



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico do Rio de Janeiro

Wilson Souza da Silva

**Modelagem e otimização de misturas ternárias de polipropileno (PP),
borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) e pó de pneu (SRT)**

Nova Friburgo

2011

Wilson Souza da Silva

Modelagem e otimização de misturas ternárias de polipropileno (PP), borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) e pó de pneu (SRT)

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

S586 Silva, Wilson Souza da.
Modelagem e otimização de misturas ternárias de polipropileno (PP), borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) e pó de pneu (SRT) / Wilson Souza da Silva. - 2011.
76 f. : il.

Orientador: Helson Moreira da Costa.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polímeros – Mistura – Propriedades mecânicas - Teses. 2. Pneus – Reaproveitamento - Teses. 3. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) - Teses. 4. Superfícies de resposta (Estatística) - Teses. 5. Resistência à tração - Teses. 6. Testes de impacto - Teses. I. Costa, Helson Moreira da. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.7-19

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Wilson Souza da Silva

Modelagem e otimização de misturas ternárias de polipropileno (PP), borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) e pó de pneu (SRT)

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 29 de abril de 2011.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa (Orientador)
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro - UERJ

Prof. Dr. Gil de Carvalho
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro - UERJ

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira
Universidade Estadual da Zona Oeste

DEDICATÓRIA

Aos meus avós (in memorian), aos meus pais, irmão, esposa e minha filha pelo carinho dispensado e pelas horas de trabalho que não pude estar junto de vocês, pela paciência e pelo amor de todos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro a lugar a Deus, por tudo aquilo que tem me oferecido e pela força que me passa até nos momentos mais difíceis.

Ao Professor Helson M. da Costa, que acreditou nesse trabalho e no meu potencial para desenvolvê-lo; aos Professores Norberto Cella, Gil de Carvalho e Marisa Rocha pelo auxílio na pesquisa; e, aos alunos que fazem parte do programa de Mestrado e aos demais professores que participam do Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais.

A UEZO (Universidade Estadual da Zona Oeste), em especial ao Professor Alex Sirqueira, pelo auxílio na microscopia, sem as quais o trabalho não teria a mesma qualidade e credibilidade.

Aos técnicos do TECPOL (Laboratório de Polímeros) Jorge Futigami e Ricardo Hudson, grandes e pacientes amigos, sempre dispostos a ajudar e facilitar nosso trabalho.

Aos amigos do mestrado de Ciência e Tecnologia, pela amizade e convivência em todo processo do curso, Mário Anselmo, Sérgio Turibus, Iuri Porto, Júlio Saboya, Maik Lopes, Daniel Frota, Marcos Paulo, Átila Bourguignon, Ney Rohen, Alex Calcagno e Gustavo Burlein.

Ao pessoal do Colégio Nossa Senhora das Dores, em especial a Geni Nader e ao Mário Mendes, que sempre me ajudaram das mais diversas formas possíveis para o desenvolvimento e sucesso deste trabalho.

Não sei o que possa parecer aos olhos do mundo, mas aos meus pareço apenas ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.

Isaac Newton

RESUMO

SILVA, Wilson Souza da. *Modelagem e otimização de misturas ternárias de polipropileno (PP), borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) e pó de pneu (SRT)*. 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2011.

O aumento nos rejeitos industriais e a contínua produção de resíduos causam muitas preocupações no âmbito ambiental. Neste contexto, o descarte de pneus usados tem se tornado um grande problema por conta da pequena atenção que se dá à sua destinação final. Assim sendo, essa pesquisa propõe a produção de uma mistura polimérica com polipropileno (PP), a borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) e o pó de pneu (SRT). A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), coleção de técnicas estatísticas e matemáticas úteis para desenvolver, melhorar e otimizar processos, foi aplicada à investigação das misturas ternárias. Após o processamento adequado em extrusora de dupla rosca e a moldagem por injeção, as propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência ao impacto foram determinadas e utilizadas como variáveis resposta. Ao mesmo tempo, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para a investigação da morfologia das diferentes misturas e melhor interpretação dos resultados. Com as ferramentas estatísticas específicas e um número mínimo de experimentos foi possível o desenvolvimento de modelos de superfícies de resposta e a otimização das concentrações dos diferentes componentes da mistura em função do desempenho mecânico e além disso com a modificação da granulometria conseguimos um aumento ainda mais significativo deste desempenho mecânico.

Palavras-chave: Misturas ternárias. Metodologia de superfície de resposta (MSR). Propriedades mecânicas e pó de pneu.

ABSTRACT

The increase in industrial waste and solid waste production cause many concerns in the environment. In this context, the disposal of used tires has become a major problem because of the little attention given to their final destination. Therefore, this research proposes the production of a polymer blend of polypropylene (PP), rubber of ethylene-propylene-diene (EPDM) and tire dust (SRT). The Response Surface Methodology (RSM), a collection of mathematical and statistical techniques useful for developing, improving and optimizing processes, was applied to the investigation of ternary mixtures. After proper processing on twin screw extrusion and injection molding, the mechanical properties of tensile and impact strength were determined and used as response variables. At the same time, scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the morphology of different blends and better interpretation of results. With specific statistical tools and a minimum number of experiments it was possible to develop models of response surfaces and the optimization of the concentrations of different components of the mixture depending on the mechanical performance and even with the change in particle size could increase even more significant this mechanical performance.

Keywords: Ternary mixtures. Response surface methodology (RSM). Mechanical properties and scrap rubber tire.

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	micrômetro
E	módulo de elasticidade
g	grama
G	Energia livre de Gibbs
H	Entalpia
kg	kilograma
kJ	kiloJoule
kPa	kiloPascal
m	metro
m^2	metro quadrado
min	minuto
mm	milímetro
MPa	MegaPascal
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
RPM	rotações por minuto
S	Entropia
s_e	Limite de Escoamento
s_u	Limite de resistência à tração
t	tempo
T	Temperatura
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de Fusão
U_r	Módulo de resiliência
U_t	Módulo de tenacidade

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABR	Associação Brasileira do segmento de reforma de Pneus
ABS	Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
ANIP	Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos
aPP	Polipropileno atático
ASTM	American Standards for Testing and Materials
BR	Polibutadieno
CGR	Cryoground rubber
CONAMA	Conselho Nacional de Meio-Ambiente
DCP	Peróxido de dicumila
DPM	Distribuição de peso molecular
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E	módulo de elasticidade
EPDM	Etileno-propileno-dieno
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
iPP	Polipropileno isotático
IPRJ	Instituto politécnico do Rio de Janeiro
ISO	International Organization for Standardization
LDPE	Polietileno de Baixa Densidade
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MFI	Melt Flow Index
MPa	MegaPascal
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
NR	Natural rubber
PM	Peso molecular
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
RIP	Rigid inorganic particles
ROP	Rigid organic particles
RPM	rotações por minuto
RSM	Response Surface Methodology
SBR	Copolímero de estireno-butadieno
SEM	Scanning electron microscopy
sPP	Polipropileno sindiotático
SRT	Scrap Rubber Tire

SRT	Pó de pneu
TECPOL	Laboratório de tecnologia de polímeros
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	Ultra Violeta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).....	19
Figura 2 - (a) O espaço experimental para processos com três fatores independentes inclui todos os pontos dentro do cubo. O espaço experimental para mistura de três componentes limita-se aos pontos pertencentes ao triângulo. (b) Uma superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3. (c) Suas curvas de nível.....	21
Figura 3 - Monômero e projeção de Fischer-Hirshfelder dos polipropilenos.....	23
Figura 4 - Evolução da tecnologia de obtenção do polipropileno.....	24
Figura 5 - Composição típica de um pneu de veículos de passeio.....	30
Figura 6 - Ilustração da disposição inadequada de pneus no meio ambiente.....	31
Figura 7 - Ilustração da Fórmula dos 3 Comonômeros Dienos.....	37
Figura 8 - Planejamento simplex para o estudo das misturas ternárias PP/EPDM/SRT indicando a região de modelagem e otimização.....	40
Figura 9 - Extrusora de dupla rosca (TECPOL/IPRJ).....	41
Figura 10 - Injetora Battenfeld Plus 35/75 (TECPOL/IPRJ).....	42
Figura 11 - Representação esquemática do dispositivo de ensaios de tração uniaxial.....	43
Figura 12 - Pulverizador, marca Marconi, utilizado na granulação do EPDM para redução da granulometria original (TECPOL/IPRJ).....	44
Figura 13 - Superfície de resposta para a tensão máxima das misturas ternárias de PP/EPDM/SRT.....	46
Figura 14 - Superfície de resposta para o alongamento na ruptura das misturas ternárias de PP / EPDM / SRT.....	48
Figura 15 - Superfície de resposta para a tenacidade das misturas ternárias de PP/EPDM/SRT.....	49
Figura 16 - Superfície de resposta para o módulo de elasticidade das misturas ternárias PP / EPDM / SRT.....	50
Figura 17 - Superfície de resposta para a resistência ao impacto das misturas ternárias de PP / EPDM / SRT.....	51
Figura 18 - Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova de tração das diferentes misturas PP/EPDM/SRT. (a) PP/EPDM/SRT 75%/0%/25%; (b) PP/EPDM/SRT 75,00%/6,25%/18,75%; (c) PP/EPDM/SRT 62,50%/18,75%/18,75%; (d1) PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%. (d.2) - Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova de tração das diferentes misturas (d2) PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%.....	53

Figura 19 - (a) - Micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% com SRT peneirado e com adição de 0,1% de DCP (b) - Micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% com SRT peneirado e com adição de 0,1% de DCP	55
Figura 20 - Módulo de elasticidade da mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% comum e com SRT peneirado e adição de 0,1% de DCP	57
Figura 21 - Máxima resistência à tração da mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% comum e com SRT peneirado e adição de 0,1% de DCP	58
Figura 22 - A.1-Gráfico das Curvas de tensão versus deformação da mistura 1 - PP/EPDM/SRT 100%/0%/0%	69
Figura 23 - A.2: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 2 - PP/EPDM/SRT 87,5%/12,5%/0%	70
Figura 24 - A.3: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 3 - PP/EPDM/SRT 87,5%/0%/12,5%	70
Figura 25 - A.4: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 4 - PP/EPDM/SRT 87,5%/6,25%/6,25%	71
Figura 26 - A.5: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 5 - PP/EPDM/SRT 75%/25%/0%	71
Figura 27 - A.6: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 6 - PP/EPDM/SRT 75%/0%/25%	72
Figura 28 - A.7: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 7 - PP/EPDM/SRT 75%/18,75%/6,25%	72
Figura 29 - A.8: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 8 - PP/EPDM/SRT 75%/6,25%/18,75%	73
Figura 30 - A.9: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 9 - PP/EPDM/SRT 75%/12,5%/12,5%	73
Figura 31 - A.10: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 10 - PP/EPDM/SRT 62,5%/25%/12,5%	74
Figura 32 - A.11: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 11 - PP/EPDM/SRT 62,5%/12,5%/25%	74
Figura 33 - A.12: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 12 - PP/EPDM/SRT 62,5%/18,75%/18,75%	75
Figura 34 - A.13: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 13 - PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%	75
Figura 35 - A.14: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 13 - PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%. SRT peneirado e com granulometria de 60 mesh	76
Figura 36 - A.15: Gráficos das Curvas de tensão versus deformação da mistura 13 -	

PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%. SRT peneirado, granulometria de 60 mesh, e adição de 0,1% de DCP	76
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção anual de pneumáticos em unidades por grupo.....	29
Tabela 2 - Dados referentes ao PP segundo o fornecedor	38
Tabela 3 - Composição percentual das misturas ternárias PP/EPDM/SRT definidas para a modelagem do sistema.....	40

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	16
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
1.1	Experimentos com misturas e metodologia da superfície de resposta (MSR).....	18
1.2	Polipropileno (PP).....	21
1.2.1	<u>Estrutura química do polipropileno.....</u>	22
1.2.2	<u>Relação entre estrutura e propriedades do polímero.....</u>	25
1.2.3	<u>Tenacificação do polipropileno.....</u>	25
1.3	Pneus – resíduos e utilização.....	28
1.4	Blendas poliméricas.....	33
1.5	Borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM).....	35
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
2.1	Materiais.....	38
2.2	Misturas.....	38
2.3	Preparação das diferentes misturas, corpos de prova e ensaios.....	41
2.4	Análise da superfície de fratura.....	44
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
3.1	Propriedades em tração.....	45
3.2	Resistência ao impacto.....	50
3.3	Microscopia.....	52
4	CONCLUSÕES.....	59
5	SUGESTÕES E TRABALHO FUTUROS.....	60
	REFERÊNCIAS.....	61
	APÊNDICE A - Apresentação em congresso.....	67
	APÊNDICE B - Publicação em periódico.....	68
	APÊNDICE C - Resultados dos experimentos de PP/EPDM/SRT - desempenho mecânicos das diversas misturas.....	69

INTRODUÇÃO

O estudo e o desenvolvimento de misturas poliméricas tem sido uma das áreas de maior pesquisa, nas últimas quatro décadas, dentro do segmento de materiais poliméricos. Isso é comprovado pelo número de publicações, patentes e teses nessa área. As vantagens das misturas poliméricas residem na habilidade de se combinar os polímeros já existentes em novas composições obtendo-se, desta forma, materiais com propriedades específicas. Assim, tal técnica permite economia em termos de pesquisa e desenvolvimento de novos monômeros ou polímeros com propriedades equivalentes. Outras vantagens são a versatilidade, simplicidade e custo relativamente baixo das misturas poliméricas [1, 2].

O polipropileno (PP), devido às suas propriedades intrínsecas, como alta temperatura de fusão, baixa densidade e alta resistência química, encontra uso em uma ampla gama de aplicações. Fácil incorporação de elevados percentuais de cargas e de agentes de reforço, e a capacidade para produzir misturas com outros polímeros, incluindo borrachas, tornam o PP bastante versátil [3- 5].

No entanto, a baixa resistência ao impacto do polipropileno apresenta limitações para seu uso em algumas aplicações. Misturas de PP com elastômeros como, por exemplo, a borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), a borracha de estireno-butadieno (SBR) ou polibutadieno (BR), os quais têm temperaturas de transição vítrea (T_g) muito mais baixas, são amplamente relatadas na literatura como formas de se melhorar a propriedades de resistência ao impacto [6- 9].

Ao mesmo tempo, os resíduos de borracha constituem um sério passivo ambiental em função do descarte inadequado, sobretudo com relação aos pneus inservíveis. A adição de pneus moídos e transformados em pó em termoplásticos além de recuperar parte destes resíduos, gerando soluções econômicas para o descarte, também traz algumas vantagens no desempenho mecânico da mistura. Tal solução vem sendo reportada na literatura desde a década de 1970 [10- 12]. No entanto, na literatura, o estudo das diferentes misturas de PP e elastômeros, inclusive pó de pneu, possui procedimento semelhante - um grande número de combinações entre os componentes da mistura é realizado não havendo um critério definido de investigação. Tais procedimentos, portanto, exigem um demasiado número de experimentos e considerável tempo e

custo de experimentação quando, na maioria dos casos, métodos melhores poderiam ser utilizados.

Assim sendo, nesse trabalho, uma mistura polimérica ternária de polipropileno (PP), borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) e pó de pneu (SRT) foi desenvolvida com a aplicação de técnicas estatísticas de análise de variância em conjunto com a metodologia de superfície de resposta (MSR), para reduzir o tempo e o custo das experiências desta mistura. Usando-se as propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência ao impacto como variáveis de resposta, além da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o estudo da morfologia, as proporções dos componentes (PP, EPDM e SRT) foram otimizadas com um número mínimo de experimentos. Além disso, a criação de superfícies de resposta permitiu o mapeamento do desempenho mecânico da mistura PP/EPDM/SRT para uma ampla gama de combinações.

Os objetivos desta investigação experimental podem ser resumidos nos seguintes pontos:

- ▶ Melhorar o desempenho mecânico do PP ao impacto a partir do desenvolvimento de uma mistura ternária de PP/EPDM/SRT;
- ▶ Otimizar as proporções dos componentes na mistura ternária usando técnicas estatísticas em combinação com a metodologia MSR. Assim sendo, com um número mínimo de experimentos e funções polinomiais de ordem conveniente, espera-se obter uma composição ternária ótima de forma simples e econômica;
- ▶ Criar superfícies de resposta que permitam prever o comportamento mecânico das misturas ternárias de PP/EPDM/SRT para uma ampla gama de composições possíveis;
- ▶ Avaliar o efeito da redução da granulometria do pó de pneu e o efeito da adição de peróxido de dicumila (DCP) sobre a composição ternária otimizada, com o aumento de sua reticulação;

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Experimentos com misturas e metodologia da superfície de resposta (MSR)

Um dos problemas mais comuns, para quem faz experimentos, é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. No linguajar estatístico, dizemos que estamos interessados em descobrir como uma **resposta** depende de **fatores**. Podemos abordar o problema como um caso particular da situação mostrada esquematicamente na Figura 1. Certo número de fatores, $F_1, F_2, \dots, F_k$, atuando sobre o sistema em estudo, produz as respostas $R_1, R_2, \dots, R_j$. O sistema atua como uma função – desconhecida, em princípio, senão não precisaríamos de experimentos – que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas. O objetivo é descobrir essa função, ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória para ela. Com esse conhecimento, poderemos entender melhor a natureza da reação em estudo, e assim escolher as melhores condições de operação do sistema [13-15].

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que devemos fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Podem ser qualitativos, como o tipo de catalisador, o quantitativos, como a temperatura. As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais estamos interessados, e que serão – ou não – afetadas pelas modificações provocadas nos fatores. Também podem ser qualitativas ou quantitativas. Dependendo do problema, podemos ter várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente [13-15].

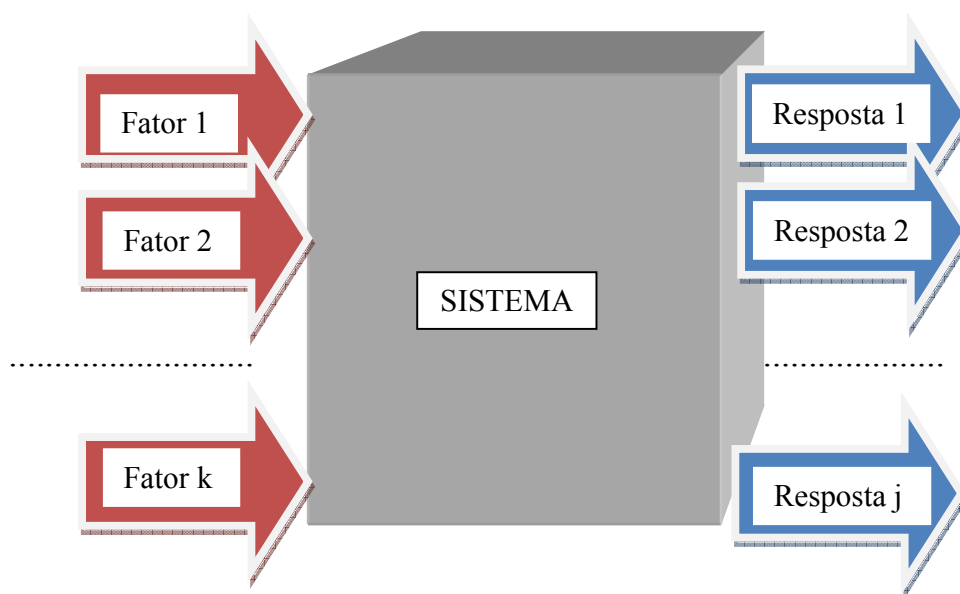


Figura 1 - Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída) [14].

A metodologia de superfícies de resposta (MSR) ou *response surface methodology (RSM)* é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G. E. P. Box nos anos de 1950, e que, desde então, tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais [13-15].

A metodologia tem duas etapas distintas – **modelagem** e **deslocamento** – que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. No caso geral, em que temos uma superfície de resposta determinada por p fatores, o caminho de máxima inclinação é proporcional aos módulos e aos sinais dos coeficientes do modelo [13-15].

Os planejamentos experimentais para o estudo de misturas apresentam uma importante diferença em relação aos planejamentos usuais. As propriedades de uma mistura são determinadas pelas *proporções* de seus ingredientes, e não por valores absolutos. A soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura é sempre 100%. Para uma mistura qualquer de q componentes, podemos escrever [13-15]:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1 \quad (1)$$

onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente. Esta equação retira um grau de liberdade das proporções. Para especificar a composição da mistura, só é necessário fixar as proporções de $q-1$ componentes. A proporção do último componente será sempre o que falta para completar 100% [13-15].

