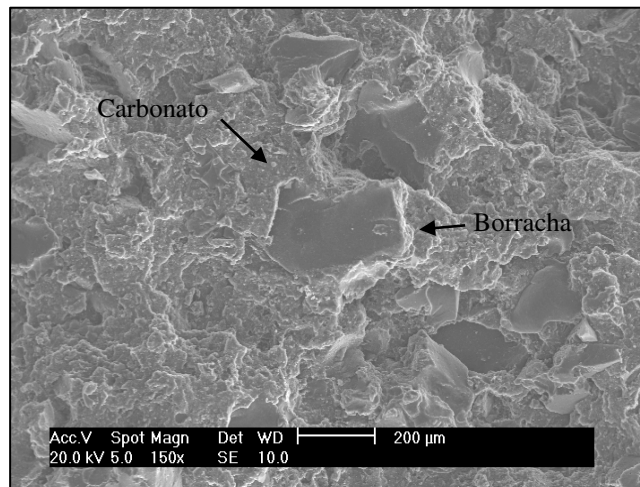
A fotografia 10 mostra a ampliação de 500 vezes para o polipropileno reciclado, após o ensaio de impacto. Assim como no ensaio de impacto foi possível observar a irregularidade da superfície da amostra comprovando sua tenacidade.



Fotografia 10: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra I (PP-reciclado). Ampliação de 500X.

AMOSTRA II: (PP-reciclado + 30% de resíduo de borracha + 10% CaCO₃)

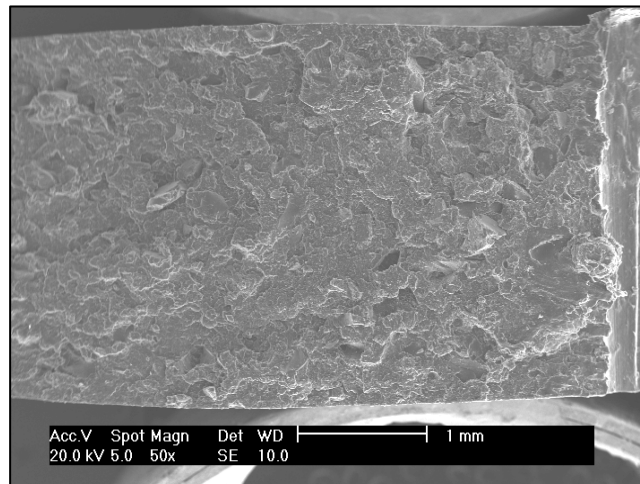
A fotografia 11 mostra a ampliação de 150 vezes para a amostra II, após o ensaio de impacto. Através desta imagem foi possível observar as três fases presentes, bem como a pouca adesão entre as partículas de borracha e a matriz polimérica. As partículas de borracha foram desprendidas da matriz sem que houvesse o seu rompimento. A distribuição das partículas se deu de maneira homogênea, com um resultado satisfatório.



Fotografia 11: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra II. Ampliação de 150X.

AMOSTRA III: (PP-reciclado + 20% de resíduo de borracha + 7,5% CaCO₃)

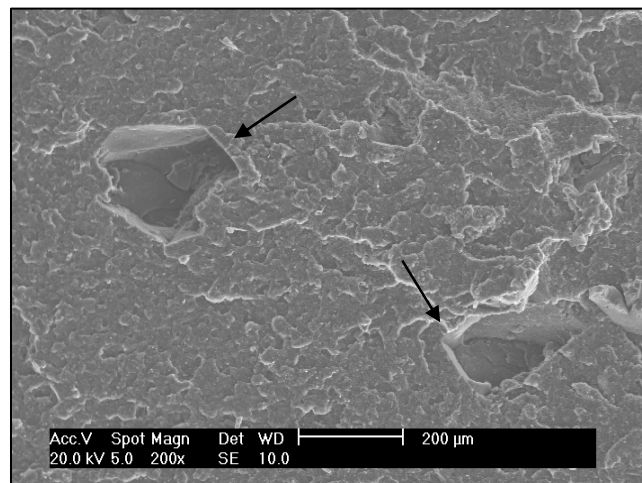
A fotografia 12 mostra a ampliação de 50 vezes para a amostra III, após o ensaio de impacto. A morfologia mostrou-se muito similar a da amostra II, apenas com uma concentração de cargas um pouco maior.



