

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

MARCEL ANDREY DE GOES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PEBD/Al ORIUNDOS
DE EMBALAGENS LONGA VIDA COM PÓ-DE-BORRACHA DE PNEUS OU
NEGRO DE FUMO**

PONTA GROSSA

2014

MARCEL ANDREY DE GOES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PEBD/AI ORIUNDOS
DE EMBALAGENS LONGA VIDA COM PÓ-DE-BORRACHA DE PNEUS OU
NEGRO DE FUMO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

PONTA GROSSA

2014

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

G616 Goes, Marcel Andrey de
Produção e caracterização de compósitos de PEBD/Al oriundos de embalagens longa vida com pó-de-borracha de pneus ou negro de fumo/ Marcel Andrey de Goes. Ponta Grossa, 2014.
91f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

1.Reciclagem. 2.PEBD/Al. 3.Coloração.
I.Carvalho, Benjamim de Melo. II.
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Engenharia e Ciência de
Materiais. III. T.

CDD: 620.118

MARCEL ANDREY DE GOES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PEBD/AI ORIUNDO
DE EMBALAGENS LONGA VIDA COM PÓ-DE-BORRACHA DE PNEUS OU
NEGRO DE FUMO**

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa .

Ponta Grossa, 27 de agosto de 2014.



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho – Orientador
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Luis Antônio Pinheiro
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Dedicado a minha mãe Neusa de Goes (In memoriam).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu orientador Benjamim de Melo Carvalho, pela orientação, paciência, incentivo e pela amizade mesmo nos momentos difíceis.

Ao meu colega Carlos Alberto Silva de Lima pela ajuda na escrita do trabalho e na realização dos ensaios.

As empresas Continental Asfaltos, Chemtura e a Aditive pela doação do material que tornou este estudo possível.

À Capes, Fundação Araucária e a UEPG pelo apoio financeiro e infraestrutura.

RESUMO

O processo mais comum de reciclagem das embalagens cartonadas pós consumo do tipo Longa Vida utiliza um “Hidrapulper”, e tal equipamento possibilita separar o papel do resíduo de PEBD/Al. Neste material uma característica que pouco se valoriza é a presença do Al, sendo explorado no presente trabalho na tentativa de fornecer um aspecto visual mais atrativo ao material. Para tanto, foi adicionado ao PEBD/Al o pó de borracha de pneu (PBP) e um aditivo contendo negro de fumo (MB-P450C) na tentativa de causar contraste com a coloração do Al. Além disso, avaliou-se também o poder de cobertura do PEBD/Al quando utilizado para dar cor ao PEBD (reciclado) puro. Foram preparadas composições de diluição do PEBD/Al em PEBD (reciclado) puro, composições contendo 10% e 20% de PBP e também composições com 3% de MB-P450C. Em todas estas situações avaliou-se o efeito da presença do Polybond® 3039 (2%) sobre as propriedades mecânicas. As amostras foram avaliadas pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), ensaio de tração, microscopia ótica de luz polarizada com estágio a quente ("Hot Stage") microscopia eletrônica de varredura (MEV) e colorimetria. Primeiramente comprovou-se a presença de contaminações surgidas no processo de reciclagem, possivelmente de polipropileno (PP) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD). A diluição do resíduo PEBD/Al com PEBD resultou em uma redução do módulo elástico e aumento da ductilidade com o aumento da concentração de PEBD. Constatou-se que o poder de cobertura do PEBD/Al é alto com base nas medidas de L^* , a^* e b^* para as composições de diluição. A presença da borracha no teor de 20% de PBP resultou em uma redução da rigidez do compósito. Por outro lado, a adição de 10% de PBP demonstrou exercer influência semelhante a adição apenas de PEBD nas composições com 75% de PEBD/Al. Dessa forma, sob o ponto de vista de propriedades mecânicas a adição de 10% de PBP causa uma menor redução na rigidez e ductilidade do compósito, sendo sob este aspecto mais vantajosa. O negro de fumo, adicionado através do aditivo MB-P450C, proporcionou um aumento na tensão de escoamento e uma redução de tenacidade. Sob o ponto de vista de cor, o negro de fumo se mostrou muito eficiente em reduzir a luminosidade e o valor de b^* .

Palavras-Chave: Reciclagem. PEBD/Al. Coloração.

ABSTRACT

The most common process for recycling post-consumer carton packages of Long Life type is using a "hydrapulper", this device allows to separate the paper from the waste LDPE / Al. In these material a feature which is not valued is due to the presence of Al which will be explored to provide a more attractive visual appearance to this material. Therefore, it was added to LDPE/Al powder tire rubber (PBP) and an additive containing carbon black (MB-P450c) in an attempt to cause an color contrast with Al furthermore also evaluated the power coverage of LDPE / Al when used to give color to pure LDPE (recycled). Were prepared dilution compositions of LDPE/Al with LDPE (recycled) pure compositions containing 10% and 20% PBP and also compositions with 3% MB-P450c assessed in all these situations the effect of the presence of Polybond ® 3039 (2%). The samples were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), tensile testing, polarized light optical microscopy with a hot stage ("Hot Stage"), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and colorimetry. First proved the presence of contaminations arising in the recycling process, possibly polypropylene (PP) and linear low density polyethylene (LLDPE). The dilution of the waste LDPE/Al with LDPE results in a reduction of the elastic modulus and ductility increase as we increase the concentration of LDPE. It was found that the covering power of LDPE/Al is high for what has been observed in the measurements of L^* , a^* and b^* for the compositions of dilution. The presence of the rubber content of 20% PBP resulted in a reduction of the stiffness of the composite. On the other hand, the addition of 10% PBP shown exert similar influence only the addition of LDPE in the compositions with 75% LDPE/Al in this way from the point of view of mechanical properties the addition of 10% PBP causes a smaller reduction in stiffness and ductility of the composite is advantageous in this respect. Carbon black, added through the additive MB-P450c, resulted in an increase in yield stress and a reduction of toughness, from the point of view of color, carbon black proved to be very effective in reducing the brightness and the value of b^* .

Keywords: Recycling. LDPE / Al. Coloring.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema de camadas de uma embalagem do tipo Tetra Pak (7).....	19
Figura 3.2 – Hidrapulper: (a) início do processo; (b) final do processo (11).....	19
Figura 3.1 - Esquema de camadas de uma embalagem do tipo Tetra Pak (7).....	19
Figura 3.3 – Imagem do resíduo PEBD/Al peletizado.	20
Figura 3.4 – Itens produzidos com PEBD/Al reciclado (11).	20
Figura 3.5 – Telhas produzidas por prensagem a quente com material reciclado(11).	21
Figura 3.6 – Estrutura do Polietileno (17).	21
Figura 3.7 – Esquema da reação de poliadição do PE (20).	22
Figura 3.8 – Representação esquemática de alguns tipos de cadeias de polietilenos (20).	22
Figura 3.9 - Representação esquemática de uma macroestrutura esferulítica (20).	23
Figura 3.10 – Representação da estrutura ortorrômbica do PE (24).	24
Figura 3.11 – Esquema de reação para formação de ramificações via transferência de cadeia intermolecular (13).	25
Figura 3.12 – Esquema de reação para formação de ramificações via transferência intramolecular (13).	25
Figura 3.13 – Bauxita (30).....	27
Figura 3.14 – Diagrama de uma célula de redução (31).....	28
Figura 3.15 – Resistência à tração na ruptura de Blendas PS/Resíduo de borracha: RC (resíduo de borracha de calçados); RP (resíduo de borracha de pneu) (38).	30
Figura 3.16 – Resistência ao Impacto de Blendas PS/Resíduo de borracha: RC (resíduo de borracha de calçados); RP (resíduo de borracha de pneu) (38).	31
Figura 3.17 – Morfologia do negro de fumo (41).	32
Figura 3.18 – Tipos de compósitos em relação à forma do reforço (48).....	33
Figura 3.19 – Esquema para classificação dos compósitos com base no tipo de reforço (44).	34
Figura 3.20 – Tipos de compósitos com base no material da matriz: CMC – compósitos de matriz cerâmica; CMM – compósitos de matriz metálica; CMP – compósitos de matriz polimérica (47).	34
Figura 3.21 – Imagem de MEV de um corpo de prova moldado por injeção feito com PEBD/Al (8).	36
Figura 3.22 – Espectro de IV do PEBD, PEAM e PEBD/Al (8).	37