Para sistemas com três fatores independentes, todas as composições possíveis da mistura ternária são representadas pelos pontos pertencentes a um triângulo equilátero. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as misturas de três componentes [13-15].

Modelos matemáticos podem ser obtidos para misturas ternárias através de ampliação dos modelos existentes para misturas binárias. Assim sendo, o modelo linear e o modelo geral quadrático são representados, respectivamente, pelas Equações 2 e 3 [13-15]:

$$\hat{y} = b_o + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (2)$$

$$\hat{y} = b_o + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (3)$$

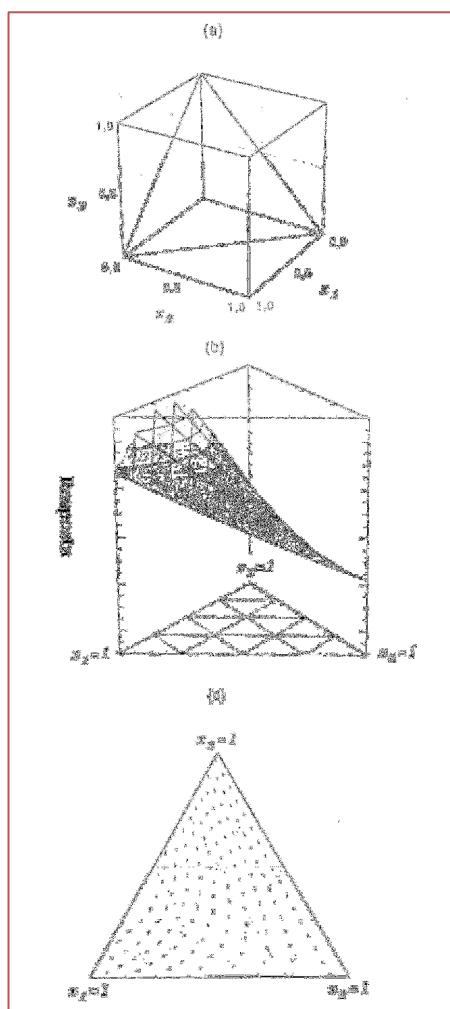


Figura 2 - (a) O espaço experimental para processos com três fatores independentes inclui todos os pontos dentro do cubo. O espaço experimental para mistura de três componentes limita-se aos pontos pertencentes ao triângulo. (b) Uma superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3. (c) Suas curvas de nível [14].

1.2 Polipropileno (PP)

O polipropileno é um dos mais importantes termoplásticos comerciais devido às superiores propriedades intrínsecas, tais como, alta temperatura de fusão, alta resistência química e baixa densidade. É um material bastante versátil e, aproximadamente, 20% do polipropileno produzido é consumido pelas indústrias elétricas e automobilísticas. Na maior parte dessas

aplicações, o PP encontra-se em competição com plásticos de engenharia como, por exemplo, o terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Outras aplicações do PP também incluem: embalagens para massas (macarrão), biscoitos, salgadinhos e condimentos; embalagens industriais e para confecção; componente em embalagens laminadas; peças técnicas de eletrodomésticos; peças eletroeletrônicas; cordas trançadas de polipropileno e algodão utilizadas por fabricantes de bolsas promocionais para butiques, confecções; chaveiros; etc. [16, 17].

Existem três tipos principais de polipropilenos que são o homopolímero, copolímeros randômicos e de impacto (heterofásicos) e cada um destes possuem determinadas propriedades para diferentes aplicações. O homopolímero de propileno possui uma estrutura simples e faixa de propriedades estreita, enquanto que o heterofásico exibe uma faixa larga de estrutura e de propriedades, favorecendo um acréscimo no seu campo de aplicação [16].

As principais propriedades do homopolímero de propileno são uma boa rigidez e alta resistência térmica, com limitada resistência ao impacto à baixa temperatura. Os principais fatores estruturais que atuam nestas propriedades são a isotaticidade, peso molecular (PM) e distribuição de peso molecular (DPM), que influenciam a cristalinidade do material. Os copolímeros randômicos são influenciados pelos mesmos três fatores do homopolímero de propileno. Entretanto, a introdução de um comonômero representa uma variável adicional para a determinação das propriedades finais do polímero. A principal razão para o desenvolvimento do PP heterofásico é a melhora na resistência ao impacto à baixa temperatura. Normalmente, uma fase elastomérica de copolímero de eteno-propeno é dispersa uniformemente na matriz do homopolímero de propileno. A introdução de um elastômero (borracha) aumenta a resistência ao impacto, mas ocasiona um decréscimo da rigidez, da dureza e da resistência do material [16, 17].

1.2.1 Estrutura química do polipropileno

O polipropileno é produzido pela polimerização do propileno, apresentando um grupo lateral metila ao longo da cadeia polimérica. A estereoquímica é uma das características mais importantes dos polipropilenos e a partir dela distinguem-se três tipos de configurações: o polipropileno isotático (iPP), o sindiotático (sPP) e o atático (aPP). A Figura 3 mostra o monômero propileno e o modelo de Fischer-Hirshfelder dos três tipos de polipropileno. O iPP

possui todos os grupos laterais metila em sucessivos carbonos pseudoquirais com a mesma configuração. O sPP possui os centros pseudoquirais alternados na configuração de uma unidade repetitiva para a outra. O aPP não possui nenhuma ordem em particular [16, 17].

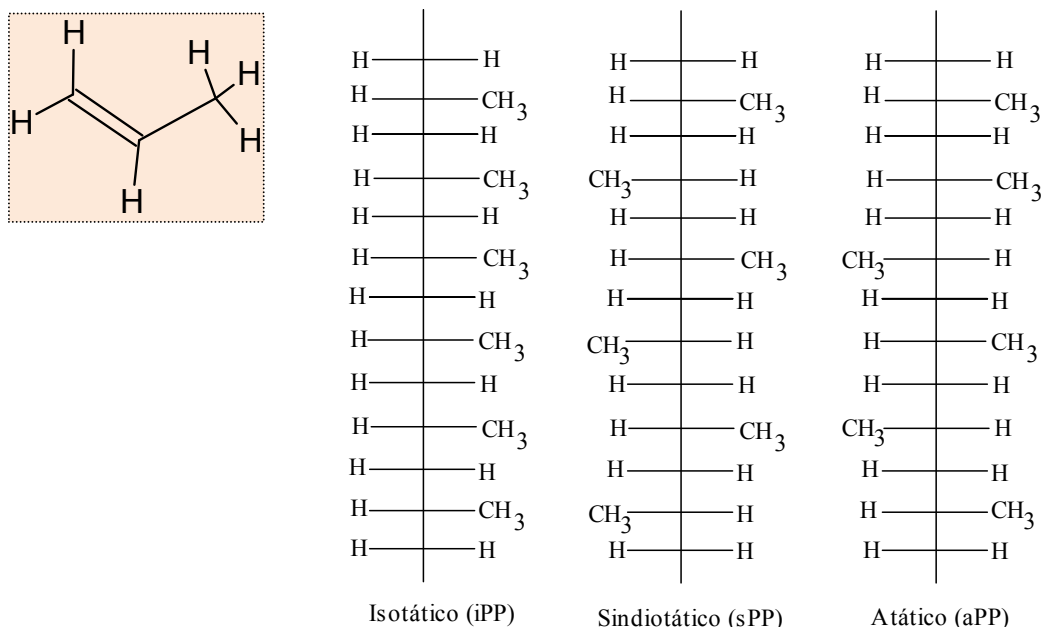


Figura 3 - Monômero e projeção de Fischer-Hirshfelder dos polipropilenos [16]

Os estereoisômeros (Figura 3) apresentam diferenças no comportamento físico e mecânico. O nível de taticidade pode variar consideravelmente no PP. As estruturas isotática e sindiotática são cristalizáveis devido à sua regularidade ao longo da cadeia, o que pode resultar numa cristalinidade relativamente alta na faixa de 40-70%. Porém, diferem uma da outra com relação às células unitárias e temperaturas de fusão. O aPP, por outro lado, é amorfo [17].

O polipropileno surgiu inicialmente na Itália em 1954 com a descoberta da polimerização estereoespecífica com os catalisadores Ziegler-Natta. Os primeiros polipropilenos caracterizavam-se por uma combinação de estruturas isotática (iPP), sindiotática (sPP), atática (aPP) e estereo-blocos. Entretanto, o engenheiro químico Giulio Natta explorou intensamente esse material, o que fez surgir, logo após um ano, o primeiro polipropileno isotático e, em 1960, o primeiro polipropileno sindiotático. O polipropileno isotático foi recebido com muita atenção desde a sua primeira comercialização em 1958, já o polipropileno sindiotático não teve a mesma sorte devido às dificuldades na sua produção, por exemplo, a baixa temperatura de síntese de -

78°C e ao baixo grau de estereorregularidade. A Figura 4 apresenta um breve histórico da evolução dos catalisadores e a produção de polipropileno [18-21].

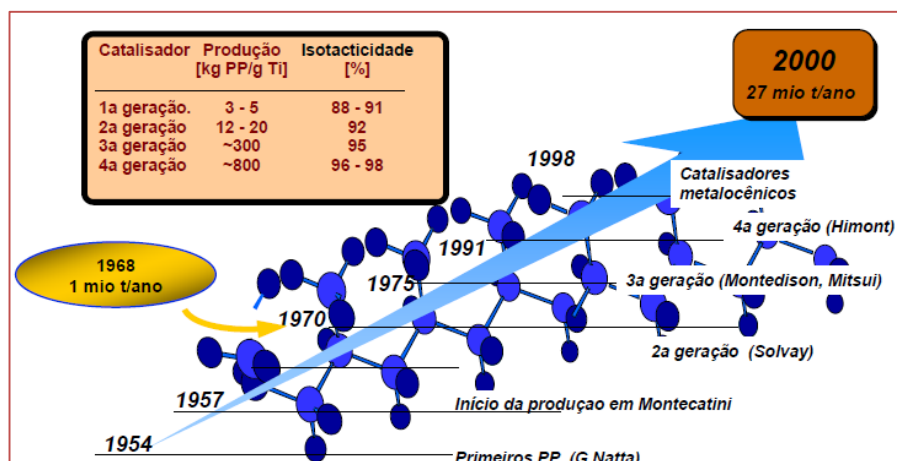


Figura 4 - Evolução da tecnologia de obtenção do polipropileno [20, 21]

Historicamente, a forma sindiotática do polipropileno sempre recebeu menos atenção dos setores produtivos e acadêmicos que a forma isotática (iPP). Isto porque o polipropileno sindiotático (sPP) tornou-se um produto comercial somente a partir de 1998, consequência do advento dos catalisadores metalocênicos, que surgiram em 1998 e causaram um aumento considerável no número de patentes de sPP na década de 1990. Entretanto, mesmo nos últimos dez anos, poucos tipos deste “novo” polímero foram utilizados em aplicações típicas do iPP. Isto ocorre porque a aparente semi-cristalinidade dos produtos de sPP não é similar aos de iPP comerciais típicos, conferindo a este polímero diferentes propriedades físicas, mecânicas, reológicas e de processamento [18-21].

Produzido por catalisadores Ziegler-Natta específicos, quase todas as variedades de iPP têm sucesso comercial e são normalmente processados em filmes, em fibras, por extrusão e por moldagem. O sPP pode ser utilizado principalmente na produção de filmes laminados, artefatos por sopro e fibras de não-tecido com boa textura e maciez para produção de fraldas, togas de hospital e equivalentes. O sPP pode ser utilizado também como um modificador do iPP, reduzindo a sua cristalinidade, pela redução da isotaticidade. Isto é necessário para a produção de filmes multicamadas, com predominância de iPP orientado biaxialmente (por sopro) com um

encolhimento térmico uniaxial. Além disso, sPP homopolímero ou copolímero tendo 80% de diádes racêmicas na cadeia polimérica é útil para a produção de adesivos *hot-melt* [19-23].

1.2.2 Relação entre estrutura e propriedades do polímero

A estrutura dos polímeros no estado sólido está relacionada com o modo como as cadeias macromoleculares estão empacotadas e o grau de ordenamento envolvido. No modo ordenado, ocorre alinhamento de segmentos de cadeia, formando um arranjo tridimensional cristalino, enquanto que o modo desordenado constitui o estado amorfo [24-28].

Os cristais das macromoléculas são desenvolvidos diferentemente dos cristais de materiais de baixo peso molecular. Os domínios cristalinos são menores do que os cristais de substâncias de baixo peso molecular e contêm imperfeições, além de estarem interligados com regiões amorfas [24-28].

As propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos dependem muito do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades tais como: densidade; rigidez; estabilidade dimensional; resistência química; resistência à abrasão; temperatura de fusão (T_m); temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de utilização, etc. Por outro lado, reduz-se as propriedades de resistência ao impacto, alongamento na ruptura, claridade ótica e, particularmente, a contração e os efeitos de anisotropia se tornam mais acentuados [24-28].

1.2.3 Tenacificação do polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico cuja aplicação como plástico de engenharia é limitada devido à sua baixa resistência ao impacto, principalmente em baixas temperaturas e na temperatura ambiente. Nos últimos 30 anos muitos estudos têm sido feitos para melhorar a sua resistência ao impacto e aumentar sua faixa de aplicação [1-12].

Um caminho simples, econômico e efeito para a modificação de polímeros e o desenvolvimento de novos produtos é a mistura de materiais ou a obtenção de compósitos carregados. A mistura de termoplásticos de baixo custo tem sido de muito interesse para aplicações técnicas. Em particular, a mistura de materiais buscando o aumento na resistência ao impacto, combinado com balanço de propriedades como dureza e resistência, é alcançada por métodos como a copolimerização ou a modificação com um elastômero [1-12].

Os métodos para a tenacificação ou o aumento da resistência do PP são divididos em quatro tipos principais [29]:

- ▶ PP carregado com partículas orgânicas rígidas (ROP – *rigid organic particles*);
- ▶ PP carregado com partículas inorgânicas rígidas (RIP – *rigid inorganic particles*);
- ▶ Blendas de PP com elastômero;
- ▶ Blendas de elastômero com PP carregado com ROP ou RIP.

O efeito da tenacificação de blendas de PP com elastômeros é muito melhor do que com compósitos de PP com ROP ou RIP, entretanto, a dureza e a resistência do material é diminuída [29]. O PP com alta cristalinidade tem baixa ductilidade, consequentemente, a adição de uma fase elastomérica melhora esta propriedade. Por outro lado, esta adição ocasiona a diminuição de propriedades como resistência à tração, módulo e a tensão no ponto de escoamento do material. Portanto, deve-se buscar um balanço adequado na propriedades finais desejadas para o artefato [8-12, 29].

Desde a década de 1970 tem sido dada muita atenção à modificação de PP com elastômeros. Os estudos podem ser divididos em quatro áreas [19, 29]:

- ▶ *Relação estrutura-propriedade de impacto*: as propriedades de blendas poliméricas e seus compósitos dependem principalmente da estrutura morfológica interfacial entre a matriz e a carga. A morfologia de PP-elastômero está relacionada com a compatibilidade entre a fase contínua e a fase dispersa. Nas blendas de polímero-elastômero, as partículas de borracha dispersas na matriz promovem a dissipação da energia desta. A eficiência da tenacificação está correlacionada com a morfologia da fase elastomérica e a estrutura da cadeia da matriz de PP [19, 30, 31];

- ▶ *Efeitos de tenacificação com a quantidade, forma, tamanho, distribuição e dispersão das partículas de elastômeros na matriz:* estudos mostraram que as blendas de PP com pequenas partículas de borracha são resistentes e mais dúcteis do que aquelas com partículas grandes. Esse efeito foi observado em blendas de PP-EPDM na qual o alongamento na ruptura diminui com o aumento do tamanho das partículas elastoméricas. Portanto, um importante fator que influencia o comportamento de transição frágil-dúctil de blendas de PP-elastômero é a distribuição ou o tamanho das partículas na blenda. Além disso, a resistência ao impacto das blendas de PP-elastômero aumenta com o acréscimo da concentração do elastômero [19, 30, 31].
- ▶ *Influência da adesão interfacial e a compatibilidade entre a matriz e a carga:* a adesão interfacial entre a matriz e a carga não afeta apenas resistência à tração do material, mas também a resistência ao impacto. Estudos de PP com pó de borracha (CGR, *cryoground rubber*) mostraram baixa adesão do pó com a matriz de PP em função da incompatibilidade termodinâmica. Com a adição do pó de borracha (CGR) na borracha natural (NR – *natural rubber*) e a formação de um *masterbatch*, a adesão do pó na matriz de PP foi melhorada, o que aumentou a resistência ao impacto. A compatibilidade entre as duas fases polimérica afeta não somente a adesão interfacial, mas também a uniformidade desta fase em uma fase contínua. Como resultado, a resistência e a tenacificação da blenda são diretamente influenciadas por estes fatores [29].
- ▶ *Efeitos de processamento e condições de teste na tenacificação:* o efeito do processamento e as condições de moldagem sobre a morfologia são significativos para os polímeros semicristalinos. O polipropileno é um termoplástico semicristalino e a sua cristalinidade, o tamanho dos cristais, e a orientação do material dependem das condições de processamento, o que influencia o comportamento mecânico das blendas ou dos compósitos. A adição de uma fase elastomérica pode melhorar a ductilidade deste material [19, 29-31].

Termoplásticos tenacificados com elastômeros, comercialmente, constituem uma importante classe de polímeros, que são caracterizados pela combinação da resistência à fratura e pela rigidez [32]. A resistência do material é uma importante propriedade mecânica e muitas vezes é o fator que decide sua aplicação. O aumento da resistência ao impacto e da rigidez do PP propicia um aumento na sua faixa de aplicações. A resistência ao impacto do PP tem sido aumentada por materiais modificados com elastômeros. Esta adição provoca variação na cristalinidade, na compatibilidade e na miscibilidade entre a matriz e a carga. Para obter uma boa tenacificação, é necessário melhorar a uniformidade das partículas de elastômero na matriz de PP e a sua adesão interfacial [30-32]. A incorporação de uma fase elastomérica no PP é normalmente obtida por copolimerização com eteno ou por mistura mecânica do PP com borracha de eteno-propeno (EPR) ou borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), além de outras [32, 33].

1.3 Pneus – resíduos e utilização

A expressão desenvolvimento sustentável designa uma forma de desenvolvimento capaz de responder às necessidades do presente sem prejudicar as gerações futuras. O desenvolvimento sustentável tem como objetivo a melhoria das condições de vida dos indivíduos, mas preservando o meio envolvente a curto, médio e também em longo prazo [34, 35].

O desenvolvimento sustentável significa a compatibilidade do crescimento econômico, com o desenvolvimento humano e a qualidade ambiental. Portanto, o desenvolvimento sustentável antecipa que as sociedades atendam às necessidades humanas em dois sentidos: aumentando o potencial de produção e assegurando a todos as mesmas oportunidades. A preocupação com o meio ambiente gera medidas no mundo todo. Pensando nas gerações futuras e na preservação de áreas que estão cada vez mais escassas, o planeta se volta para o chamado desenvolvimento sustentável [34, 35].

Nas últimas décadas, o avanço tecnológico contribuiu expressivamente para o aumento da quantidade de rejeitos no mundo, principalmente os provenientes dos processos industriais dos setores automotivos, de embalagens e alimentos. No Brasil, assim como no mundo inteiro, o destino correto de resíduos sólidos e o estudo de seus impactos sobre o meio ambiente são temas

tão preocupantes que têm sido tratados como política pública de estado. Tal fato acarretou, ao longo dos anos, uma mudança comportamental por parte das empresas e da própria sociedade [34].

As oito empresas que operam em solo nacional associadas à Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP) produziram 53,8 milhões de unidades, montante que representa 87% da produção total brasileira de 61,3 milhões de pneus, de acordo com as estatísticas do IBGE. Ainda de acordo com o IBGE, a produção brasileira de pneus em 2009 obteve queda de 14,43% em relação aos 12 meses do ano anterior. Já os dados da ANIP apontam para um desempenho um pouco melhor da produção brasileira de pneus, uma vez que apontam uma queda de 10% no mesmo período (Tabela 1) [35].