Fotografia 12: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra III. Ampliação de 50X.

AMOSTRA IV: (PP-reciclado + 15% de resíduo de borracha + 5% CaCO_3)

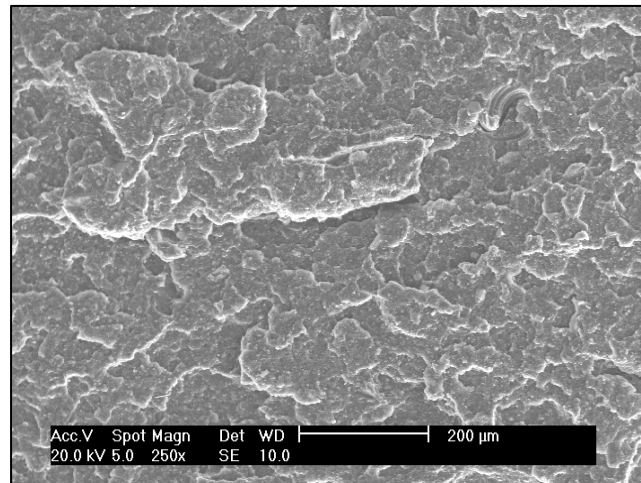
A fotografia 13 mostra a ampliação de 200 vezes para a amostra IV, após o ensaio de impacto. Foi possível observar os buracos deixados pela borracha após serem arrancados pelo impacto do martelo na amostra.



Fotografia 13: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra IV. Ampliação de 200X.

AMOSTRA V: (PP-reciclado + 20% CaCO₃)

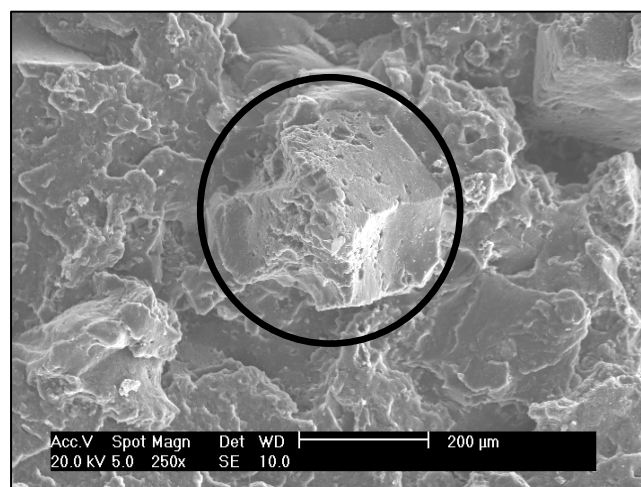
A fotografia 14 mostra a ampliação de 250 vezes para a amostra V, após o ensaio de impacto. O aspecto da superfície de fratura do compósito contendo carbonato de cálcio é muito similar a superfície de fratura da amostra de polipropileno reciclado.



Fotografia 14: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra V. Ampliação de 250X.

AMOSTRA VI: (PP-reciclado + 20% de resíduo de borracha)

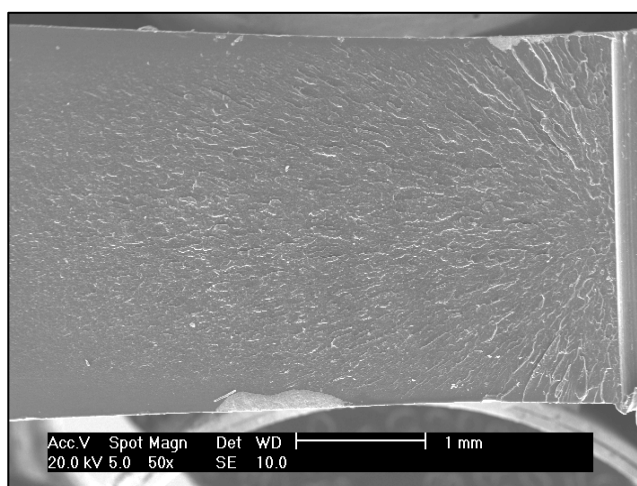
A fotografia 15 mostra a ampliação de 250 vezes para a amostra VI, após o ensaio de impacto. Pôde-se observar o tamanho das partículas de resíduo de borracha, algo em torno de 200 µm.