Figura 3.23 – Curvas de TGA do PEBD/Al (□), PEBD (◇) e PEAM (Δ) em uma atmosfera oxidativa (8).....	37
Figura 3.24 – Curvas de DSC para o PEBD/Al (□), PEBD (◇) e PEAM (Δ); (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento (8).	39
Figura 3.25 – Curvas médias de Tensão x Deformação do PEBD/Al (□), PEBD (◇) e PEAM (Δ) (8).	40
Figura 4.1 – Esquema da variação de coloração nas coordenadas L*, a* e b* (61).	45
Figura 5.1 – Efeito da diluição do PEBD/Al com PE reciclado no pico de fusão durante o primeiro aquecimento em uma taxa de 2 °C/min, onde: C1 representa 100% de PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.....	46
Figura 5.2 – Curva para o levantamento da área dos picos de contaminação da composição C5 a qual apresenta somente PEBD/Al.	47
Figura 5.3 – Efeito da diluição do PEBD/Al com PE reciclado no pico de cristalização à taxa de 2 °C/min, onde: C1 representa 100% de PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.....	48
Figura 5.4 – Efeito da presença do PBP na composição do resíduo de PEBD/Al durante o aquecimento (a) e resfriamento (b), onde: C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C7 50% PEBD/Al, 30% PE e 20% de PBP; C8 75% PEBD/Al, 5% PEBD e 20% de PBP.....	49
Figura 5.5 – Efeito da presença do negro de fumo na composição do resíduo de PEBD/Al durante o aquecimento (a) e resfriamento (b), onde: C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C14 apresenta 75% PEBD/Al, 22% PEBD e 3% de MB-P450C; C15 apresenta 75% de PEBD/Al, 20% PEBD, 3% de MB-P450C e 2% de Polybond® 3039.....	51
Figura 5.6 – Curvas de perda de massa para as amostras de composição padrão em atmosfera de ar sintético, onde: C1 é constituída de apenas PEBD e C5 por PEBD/Al.....	53
Figura 5.7 – Curvas de perda de massa que exibem o efeito da presença de 20% de PBP, as composições exibidas são: C5 com 100% de PEBD/Al; C7 com 50% de PEBD/Al, 30% PEBD e 20% de PBP; C8 com 75% de PEDB/Al, 5% de PEBD e 20% de PBP.....	54
Figura 5.8 – Curvas de perda de massa que exibem o efeito do Negro de Fumo na composição onde: C4 é composta por 75% de PEBD/Al e 25% de PEBD; C14 apresenta 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C.	55
Figura 5.9 – Curvas de perda de massa que exibem o efeito do compatibilizante onde: C14 é composta por 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; C15 apresenta 75% de PEBD/Al, 20% de PEBD, 3% de MB-P450C e 2 % de Polybond® 3039.....	56

Figura 5.10 – Curvas de tração das composições de diluição, onde: C1 apresenta 100% de PEBD; C2 25% PEBD/Al e 75%PEBD; C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.	57
Figura 5.11 – Influência da presença do compatibilizante nas composições de diluição, onde: C4 apresenta 75% de PEBD/Al e 25% de PEBD enquanto C6 possui 75% PEBD/Al, 23% de PEBD e 2% de Polybond® 3039.	58
Figura 5.12 – Curvas de tração das composições contendo 20% PBP, onde: C5 apresenta 100% PEBD/Al; C7 50% PEBD/Al, 30% PE e 20% de PBP; C8 75% PEBD/Al, 5% PEBD e 20% de PBP.	59
Figura 5.13 – (a) Influência da borracha no PEBD, onde: C1 apresenta 100% PEBD e C10 80% PEBD e 20% PBP. (b) Influência da borracha no resíduo de PEBD/Al, onde: C5 apresenta 100% PEBD/Al e C9 80% PEBD/Al e 20% PBP.	60
Figura 5.14 – Influência da presença do compatibilizante nas composições contendo 20% de PBP, onde: C8 apresenta 75% PEBD/Al, 5% PEBD; C11 apresenta 75% de PEBD/Al, 3% PEBD e 2% de Polybond® 3039.	61
Figura 5.15 – Influência da presença do negro de fumo na composição do compósito, onde: C4 apresenta 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C14 75% de PEBD/Al, 22% PEBD e 3% de MB-P450C.	62
Figura 5.16 – Influência da presença do compatibilizante na composição com negro de fumo, onde: C14 apresenta 75% PEBD/Al, 22% PEBD e 3% de MB-P450C; C15 apresenta 75% de PEBD/Al, 20% PEBD, 3% de MB-P450C e 2% de Polybond® 3039.	63
Figura 5.17 – Influência do tipo de carga, onde: C4 é constituída de 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al; C8 apresenta 75% de PEBD/Al, 5% PEBD e 20% de PBP; C13 possui 75% de PEBD/Al, 15% de PEBD e 10 de PBP; C14 é composta de 75% PEBD/Al, 22% PEBD e 3% MB-P450C (%).	64
Figura 5.18 – Evolução da estrutura no resfriamento para o PEBD nas seguintes temperaturas: (a) 125,7°C; (b) 114,6°C; (c) 91,6°C; (d) 81,7°C.	65
Figura 5.19 – Microscopia óptica das composições de diluição onde: a) corresponde a C1 que apresenta 100% PEBD; b) é a C2 com 25% PEBD/Al e 75%PEBD; c) C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD;d) C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; e) C5 100% PEBD/Al.	66
Figura 5.20 – Microscopias óptica das composições contendo 20% de pó de borracha onde: a) é a C7 que apresenta 50% de PEBD/Al e 30% de PEBD; b) corresponde a C8 que possui 75% PEBD/Al e 5% PEBD; c) C9 com 80% de PEBD/Al; d) C10 com 80% de PEBD;	67

Figura 5.21 – Comparativo das microestruturas dos compósitos com 75% de PEBD/Al e outras cargas: a) C4 que possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; b) C8 que possui 75% PEBD/Al, 20% de PBP e 5% PEBD; c) C13 que apresenta 75% de PEBD/Al, 10% de PBP e 15% de PEBD; d) C14 que possui 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C (negro de fumo).	68
Figura 5.22 – Microscopias Eletrônicas de Varredura das amostras de composição: a) C4 que possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; b) C6 que possui 75% PEBD/Al, 2% de Polybond® 3039 e 23% PEBD;.....	69
Figura 5.23 – Microscopias Eletrônicas de Varredura das interfaces nas amostras de composição: a) C4 que possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; b) C6 que possui 75% PEBD/Al, 2% de Polybond® 3039 e 23% PEBD;	69
Figura 5.24 – Imagem de MEV da interface entre o pó de borracha de pneu e a matriz de PEBD na composição C10, a qual contém 80% de PEBD e 20% de pó de borracha de pneu.	70
Figura 5.25 – Variação da Luminosidade para as composições de diluição onde: C1 que apresenta 100% PEBD; C2 com 25% PEBD/Al e 75%PEBD; C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.....	71
Figura 5.26 – Variação da coordenada a* para as composições de diluição onde: C1 que apresenta 100% PEBD; C2 com 25% PEBD/Al e 75%PEBD; C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.....	72
Figura 5.27 – Variação da coordenada b* para as composições de diluição onde: C1 que apresenta 100% PEBD; C2 com 25% PEBD/Al e 75%PEBD; C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.....	73
Figura 5.28 – Variação da Luminosidade para as composições contendo 20% de PBP onde: C10 apresenta 80% de PEBD; C7 possui 50% PEBD/Al e 30% de PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al e 5% PEBD; C9 que apresenta 80% de PEBD/Al; C5 é a composição padrão para comparação a qual apresenta 100% de PEBD/Al.....	74
Figura 5.29 – Variação da coordenada a* para as composições contendo 20% de borracha onde: C10 apresenta 80% de PEBD; C7 possui 50% PEBD/Al e 30% de PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al e 5% PEBD; C9 que apresenta 80% de PEBD/Al; C5 é a composição padrão para comparação a qual apresenta 100% de PEBD/Al.....	75
Figura 5.30 – Variação da coordenada b* para as composições contendo 20% de borracha onde: C10 apresenta 80% de PEBD; C7 possui 50% PEBD/Al e 30% de PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al e 5% PEBD; C9 que apresenta 80% de PEBD/Al; C5 é a composição padrão para comparação a qual apresenta 100% de PEBD/Al.....	76

Figura 5.31 – Variação da Luminosidade (L^*) nas composições com 75% de PEBD/Al onde: C4 possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al, 20% de PBP e 5% PEBD; C13 apresenta 75% de PEBD/Al, 15% PEBD e 10% de PBP; C14 com 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; como referências temos também C1 que apresenta 100% PEBD e C5 100% PEBD/Al; 77

Figura 5.32 – Variação da coordenada a^* nas composições com 75% de PEBD/Al onde: C4 possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al, 20% PBP e 5% PEBD; C13 apresenta 75% de PEBD/Al, 15% PEBD e 10% de PBP; C14 com 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; como referências temos também C1 que apresenta 100% PEBD e C5 100% PEBD/Al; 78

Figura 5.33 – Variação da coordenada b^* nas composições com 75% de PEBD/Al onde: C4 possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al, 20% de PBP e 5% PEBD; C13 apresenta 75% de PEBD/Al, 15% PEBD e 10% de PBP; C14 com 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; como referências temos também C1 que apresenta 100% PEBD e C5 100% PEBD/Al; 79