Tabela 1 - Produção anual de pneumáticos em unidades por grupo [35]

Tipos de Pneumáticos	2007 (milhares)	2008 (milhares)	2009 (milhares)	Participação 2009	Crescimento 2009/2008
<i>Carga</i>	13.377	13.209	6.034	11%	-54%
<i>Automóveis</i>	28.791	29.591	27.492	51%	-7%
Subtotal	42.168	42.801	33.526	62%	-22%
<i>Motocicletas</i>	13.725	15.249	11.822	22%	-22%
<i>Outros</i>	1.354	1.640	8.463	16%	416%
Total de Pneumáticos	57.247	59.690	53.811	100%	-10%

Estimativas pressupõem a produção de dois milhões de pneus novos por dia em todo o mundo enquanto o descarte chega a oitocentos milhões. O descarte da borracha utilizada na fabricação dos pneus de veículos automobilísticos se converteu em uns dos maiores problemas ambientais das últimas décadas. Problema em parte ocasionado pelo aumento da produção anual de pneus, em parte em função dos pneus serem materiais vulcanizados. Outra dificuldade do rejeito de pneus é que estes materiais são resistentes à degradação biológica. A reciclagem dos pneus chamados inservíveis ainda é um desafio, pois a composição da borracha vulcanizada confere a este material alta resistência química e física, fazendo da reciclagem um processo complexo e economicamente inviável. A Figura 5 apresenta os diferentes compostos que formam um pneu de veículos de passeio [36, 37].

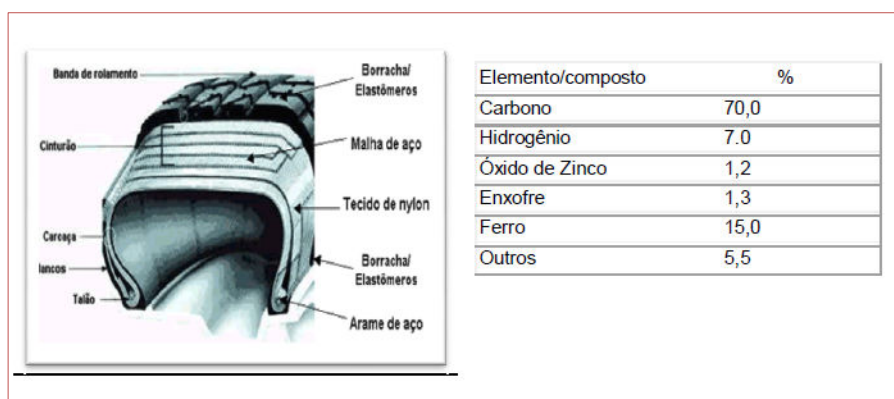


Figura 5 - Composição típica de um pneu de veículos de passeio

A política para o descarte consciente do pneu era inexistente até a resolução de 1999 do Conselho Nacional de Meio-Ambiente (CONAMA) que promoveu a obrigatoriedade das empresas produtoras em se responsabilizarem pelo final do ciclo de vida dos seus produtos. Com isso, as empresas procuraram aproveitar e sistematizar a coleta de pneus já que aterrá-los ou queimá-los não seria viável pelo seu lento processo de decomposição assim como a grande quantidade de gases poluentes liberados na queima [35-39].

No entanto, com a implantação dessa resolução e com os incentivos de empresas, o Brasil se tornou o segundo maior reformador de pneu em termos de faturamento e volume. Segundo a Associação Brasileira do Segmento de Reforma de Pneus (ABR) a reciclagem de pneus no Brasil é estimada em cerca de 18 milhões, mesmo assim, levando-se em conta a produção de 63 milhões de pneus novos por ano, a reciclagem brasileira ainda atende somente a 28% de toda a produção [35].

A maioria dos pneus descartados pode ser facilmente encontrada em aterros sanitários, lixões, mares, margens de rios, beira de estradas, fundos de vales e terrenos baldios, entre outros locais inadequados, um exemplo disso é ilustrado na Figura 6. A aterragem dos pneus após a trituração e a disposição em camadas misturadas com outros resíduos aparece sempre como a segunda opção de maior facilidade e uma das mais agressivas de descarte, talvez menos que outra medida largamente utilizada: a queima, que além de liberar gases altamente tóxicos, produz uma fumaça negra altamente poluidora. Estes tipos de disposição podem acarretar problemas tanto ao meio ambiente quanto à saúde pública. Entre outros problemas, podemos citar [35-39]:

- ▶ Os pneus ocupam muito espaço e são de difícil compactação;
- ▶ Tornam o ambiente favorável à proliferação de insetos e roedores;
- ▶ Obstruem os canais de rios, causando enchentes;
- ▶ Em caso de queima a céu aberto, geram uma fumaça negra de forte odor e de difícil controle;
- ▶ A composição química dos pneus afeta a comunidade aquática;
- ▶ Poluem o ar, a água e o solo.



Figura 6 - Ilustração da disposição inadequada de pneus no meio ambiente [35]

A utilização de pneus como matéria-prima para a obtenção de energia é uma alternativa rápida e ligeiramente simples para evitar o descarte inadequado desses produtos. O pneu recolhido é estirado em fios através de uma máquina para possibilitar a retirada de materiais além da borracha, como o cobre e outros metais. Os metais obtidos são passados para outra empresa para que elas se recarreguem da reciclagem desses materiais. A limitação de tal solução fica por conta dos mecanismos de contenção para a emissão dos gases poluentes gerados [40-43].

O método utilizado para a recuperação ou a reciclagem do pneu varia de acordo com o interesse dos materiais que se deseja aproveitar. As vezes, a recuperação necessita somente da simples trituração dos pneus e moagem dos resíduos, reduzidos a pó fino. A borracha contida nos resíduos, na forma vulcanizada, não sofre modificação e não é separada dos demais compostos.

Da trituração, as partículas não maiores que 5 mm e com umidade de no máximo 2% são misturadas ao asfalto na proporção de 1 a 3% em peso. Tal pó é aplicado na mistura com asfalto para a pavimentação de vias e pátios de estacionamento [40-43].

No processo de regeneração (reciclagem), a borracha é separada dos outros componentes e desvulcanizada, o arame e a malha de aço são recuperados como sucata de ferro qualificada, o tecido de nylon é recuperado e utilizado como reforço em embalagens de papelão [40-43].

O processo é feito através da moagem do pneu e estes são colocados num tanque com solvente para que a borracha inche e se torne quebradiça. Em seguida, os pedaços são pressionados para que a borracha se desprenda da malha de aço e do tecido de nylon. Um sistema de imãs e peneiras separa a borracha, o aço e o nylon. A borracha é, então, moída e separada num sistema de peneiras e bombas de alta pressão, passando para um reator ou autoclave onde ocorre a desvulcanização da borracha, recuperando cerca de 75% de suas propriedades originais. A borracha segue para um tanque de secagem onde o solvente é recuperado, retornando ao processo. Há também o processo criogênico, onde os resíduos são tratados numa câmara à temperatura subzero e, em seguida, passam pelo processo de trituração ou moagem à temperatura ambiente, seguida de peneiramento e separação magnética para a borracha, o aço e o nylon. Ambos são processos considerados "limpos", sem emissão de óxidos de enxofre ou de azoto [40-43].

Comparativamente, o processo exclusivamente mecânico à temperatura ambiente é de menor investimento inicial, simplicidade e flexibilidade, além de possibilitar volumes de produção elevados. O processo criogênico apresenta as vantagens de um pó de granulometria regular e muito reduzida, maior limpeza do produto final e a reduzida manutenção [40-43].

Ao que consta, o processo criogênico não tem sido utilizado no Brasil, e o processo mecânico com separação dos materiais passou a ser utilizado mais recentemente. No entanto, o processo utilizado em larga escala no Brasil desde a década de 1990 é a reciclagem por pirólise. A pirólise, considerada uma destilação destrutiva, visa reaproveitar componentes do pneu como matérias primas e/ou combustíveis. O processo de pirólise possui uma série de métodos que geraram ramificações e patentes [35].

Geralmente, quando o pneu é utilizado como material *reciclado*, ele é cortado e convertido em pedaços de pequena granulometria sendo, então, incorporado em termoplásticos, por exemplo. Este material é comumente chamado de pó de pneu (SRT). Porém, a incorporação do SRT a materiais termoplásticos usualmente resulta numa grande perda das propriedades

mecânicas da matriz termoplástica ainda que se utilize um agente compatibilizante. Tem sido demonstrado porém, que a adição de um agente compatibilizante é imprescindível no aumento da resistência ao impacto das misturas Termoplástico/SRT [36, 37].

1.4 Blendas poliméricas (Misturas poliméricas)

As misturas poliméricas começaram a ser desenvolvidas a partir dos anos 1960. Até então, a indústria privilegiava a busca de novos polímeros para responder às demandas dos utilizadores. Entretanto, a viabilização comercial de novos polímeros começou a se tornar cada vez mais difícil. A opção pelas misturas permite na verdade encurtar o tempo de desenvolvimento de novos materiais. A síntese de um novo polímero e o seu desenvolvimento comercial exige frequentemente mais de 10 anos. Uma nova mistura pode ser desenvolvida na metade do tempo. Uma segunda vantagem reside na possibilidade de dispensar a construção de novas instalações de polimerização, uma vez que as misturas são obtidas por técnicas de *compounding* a partir de polímeros já existentes. Torna-se assim uma estratégia interessante do ponto de vista do custo dos produtos. Além disso, a combinação de polímeros permite uma adequação mais fina do material às condições específicas de utilização. Idealmente, é possível obter uma gama específica de propriedades, partindo das propriedades individuais dos componentes. Em casos mais raros, efeitos sinérgicos nas propriedades podem até ser alcançados [44-48].

O mercado atual de misturas poliméricas em aplicações de engenharia pode ser estimado em mais de 800.000 toneladas anuais. A taxa de crescimento projetada - 8% ao ano - situa-se acima da taxa média de crescimento dos plásticos de engenharia em geral. Atualmente, 50% dos plásticos disponíveis no mercado são na verdade blendas poliméricas. A mistura de polímeros diferentes possibilita a obtenção de novos materiais com propriedades muitas vezes superiores às dos componentes puros. Blendas viabilizam a comercialização de polímeros com preços proibitivos quando puros. No desenvolvimento de blendas poliméricas é possível aproveitar a tecnologia de produção dos materiais de partida, sem envolver a síntese sofisticada de um novo polímero com as mesmas propriedades finais [44-48].

Blendas poliméricas podem ser definidas como misturas físicas de polímeros estruturalmente diferentes que podem interagir entre si através de forças secundárias como van der Waals, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, etc. [44-48].

A propriedade mais importante a ser analisada em uma blenda é a miscibilidade já que todas as outras propriedades do sistema dependerão do número de fases, da sua morfologia e da adesão entre elas. As blendas podem ser miscíveis, quando se apresentam homogêneas em escala molecular ou imiscíveis quando apresentam duas fases distintas. As blendas miscíveis ou imiscíveis podem ainda ser classificadas em compatíveis quando as propriedades da mistura são as desejadas ou incompatíveis quando as propriedades da mistura não são as esperadas [44, 45].

O termo miscibilidade de misturas poliméricas está diretamente relacionado com a solubilidade, isto é, uma blenda é miscível quando os polímeros se dissolvem mutuamente um no outro. Quem dita a miscibilidade ou não de um par de polímeros são os parâmetros termodinâmicos da mistura [44-48].

Termodinamicamente, a energia livre de Gibbs para uma mistura é representada pela Equação 4, a miscibilidade entre polímeros ocorre quando a energia livre de mistura é negativa ($\Delta G_m < 0$) e essa satisfaça uma condição adicional, Equação 5, onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i [44-48].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (5)$$

A energia livre de mistura é governada por dois fatores: o entálpico (ΔH_m) e o entrópico (ΔS_m). No entanto, o ΔS_m é desprezível devido ao grande tamanho das macromoléculas. Dessa forma sistemas poliméricos miscíveis ocorrem quando existe um fator entálpico favorável ($\Delta H_m < 0$). Situação essa encontrada quando existem interações intermoleculares exotérmicas como, por exemplo, a ligação de hidrogênio, interações íon-dipolo, interações ácido-base e complexação por metais de transição [44-46].

Os termos miscibilidade e compatibilidade são muitas vezes confundidos, no entanto, referem-se a conceitos distintos, embora estejam relacionados entre si. A miscibilidade é uma

característica intrínseca dos materiais e, conforme citado anteriormente, é definida em termos de fatores termodinâmicos, tais como, a entalpia e a entropia de mistura. A compatibilidade, por sua vez, é um termo de definição muito mais abrangente e, em sentido estritamente tecnológico, pode ser usado para descrever a obtenção de resultados desejados ou benéficos quando dois ou mais polímeros são misturados. De modo geral, a compatibilidade está relacionada à obtenção de uma melhor dispersão de uma fase em uma matriz através da redução da tensão interfacial e do aumento da adesão interfacial. Isto pode ser obtido por meio de um terceiro componente que promove a formação de uma interfase, na qual as duas fases iniciais da blenda interagem simultaneamente com o compatibilizante [46-48].

Misturas poliméricas caracterizam-se, na sua maior parte, por formarem sistemas de misturas heterogêneas. Tais sistemas apresentam alta tensão interfacial, baixa entropia e calor de mistura, resultando na incompatibilidade entre as fases. Estas características resultam, na maioria das vezes, em propriedades inferiores as observadas com os compostos individualmente. Neste contexto, a utilização do agente compatibilizante tem por finalidade diminuir a tensão interfacial, melhorando a interação entre as fases [45-48].

Um dos principais métodos de compatibilização é a adição de copolímero bloco. Estes agentes se localizam na interface entre os homopolímeros diminuindo a tensão interfacial e melhorando a dispersão das fases. A adesão entre as fases é aumentada, garantindo a boa propriedade mecânica do material. Embora com menor eficiência, copolímeros estatísticos e enxertados (*graft*) podem também ser utilizados. Em algumas blendas comerciais utiliza-se o processamento reativo para a compatibilização. Por outro lado, uma modificação prévia dos homopolímeros pode ser aplicada através da incorporação de grupos ácido/base ou formadores de complexos de transferência de carga. A formação de uma rede interpenetrante (IPNs) pode ser considerada também um meio de compatibilização [44-50].

1.5 Borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM)

A borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) é uma das borrachas de maior uso atualmente e pertence ao grupo genérico das borrachas de *etileno-propileno*, grupo que engloba duas variedades de borrachas: os copolímeros e os terpolímeros. As borrachas de etileno-

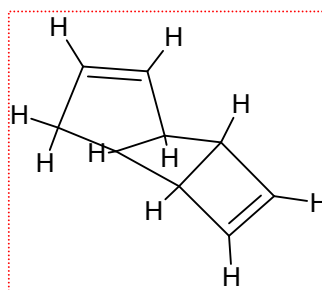
propileno - EPM e EPDM - foram introduzidas em 1962 nos Estados Unidos da América, embora a produção comercial só tenha começado em 1963. A designação EPM é aplicada ao copolímero simples de etileno e propileno (“E” para etileno, “P” para propileno, e “M” para o polimetileno, $-(CH_2)_x-$, unidade de repetição da cadeia principal). No caso do EPDM, o “D” refere-se ao terceiro comonômero, um dieno, o qual introduz insaturação na molécula [51-54].

Em função da natureza saturada da macromolécula de EPM, o sistema de cura usual com enxofre não pode ser utilizado para vulcanização. Cura através de peróxidos em presença ou não de um co-agente é empregada. Uma vez que há problemas de custos, dificuldades de manuseio durante o processamento da borracha em equipamentos padrões, além de odores desagradáveis, os polímeros de EPDM foram desenvolvidos e, agora, são mais largamente usados [51-54].

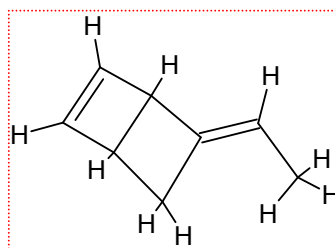
EPDM's são EPM's que possuem insaturação. A insaturação é introduzida por copolimerização do etileno e do propileno com um terceiro comonômero, o qual é um dieno não conjugado. Os dienos são, portanto, estruturas em que somente uma das duplas irá polimerizar, enquanto a outra servirá de sítio para a vulcanização com enxofre. Esta última insaturação é também projetada para não tornar-se parte da cadeia principal e sim servir como um grupo lateral. Como consequência, o terpolímero retém a excelente resistência ao ozônio que o copolímero possui [51-54].

Os três comonômeros empregados industrialmente que introduzem insaturação são [51-54]:

► Diciclopentadieno (DCPD)



► Etilideno norborneno (ENB)



► 1,4-hexadieno (1,4-HD)

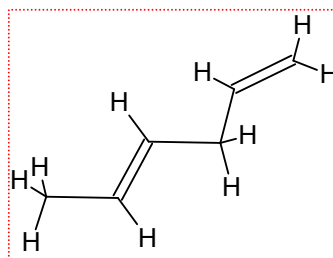


Figura 7 - Ilustração da Fórmula dos 3 Comonômeros Dienos

O mais comum é o uso do etilideno norborneno (ENB) uma vez que é de fácil incorporação durante a copolimerização e de grande reatividade durante a vulcanização com enxofre. Outra característica única desse termonômero é a possibilidade de preparar polímeros lineares ou ramificados através da variação das condições de síntese. As ramificações têm um papel importante na estabilização das propriedades reológicas do polímero [51-54].

Para escolher corretamente uma borracha EPDM para uma determinada formulação é necessário saber qual o tipo e quantidade de dieno que ele contém e qual o tipo de distribuição do peso molecular (MWD). É também necessário saber qual o teor em etileno, qual o valor da viscosidade e se o grau de EPDM é estendido com óleo e, em caso afirmativo, qual a quantidade de óleo que contém [51-54].

O tipo de EPDM escolhido é determinante para a obtenção das propriedades desejadas e para a facilidade de processamento ao longo de todo o circuito produtivo. Nessa escolha deve ser também devidamente considerado o método a ser usado no processamento - compressão, injeção ou extrusão. Na fase de mistura, as diferenças entre os diversos graus de EPDM são mais notadas, especialmente, se as misturas forem executadas em moinho de rolos e não em misturador interno. Obviamente que nas formulações de EPDM, além do tipo de EPDM escolhido, o tipo e quantidade de carga e óleo utilizados e o sistema de vulcanização usado têm também influência determinante nas propriedades obtidas [51-54].

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O polipropileno (TS-6100) foi fornecido pela Polibrasil[®]. É um homopolímero de alta fluidez e distribuição média de peso molecular, com elevada cristalinidade, alta rigidez, dureza e resistência ao calor. A Tabela 2 apresenta algumas informações do fabricante para este termoplástico.

Tabela 2 - Dados referentes ao PP segundo o fornecedor

Polímero	Especificação	Fornecedor	Densidade (g/cm ³)	T _m (°C)	MFR (g/10min)
PP	TS6100	Polibrasil	0,91	163	16,5

O pó de pneu (SRT) de granulometria aproximada de 40 mesh ($\cong 400 \mu\text{m}$), tipo AG-40, foi fornecido pela empresa ArtGoma do Brasil Ltda - borracha moída e peneirada proveniente da recauchutagem de pneus de caminhões e tratores.

A composição aproximada do SRT foi a seguinte: 40-55% de borrachas de hidrocarbonetos; 10-15% extraíveis em acetona; 25-40% de negro de fumo; e, 3-6% de cinzas. A composição exata depende do tipo específico de pneus e de quais partes dos pneus são provenientes as partículas de SRT.

O EPDM foi fornecido pela empresa Branco Indústria e Comércio Ltda, apresentava uma densidade 0,87g/cm³, com uma máxima temperatura de operação no ar de 100° C até 120°C e uma temperatura de transição vítrea de - 54° C.

O antioxidante Irganox B-215 foi fornecido pela Ciba Especialidades Químicas Ltda. O antioxidante foi empregado em quantidade suficiente para evitar a degradação durante o processamento das diferentes misturas.

2.2 Misturas

A característica distinta do problema de misturas é que os fatores independentes ou controláveis (PP, EPDM e SRT) representam valores proporcionais da mistura, em vez de quantidades sem restrições. As proporções não são negativas e, se for expresso como frações da mistura, devem somar a unidade. A Equação 1 resumiu esta idéia principal.

Usando três componentes, o planejamento das diferentes misturas de PP/EPDM/SRT resume-se ao espaço criado em um triângulo equilátero. Em função da infinidade de possibilidades combinatórias, o programa estatístico MINITAB 15.0™® foi utilizado para o planejamento das misturas ternárias entre PP/EPDM/SRT, os quais foram chamados, respectivamente, por x_1 , x_2 e x_3 .

Além disso, o projeto foi conduzido em apenas uma subporção (um menor espaço) dentro do triângulo de composições uma vez que foram usadas condições de restrição:

- ▶ $0,50 \leq x_1 \leq 1,0$;
- ▶ $0,0 \leq x_2 \leq 0,25$; e,
- ▶ $0,0 \leq x_3 \leq 0,25$.