Fotografia 15: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra VI. Ampliação de 250X.

AMOSTRA VII: (PP-virgem)

A fotografia 16 mostra a ampliação de 50 vezes para a amostra VII, após o ensaio de impacto. Observou-se uma uniformidade na propagação das trincas na amostra, os campos de propagação apresentam formações de franjas mostrando que trata-se de um material tenaz.



Fotografia 16: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, corpo de prova após ensaio de impacto para a amostra VII. Ampliação de 50X.

4.10 ANÁLISE DE CUSTOS

A análise de custo das amostras foi feita em relação ao PP reciclado I. Os valores dos materiais envolvidos foram fornecidos pelos fabricantes citados anteriormente no trabalho. A empresa de homogeneização (mistura) dos materiais envolvidos, Iziplastic industrial, foi consultada para o levantamento do custo para preparação das amostras, foi passado um valor de 0,60 R\$/kg. Este valor foi utilizado nos cálculos.

A massa de matéria, das amostras, utilizadas nos cálculos fica maior, variando de acordo com a porcentagem de CaCO_3 usada nas amostras. Sua densidade é bem maior que a borracha e o polímero, portanto o volume final será menor, se comparado a resina PP reciclado I.

Para a borracha e o polímero não foram feitas correções de massa, pois as densidades são muito próximas. O valor da resina virgem para efeito de comparação é de R\$ 6,00 por kg

Dados para cálculos:

$$\text{PP reciclado I} = 2,72 \text{ R\$/kg}$$

$$\text{Resíduo de borracha} = 0,86 \text{ R\$/kg}$$

$$\text{CaCO}_3 = 0,90 \text{ R\$/kg}$$

$$\text{Serviço de homogeneização (mistura)} = 0,60 \text{ R\$/kg}$$

$$D_{\text{CaCO}_3} = 2,7 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{\text{borracha}} = 0,88 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{\text{PP}} = 0,848 \text{ g/cm}^3$$

Para massa de 1 kg temos: $V = m/d$

$$V_{\text{carbonato}} = 0,37 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{PP + borracha}} = 1,16 \text{ cm}^3$$

- **Compósito Híbrido II (60% de PP reciclado + 30% resíduo de borracha + 10% CaCO₃)**

$$0,37 \times 0,1 = 0,037 \text{ cm}^3$$

$$1,16 \times 0,9 = 1,044 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{II}} = 1,081 \text{ cm}^3$$

O compósito híbrido II perde 6,81% em volume, comparado ao PP reciclado I.

Custo do Compósito II = (60% PP) + (30% borracha) + (10% CaCO₃) + (Serviço de homogeneização (mistura)) = Valor do Compósito II x (6,81 % de perda em volume) = Valor do compósito II para comparação com o PP reciclado.

$$\text{Custo do Compósito II} = (0,6 \times 2,72 \text{ R\$/kg}) + (0,3 \times 0,86 \text{ R\$/kg}) + (0,1 \times 0,90 \text{ R\$/kg}) + 0,60 \text{ R\$/kg} = 2,58 \text{ R\$/kg} \times 1,0681 = 2,756 \text{ R\$/kg}$$

O custo do compósito híbrido II (2,756 R\$/kg); foi 1,32% maior que o custo do PP reciclado I (1,72 R\$/kg); portanto inviável sob aspecto financeiro.