Figura 5.34 – Valores de Luminosidade (L), a^* (L) e b^* (L) para as composições contendo compatibilizante onde: C4 possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C6 mesma composição de C4 contendo 2% Polybond[®] 3039; C8 é constituída de 75% PEBD/Al, 20% PBP e 5% PEBD; C11 mesma composição de C8 contendo 2% de Polietileno Polybond[®] 3039; C13 apresenta 75% de PEBD/Al, 15% PEBD e 10% de PBP; C12 mesma composição de C13 contendo 2% de Polybond[®] 3039; C14 com 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; C15 mesma composição de C14 contendo 2% de Polybond[®] 3039; 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades físicas do PEBD (13).	26
Tabela 3.2 – Principais Insumos para a Produção de Alumínio (32).	28
Tabela 3.3 – Aditivos comuns da borracha de pneu (36).	29
Tabela 3.4 – Análise TGA, valores de temperatura e perda de massa (8).....	38
Tabela 3.5 – Propriedades térmicas obtidas por DSC (8).....	39
Tabela 3.6 – Propriedades mecânicas do PEBD/Al, PEBD e PEAM (8).....	40
Tabela 4.1 – Composições de diluição.	41
Tabela 4.2 – Composições com pó de Borracha.....	42
Tabela 4.3 – Composições com Negro de Fumo.	42
Tabela 5.1 - Efeito da borracha nas temperaturas de fusão.	50
Tabela 5.2 - Efeito da borracha nas temperaturas de cristalização.....	50
Tabela 5.3 - Efeito da negro de fumo nas temperaturas de fusão.....	52
Tabela 5.4 - Efeito da negro de fumo nas temperaturas de cristalização.	52
Tabela 5.5 – Módulo elástico das composições de diluição.....	58
Tabela 5.6 - Módulo elástico das composições com 20% de PBP.	59
Tabela 5.7 - Influência do PBP no PEBD e PEBD/Al.	60
Tabela 5.8 - Valores medidos para L^* , a^* e b^* com a coloração visível a olho nú.	81
Tabela A.1 - Erro de medida em L^*	91
Tabela A.2 - Erro de medida em a^*	91
Tabela A.3 - Erro de medida em b^*	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
Al	Alumínio
BR	Borracha de Polibutadieno
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
IV	Infra Vermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NF	Negro de Fumo
NR	Borracha Natural
PBP	Pó de Borracha de Pneu
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEAM	Poli(etileno-co-acido metacrilico)
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEBD/Al	Resíduo Polietileno de Baixa densidade/Alumínio
PEMD	Polietileno de Media Densidade
PEUAMM	Polietileno de Ultra Alta Massa Molar
PEUBD	Polietileno de Ultra Baixa Densidade
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	Ultra Violeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS DO TRABALHO	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	A EMBALAGEM CARTONADA	18
3.2	O POLIETILENO	21
3.2.1	Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	24
3.3	O ALUMÍNIO	26
3.4	A BORRACHA	29
3.5	O NEGRO DE FUMO	31
3.6	MATERIAIS COMPÓSITOS	32
3.6.1	Compósitos de Matriz Polimérica	35
3.7	O RESÍDUO PEBD/Al	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	MATERIAIS	41
4.2	PROCESSAMENTO E PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES	42
4.2.1	Extrusão	42
4.2.2	Injeção	43
4.3	CARACTERIZAÇÃO	43
4.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
4.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	43
4.3.3	Ensaio de Tração	43
4.3.4	Microscopia Ótica de Luz Polarizada com Estágio a Quente (" <i>Hot Stage</i> ").....	44
4.3.5	Microscopia Ótica (MO)	44
4.3.6	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.3.7	Colorimetria.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	46
5.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
5.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	52
5.2	ENSAIO DE TRAÇÃO	56
5.3	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	64

5.3.1	Microscopia Ótica de Luz Polarizada com Estágio a Quente (Hot Stage).....	64
5.3.2	Microscopia Óptica (MO)	65
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
5.4	COLORIMETRIA	70
6	CONCLUSÕES.....	82
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
	ANEXO A - Tabelas de erro de Colorimetria.....	91

1 INTRODUÇÃO

Na atualidade a necessidade de preservar o meio ambiente tem incentivado os setores acadêmico e industrial a buscar o desenvolvimento de processos que envolvam a reciclagem de resíduos. Isto decorre do fato de que o aproveitamento de resíduos contribui fortemente para a proteção ambiental e, conseqüentemente, para o desenvolvimento sustentável.

O processo mais comum utilizado na reciclagem de embalagens do tipo Longa Vida envolve uma espécie de liquidificador gigante, chamado de “*Hidrapulper*”, onde as embalagens são picotadas em um meio aquoso. Isto possibilita separar o papel dos outros materiais (polietileno de baixa densidade (PEBD) e alumínio (Al)). Dessa forma, um dos produtos da reciclagem será um material compósito constituído por “*flaques*” de alumínio dispersos em uma matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD). A quantidade de alumínio apresentada nesse resíduo é de aproximadamente 15%. O resíduo PEBD/Al tem sido aplicado na produção de canetas, vassouras, telhas, divisórias, entre outros.

O pensamento comum da utilização de resíduos em um processo normalmente é relacionado a uma redução nos custos do processo. Entretanto, o que se busca atualmente na área de materiais poliméricos, quando se fala em reaproveitamento de resíduos, não é a antiga incorporação como carga de enchimento visando apenas à redução de custo, mas a incorporação que reflita em melhoria de propriedade(s) em relação ao polímero puro. Portanto, o foco é agregar valor, por exemplo, como agente de reforço ou pela melhoria de algum outro atributo, como melhor aparência. O enfoque dado neste trabalho visa uma valorização do resíduo, buscando aplicações em que o mesmo possa atingir um maior valor agregado em função de suas características de aparência, além de um bom balanço de propriedades mecânicas.

Uma característica pouco valorizada desse resíduo deve-se a presença do Al o qual será explorado na tentativa de fornecer um aspecto metalizado ao material. O resíduo de PEBD/Al em si não possui tal aspecto pela tonalidade clara da matriz. Portanto, o que será buscado é um material que possa causar contraste com a coloração do Al, resultando no aspecto metalizado ou em uma coloração mais atrativa visualmente. Uma das opções estudadas foi à utilização de um “*master*” de coloração contendo negro de fumo e a segunda opção foi utilizar um outro resíduo encontrado em indústrias de produção de pneus, que é o pó de borracha.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente estudo tem como objetivos:

- Fornecer uma coloração mais atrativa ao resíduo de PEBD/Al.
- Processar e caracterizar diferentes formulações de compósitos de PEBD/Al, oriundos de embalagens cartonadas, com pó de borracha, negro de fumo e PEBD reciclado puro;
- Avaliar o efeito do Polietileno funcionalizado com anidrido maleico como compatibilizante (Polybond® 3039);
- Analisar o efeito do pó de borracha e do negro de fumo sobre a coloração, propriedades mecânicas e térmicas do resíduo de PEBD/Al.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A EMBALAGEM CARTONADA

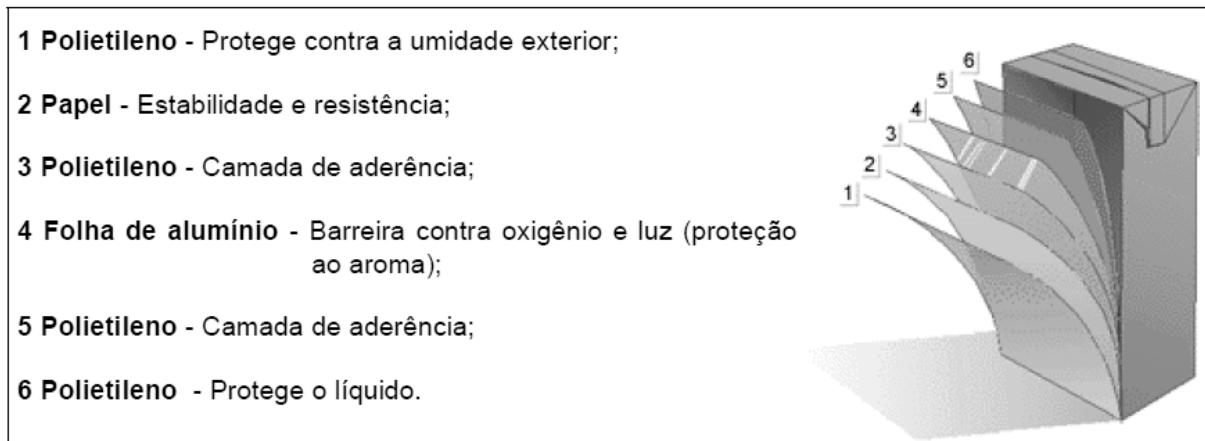
As embalagens cartonadas do tipo Longa Vida foram lançadas no Brasil nos anos 50 pela empresa Tetra Pak. Este tipo de embalagem é destinada a envasar alimentos tais como leite, molhos, creme de leite (...) e é um sistema muito eficiente quanto à conservação do alimento (1).

A empresa Tetra Pak foi fundada em 1951 por Dr. Ruben Rausing e as inovações trazidas pela empresa mudaram a forma como os alimentos eram envasados ao redor do mundo. A embalagem foi idealizada em formato de tetraedro, ou seja, quatro faces, triangulares e com base horizontal. Um ano depois, em 1952, a empresa já comercializava sua primeira máquina de embalagens cartonadas. Atualmente a Tetra Pak é uma organização mundialmente conhecida que trabalha na produção de sistemas integrados para processamento, envase e distribuição de embalagens cartonadas para acondicionar alimentos como leite e derivados, sucos, chás, derivados de tomate, cremes, molhos, dentre outros (2,3).

As embalagens cartonadas são constituídas por três materiais básicos que devidamente organizados resultam em uma embalagem leve e muito eficiente. Esses materiais são: o papel, polietileno (PE) e o alumínio. Cada um desses componentes possui uma função específica na embalagem. O papel é o componente estrutural da embalagem dando a rigidez necessária para manter a forma e fornecendo resistência a mesma. O alumínio por sua vez, serve como barreira contra a entrada de luz e ar evitando contaminações e perdas de aroma. O ultimo componente, polietileno, funciona como uma proteção contra umidade evitando que o papel perca sua rigidez devido ao contato com água e, além disso, também é o elemento de adesão entre as diversas camadas na embalagem (4,5).

A composição comum em massa de uma embalagem Longa Vida do tipo Tetra Pak é de: 75 % papel, 20 % Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e 5 % alumínio (Al). Esses componentes são organizados em um total de seis camadas para formar a embalagem. A Figura 3.1 mostra um esquema da organização dessas camadas no qual é possível verificar que o PE encontra-se alternado entre as diferentes camadas, pois, como já discutido este serve também como elemento de adesão entre as camadas (6).

Figura 3.1 - Esquema de camadas de uma embalagem do tipo Tetra Pak (7).



Fonte: DESIDERÁ, C. (7).

Como o PEBD é um polímero apolar de baixa energia de superfície, a adesão com o filme de alumínio exige a realização de um tratamento de superfície com ozônio que modifica a sua polaridade com a finalidade de melhorar a adesão entre esses dois materiais (8,9).