A Figura 8 mostra o triângulo de composições para a mistura PP/EPDM/SRT. As linhas verdes tracejadas, em negrito, representam a região de interesse no estudo. Os treze círculos vermelhos representam as misturas de PP/EPDM/SRT que devem ser preparadas para se obter uma superfície de resposta adequada por meio uma equação polinomial de grau n .

O programa MINITAB 15.0™® gerou um conjunto de 13 experimentos conforme a Tabela 3 Tais experimentos são em número necessário e suficiente para produzir uma superfície de resposta adequada, na qual foram realizadas 5 réplicas.

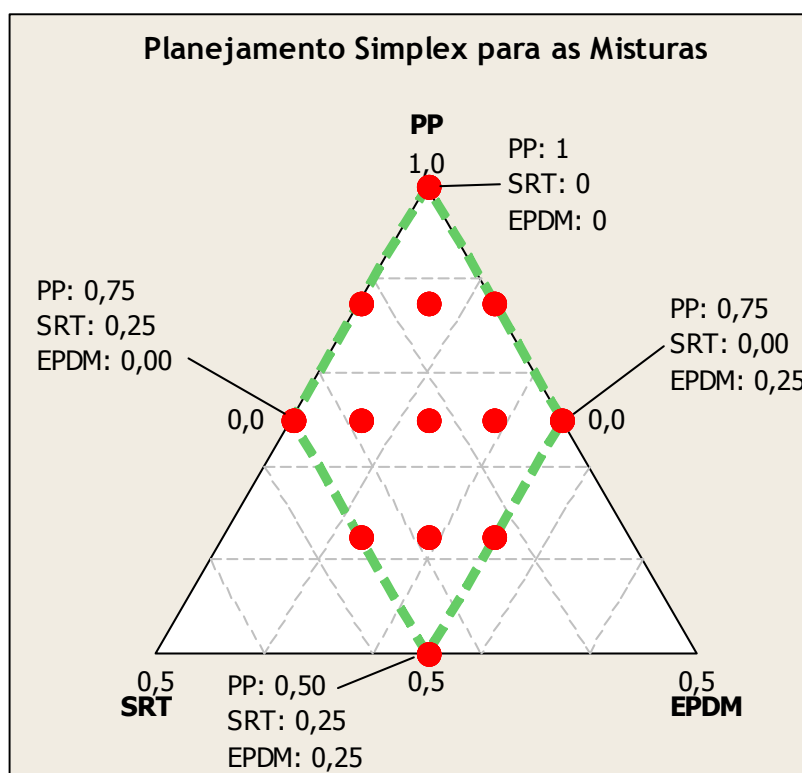


Figura 8 - Planejamento simplex para o estudo das misturas ternárias PP/EPDM/SRT indicando a região de modelagem e otimização

Tabela 3 - Composição percentual das misturas ternárias PP/EPDM/SRT definidas para a modelagem do sistema

Mistura	PP (%)	SRT (%)	EPDM (%)
1	100	0	0
2	87,5	12,5	0
3	87,5	0	12,5
4	87,5	6,25	6,25
5	75	25	0
6	75	0	25
7	75	18,75	6,25
8	75	6,25	18,75
9	75	12,5	12,5
10	62,5	25	12,5
11	62,5	12,5	25
12	62,5	18,75	18,75
13	50	25	25

2.3 Preparação das diferentes misturas, corpos de prova e ensaios

As diferentes misturas foram conduzidas em uma extrusora de dupla rosca, fabricante Extrusão Brasil, com um perfil de temperatura de 90/180/200/210/220°C e velocidade de rotação das roscas fixada em 100 rpm. O equipamento é mostrado na Figura 9.



Figura 9 - Extrusora de dupla rosca (TECPOL/IPRJ)

Após o processamento, a mistura foi resfriada em banho frio, granulada e seca em estufa com circulação de ar por, aproximadamente, 40 horas antes da moldagem por injeção para a confecção de corpos de prova (corpos de prova do tipo V para o ensaio de tração e corpo de prova para o ensaio de resistência ao impacto).

Os corpos de prova foram confeccionados em uma injetora Battenfeld Plus 35/75 usando-se uma temperatura de injeção de 200°C. O equipamento é mostrado na Figura 10.



Figura 10 - Injetora Battenfeld Plus 35/75 (TECPOL/IPRJ)

Após o condicionamento por 40 horas, as propriedades mecânicas foram avaliadas. No ensaio de tração, os corpos de prova são fixados em dispositivos chamados de garras. As garras são acopladas à travessa fixa e à travessa móvel da máquina universal de ensaios. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração suportada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa. Na Figura 11, é representado esquematicamente o dispositivo utilizado em ensaios de tração uniaxial.

A velocidade do ensaio define a taxa de deformação que será aplicada ao polímero. A velocidade é escolhida dentro de um intervalo fornecido pela norma técnica, de acordo com o comportamento mecânico do polímero (rígido ou semi-rígido) durante o ensaio e da geometria do corpo de prova a ser ensaiado. Os ensaios foram realizados segundo a Norma padrão ASTM D- 638-03 [55].

Os dados de tensão-deformação foram determinados em uma Máquina Universal de Ensaio, modelo Shimadzu AG-I, em amostras de tipo V, de acordo com a norma ASTM D-638-03.

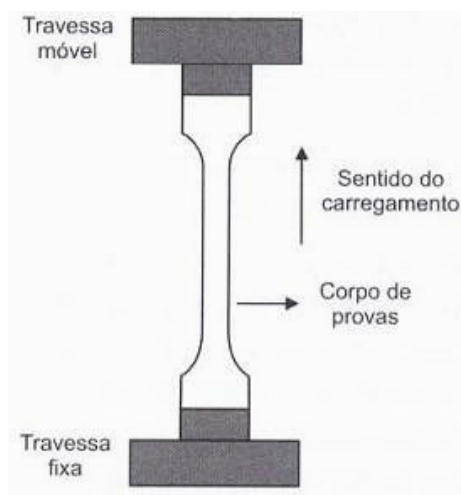


Figura 11 - Representação esquemática do dispositivo de ensaios de tração uniaxial

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros, principalmente dos plásticos. A capacidade de um material polimérico suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso em uma determinada aplicação. O ensaio de resistência ao impacto Izod das amostras entalhadas foi conduzido de acordo com a norma ASTM D-256-04 [56]. Uma máquina de ensaios de impacto com um pêndulo 2,7 J foi usada.

O valor médio e o desvio-padrão dos resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto foram calculados utilizando-se pelo menos dez corpos de prova.

Após a determinação da composição ótima da mistura ternária de PP/EPDM/SRT, através da análise da superfície de resposta, a mistura otimizada foi repetida. Porém, o EPDM, ao invés de ser utilizado como recebido, foi granulado (ver equipamento na Figura 12) novamente e peneirado em uma peneira de menor granulometria (60 mesh ou $\approx 250 \mu\text{m}$). Além disso, também foi introduzida uma pequena quantidade de 0,1% de peróxido de dicumila (DCP) com a finalidade de promover a reticulação da fase elastomérica de EPDM.



Figura 12 - Pulverizador, marca Marconi, utilizado na granulação do EPDM para redução da granulometria original (TECPOL/IPRJ)

2.4 Análise da superfície de fratura

O exame da superfície de fratura de algumas misturas foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL (JSM-6610LV). O objetivo foi obter informações sobre a morfologia e o modo de fratura, em uma tentativa de caracterizar a matriz de PP misturada com EPDM e/ou SRT.

As extremidades fraturadas dos corpos de prova de tração foram montadas em suportes de alumínio e, posteriormente, revestidas por pulverização catódica com uma fina camada de ouro. A voltagem utilizada foi de 10 a 15 kV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência ao impacto foram avaliadas para as diferentes misturas ternárias especificadas na Tabela 3. Usando a análise de variância fornecida pelo *software* MINITAB 15.0™®, algumas equações polinomiais foram testadas para a construção de superfícies de resposta.

O modelo especial quártico para três componentes (Equação 6) foi escolhido por apresentar os melhores resultados de regressão para os dados experimentais.

$$\Psi = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \alpha_{12} x_1 x_2 + \alpha_{13} x_1 x_3 + \alpha_{23} x_2 x_3 + \alpha_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \alpha_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \alpha_{1233} x_1 x_2 x_3^2 \quad (6)$$

onde Ψ é a variável resposta, α_1 , α_2 , etc. são os coeficientes polinomiais e x_1 , x_2 e x_3 são as proporções de PP, EPDM e SRT na mistura ternária, respectivamente.

A Equação 6 é especialmente útil para a construção da superfície de resposta no interior do triângulo de composições. As superfícies de resposta foram geradas a partir de Equação 6 e estão representadas nas Figuras 13 a 16.

3.1 Propriedades em tração

O ensaio de tração é amplamente utilizado na caracterização do comportamento mecânico dos materiais. Entre os principais dados quantitativos que esse ensaio permite obter destacam-se: o *limite de resistência à tração* (σ_u) – tração correspondente ao ponto de máxima carga atingida durante o ensaio, igual à carga máxima dividida pela área inicial do corpo de prova; o *limite de escoamento* (σ_e) – máxima tensão atingida na região de escoamento; o *módulo de elasticidade* (E) – fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, o que explica seu comportamento inversamente proporcional à temperatura; o *módulo de resiliência* (U_r) – é a capacidade de um material absorver energia

quando deformado elasticamente e liberá-la quando descarregado; o *módulo de tenacidade* (U_t) – a tenacidade corresponde à capacidade que o material apresenta de absorver energia até a fratura. É quantificada pela integração da área total sob a curva de tensão versus deformação; e, a *ductilidade* [57].

A Figura 13 apresenta os resultados do ensaio de tração no que diz respeito ao limite de resistência à tração (σ_u) das diferentes composições ternárias de PP/EPDM/SRT, ou seja, o valor de tensão correspondente ao ponto de máxima carga atingida durante o ensaio.

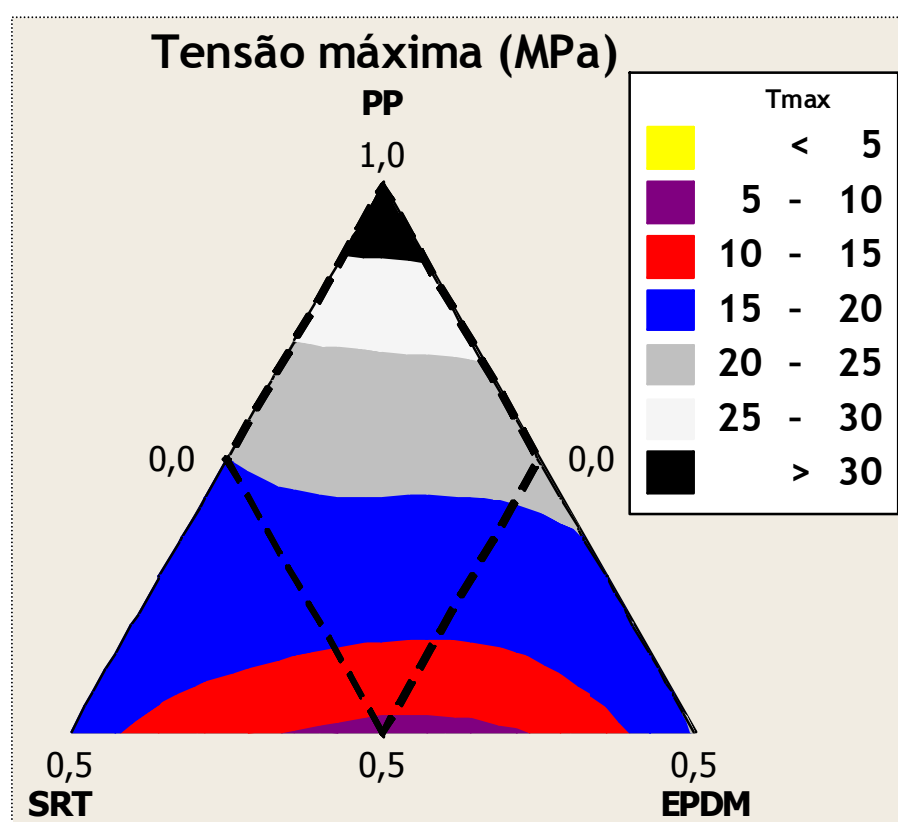


Figura 13 - Superfície de resposta para a tensão máxima das misturas ternárias de PP/EPDM/SRT

Através da Figura 13 pode ser observado que a introdução contínua de SRT e EPDM ao PP conduz a menores valores de tensão máxima. Somente quando o conteúdo de PP é superior a 85% na mistura é que os valores de tensão máxima aproximam-se de patamares superiores a 30 MPa. Isto é representado pela pequena região escura do triângulo da Figura 13.

O SRT comporta-se como uma carga particulada e, em geral, o reforço (melhoria significativa de propriedades mecânicas) é dependente das propriedades do polímero, das propriedades da carga e das condições de processamento. De um modo geral, os fatores primários que exercem influência sobre o grau de reforço de uma carga particulada são: o tamanho de partícula, o que determina a área específica disponível por unidade de massa (cm^2/g), e a interface polímero-carga; a forma e a estrutura da partícula, a qual pode ser determinada pelo volume de vazios quando em condições de empacotamento padrão; a porosidade; e, a atividade superficial específica [58].

Tem sido relatado na literatura que a adição de SRT na forma de pó reduz a resistência à tração e o alongamento na ruptura em termoplásticos. Isto é uma consequência da fraca adesão entre as fases e a concentração de tensões ao redor das partículas de SRT. O SRT apresenta baixa capacidade para suportar a transferência do estresse da matriz de PP para si, o que leva as misturas ternárias ricas em SRT apresentarem uma redução acentuada nas propriedades. Mesmo que a adição de EPDM na mistura PP/EPDM/SRT possa aumentar a adesão entre a matriz de PP e o SRT, modificando a interface, como sugerido em estudos semelhantes, isto não é suficiente para manter os valores de tensão máxima em um nível adequado de desempenho [59-61].

Na Figura 14, o alongamento na ruptura para as misturas ternárias é apresentado. O comportamento observado para as misturas é similar àquele encontrado na resistência máxima à tração, ou seja, a adição de pó de pneu ao polipropileno não resulta em melhoria. Baixos valores de alongamento na ruptura ($< 75\%$) são encontrados em misturas ternárias ricas em SRT, as quais podem ser vistas na grande região em vermelho que aparece no triângulo da Figura 14.

As partículas de SRT não exercem o papel de agentes de transferência de energia na mistura. Se não há adesão, o descolamento das partículas de SRT da matriz e a formação de vazios que irá ocorrer na interface ajudam na maior propagação de trincas no ensaio de resistência à tração [41, 45, 49].

Composições onde o conteúdo de EPDM é similar ou superior àquele de SRT mostram alongamento na ruptura na faixa de 75% até 150% - pequena região em laranja no triângulo de composições da Figura 14. Aparentemente, o EPDM desenvolve alguma melhoria na falta de adesão entre duas fases distintas (SRT e PP). De acordo com Phadke e De [10], o EPDM pode estabilizar a distribuição do pó de pneu na matriz de PP.

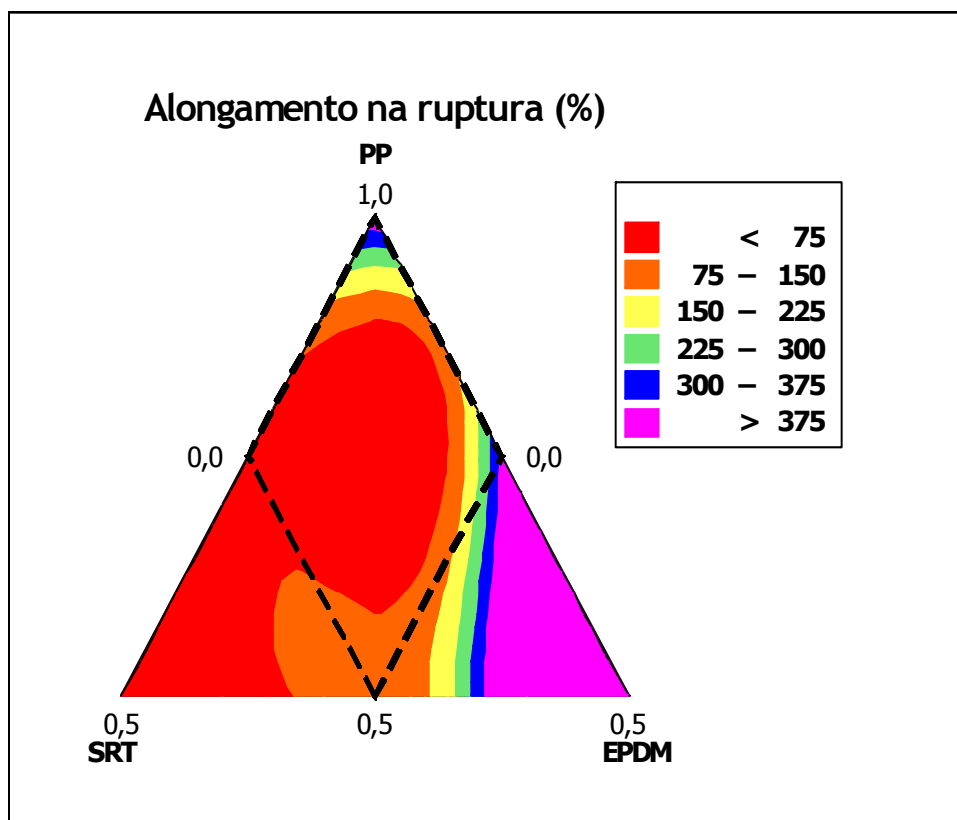


Figura 14 - Superfície de resposta para o alongamento na ruptura das misturas ternárias de PP / EPDM / SRT

A Figura 15 apresenta os resultados de tenacidade para as diferentes misturas de PP/EPDM/SRT. A mistura direta de plásticos com borrachas tem sido largamente usada como forma de melhoria da tenacidade, ainda que reduza a rigidez dos materiais [15-20]. Ao mesmo tempo, é encontrado em muitos trabalhos na literatura que os fatores mais importantes no aumento de tenacidade em PP através do uso de borrachas são: (i) conteúdo de borracha; (ii) tamanho e distribuição das partículas de borracha; (iii) grau de ligações cruzadas; (iv) grau de adesão interfacial; e, (v) tamanho e formato dos esferulitos de PP [29-33, 40-45].

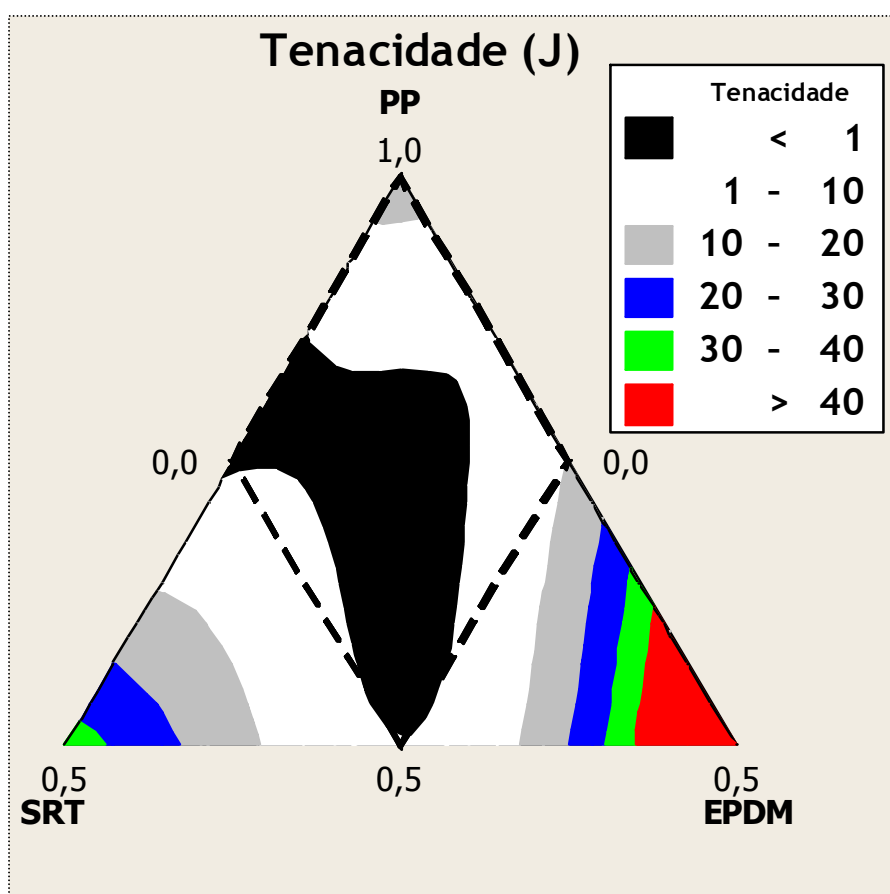


Figura 15 - Superfície de resposta para a tenacidade das misturas ternárias de PP/EPDM/SRT

A tenacidade das misturas de PP/EPDM/SRT diminui progressivamente quando o percentual de SRT aumenta (área em negro na Figura 14 onde os valores de tenacidade estão abaixo de 1 J). Sem dúvida, as partículas de SRT mostram fraca adesão à matriz de PP e microvazios na interface devem se desenvolver, o que resulta em uma diminuição das propriedades mecânicas.