- **Compósito Híbrido III (72,5% de PP reciclado + 20% resíduo de borracha + 7,5% CaCO₃)**

$$0,37 \times 0,075 = 0,02775 \text{ cm}^3$$

$$1,16 \times 0,9 = 1,073 \text{ cm}^3$$

$$V_{II} = 1,10075 \text{ cm}^3$$

O compósito híbrido III perde 5,11% em volume, comparado ao PP reciclado I.

Custo do Compósito III = (72,5% PP) + (20% borracha) + (7,5% CaCO₃) + (Serviço de homogeneização (mistura)) = Valor do Compósito III x (5,11 % de perda em volume) = Valor do compósito III para comparação com o PP reciclado.

$$\text{Custo do Compósito III} = (0,725 \times 2,72 \text{ R\$/kg}) + (0,2 \times 0,86 \text{ R\$/kg}) + (0,075 \times 0,90 \text{ R\$/kg}) + 0,60 \text{ R\$/kg} = 2,8115 \text{ R\$/kg} \times 1,0511 = 2,96 \text{ R\$/kg}$$

O custo do compósito híbrido III (2,96 R\$/kg); foi 8,65% maior que o custo do PP reciclado I (2,72 R\$/kg); portanto inviável sob aspecto financeiro.

- **Compósito Híbrido IV (85% de PP reciclado + 10% resíduo de borracha + 5% CaCO₃)**

$$0,37 \times 0,05 = 0,0185 \text{ cm}^3$$

$$1,16 \times 0,95 = 1,102 \text{ cm}^3$$

$$V_{II} = 1,1205 \text{ cm}^3$$

O compósito híbrido IV perde 4,84% em volume, comparado ao PP reciclado I.

Custo do Compósito IV = (85% PP) + (10% borracha) + (5% CaCO₃) + (Serviço de homogeneização (mistura)) = Valor do Compósito IV x (3,405 % de perda em volume) = Valor do compósito IV para comparação com o PP reciclado.

$$\text{Custo do Compósito IV} = (0,85 \times 2,72 \text{ R\$/kg}) + (0,1 \times 0,86 \text{ R\$/kg}) + (0,05 \times 0,90 \text{ R\$/kg}) + 0,60 \text{ R\$/kg} = 3,043 \text{ R\$/kg} \times 1,03405 = 3,147 \text{ R\$/kg}$$

O custo do compósito híbrido IV (3,147 R\$/kg); foi 15,68% maior que o custo do PP reciclado I (2,72 R\$/kg); portanto inviável sob aspecto financeiro.

- **Compósito Híbrido V (80% de PP reciclado + 20% CaCO₃)**

$$0,37 \times 0,2 = 0,074 \text{ cm}^3$$

$$1,16 \times 0,8 = 0,928 \text{ cm}^3$$

$$V_{II} = 1,002 \text{ cm}^3$$

O compósito híbrido V perde 13,62% em volume, comparado ao PP reciclado I.

Custo do Compósito V = (80% PP) + (20% CaCO₃) + (Serviço de homogeneização (mistura))
 = Valor do Compósito V x (13,62 % de perda em volume) = Valor do compósito V para
 comparação com o PP reciclado.

Custo do Compósito V = (0,80 x 2,72 R\$/kg) + (0,2 x 0,90 R\$/kg) + 0,60 R\$/kg = 2,956
 R\$/kg x 1,1362 = 3,359 R\$/kg

O custo do compósito híbrido V (3,359 R\$/kg); foi 23,48% maior que o custo
 do PP reciclado I (2,72 R\$/kg); portanto inviável sob aspecto financeiro.

- **Compósito Híbrido VI (80% de PP reciclado + 20% resíduo de borracha)**

Custo do Compósito VI = (80% PP) + (20% resíduo de borracha) + (Serviço de
 homogeneização (mistura)) = Valor do compósito VI para comparação com o PP reciclado.