Como em qualquer método de processamento, a produção de embalagens Longa Vida gera certa quantidade de resíduos e na atualidade a preocupação com uma política sustentável estimula a busca por métodos de reciclagem tanto dos resíduos quanto das próprias embalagens. Existem diversas tecnologias disponíveis para a reciclagem das embalagens Longa Vida. Uma dessas técnicas consiste em picotar o material através de um equipamento chamado de “hidrapulper” que é similar a um misturador gigante. Nesse equipamento as embalagens são picotadas em meio aquoso e dessa forma é possível separar o papel, que se hidrata, do resíduo plástico/alumínio. A Figura 3.2 mostra uma vista do interior de um Hidrapulper no início (a) e ao final do processo (b) (10).

Figura 3.2 – Hidrapulper: (a) início do processo; (b) final do processo (11).



(a)



(b)

Fonte: TETRA PAK (11).

O resíduo de Polietileno de Baixa Densidade e Alumínio (PEBD/Al) obtido ao fim desse processo é, normalmente, destinado à fabricas de processamento de plásticos onde é

seco, triturado, extrudado e peletizado apresentando-se na forma e coloração mostrada na Figura 3.3 (11).

Figura 3.3 – Imagem do resíduo PEBD/Al peletizado.



Fonte: O autor.

O material peletizado pode ser utilizado para produção de diversas peças (Figura 3.4) como cabos de pá e de vassouras, coletores entre outros (11).

Figura 3.4 – Itens produzidos com PEBD/Al reciclado (11).



Fonte: TETRA PAK (11).

Outro processo também empregado para o resíduo PEBD/Al é a realização de prensagem a quente do material triturado para a confecção de chapas que podem ser utilizadas na fabricação de divisórias, móveis, peças decorativas e telhas (Figura 3.5) (11).

Figura 3.5 – Telhas produzidas por prensagem a quente com material reciclado(11).



Fonte: TETRA PAK (11).

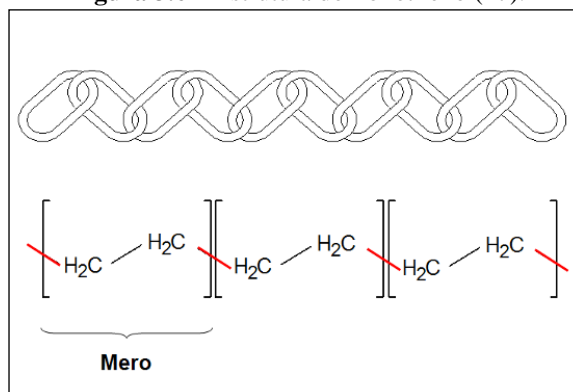
3.2 O POLIETILENO

O PE pertence a uma classe de polímeros constituídos basicamente pela combinação de carbono e hidrogênio, as poliolefinas, que por sua vez representam aproximadamente 60% da demanda mundial de consumo de termoplásticos, onde os polietilenos representam cerca de 40%. No Brasil, as poliolefinas constituem cerca de 65% da produção total de plásticos dos quais 43% correspondem aos polietilenos (13,14).

O PE foi sintetizado, acidentalmente, pela primeira vez em 1898, pelo químico alemão Hans Von Pechmann. Em 1933, na Inglaterra, Reginald Gibson e Eric Fawcett produziram PE da forma que conhecemos atualmente, ou seja, através de uma reação de poliadicação do etileno (15,16).

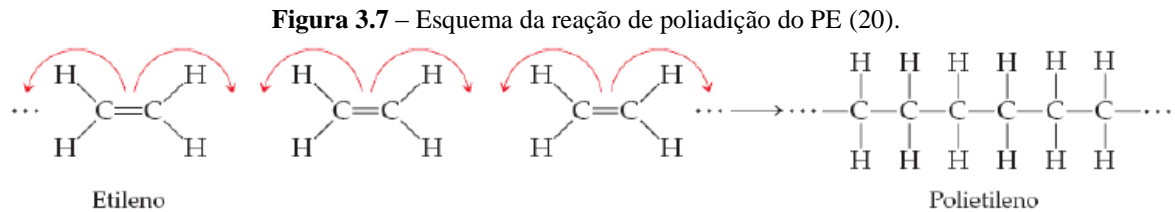
A fórmula estrutural do PE é a mais simples, pois este polímero não apresenta grupos laterais. Sua estrutura plana obedece à conformação do tipo zig-zag, sendo constituído pelo monômero $-(CH_2)_n-$ que gera o mero ilustrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Estrutura do Polietileno (17).



Fonte: PINHEIRO, L. A. (17).

O monômero para produção do PE é o etileno, um hidrocarboneto que contém uma dupla ligação carbono-carbono reativa. Na Figura 3.7 é mostrado um esquema simplificado da reação de poliadição do PE (18,19).



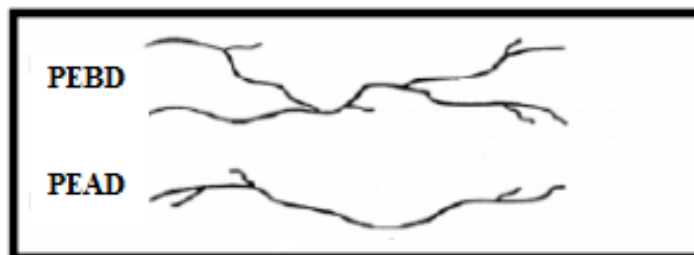
Fonte: PUC-RIO (20).

De uma forma geral, o que diferencia os principais tipos de polietilenos é a presença de ramificações na cadeia polimérica e o seu respectivo tamanho. Os principais tipos de PE são (13,18,21):

- Polietileno de Alta Densidade (PEAD);
- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD);
- Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL);
- Polietileno de Media Densidade (PEMD);
- Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM);
- Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD).

A Figura 3.8 mostra dois dos principais tipos de polietilenos representando suas cadeias em termos de ramificações. Conforme mostrado, o PE pode apresentar diferentes tamanhos de ramificações e estas exercem uma grande influência nas características que o polímero vai apresentar, um exemplo é o grau de cristalinidade. Um PEBD apresenta em torno de 50% de cristalinidade enquanto um PEAD pode ultrapassar os 80% de cristalinidade, isso devido ao fato de que as ramificações maiores do PEBD dificultam o processo de cristalização (13,21).

Figura 3.8 – Representação esquemática de alguns tipos de cadeias de polietilenos (20).

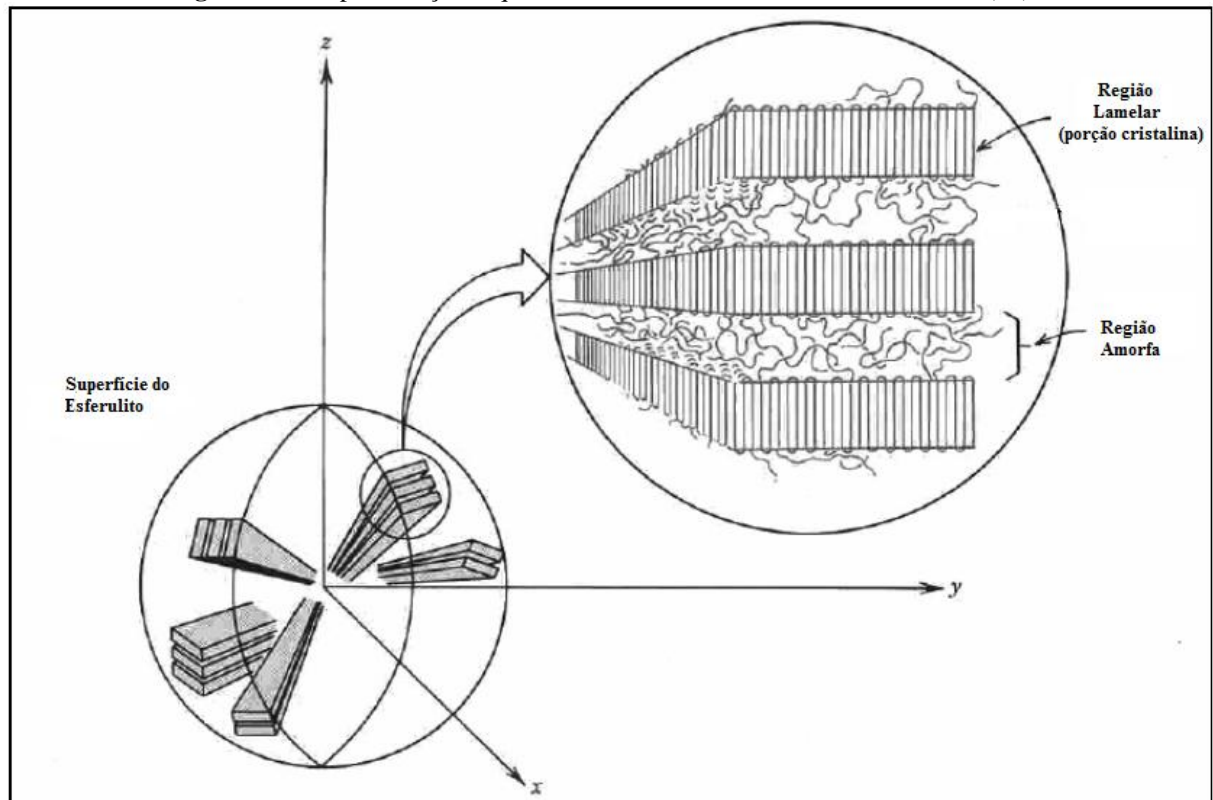


Fonte: Adaptada de PUC-RIO (20).

O PE é um polímero parcialmente cristalino no qual as propriedades são governadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Polietilenos lineares são mais rígidos, apresentam maiores temperaturas de fusão, maiores resistências mecânicas e dureza, se comparados a polietilenos ramificados. Isso decorre principalmente do fato de que polietilenos lineares apresentam maiores cristalinidades(21-23).