Geralmente, a adição de um terceiro componente ou um compatibilizante em uma mistura binária é conduzida de forma a se obter uma mistura mais homogênea e uma morfologia da fase secundária mais adequada [29-33, 40-45]. Essa observação pode ser considerada verdadeira quando o EPDM é usado – região em branco situada no interior do triângulo da Figura 15, onde os valores de tenacidade apresentam ligeiro aumento situando-se entre 1 J e 10 J.

O módulo elástico (E) ou a rigidez das misturas ternárias é mostrado na Figura 16. O SRT e o EPDM são materiais mais macios do que o PP e, portanto, como esperado, a adição de um ou outro resulta em um decréscimo nos valores de E. Isso pode ser claramente observado na região em branco (valores de E entre 100 e 200 MPa) e na região em cinza (valores de E entre 200 e 300 MPa) do triângulo de composições.

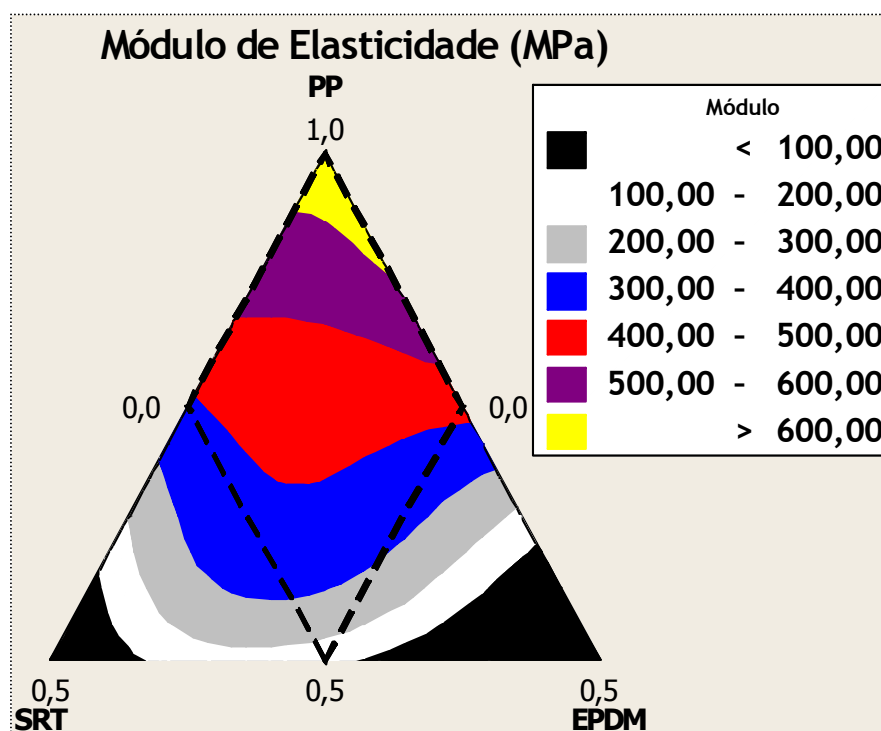


Figura 16 - Superfície de resposta para o módulo de elasticidade das misturas ternárias PP / EPDM / SRT

3.2 Resistência ao impacto

A Figura 17 mostra que os resultados encontrados para a resistência ao impacto das composições ternárias de PP/EPDM/SRT.

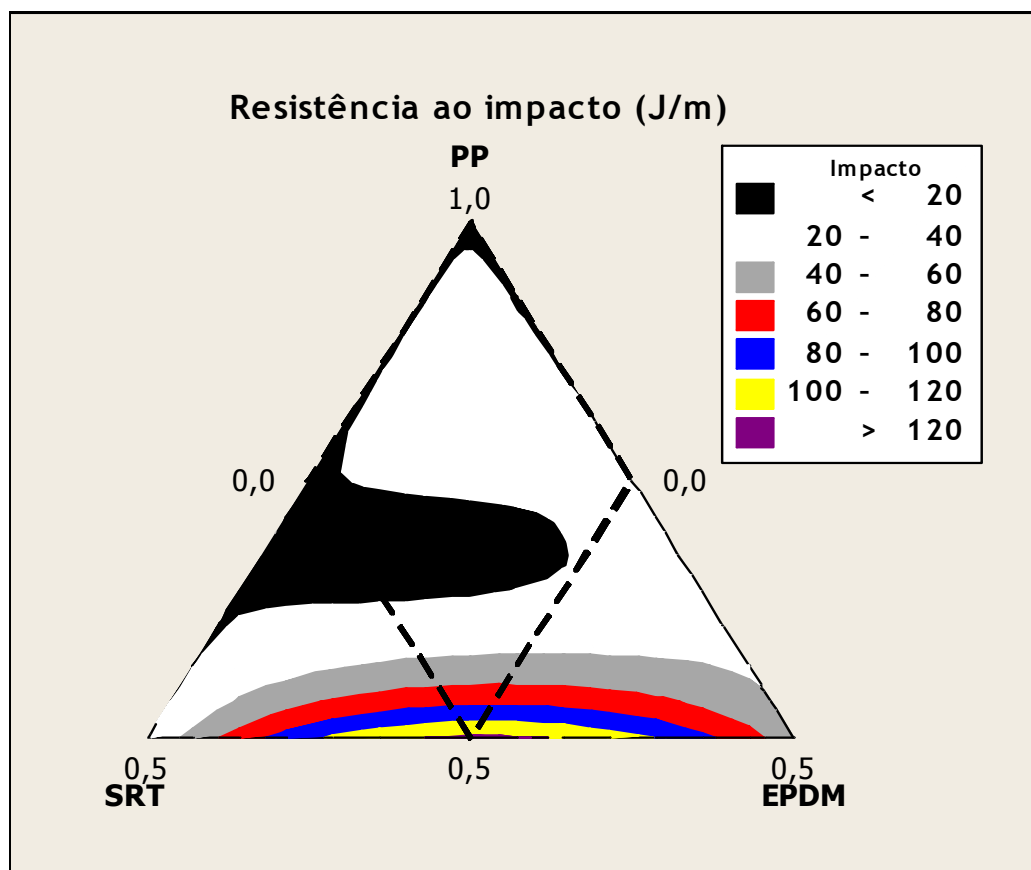


Figura 17 - Superfície de resposta para a resistência ao impacto das misturas ternárias de PP/EPDM/SRT

A resistência ao impacto de termoplásticos é frequentemente aumentada pela incorporação de uma fase elastomérica, isto é, uma fase borrachosa auxilia na tenacificação da matriz. Para a incorporação de resíduos particulados de pneus inservíveis em uma matriz polimérica, o tamanho de partícula da borracha e a adesão entre a matriz e a borracha moída são considerados os fatores principais no desempenho mecânico das misturas [23-26].

Na Figura 17, é mostrado que a adição de resíduos de pneus à matriz de polipropileno (PP) não resulta em um aumento da resistência ao impacto, mas apenas em uma manutenção dos valores da propriedade abaixo de 20 J/m (região em negro no triângulo de composições). Tal fato é devido à insuficiente adesão entre as duas fases, como já discutido anteriormente.

Surpreendentemente, quando os percentuais de EPDM e SRT são mantidos próximos a 25%, altos valores de resistência ao impacto são alcançados – as pequenas regiões em amarelo e azul da Figura 17, onde os valores estão entre 80 e 120 J/m. Stehling *et. al.* [4] estudaram as

dispersões da borracha de poli(etileno-co-propileno) (PEP) e de polietileno de alta densidade (HDPE) em uma matriz de polipropileno (PP). Eles observaram que quando pequenas quantidades de PEP e HDPE são misturadas em PP, há uma tendência ao encapsulamento do HDPE pelas partículas de SRT (efeito “casca”). Assim, com pequenos percentuais de HDPE, a mistura apresenta características de um mecanismo de microfissuramento de uma partícula de borracha com reflexo em uma elevada resistência ao impacto.

Em outra investigação, foi observado por Setz *et. al.* [50] que o polipropileno tem boa compatibilidade com os copolímeros em bloco de etileno-butileno (EB). Tal fato contribuiu, segundo os autores, para a melhoria da miscibilidade do PP com pó de pneu (SRT). Talvez, o EPDM apresente igual comportamento nas misturas de PP/EPDM/SRT investigadas. Se o EPDM tende a formar uma casca superficial em torno das partículas de SRT, então, tal cobertura deve produzir uma interface mole e melhor adesão ao PP. Assim, há como resultado líquido uma melhoria significativa na resistência ao impacto da mistura 50%/25%/25% de PP/EPDM/SRT.

3.3 Microscopia

A Figura 18 mostra micrografias da superfície de fratura do ensaio de tração dos compostos. As micrografias das superfícies das diferentes misturas ternárias de PP/EPDM/SRT mostram a morfologia típica de um composto imiscível. Contudo, a adição de EPDM produz diferentes características superficiais – uma morfologia de aspecto mais homogêneo e liso do que o observado em composições ricas em SRT.

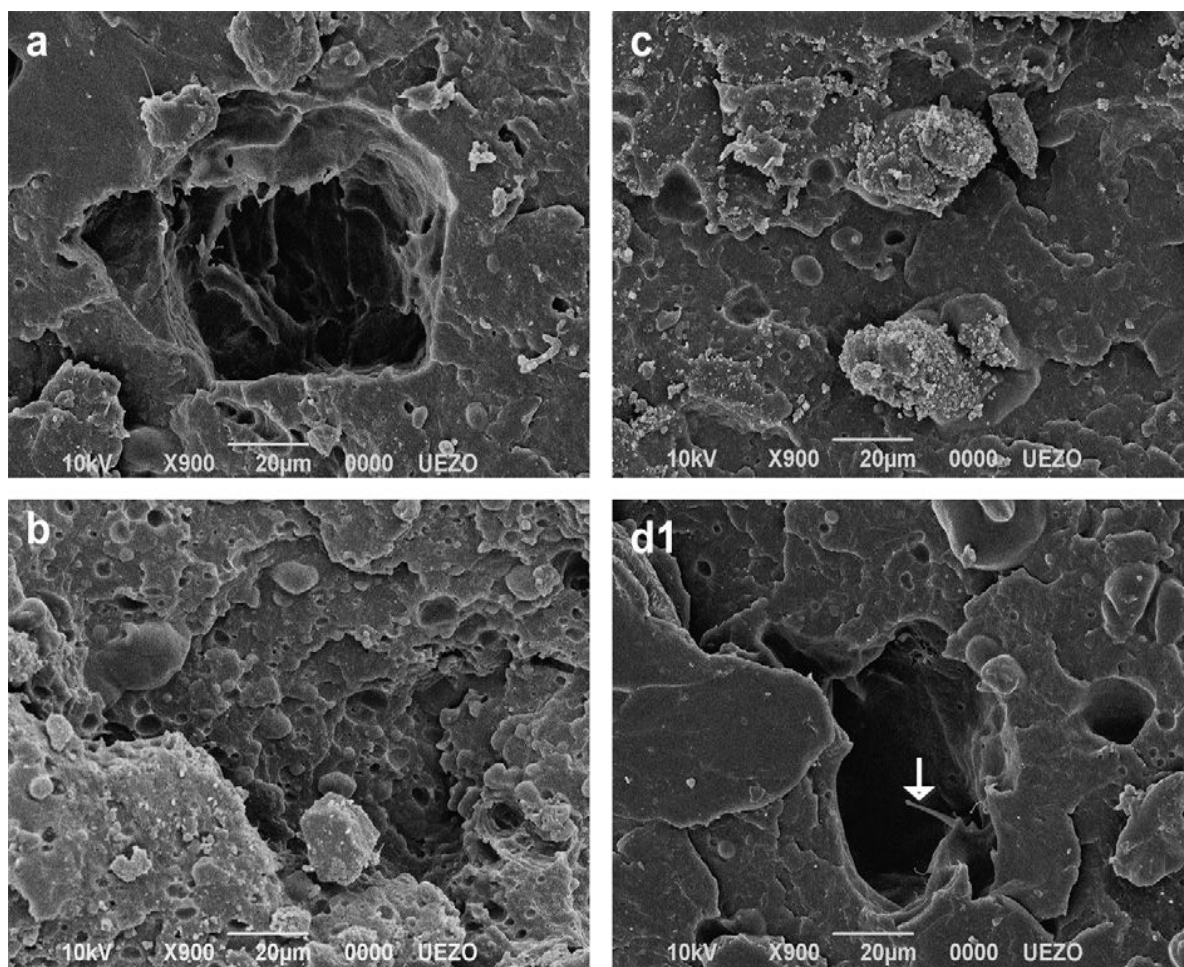


Figura 18 - Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova de tração das diferentes misturas PP/EPDM/SRT. (a) PP/EPDM/SRT 75%/0%/25%; (b) PP/EPDM/SRT 75,00%/6,25%/18,75%; (c) PP/EPDM/SRT 62,50%/18,75%/18,75%; (d1) PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%.

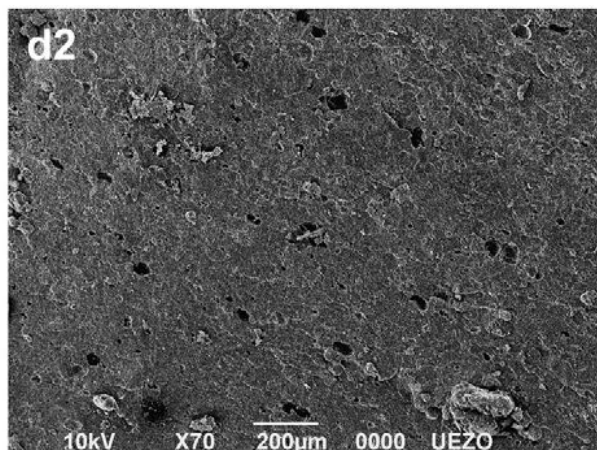


Figura 18(d.2) - Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova de tração das diferentes misturas (d2) PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%

Na Figura 18(a), pode ser observado que para a mistura PP/EPDM/SRT 75%/0%/25%, mistura sem EPDM, há grandes domínios e protrusões da fase dispersa presente. Além disso, a micrografia revela os vazios resultantes do descolamento das partículas de SRT da matriz de PP. Essa morfologia revela a fraca adesão entre as fases e explica a pronunciada redução de propriedades mecânicas das composições ricas em SRT.

As Figuras 18(b) e 18(c) mostram a matriz de PP das composições contendo 6,25% e 18,75% de EPDM, respectivamente. O EPDM parece desenvolver um papel “compatibilizante” entre o SRT e a matriz de PP. A morfologia exhibe uma redução dos domínios das partículas de SRT e uma menor protrusão é verificada. Tal fato conduz a um ligeiro aumento das propriedades mecânicas, especialmente a resistência ao impacto (Figura 17, transição da região em negro, < 20 J/m, para a região em branco, 20-40 J/m).

A Figura 18(d.1) representa a mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%. Nesta mistura ternária, há evidências de deformação elástica ocorrendo na interface entre a matriz de PP e as partículas de SRT – estrutura fibrilar indicada pela seta branca na Figura 18(d.1). A observação de uma estrutura deste tipo pode ser útil na explicação do aumento da resistência ao impacto da composição indicada, pois a ocorrência de vazios acompanhados da formação de fibrilas na interface entre a matriz de PP e as fases dispersas indica um mecanismo de cavitação no lugar do simples descolamento das partículas de SRT. Assim sendo, o EPDM parece melhorar a

compatibilidade do PP e das partículas de SRT aumentando a adesão interfacial, como sugerem trabalhos similares encontrados na literatura [4, 29-32].

A superfície de fratura da composição PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% foi tratada com HNO_3 10% por 1 hora e reanalisada através de MEV conforme mostra a Figura 18(d.2). A morfologia exibe um pequeno número de vazios e uma melhor dispersão quando comparada com a de outras composições. Novamente, tal fato corrobora com as observações já discutidas e explica a melhoria da resistência ao impacto verificada.

Nas Figuras 19(a) e 19(b) são mostradas as superfícies de fratura dos corpos de prova da composição PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% contendo SRT peneirado em menor granulometria (60 mesh) e 0,1% de peróxido de dicumila (DCP). Observa-se que o material exibe uma textura mais homogênea, na qual a fase dispersa não pode ser claramente identificada. Há claras evidências de um mecanismo de fratura mais dúctil, ou seja, com uma deformação plástica mais visível [3-6, 29-32]. Além disso, a estrutura fibrilar é novamente verificada (Figura 19(a)), porém, desta vez, de forma bem mais acentuada do que o verificado anteriormente para a mesma composição (Figura 18(d.1)).

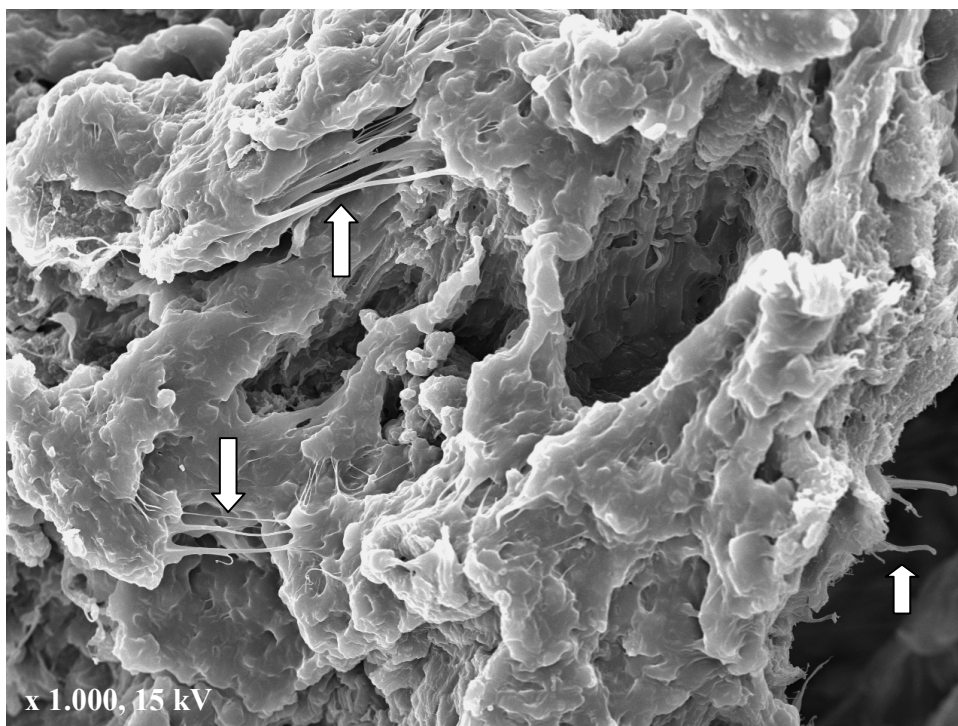


Figura 19(a) - Micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% com SRT peneirado e com adição de 0,1% de DCP

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em uma mistura pela resistência à tração. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, significa que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa (assumindo que esta seja mais resistente do que o polímero). Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada interface, e é resultado da deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes [58].