Custo do Compósito VI = (0,80 x 2,72 R\$/kg) + (0,2 x 0,86 R\$/kg) + 0,60 R\$/kg = 2,948
 R\$/kg

O custo do compósito híbrido VI (2,948 R\$/kg); foi 8,38% maior que o custo
 do PP reciclado I (2,72 R\$/kg); portanto inviável sob aspecto financeiro.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu uma melhor compreensão dos efeitos das cargas minerais nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas de sistemas heterogêneos em função da natureza, morfologia, concentração, das fases dispersas. Sendo assim, após os ensaios realizados, análise dos dados, foi possível chegar as seguintes conclusões:

É perfeitamente viável a utilização de resíduos de borracha de pneus, juntamente com o carbonato de cálcio como cargas para matriz termoplástica. Ou ainda, as duas cargas utilizadas individualmente, como cargas na matriz polimérica de polipropileno. O aspecto visual dos corpos de prova resultantes das misturas, bem como sua textura e homogeneidade foram muito satisfatórios.

Analisando-se o índice de fluidez das amostras, carregadas com cargas, observou-se considerável diminuição em seus índices conforme ocorreu o aumento da quantidade de carga.

Pôde-se observar que a adição de carbonato de cálcio aumentou a rigidez das amostras a medida que aumentou a sua concentração. Inversamente, a adição de borracha, tornou o material menos rígido e quanto maior foi o aumento da porcentagem de borracha, mais o material assumiu característica elastomérica. Com relação aos compósitos híbridos, pode-se dizer que os resultados apresentaram uma proporcionalidade com os resultados individuais das cargas adicionadas separadamente.

Com relação ao módulo de elasticidade, a adição de carbonato de cálcio aumentou o módulo elástico do material compósito e a adição de borracha fez com que o módulo de elasticidade das amostras diminuísse consideravelmente.

Todas as amostras testadas mostraram uma menor resistência à tração com a adição de cargas. Nos compósitos contendo resíduo de borracha, a matriz acabou transferindo parte da tensão aplicada as partículas, as quais suportam uma fração da carga, neste caso, agindo negativamente, pois as partículas assumem a característica de elastômero. No caso da carga mineral carbonato de cálcio, sua menor resistência a tração pôde ser atribuída a baixa adesão das partículas.

A análise da superfície de fratura das amostras comprovou a pequena adesão das partículas de carbonato de cálcio e borracha.

O carbonato de cálcio é a carga, dentre as utilizadas neste trabalho, que apresentou a melhor *performance* do compósito do ponto de vista das propriedades mecânicas.

As cargas podem dificultar a cristalização do material tornando maior a sua porção amorfa, evidenciado pela maior $\tan \delta$. A carga mineral deveria agir como pontos de nucleação, aumentando a cristalinidade do material, mas sua baixa adesão pode fazer com que a sua porção amorfa aumente.

Os resultados de resistência e módulo de flexão em três pontos, até 5% de deformação, mostraram resultados coerentes com o ensaio de tração. Os compósitos com resíduo de borracha apresentaram menor resistência a flexão e os com CaCO_3 , maior resistência, bem como para o seu módulo.

O ensaio de impacto com entalhe, apresentou resultados inversamente proporcionais ao ensaio de tração e ao módulo de elasticidade, mostrando o aumento na rigidez do material pela adição de CaCO_3 e a diminuição na rigidez com a adição de resíduo de borracha.

O valor de dureza não apresentou variações significativas para os compósitos e resinas analisados, porém pode se observar que os compósitos têm um aumento no valor de dureza com a adição do CaCO_3 e uma diminuição do valor com a adição do resíduo de borracha. Ainda, a resina PP virgem VII apresentou o maior valor de dureza, quando comparado aos outros compósitos e resinas, por ser um material de alta massa molecular, conseqüentemente alto índice de cristalinidade.

O ponto de amolecimento VICAT apresentou resultados coerentes ao ensaio de dureza, mostrando que a taxa de aquecimento do material não altera suas propriedades de dureza.

Todos os compósitos apresentaram valores de custo maiores que o PP reciclado. O principal componente de custo se deve devido à etapa de mistura (homogeneização). Caso a indústria de injeção pudesse eliminar esse custo, adquirindo maquinário, provavelmente o custo tornaria o material viável financeiramente.