Este polímero possui uma macroestrutura conhecida como esferulítica. Esta macroestrutura é constituída por duas porções distintas de material: a fase amorfa e a fase cristalina. Estas duas fases se organizam de uma forma muito característica na qual a fase cristalina apresenta cadeias regularmente organizadas dentro de lamelas e a fase amorfa se posiciona intercalada entre essas lamelas, conforme mostrado na Figura 3.9 (20).

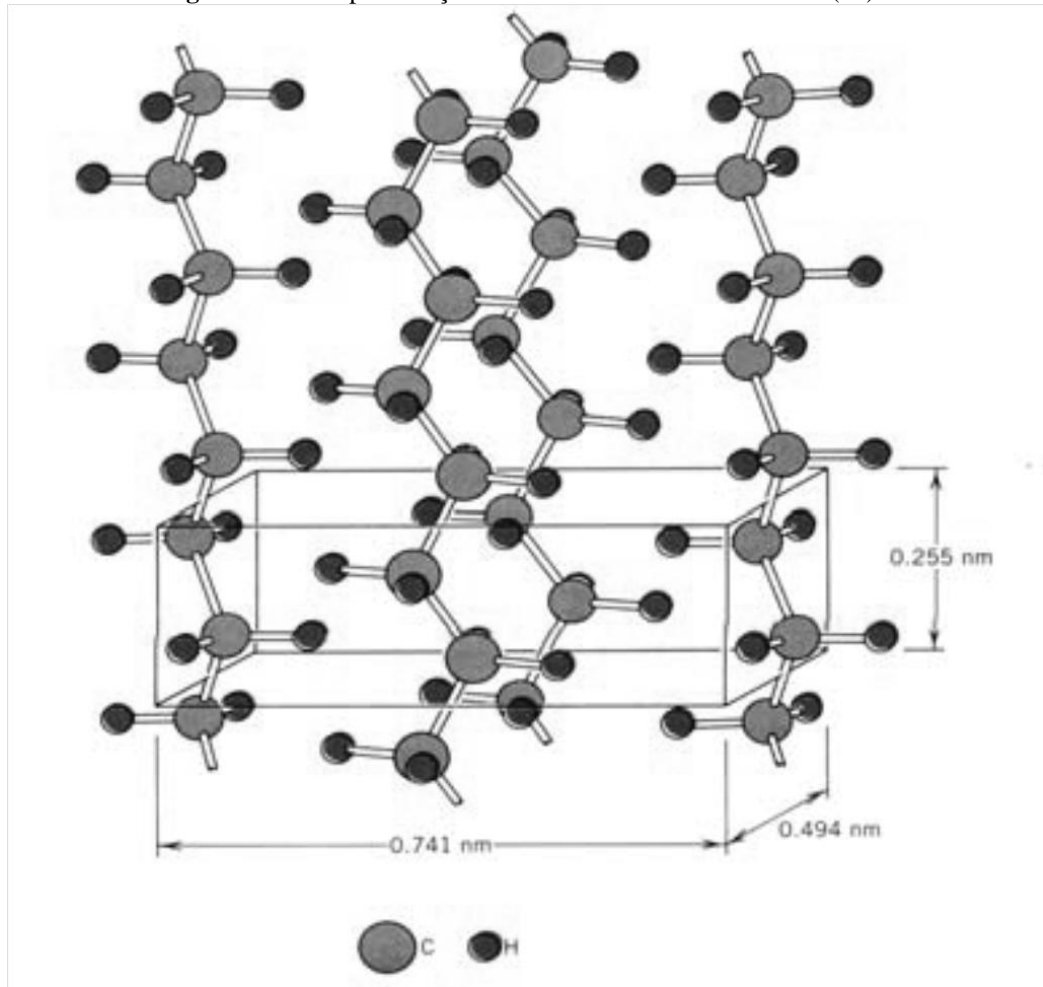
Figura 3.9 - Representação esquemática de uma macroestrutura esferulítica (20).



Fonte: Adaptada de PUC-RIO (20).

No que diz respeito a fase cristalina, o PE exibe polimorfismo e pode ser encontrado com estrutura cristalina ortorrômbica ou monoclnica. A Figura 3.10 mostra as dimensões em temperatura ambiente de uma estrutura do tipo ortorrômbica (24).

Figura 3.10 – Representação da estrutura ortorrômbica do PE (24).



Fonte: LEGUENZA, E. L.(24).

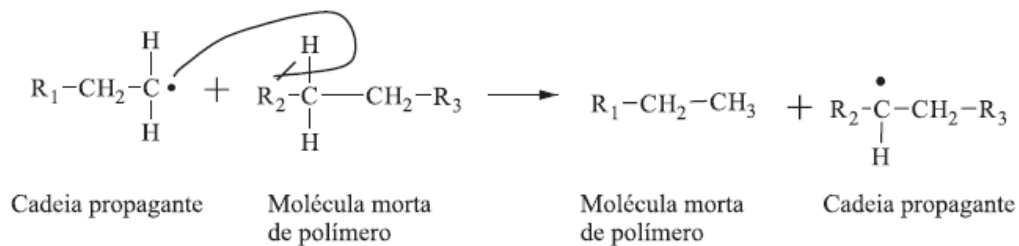
Os polietilenos são, normalmente, inertes à maioria dos produtos químicos. Além disso, também é um material não tóxico o que gera interesse por parte das indústrias alimentícia e farmacêutica, pois podem ser usados em contato com alimentos e remédios. Outras aplicações comuns do PE são para a produção de garrafas, brinquedos, potes, tampas, caixas d'água, sacolas e embalagens diversas (13,18).

3.2.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O PEBD é um polímero semicristalino que pode conter de 40-60% de cristalinidade e é relativamente flexível. O grau de cristalinidade nesse tipo de PE depende fortemente do tamanho das ramificações da cadeia principal. Essas ramificações podem ser originadas de duas formas (13,21):

- *Transferência de cadeia intermolecular*: esse tipo de ramificação se forma quando, na polimerização, ocorrem reações do tipo mostrado na Figura 3.11. Em geral, esse tipo de ramificação, contém algumas dezenas ou centenas de átomos caracterizando-se como um tipo de ramificação longa. Estas exercem uma grande influência sobre a viscosidade do polímero em solução e também na sua cristalinidade e, de uma forma geral, quanto maiores as ramificações menor será o grau de cristalinidade.

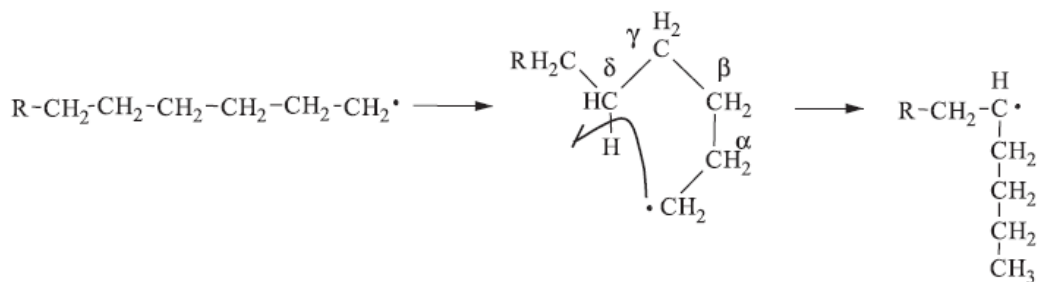
Figura 3.11 – Esquema de reação para formação de ramificações via transferência de cadeia intermolecular (13).



Fonte: COUTINHO, F. M. B. et al (13).

- *Transferência de cadeia intramolecular*: segundo esse mecanismo, proposto para reações via radicais livres, a formação de ramificações pequenas se dá segundo o esquema apresentado na Figura 3.12. Essas ramificações são, normalmente, do tipo n-butila, porém grupos etila e n-hexila também podem ser formados em menores proporções.

Figura 3.12 – Esquema de reação para formação de ramificações via transferência intramolecular (13).



Fonte: COUTINHO, F. M. B. et al (13).

O PEBD apresenta uma combinação única de propriedades, sendo que algumas de suas propriedades físicas são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades físicas do PEBD a temperatura ambiente (13).

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade (g/cm ³)	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina (°C)	-	102-112
Índice de refração (nd)	D 542	1,51-1,52
Tração no Escoamento (MPa)	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento (%)	D 638	100-800
Resistência à Tração (MPa)	D 638	6,9-16
Alongamento máximo (%)	D 638	100-800
Módulo elástico (MPa)	D 638	100-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50
Resistência ao Impacto (kJ/m ²)	D 256	Não quebra

Fonte: COUTINHO, F. M. B. et al (13).

O processo para síntese do PEBD consiste de uma reação de polimerização realizada sob pressões elevadas (1000 a 3000 atm) e temperaturas de 150 a 300°C, em presença de um iniciador. Temperaturas acima dos 300°C não são empregadas para evitar a degradação do polímero. A dificuldade que se encontra ao realizar esse processo está no calor liberado pela reação, pois a reação é altamente exotérmica. Esse calor liberado na reação contribui para a formação de ramificações na cadeia polimérica, o que é característico do PEBD (13,14,25).

3.3 O ALUMÍNIO

Para ser possível a produção das folhas de alumínio presentes nas embalagens cartonadas é necessário realizar a extração desse material a partir de um minério chamado de bauxita. Esta rocha de cor avermelhada (Figura 3.13) forma-se através de um processo de laterização (transformação de minerais pela ação do clima, em ambiente tropical). Sua composição é constituída por óxidos de alumínio (gibbsita), ferro (goethita e hematita), titânio (anatásio) e minerais de argila (caolinita) e o seu nome é derivado da localidade em que foi observada pela primeira vez (Les Baux – França), pelo geólogo Pierre Berthier, em 1821. Segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) a bauxita deve apresentar no mínimo 30% de alumina aproveitável para tornar o processo de produção de alumínio economicamente viável (26-29).