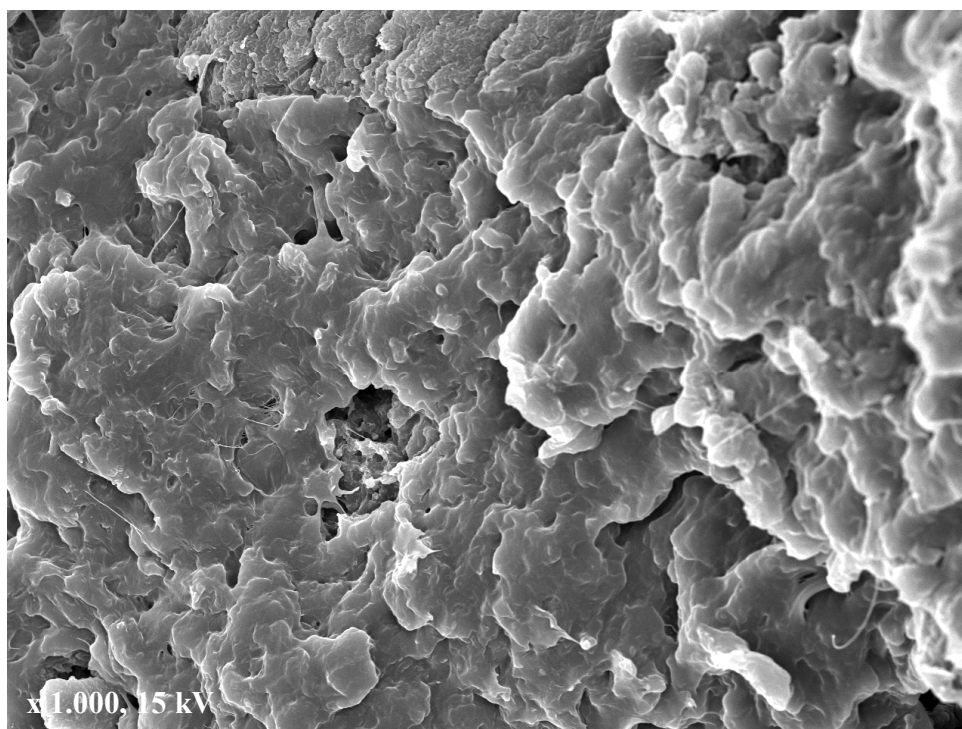


Figura 19(b) - Micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% com SRT peneirado e com adição de 0,1% de DCP

De acordo com este entendimento, a interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas da carga, bem como com as conformações moleculares e a constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material. A ocorrência ou não de adesão entre os componentes pode ser facilmente observada pela superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura [58]. O molhamento eficiente da carga

de SRT pelo EPDM remove o ar incluído e cobre todas as suas protuberâncias. Desta forma, pela morfologia da fratura exposta nas Figuras 19(a) e 19(b), há indicações de que as propriedades mecânicas da mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% contendo SRT peneirado em menor granulometria (60 mesh) e 0,1% de peróxido de dicumila (DCP) sejam superiores à mistura original.

Tal fato pode ser comprovado pelas Figuras 20 e 21, o que corrobora com o já discutido anteriormente pela microscopia. Observa-se um expressivo ganho em termos de resistência à tração e módulo de elasticidade. Para a propriedade de resistência ao impacto, o aumento no desempenho foi mais modesto com o valor final alcançado situando-se na região definida entre 100-120 J/m da Figura 17.

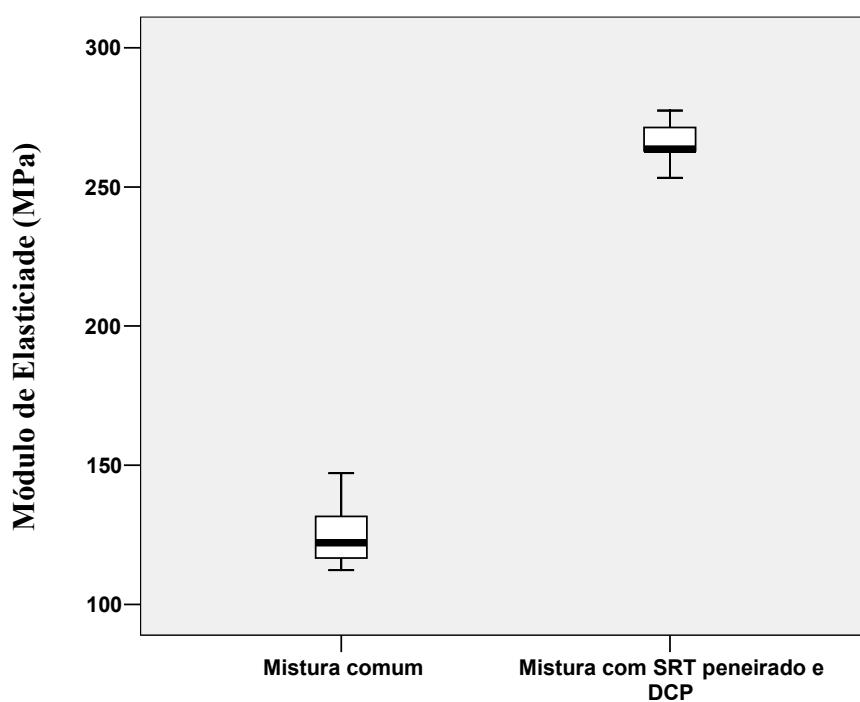


Figura 20 - Módulo de elasticidade da mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% comum e com SRT peneirado e adição de 0,1% de DCP

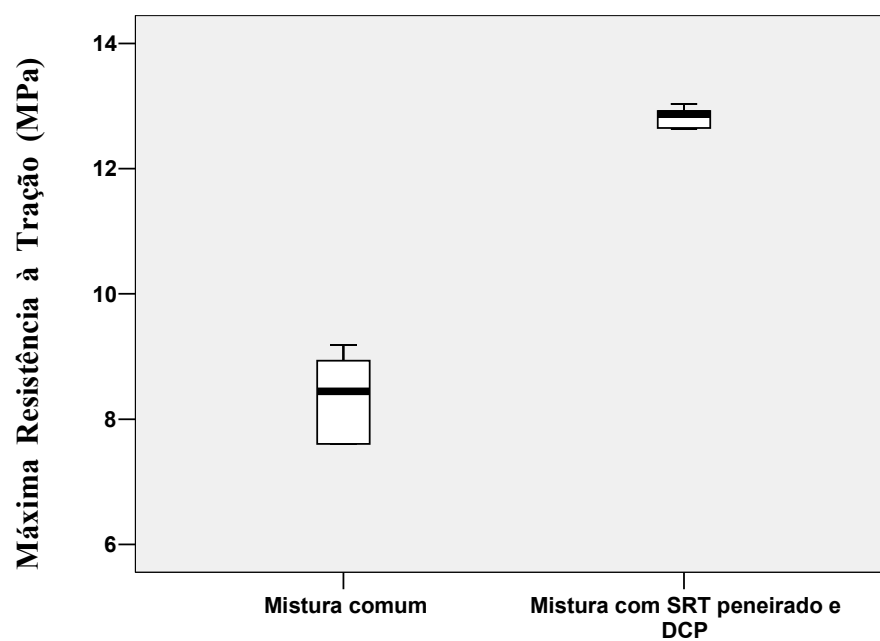


Figura 21 - Máxima resistência à tração da mistura PP/EPDM/SRT 50%/25%/25% comum e com SRT peneirado e adição de 0,1% de DCP

4 CONCLUSÕES

O estudo de misturas ternárias, particularmente misturas de PP/EPDM/SRT, pode ser desenvolvido usando-se a metodologia da superfície de resposta (MSR). Essa técnica é útil na otimização dos componentes da mistura e na obtenção de equações, as quais podem ser empregadas para mapear uma superfície de resposta sobre uma região de particular interesse. Com as condições experimentais e as ferramentas estatísticas utilizadas nesta investigação, pode-se concluir que:

- ▶ Um número mínimo de experimentos permite a previsão da composição ótima de uma mistura ternária PP/EPDM/SRT;
- ▶ As propriedades mecânicas exibem um rápido declínio quando o percentual de partículas de SRT é aumentado nas misturas ternárias. Isto ocorre em função da fraca adesão entre SRT e a matriz de PP. A diminuição da granulometria das partículas de SRT produz um desempenho melhor;
- ▶ EPDM parece auxiliar na melhoria da adesão interfacial entre PP e as partículas de SRT. Particularmente, a propriedade de resistência ao impacto e as análises de MEV corroboram com esta conclusão. A adição de 0,1% de DCP contribui para a reticulação da fase elastomérica de EPDM, o que auxilia na retenção ou melhoria do desempenho mecânico;
- ▶ Valores elevados de resistência ao impacto são alcançados ($> 80 \text{ J/m}$) quando, de acordo com as condições experimentais estudadas, a mistura física de PP/EPDM/SRT mantém as proporções de EPDM e SRT em torno de 25%.
- ▶ A redução na granulometria com a uniformidade em 60 mesh para os participantes melhorou sensivelmente o desempenho mecânico da mistura e adição de 0,1% de peróxido de Dicumila(DCP) também auxiliou no desempenho mecânico, pois pudemos observar a reticulação que foi promovida na Mistura polimérica.

5 SUGESTÕES E TRABALHO FUTUROS

As sugestões para a continuidade do trabalho iniciado nesta dissertação de Mestrado estão descritas abaixo:

- ▶ Conduzir experimentos de caracterização térmica – calorimetria exploratória diferencial (DSC) – a fim de investigar o efeito do SRT e da fase elastomérica de EPDM, reticulado ou não, sobre a cristalinidade do polipropileno (PP);
- ▶ Conduzir experimentos de análise termomecânica-dinâmica (DMTA) a fim de verificar a influência do SRT e do EPDM, reticulado ou não, sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) do polipropileno. Além disso, também poderá ser avaliado o efeito sobre os módulos elástico (E') e viscoso (E''), bem como sobre o razão de amortecimento ($\tan \delta$);
- ▶ Realizar experimentos de variação da quantidade de peróxido de dicumila (DCP) na composição ternária PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%. A finalidade é verificar como a fase elastomérica reticulada pode auxiliar no melhor desempenho final da mistura;

REFERÊNCIAS

1. XANTHOS, M. Interfacial agents for multiphase polymer systems: recent advances. **Polymer Engineering and Science**, v. 28(21), p. 1392–1400, 1988.
2. UTRACKI, L. A. **Commercial Polymer Blends**. London: Chapman and Hall, 1998.
3. JAZIRI, M. et al. Rheological, thermal, and morphological properties of blends based on polypropylene, ethylene-propylene rubber, and ethylene-1-octene copolymer that could result from end life vehicles: effect of maleic anhydride grafted polypropylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 47(7), p. 1009–1015, 2007.
4. STEHLING, F. C. *et al.* Structure and properties of rubber modified polypropylene impact blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 26(8), p. 2693–2711, 1981.
5. GALLI, P. *et al.* Polypropylene based polymer blends: fields of application and new trends. **Polymer Engineering and Science**, v. 24(8), p. 544–554, 1984.
6. TJONG, S. C. *et al.* Impact toughening behavior of quaternary PP/HDPE/EPDM /EP blends. **European Polymer Journal**, v. 34(5–6), p. 755–760, 1998.
7. YANG, H. *et al.* Rheology and phase structure of PP/EPDM/SiO₂ ternary composites. **European Polymer Journal**, v. 44(1), p.113–123, 2008.
8. TANG, X. G. *et al.* Effect of β -phase on the fracture behavior of dynamically vulcanized PP/EPDM blends studied by essential work of fracture approach. **European Polymer Journal**, v. 45(5), p.1448–1453, 2009.
9. YEH, J. T. *et al.* Optimized processing conditions for the preparation of dynamically vulcanized EPDM/PP thermoplastic elastomers containing PP resins of various melts indexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 14(5) p. 806–2815, 2009.
10. PHADKE, A. *et al.* Effect of cryo-ground rubber on melt flow and mechanical properties of polypropylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 26(15), p.1079-1087, 1986.
11. TANTAYANON, S. *et al.* Enhanced toughening of polypropylene with reclaimed- tire rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91(1), p.510–515, 2004.
12. LEE, S. H. *et al.* Dynamic reaction inside co-rotating twin extruder. I. Truck tire model material/polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106(5), p. 3193–3208, 2007.

13. MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
14. BARROS NETO, B. DE.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3.ed. Campinas: UNICAMP, 2007.
15. LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística aplicada**. 4.ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2009.
16. PINTO, A. L. **Relação entre microestrutura e propriedades mecânicas no polipropileno de ultra-alto peso molecular** Dissertação de Mestrado do Instituto Militar de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Rio de Janeiro, 1998.
17. MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
18. MARK, F.H.; BIKALES, T.M.; BERGER, C.G.O.; MERGES, G. **Encyclopedia of Polymer Science e Engineering**, 2 ed. New York: John Wiley & Sons, v.12, p. 399-454, 1989.
19. PHILLIPS, R.; WOLKOWICZ, A. Structure and Morphology. In: MOORE, E. P. **Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications**. New York: Hanser Publishers, p.113-170, 1996.
20. CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
21. OHTA, H. *et al.* Use of Recycled Plastic as Truck and Bus, **Mitsubishi Motor Technical Review**, v.14, p.51-55, 2002.
22. CASTILHOS, A. F. **Estudo da influência da adição de copolímero etileno- propileno nas propriedades de misturas de poliolefinas oriundas do rejeito de centros de triagem de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Santa Catarina, 2004.
23. CAMARGO, A. S. **Compósitos de polipropileno reforçado com farinha de madeira para aplicações em produtos moldados por injeção**. Dissertação de Mestrado da Universidade São Francisco, Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Itatiba-SP, 2006.

24. WUNDERLINCH, B. **Macromolecular Physics. Crystal, Morphology, Defects.**, v.1, Nova Iorque: Academic Press, p.178, 1973.
25. BASSETT, D. C. **Principles of Polymer Morphology.** Nova Iorque: Cambridge University Press, 1981.
26. ARROYO, M. *et al.* Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres. Morphology/behavior relationship. **Polymer**, v.41, n.16, p.6351–6359, 2000.
27. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciências dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo: Artliber, 2002.
28. ACHILIAS, D. S. *et. al.* Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of poly(propylene terephthalate). **Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics**, v.42, p.3775-3796, 2004.
29. LIANG, J. Z. *et. al.* Rubber toughening polypropylene: a review. **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, p.409-417, 2000.
30. NASKAR, A. K.; BHOWMICK, A. K.; DE, S. K. Termoplastic elastomeric composition based on ground rubber tire. **Polymer Engineering and Science**, v. 41(6), p. 1087-1098, 2001.
31. COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ROCHA, M. C. G. Analysis of thermal properties and impact strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/EPDM mixtures in single screw extruder. **Polymer Testing**, v. 25, p.498–503, 2006.
32. ZHANG, B. Z. *et al.* Rubber-toughening in polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30(6), p. 2485–2504, 1985.
33. PHINYOCHEEP, P. *et al.* Influence of compatibilizers on mechanical properties, crystallization, and morphology of polypropylene/scrap rubber dust blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 1, p. 148–159, 2002.
34. NOHARA, J. J. *et al.* Resíduos sólidos: passivo ambiental e reciclagem de pneus. **THESIS**, São Paulo, v. 3, p. 21-57, 2005.
35. ASSOCIAÇÃO Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP) Disponível em: <<http://www.anip.com.br>> Acesso em: nov. 2010.

36. FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K. Recycling technology of tire rubber. **JSAE Review**, v. 23, p. 259-264, 2002.
37. SPINACÉ, M. A. S. *et al.* A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.
38. MOTTA, F. G. A cadeia de destinação dos pneus inservíveis: o papel da regulação e do desenvolvimento tecnológico. **Ambiente e Sociedade**, v. 11, n. 1, p. 167-184, 2008.
39. CRESPO J. S.; ZANCHET, A.; DAL'ACQUA, N.; WEBER, T.; BRANDALISE, R. N.; NUNES, R. C. R. Propriedades reométricas e mecânicas e morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 23-27, 2007.
40. OLIPHANT, K. *et al.* The use of cryogenically ground rubber tires as a filler in polyolefin blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 33, n. 3, p. 166-174, 1993.
41. ISMAIL, H.; NORDIN, R.; NOOR, A. M. Cure characteristics, tensile properties and swelling behavior of recycled rubber powder-filled natural rubber compounds. **Polymer Testing**, v. 21, p. 565-569, 2002.
42. MYHRE, M.; MACKILLOP, D. A. Rubber recycling **Rubber Chemistry and Technology**, v. 75, p. 429-469, 2003.
43. DA COSTA, H. M. *et al.* Analysis of thermal properties and rheological behavior of LLDPE / EPDM and LLDPE / EPDM / SRT mixtures. **Polymer Testing**, v. 27(1), p. 27-34, 2008.
44. KARGER-KOCSIS, J. *et al.* Phase structure of impact-modified polypropylene blends. **Polymer**, v. 25(2), p. 279-286, 1984.
45. FAYTE, R. *et al.* Characterization and control of interfaces in emulsified incompatible polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 27(5), p. 328-334, 1987.
46. SIRQUEIRA, A. S. **Compatibilização de misturas envolvendo borracha natural/EPDM através da utilização de EPDM modificado com grupos mercaptan**, Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
47. REIGNIER, J.; FAVIS, B. D.; HEUZEY, M. C. Factors influencing encapsulation behavior composite droplet-type polymer blends. **Polymer**, v. 44, p. 49-59, 2003.

48. WANG, B. B.; WEI, L. X. ; HU, G. S. Synergetic toughness and morphology of Poly(propylene)/Nylon 11/Maleated ethylene-propylene-diene copolymer blends, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1344–1350, 2008.
49. HORÁK, Z. *et al.* Compatibilization of high-impact polystyrene/polypropylene blends. **Polymer**, v. 37(1), p. 65–73, 1996.
50. SETZ, S. *et al.* Morphology and mechanical properties of blends of isotactic or syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59(7), p. 1117–1128, 1996.
51. BARLOW, F. *et al.* **Rubber compounding: principles, methods and techniques**. New York: Marcel Dekker, 1988.
52. MORTON, M. **Rubber Technology**. 2.ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
53. MANUAL for the rubber industry, Development Section, Leverkusen, Bayer AG, 1993.
54. JACOB, C.; BHATTACHARYA, A. K.; BHOWMICK, A. K.; DE, P. P.; DE, S. K. Recycling of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) wastes III. Processability of EPDM rubber compound containing ground EPDM vulcanizates. **Journal Applied Polymer Science**, v. 87, p. 2204-2215, 2003.
55. STANDARD Test Methods for: **Tensile Properties of Plastics**. ASTM D 638-91.
56. STANDARD Test Methods for: **Determination the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics**. ASTM D 256-93a.
57. GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
58. RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.
59. NOMURA, T.; NISHIO, T.; FUJI, T.; SAKAI, J.; YAMAMOTO, M. Compatibility and tensile behavior of polypropylene/ethylene-propylene rubber blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 16, p. 1261-1271, 1995.
60. PLAWKY, U. *et. al.* The role of styrene–ethylene/butylene–styrene triblock copolymer as impact modifier in polypropylene–polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59(12), p.1891–1896, 1996.
61. LI, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. C. Mechanical Properties of high-density polyethylene/scrap rubber powder composites modified with ethylene-propylene- diene

Terpolymer, dicumyl peroxide and silicone oil. **Journal Applied Polymer Science**, v. 88, p. 2020-2027, 2003.

APÊNDICE A - Apresentação em congresso

PARTE DESTE TRABALHO FOI APRESENTADO NO SEGUINTE CONGRESSO:

- ▶ SILVA, W.S.; CARVALHO, G.; COSTA, H.M.; RAMOS, V.D.; BEZERRA, A. Modelagem e otimização de misturas de polipropileno (PP) / copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM) / pó de pneu (SRT). XII ENCONTRO DE MODELAGEM COMPUTACIONAL - Anais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro – Brasil, 2009

APÊNDICE B – Publicação em periódico

PARTE DESTE TRABALHO FOI PUBLICADO NO SEGUINTE PERIÓDICO:

- ▶ COSTA, H.M.; RAMOS, V.D.; SILVA, W.S.; SIRQUEIRA, A.S. Analysis and optimization of polypropylene (PP)/ ethylene–propylene– diene monomer (EPDM)/ scrap rubber tire (SRT) mixtures using RSM methodology. **Polymer Testing**, v.29, p. 572–578, 2010.

APÊNDICE C - Resultados dos experimentos de PP/EPDM/SRT desempenho mecânicos das diversas misturas

São apresentados aqui os resultados dos experimentos realizados com as diversas misturas de PP/EPDM/SRT.

Nas figuras 22 a 36 de A.1 a A.15 são apresentados gráficos referentes aos resultados dos experimentos para os ensaios de tração das diferentes misturas e PP/EPDM/SRT.