A adição do resíduo de borracha e carbonato de cálcio poderia gerar considerável redução de custo, sem prejuízo tão significativo das suas propriedades, físicas, químicas e reológicas.

A aparência do material mostrou certa semelhança com um material amadeirado, com tonalidades mais fortes ou mais fracas, de acordo com as porcentagens maiores ou menores de resíduo de borracha e ou carbonato de cálcio.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. P. Polietileno de alta densidade nanoestruturado com pseudoboemita obtida pelo processo de sol-gel. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2008.

ARAUJO, H. J. B.. Agrupamento das espécies madeireiras ocorrentes em pequenas áreas sob manejo florestal do projeto de colonização Pedro Peixoto (AC) por similaridade das propriedades físicas e mecânicas. Dissertação (Mestrado Escola Superior de Agricultura) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002. p. 18

ASSUMPÇÃO, M. E. Desenvolvimento de compósitos polipropileno/pó de madeira com base no planejamento fatorial 2. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2000.

AREND, L. G.. Reciclagem de polipropileno pós-consumo para a produção de material adsorvente. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul UNISC, Santa Cruz do Sul, 2008.

AURREKOETXEA J, SARRIONANDIA MA, URRUTIBEASCOA I, MASPOCH ML. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotatic polypropilene. Journal of materials science, 36 (11): 2607-2613, 2001.

ABREU, F. O. M. S.; FORTE, M. M. C.. Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Blendas de Polipropileno com TPEs. Artigo Técnico Científico – Escola de Engenharia, UFRGS, Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

AMBIENTES BRASIL – Principais propriedades do PP
Disponível em: <http://ambientes.ambientesbrasil.com.br>. Acesso em: 20/02/2010

BORRACHA ATUAL – Propriedades e aplicações
Disponível em: <http://borrachaatual.com.br>. Acesso em: 13/01/2010.

BERTIN S, ROBIN JJ. Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. *European Polymer journal*, 38 (11): 2255-2264, 2002.

CASSU S.; ISABEL M. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e bandas poliméricas. *Química nova* vol. 28 no. 2 São Paulo.

COMPAM – Reciclagem de Pneus

Disponível em: <http://www.compam.com.br>. Acesso em 13/01/2010.

CANEVAROLO SV. Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 2000.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC., 2002.

DALPIAZ, GIOVANI. Estudo do efeito de cargas em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno. Tese de doutorado (Engenharia de Minas, metalúrgica e de materiais), Escola de engenharia da UFRGS, Rio Grande do Sul, 2006.

FORLIN FLAVIO, ASSIS JOSÉ. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. Artigo de Divulgação (Departamento de Tecnologia de Alimentos), FEA, UNICAMP, Campinas, 2002.

FIEBIG J, GAHLEITNER M, PAULIK C, WOLFSCHWENGER J, Ageing of polypropylene: processes and consequences. *Polymer Testing*, 1999.

FERNANDA, M. B.; IVANA, L.; LUIZ, C. Artigo de Divulgação, Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Instituto de Química, UERJ, Rio de Janeiro, 2003.

GOODYEAR – Resíduos sólidos de Pneus

Disponível em: <http://www.goodyear.com.br>. Acesso em 20/08/2009.

GESTÃO AMBIENTAL – Justificativa

Disponível em: <HTTP://www.gestaoambiental.com.br>. Acesso em 17/09/2009.

GRISSEON, C. ÉLYO; Borracha e seus aditivos, Ed. Letra e Vida, Porto Alegre, 2010.

GARCIA, J. R. Desenvolvimento e caracterização de compósitos híbridos polipropileno, wolastonita e fibra de vidro. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 1998.

GARCIA, J. R. Efeitos dos Agentes de Acoplagem na Processabilidade e nas Mecânicas do Polipropileno Reforçado com Wolastonita. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais), Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 1999.

HARADA, J. Moldagem por injeção – projetos e princípios básicos. Ed. Medialdea, São Paulo, 1991.