Figura 3.13 – Bauxita (30).



Fonte: Adaptada de: MINERAÇÃO RIO DO NORTE (30).

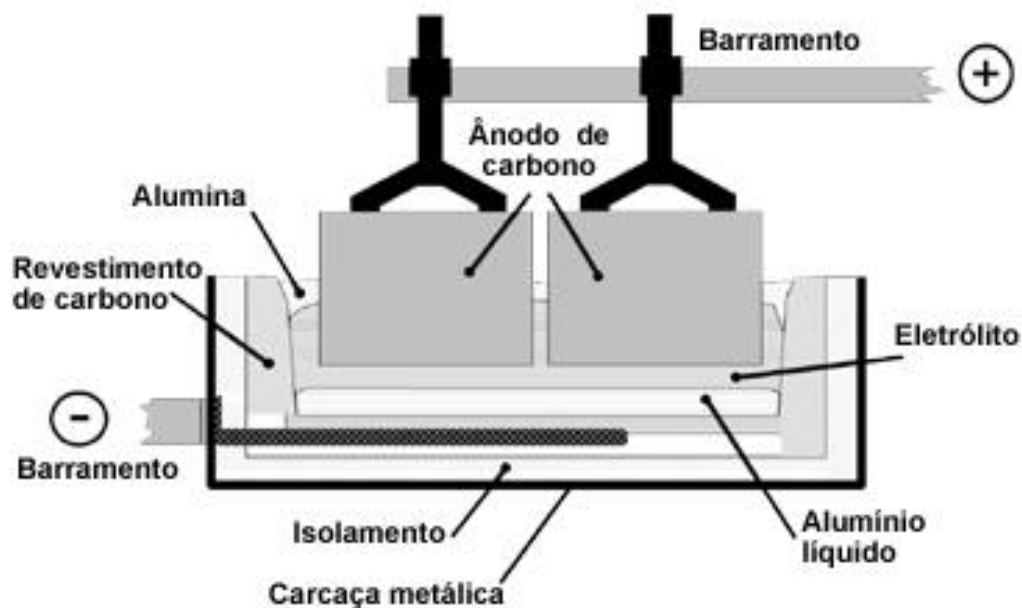
O processo destinado à produção de alumínio metálico pode ser dividido em três etapas: Mineração, Refinaria e Redução. Na etapa de mineração é realizada uma remoção planejada da vegetação, do solo orgânico e das camadas superficiais do solo para que seja feito um primeiro beneficiamento do minério que se inicia com a britagem e lavagem do mesmo, para reduzir o teor de sílica. Após sua lavagem este minério é submetido à secagem (28).

A segunda fase do processo (Refinaria) tem como objetivo produzir a alumina calcinada, para isso utiliza-se o processo Bayer que pode ser explicado pelos passos a seguir (28):

1. A alumina passa por um processo de dissolução em soda cáustica;
2. Realiza-se um processo de filtragem para separar a alumina do material sólido;
3. O filtrado é concentrado para cristalização da alumina;
4. Os cristais são então secados e calcinados.

Por fim temos o processo de Redução que transforma a alumina em alumínio metálico. Neste processo a alumina é dissolvida em um banho de criolita fundida e fluoreto de alumínio em baixa tensão, decompondo-se em oxigênio a uma temperatura em torno de 900°C. Em seguida, hastes de carbono são mergulhadas na solução e a mesma recebe uma corrente elétrica de 150 kA, gerando uma reação em que o oxigênio se combina com o carbono, desprendendo-se na forma de dióxido de carbono, e alumínio líquido se precipita no fundo da cuba eletrolítica. A Figura 3.14 mostra um esquema de uma célula de redução (27,28).

Figura 3.14 – Diagrama de uma célula de redução (31).



Fonte: ABAL (31).

Além da bauxita são necessários diversos outros insumos para produção do alumínio dentre eles os principais estão listados na Tabela 3.2 (27).

Tabela 3.2 – Principais Insumos para a Produção de Alumínio (32).

Insumo	Consumo
Alumina	1919 Kg/t Al
Energia elétrica	15 MWhcc/t Al
Criolita	8 kg/t
Fluoreto de alumínio	19,7 Kg/t
Coque de petróleo	0,384 Kg/Kg Al
Piche	0,117 Kg/Kg Al
Óleo Combustível	44,2 Kg/t

Fonte: Adaptada de: ABAL (32).

De uma forma geral é necessário algo em torno de 5 t de bauxita para produzir 2 t de alumina e a cada 2 t de alumina consegue-se 1 t de alumínio metálico pelo processo de redução. O alumínio obtido ao final deste processo está fundido e é transformado em lingotes. Por fim, para que sejam produzidas as folhas de Al utilizadas nas embalagens cartonadas, os lingotes passam por um processo de laminação complexo que leva os lingotes a “folhas” com uma espessura equivalente a de um fio de cabelo, ou seja, algo em torno de 6,5 μm (26,27,33).

3.4 A BORRACHA

Um pneu trata-se de um componente composto por diversos materiais. Entre eles está a borracha que constitui mais de 75% do peso total do produto. A borracha de pneus é composta, em maior quantidade, pelas borrachas de estireno-butadieno (SBR), natural (NR) e polibutadieno (BR). Além desses, encontramos também outros aditivos utilizados com finalidades diversas. A Tabela 3.3 mostra alguns exemplos de aditivos comumente encontrados na composição da borracha de pneu com suas respectivas funções (34,35).

Tabela 3.3 – Aditivos comuns da borracha de pneu (36).

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

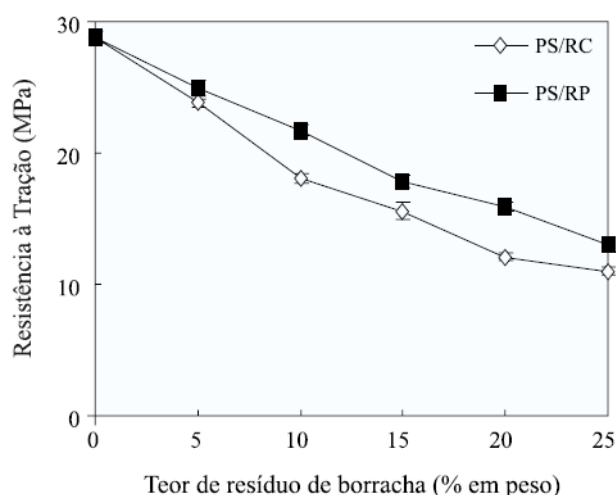
Fonte: ALMEIDA, M. C. (36).

Após serem utilizados, os pneus “inservíveis” no Brasil são destinados a diversos fins, tais como: produção de tapetes automotivos, combustível para fabricação de cimento, misturado ao cimento e também ao asfalto. Além disso, pode ser encontrado em paredes para proteção de encostas. Mesmo com a diversidade existente de possíveis destinos para reutilização do resíduo deixado pelos pneus velhos, ainda há um grande incentivo à busca de novas formas de reciclagem de pneus, pois sob o foco legislativo, as empresas produtoras ou

importadoras comprometem-se a dar o destino ambientalmente correto de um pneu a cada um que produzem ou importam (36).

Uma forma de reuso da borracha do pneu que vem sendo estudada é a utilização desse resíduo como modificador de impacto ou mesmo como enchimento em termoplásticos. A maior dificuldade encontrada nessa abordagem é a fraca adesão entre a matriz e a borracha. Outro fator que influencia essa forma de reciclagem é a granulometria do pó de borracha, pois, o que se observa geralmente são melhores resultados (valores mais altos) quando as partículas de borracha estão mais finas. Tal comportamento é evidenciado no estudo de Shneider e Jacobi (37), no qual a borracha de granulometria mais fina demonstrou melhor desempenho frente a solicitações mecânicas. No estudo feito por Araújo (38), a adição do pó de borracha a uma matriz de poliestireno (PS) mostrou que a resistência à tração tende a diminuir e a resistência ao impacto aumentar conforme o teor de borracha aumenta e a granulometria diminui. No que diz respeito à resistência a tração essa conclusão pode ser evidenciada, em parte, pela curva apresentada na Figura 3.15 que mostra que o aumento do teor de borracha na blenda PS/pó de borracha promove uma redução na resistência mecânica. No estudo feito por Araújo (38) a máxima concentração utilizada de pó de borracha foi de 25%. Entretanto, no estudo feito por Shneider e Jacobi (37) foi demonstrada a possibilidade de incorporação de até 70% em massa de pó de borracha à uma matriz termoplástica (38-40).

Figura 3.15 – Resistência à tração na ruptura de Blendas PS/Resíduo de borracha: RC (resíduo de borracha de calçados); RP (resíduo de borracha de pneu) (38).

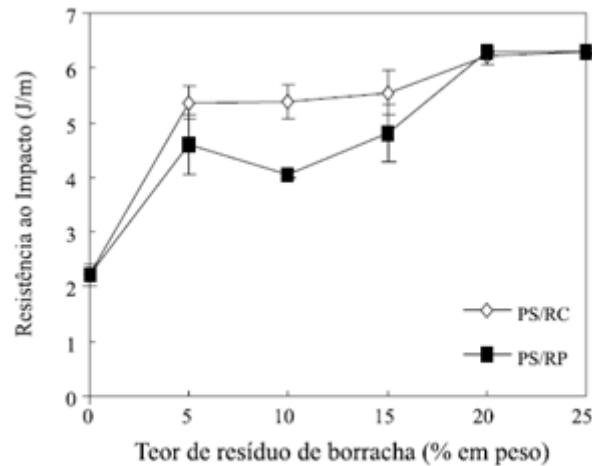


Fonte: ARAÚJO, E. A. et al (38).