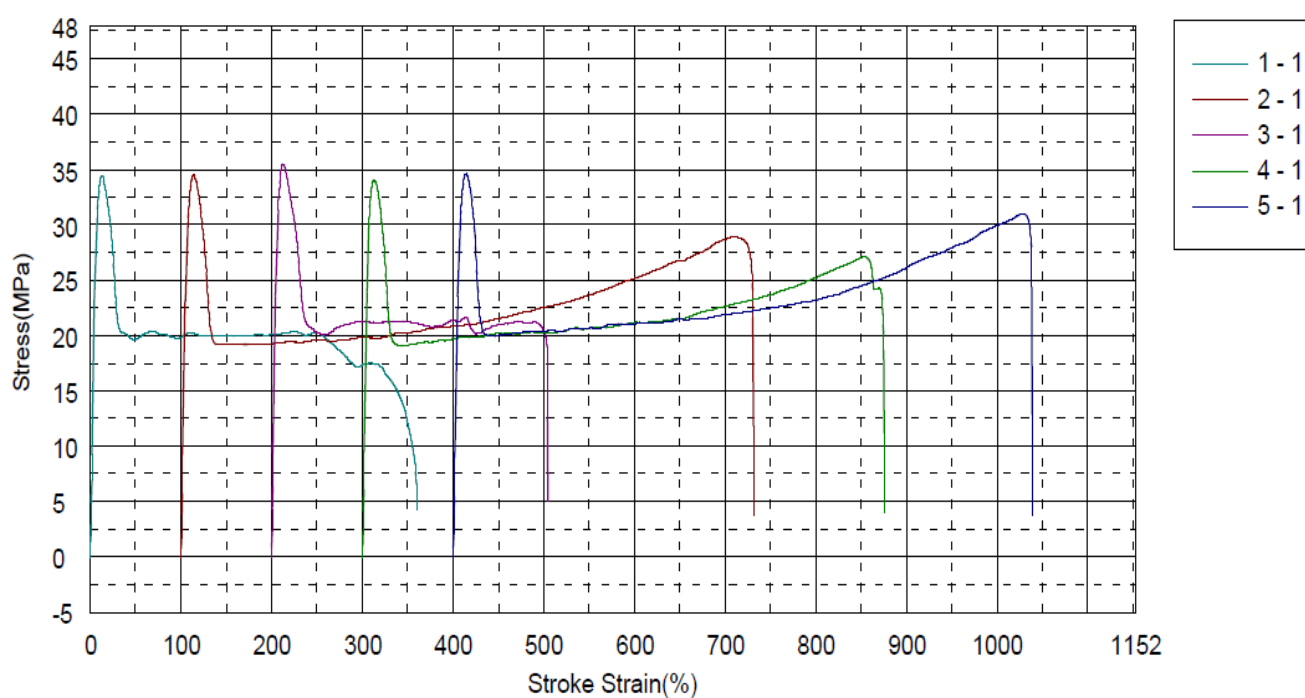


Figura 22-A.1 - Gráfico das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 1 – PP/EPDM/SRT 100%/0%/0%

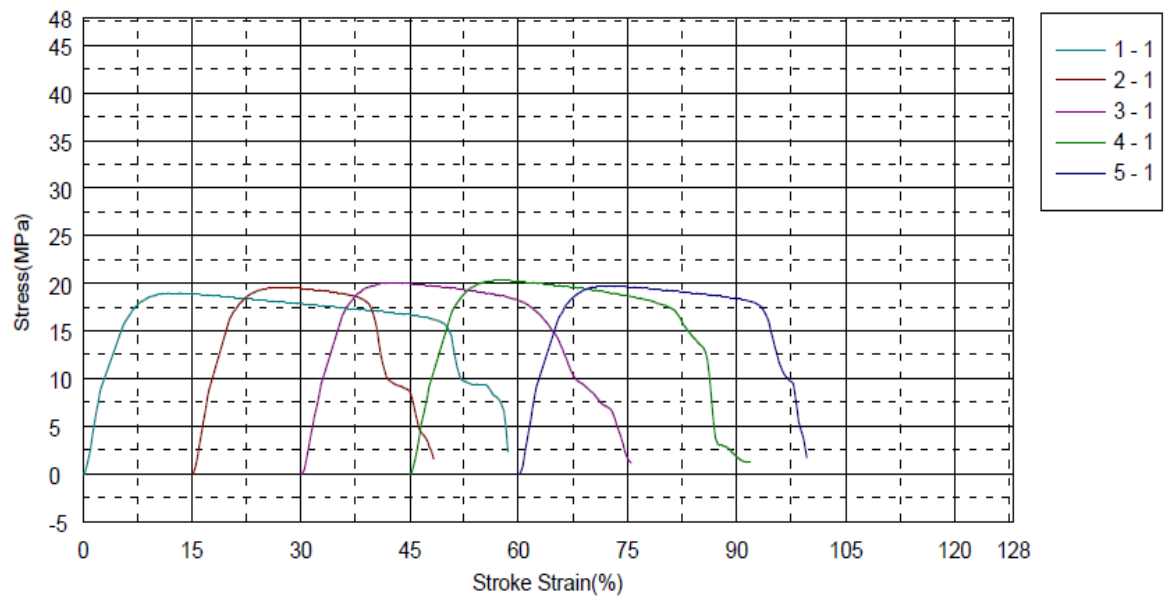


Figura 23-A.2 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 2 – PP/EPDM/SRT 87,5%/12,5%/0%

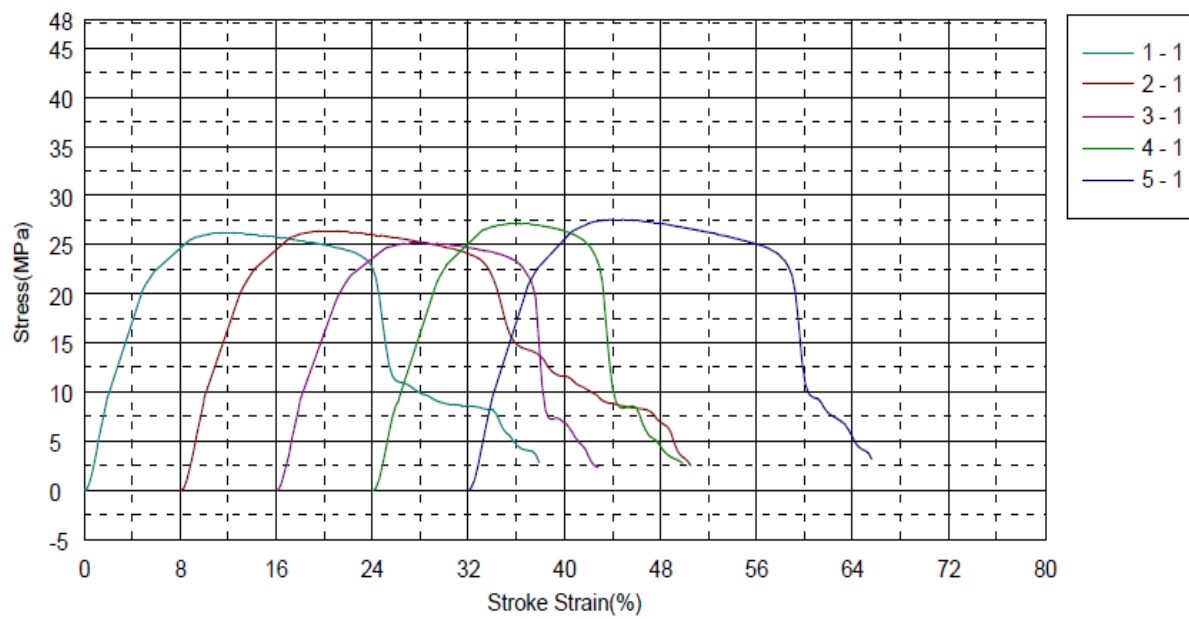


Figura 24-A.3 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 3 – PP/EPDM/SRT 87,5%/0%/12,5%

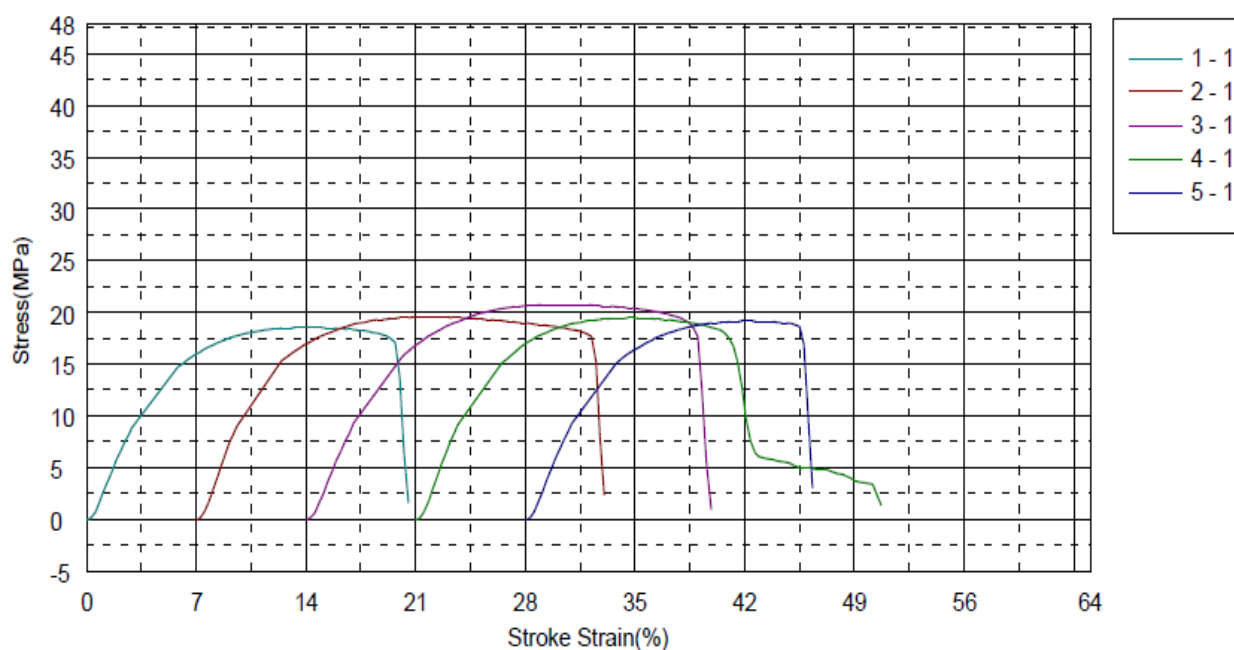


Figura 25-A.4 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 4 – PP/EPDM/SRT 87,5%/6,25%/6,25%

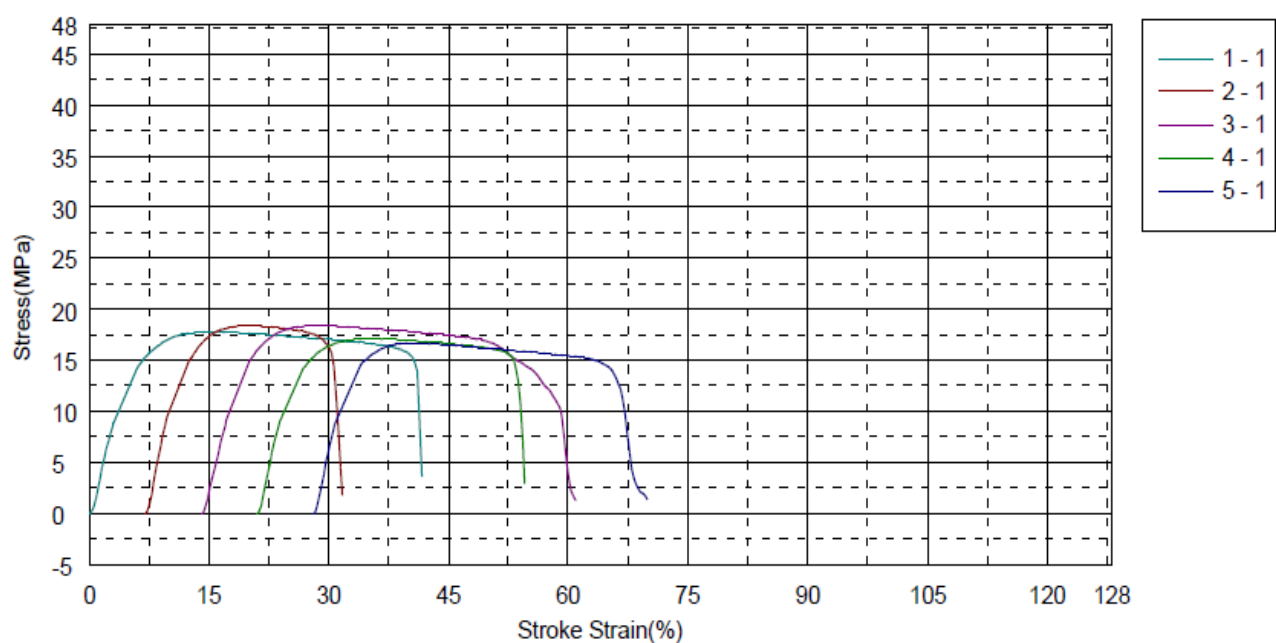


Figura 26-A.5 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 5 – PP/EPDM/SRT 75%/25%/0%

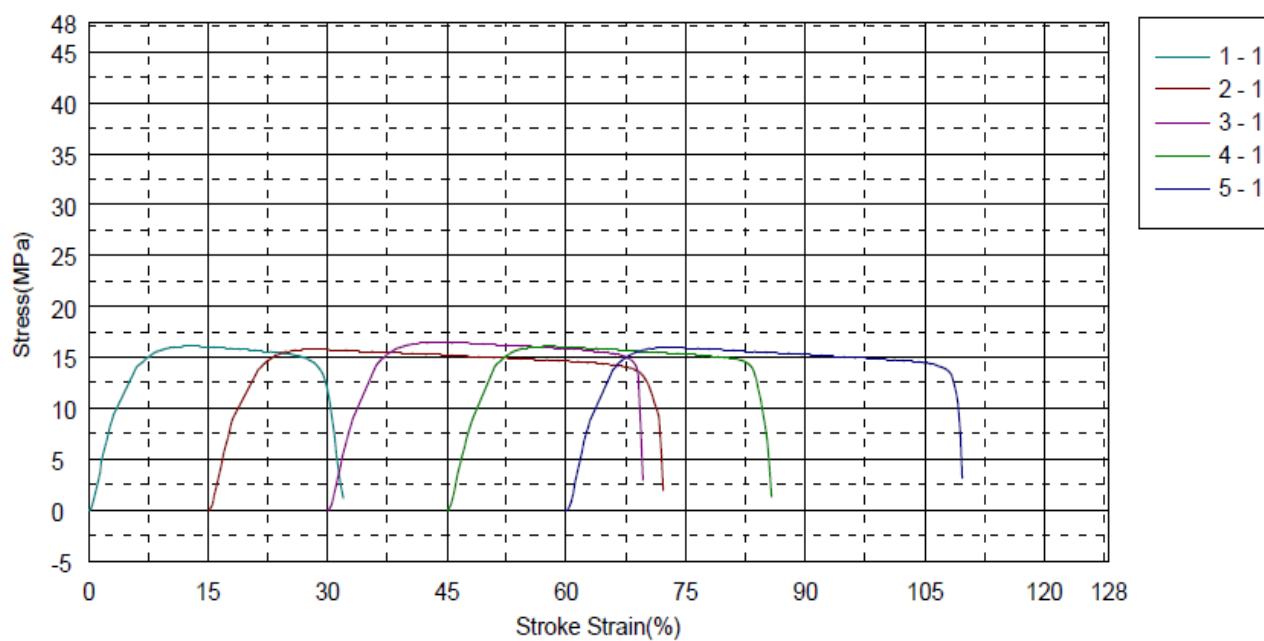


Figura 27-A.6 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 6 – PP/EPDM/SRT 75%/0%/25%

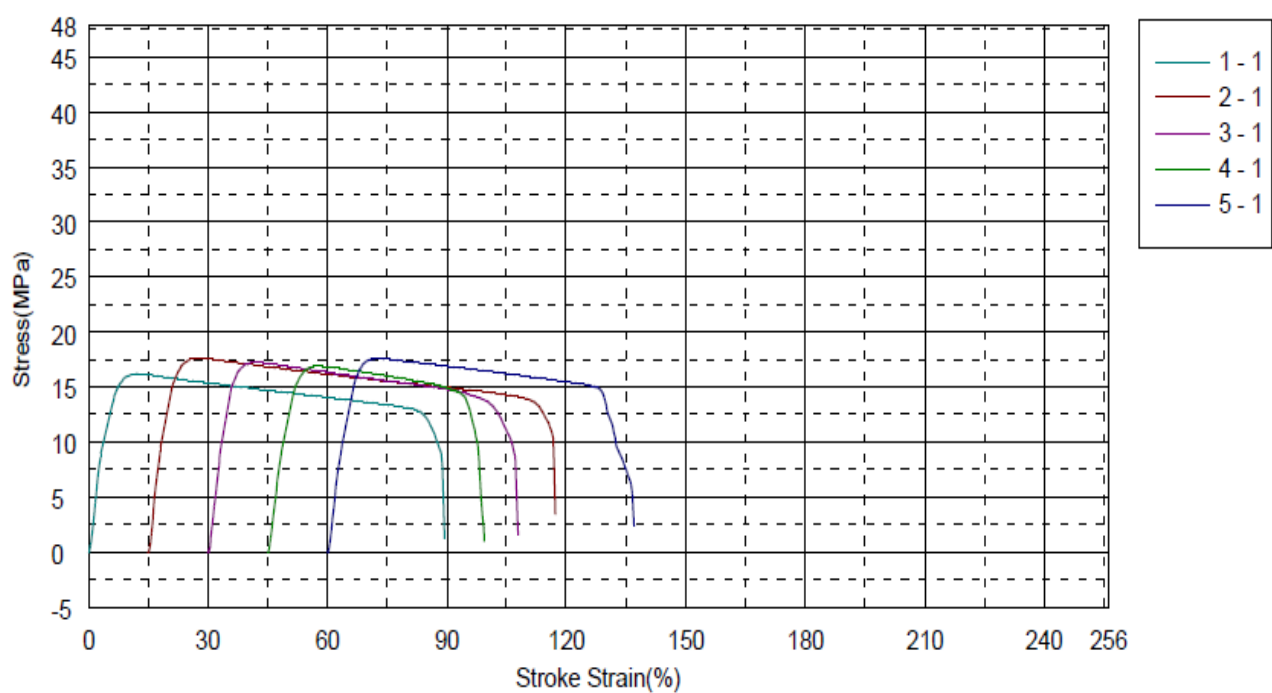


Figura 28-A.7 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 7 – PP/EPDM/SRT 75%/18,75%/6,25%

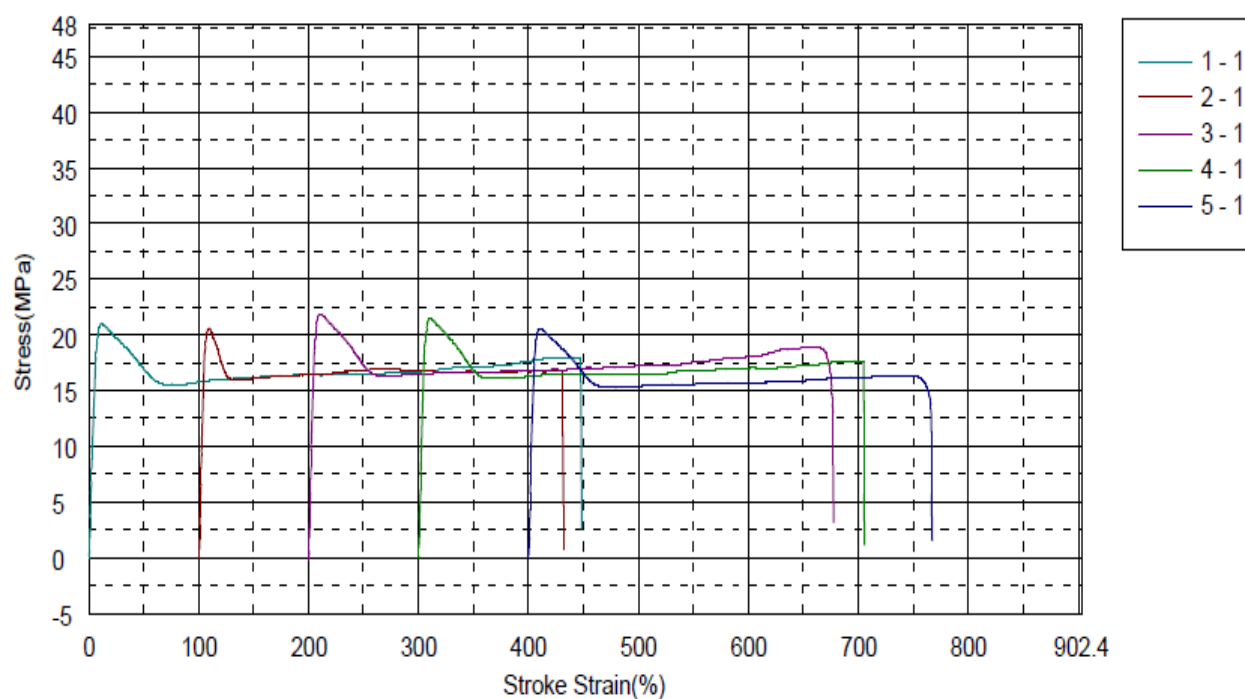


Figura 29-A.8 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 8 – PP/EPDM/SRT 75%/6,25%/18,75%