INCARNATO L, SCARFO P, ACIERNO, D, MILAMA MR, FELICIANI R. Influence of recycling and contamination on structure and transport properties of polypropilene. Journal of applied polymer science, 89 (7): 1768 – 1778, 2003.

INNOVA – Manual de Extrusão

Disponível em:

<http://www.innova.com.br> Acesso em 20/05/2009.

JANSSON A, MOLLER, GEVERT T. Degradation of post-consumer polypropylene material exposed to simulated recycling-mechanical properties. Polymer degradation and stability 82: 37-46, 2003.

JR., CANEVAROLO, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Ed. Artliber, São Carlos, 2004.

JR, EDWARD, P. M.. Polypropylene Handbook. Montell USA, 1996

KELEN, T. Polymer degration, Van nostrand Reinhold, New York, United States, 1983.

LUVAS – Obtenção da borracha

Disponível em: <http://www.luvas.com.br>. Acesso em: 15/03/2010.

MARTINS MH, DE PAOLI MA. Polypropylene compounding with recycled material I. Statistical response surface analysis. *Polymer Deradation and Stability*, 7 (2): 293-298, 2001.

MAIER, C.; CALAFUT, T. Polypropylene the definitive user's guide and databook. *Plastics Design Library*, USA.

MOURA, W. A.. Determinação da polarização ferroelétrica do PVDF estirado biaxilmente utilizando a técnica de corrente constante. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, do IFSC e do IQSC, São Carlos, 1998. p. 6.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBURGUER, F.. *Tecnologia dos Plásticos*. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1995.

MANO, E. B. *Polímeros como material de engenharia*, São Paulo, 1991.

MARANGON, A. A. S.. Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita funcionalizada. Dissertação (Mestrado em engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008. p. 3.

MILES, D. C.; BRISTOM, J. H.. *Tecnologia dos polímeros*, EDUSP, EDUSP, São Paulo – SP, 1975.

MASSON, T. J. Desenvolvimento e reciclagem do polipropileno modificado pela presença de cargas híbridas. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais), Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 1998.

NICOLINI, A. Desenvolvimento de elastômeros termoplásticos a partir de PP e EPDM. Dissertação de Mestrado (Química industrial), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2007.

OTHMER, K. *Enciclopédia of Chemical Tecnology*. Executive Editor, 4ª edição, v17, 1992.

OJEDA, T, MMORAIS, L, TOKUMOTO, S, SAMIOS, D, QUIJADA, R. Blendas de polipropileno com plásticos de engenharia In: III CBPOL – Congresso Brasileiro de Polímeros, v. 1: 656-659, 1995.

PHILLYPS R, HERBERT G, NEWS J, WOLKOWICZ M. High-modulus polypropylene – effect of polymer and processing variables on morphology and properties. *Polymer Engineering and Science*, 1994.

PIVA, A. M.; WIEBECK, H. Reciclagem do plástico - como fazer da reciclagem um negócio lucrativo. Ed. Artliber, São Paulo, 2004.

RABELLO, M. Aditivção de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

SANTOS, E. A.. Avaliação mecânica e microestrutural de compósitos de matriz de poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SANTOS, A. M.. Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia. Dissertação (Mestrado em engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. p. 39-40

STRAPASSON, REINALDO. Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem. Pós-Graduação em (Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

SHELDON, et al., *CompositePolymeric Materials*, ed. 1, Aplied Sci. Pub., England, 1981.

TOBOLSKY AV, MARK HF. *Polymer Science and Materials*, Robert E. Krieger Publishing Co., New York, 1980.

TSAGAROPOULOS, G.; EISEMBERG, A. Dynamic mechanical study of the factors affecting the two Glass transition behaviourof filled polymers. Similarities and differences with Random Ionomers. In: *Macromolecules* 28, pp. 6067-6077, 1995.

VAN KREVELEN, D. W. Properties of polymers, Elsevier Publishing Company, New York, 1990.

ZANIN, M. MANCINI, S. D. Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia. São Carlos: Ed. UFSCar, 2004.

WHELAN, T. Manual de moldagem por sopro da Beckum. Politeno, 1999.