A Figura 3.16 mostra os resultados de Araújo (38) quanto ao aumento da resistência ao impacto do PS em função do aumento da concentração de pó de borracha. Observa-se que

o efeito positivo mais significativo ocorreu para formulações com pelo menos 20% de pó de pneu, embora resultados razoáveis já tenham sido obtidos com a adição de 5 a 15% deste resíduo.

Figura 3.16 – Resistência ao Impacto de Blendas PS/Resíduo de borracha: RC (resíduo de borracha de calçados); RP (resíduo de borracha de pneu) (38).

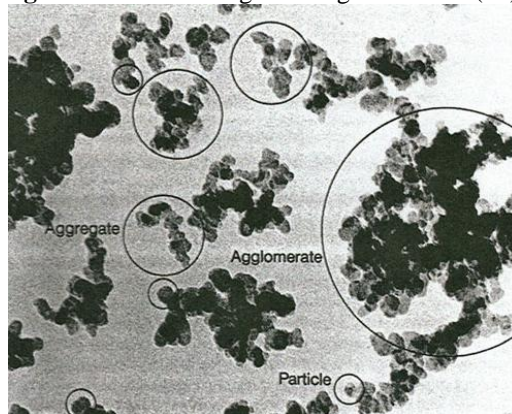


Fonte: ARAÚJO, E. A. et al (38).

3.5 O NEGRO DE FUMO

O negro de carbono ou, como é vulgarmente conhecido, negro de fumo (NF), é uma carga reforçante que apresenta uma coloração preta. Este material é essencialmente constituído por carbono, e suas partículas apresentam uma forma aproximadamente esférica, de diâmetro geralmente inferior a $1\mu\text{m}$. Normalmente essas partículas apresentam-se aglutinadas em agregados, como mostra a Figura 3.17. A produção de NF é feita pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogênio, o que pode ser feito através de combustão parcial ou por decomposição térmica (41).

Figura3.17 – Morfologia do negro de fumo (41).



Fonte: GOMES, M. M.(41).

Os compostos carbonáceos, presentes no NF, atuam como eficientes absorvedores de radiação ultra violeta (UV). O grau de proteção contra radiação UV é uma função de sua área superficial. O NF também atua como agente de ocultação, evitando a penetração da radiação UV para o interior do polímero. Além disso, exerce a função de aprisionador de radicais livres e desativador de estados excitados (42).

Quando adicionado em baixas concentrações, o NF não modifica a resistividade elétrica do polietileno, enquanto que grandes quantidades de NF em compósitos PE/NF podem ser utilizadas na produção de dispositivos protetores elétricos e sensores. Dependendo da concentração de NF utilizada em um compósito PE/NF pode-se ter comportamento de condutor elétrico, isolante ou até mesmo de semicondutor. Esse fenômeno é bem conhecido e denominado de efeito do limiar de percolação e pode ser observado em alguns materiais pelo um aumento acentuado na condutividade elétrica volumétrica, em um intervalo estreito de concentração do aditivo (43).

3.6 MATERIAIS COMPÓSITOS

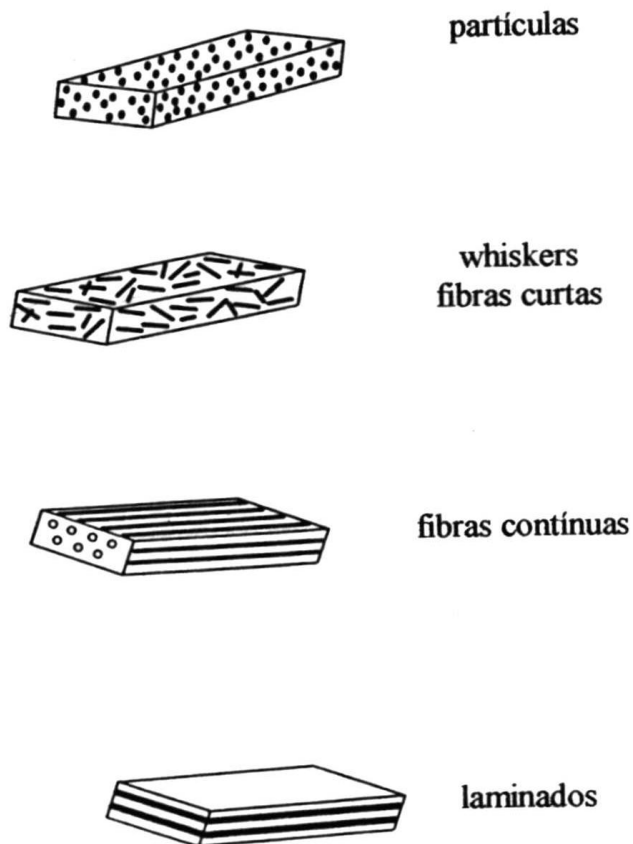
Muitas tecnologias modernas requerem materiais com combinações de propriedades que não podem ser atendidas por ligas metálicas, cerâmicas ou materiais poliméricos individualmente. Um exemplo é a busca dos engenheiros aeronáuticos por materiais estruturais que tenham baixas densidades, elevada rigidez, resistência à abrasão, ao impacto e que não sejam facilmente corroídos. Estas exigências são então buscadas nos materiais compósitos (44).

Um material compósito pode ser definido como uma combinação de dois ou mais materiais, para formar um novo material de engenharia útil, com propriedades diferentes dos componentes puros, podendo ser obtido por combinação de metais, cerâmicas ou polímeros.

Os materiais compósitos, também conhecidos como materiais conjugados ou materiais compostos são obtidos pela combinação dos constituintes através de métodos químicos e/ou mecânicos. Normalmente os componentes podem ser identificados fisicamente e existe uma interface entre os materiais (44-46).

Muitos dos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases. A fase contínua é denominada de matriz. Esta fase é responsável por manter unida a outra fase, frequentemente chamada de fase dispersa ou reforço e que pode se encontrar na forma de partículas, fibras curtas, fibras contínuas ou lâminas. Além disso, a matriz deve conseguir transferir as tensões aplicadas para a fase dispersa, devendo apresentar certa ductilidade e também proteger a fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades dos seus constituintes, quantidade relativa (sendo mais sensíveis a frações volumétricas), geometria da fase dispersa bem como sua distribuição, tamanho e orientação. A Figura 3.18 mostra os tipos de compósitos com base na forma do reforço (44,47).

Figura 3.18 – Tipos de compósitos em relação à forma do reforço (48).

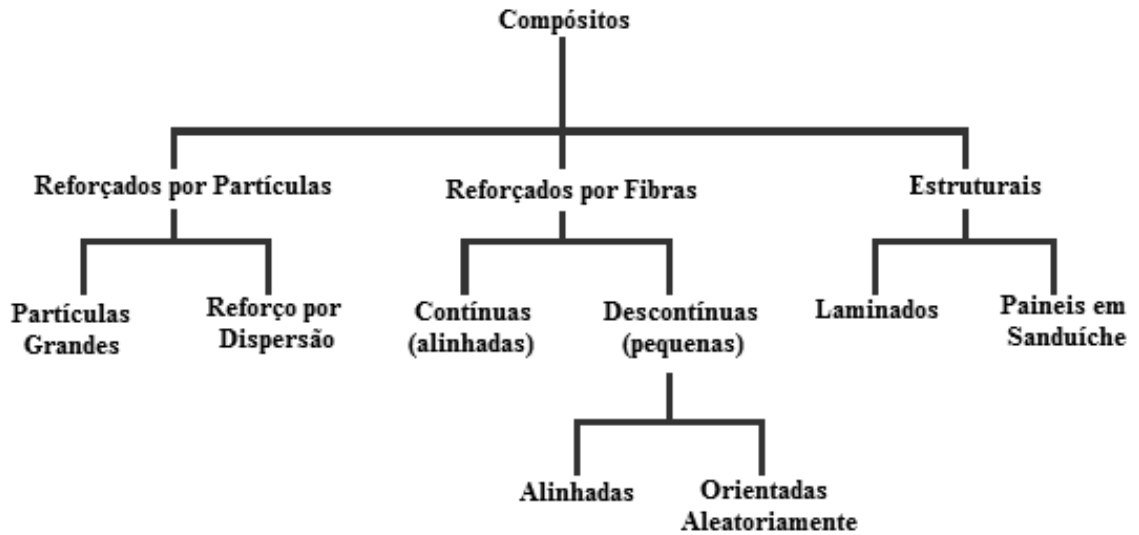


Fonte: Adaptada de: CHAWLA, K.K (48).

Os materiais compósitos podem ser classificados com base no tipo de reforço. Segundo este critério, tem-se aqueles que são: reforçados com partículas, reforçados com

fibras e os compósitos estruturais. Um esquema para esta classificação desses materiais é mostrado na Figura 3.19 (44).

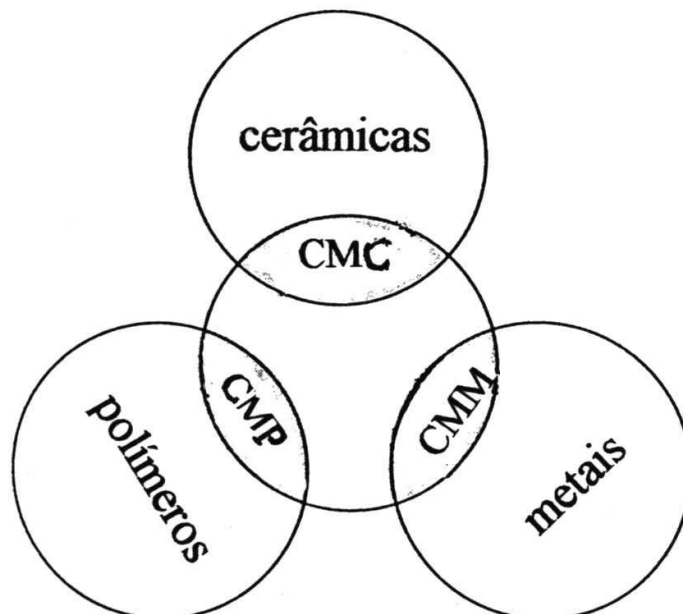
Figura 3.19 – Esquema para classificação dos compósitos com base no tipo de reforço (44).