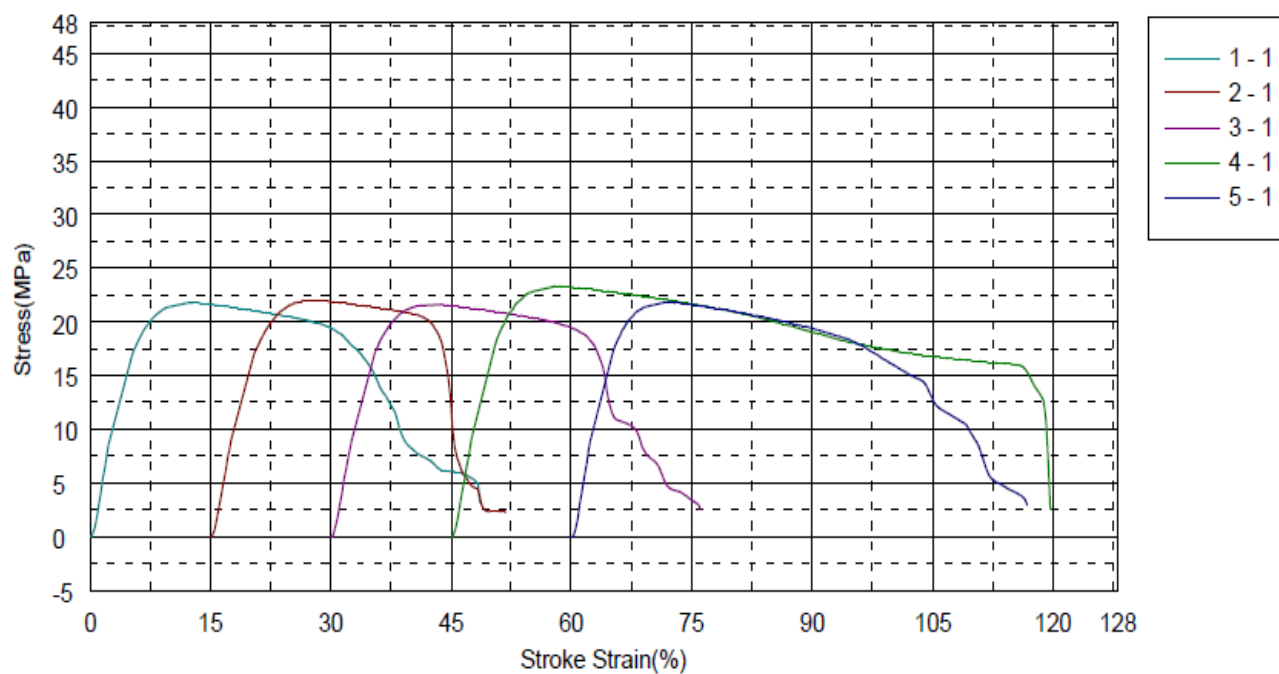


Figura 30-A.9 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 9 – PP/EPDM/SRT 75%/12,5%/12,5%

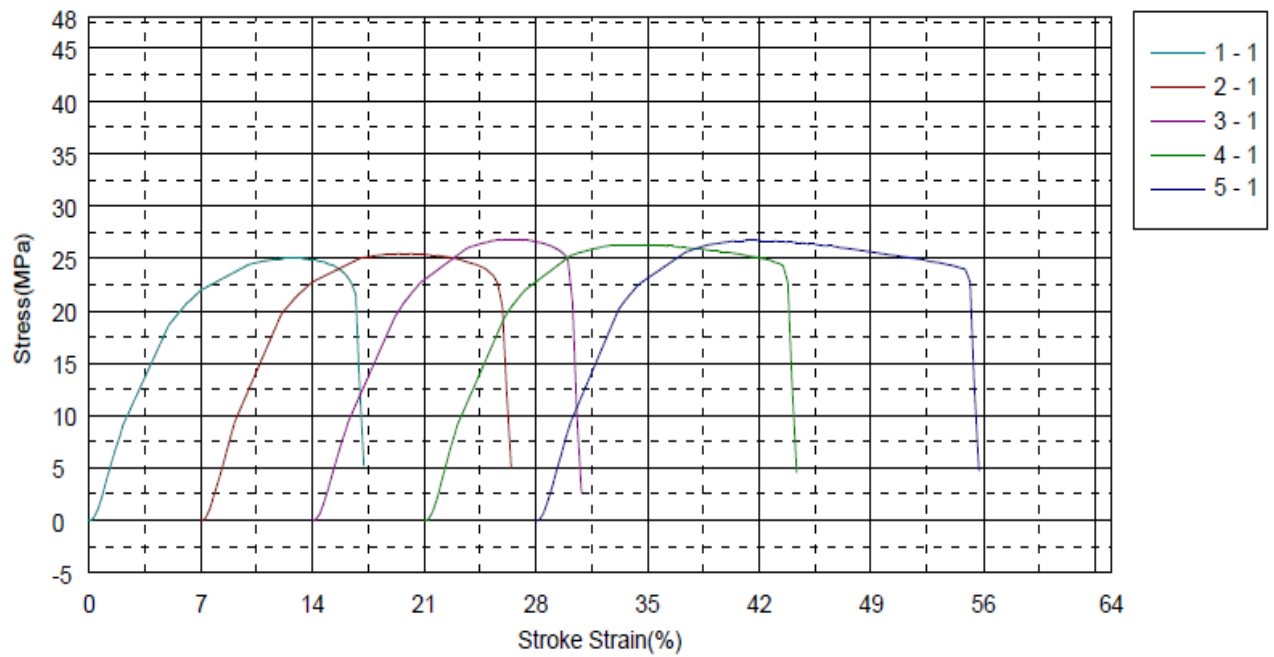


Figura 31- A.10 -Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 10 – PP/EPDM/SRT 62,5%/25%/12,5%

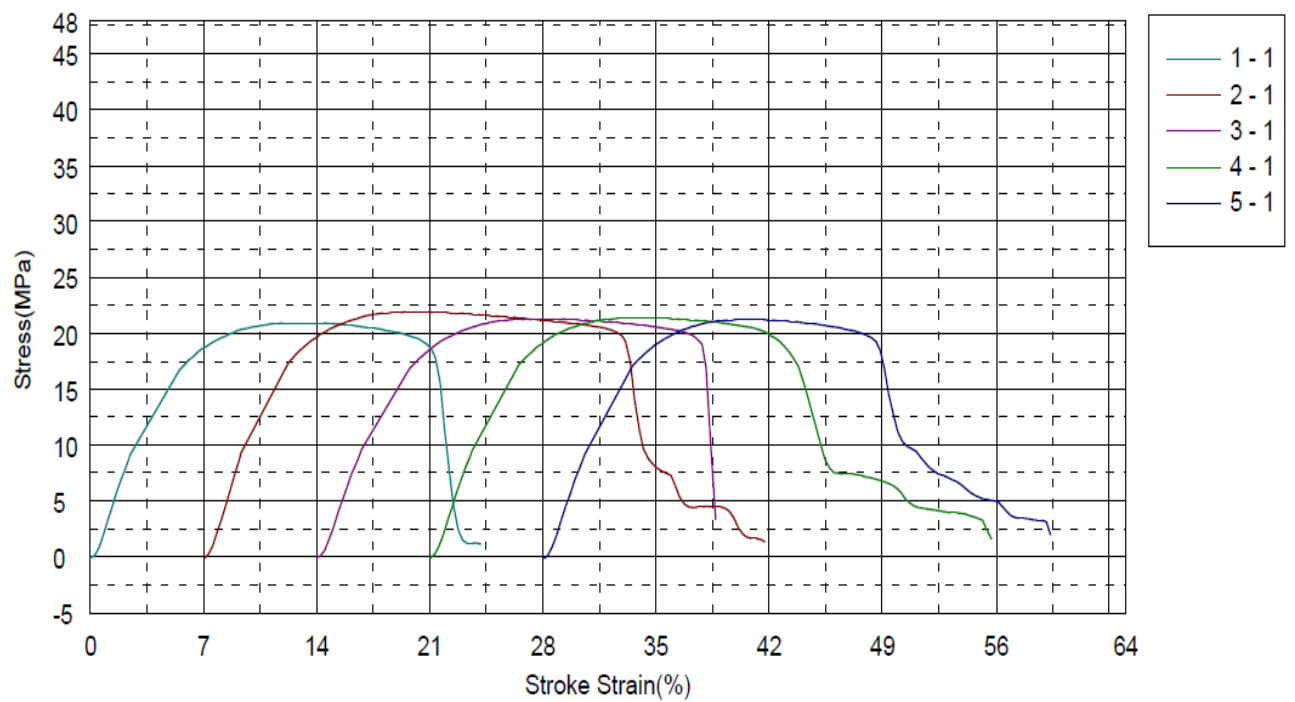


Figura 32- A.11 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 11 – PP/EPDM/SRT 62,5%/12,5%/25%

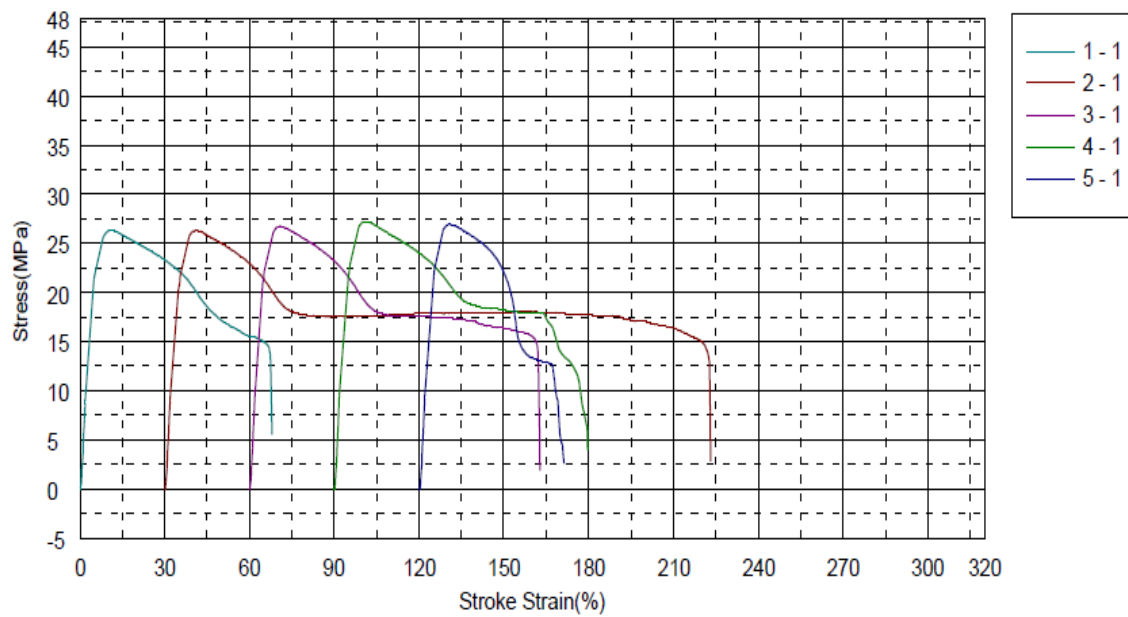


Figura 33 - A.12 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 12 – PP/EPDM/SRT 62,5%/18,75%/18,75%

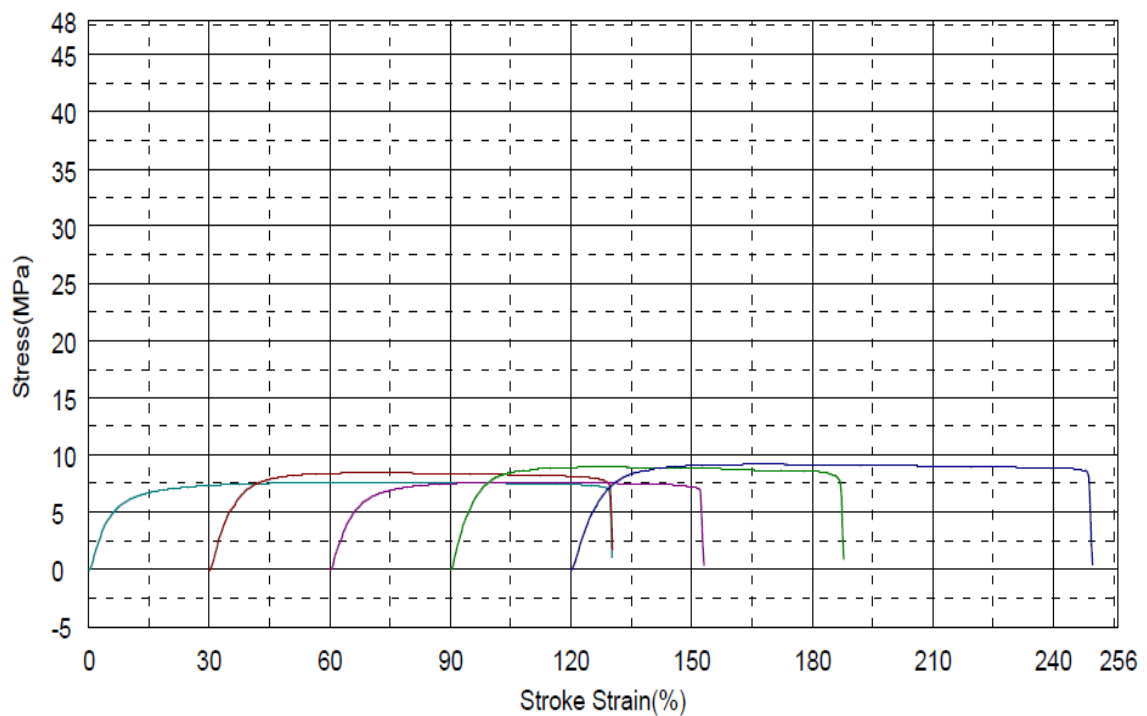


Figura 34 -A.13 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 13 – PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%

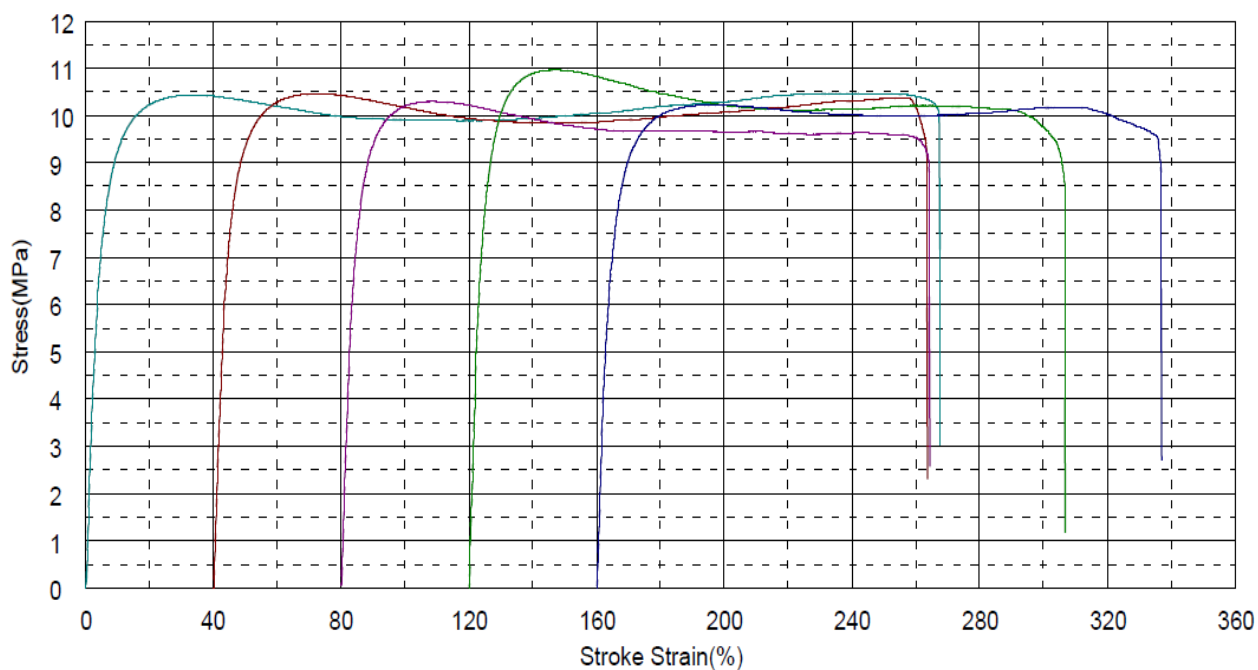


Figura 35 - A.14 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 13 – PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%. SRT peneirado e com granulometria de 60 mesh

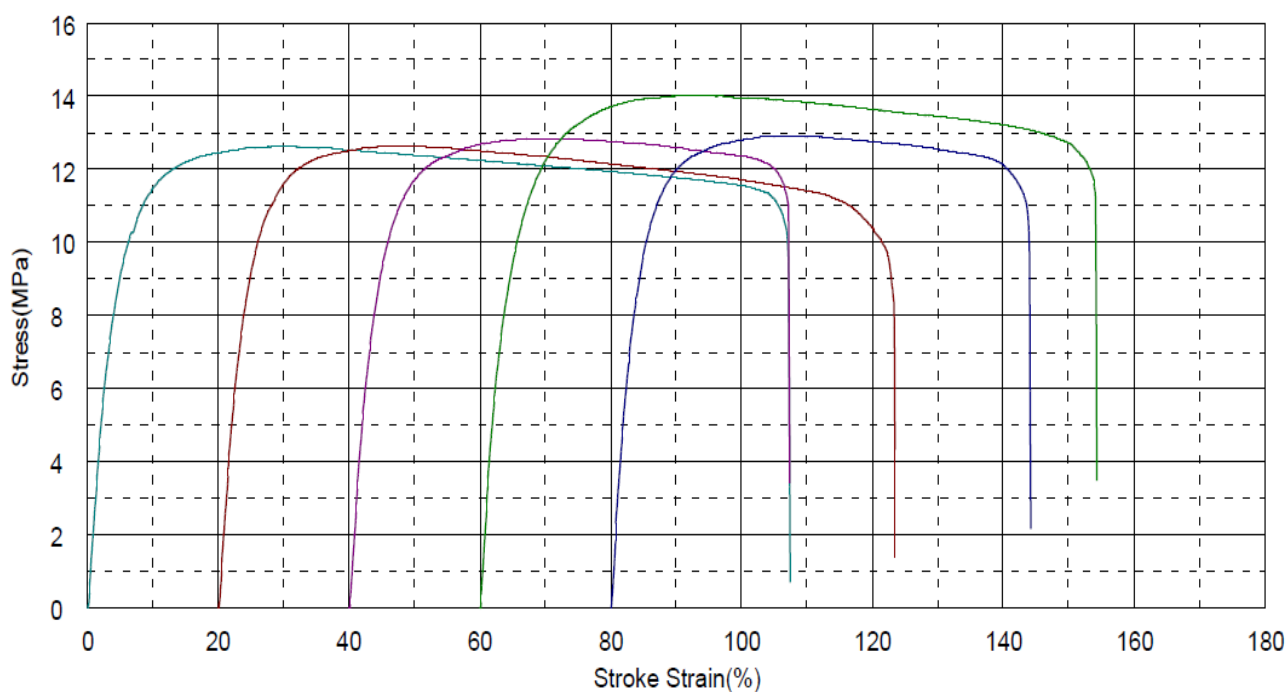


Figura 36 -A.15 - Gráficos das Curvas de tensão *versus* deformação da mistura 13 – PP/EPDM/SRT 50%/25%/25%. SRT peneirado, granulometria de 60 mesh, e adição de 0,1% de DCP