Fonte: CALLISTER, W. D. (44).

Outra forma de se classificar os materiais compósitos é dividi-los com base no tipo de matriz utilizada. Sendo assim tem-se os compósitos de: matriz metálica, matriz polimérica e matriz cerâmica. A Figura 3.20 mostra um esquema dessa classificação (47).

Figura 3.20 – Tipos de compósitos com base no material da matriz: CMC – compósitos de matriz cerâmica; CMM – compósitos de matriz metálica; CMP – compósitos de matriz polimérica (47).



Fonte: SABINO, N. B. (47).

Na maioria das vezes, as propriedades dos materiais compósitos podem ser estimadas através da regra das fases ou também conhecida como lei das misturas. Essa equação foi formulada em função do conteúdo do reforço e das propriedades de ambos os constituintes. Em condições ideais, o material compósito exibe um limite superior de propriedades mecânicas e físicas definidas pela Equação 01 mostrada logo abaixo (49):

$$P_C = P_M \times F_M + P_R \times F_R \quad \text{Equação (01)}$$

Onde:

- P_C é a propriedade do compósito;
- P_M é a propriedade da matriz;
- F_M é a fração volumétrica da matriz;
- P_R é a propriedade do reforço;
- F_R é a fração volumétrica do reforço.

3.6.1 Compósitos de Matriz Polimérica

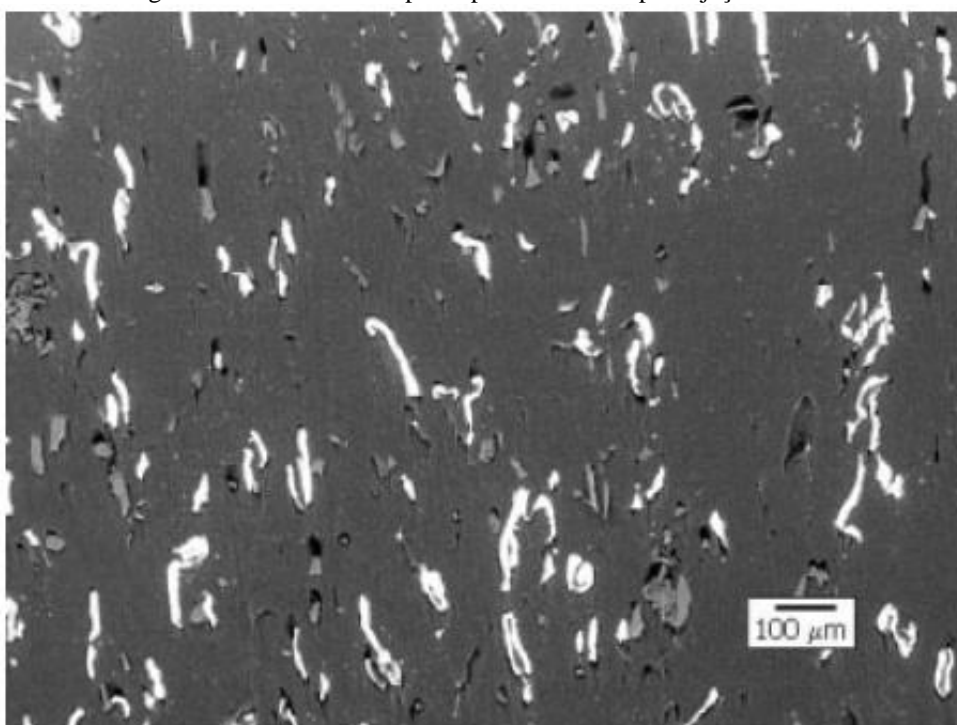
A utilização de polímeros termoplásticos como matriz em compósitos é muito comum. Suas propriedades mecânicas como a dureza e a resistência à tração, normalmente, são muito baixas em comparação aos materiais cerâmicos e metálicos, tornando-os limitados para aplicações estruturais. Por outro lado, os polímeros apresentam características atrativas como baixa densidade e baixo ponto de fusão, o que permite uma grande simplificação dos processos e equipamentos, minimizando seus custos. Todas estas razões têm permitido ampliar suas aplicações (49).

As principais limitações apresentadas pelos materiais poliméricos são a baixa temperatura de trabalho, o elevado coeficiente de expansão térmica, sua baixa estabilidade dimensional e sua sensibilidade frente à radiação e umidade. O uso de materiais poliméricos em materiais compósitos é praticamente restrito em função da sua leveza e facilidade de conformação (49).

3.7 O RESÍDUO PEBD/Al

Esse resíduo consiste de um material compósito de matriz polimérica contendo 15% de Al com diferentes tamanhos apresentando-se sobre a forma de “*flakes*”, dispostos em uma matriz de PEBD contendo uma pequena quantidade de PEAM. Essa morfologia pode ser melhor compreendida com a análise da imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentada na Figura 3.21.

Figura 3.21 – Imagem de MEV de um corpo de prova moldado por injeção feito com PEBD/Al (8).

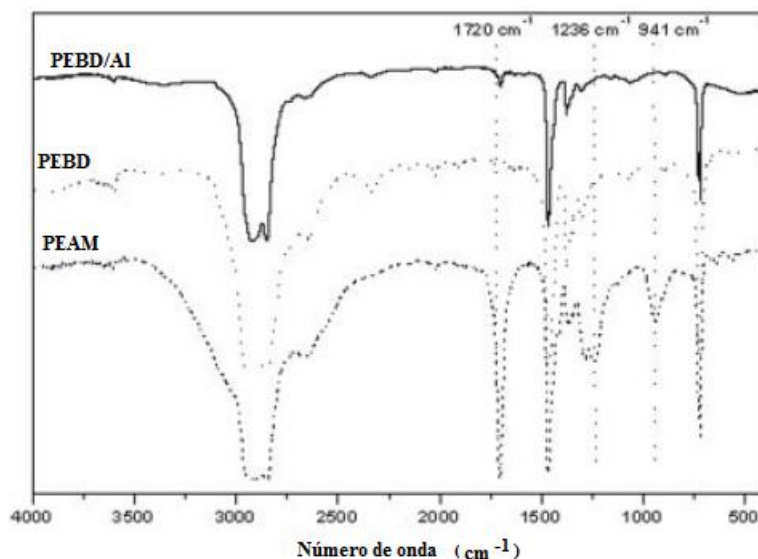


Fonte: LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. (8).

Segundo Lopes e Felisberti (8), a quantidade de PEAM presente no compósito PEBD/Al é muito baixa para ser detectada via Infra-Vermelho (IV), como mostra o gráfico apresentado na Figura 3.22. Pode-se verificar com base nessa figura, que mostra os espectros do PEBD, PEAM e PEBD/Al, que o copolímero em questão apresenta bandas características em 1720 cm^{-1} (atribuída ao movimento de alongamento da ligação C=O), em 1236 cm^{-1} e 941 cm^{-1} (devido ao movimento de alongamento das ligações C–O e C–C do grupo carboxila). Com exceção da banda em 1720 cm^{-1} as demais bandas características do PEAM estão ausentes no resultado mostrado para o PEBD/Al, e isso indica que a quantidade de PEAM é

muito baixa para ser detectada no ensaio de IV sobre as condições realizadas no referido trabalho (8).

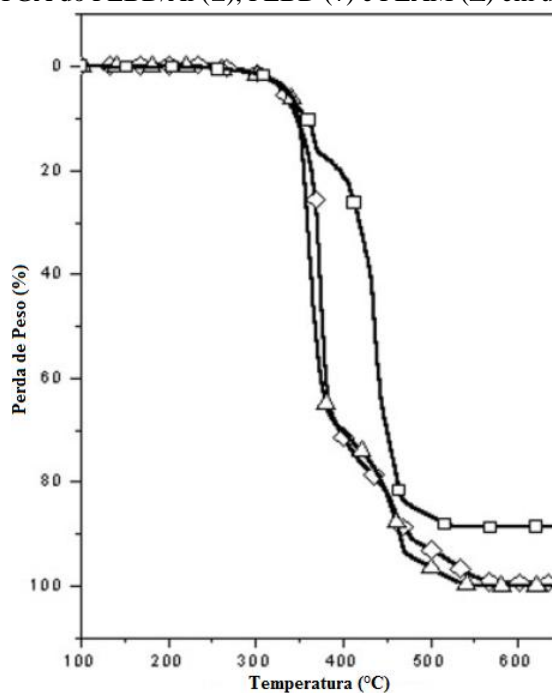
Figura 3.22 – Espectro de IV do PEBD, PEAM e PEBD/Al (8).



Fonte: LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. (8).

No que diz respeito às análises termogravimétricas (TGA) feitas com esse material foi observada a existência de um mecanismo de degradação termooxidativa diferente do observado nos dois polímeros isoladamente. Tal resultado pode ser constatado pela análise das curvas apresentadas na Figura 3.23.

Figura 3.23 – Curvas de TGA do PEBD/Al (\square), PEBD (\diamond) e PEAM (Δ) em uma atmosfera oxidativa (8).



Fonte: LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. (8).

Pode-se notar nas curvas ilustradas na Figura 3.23 que para os três materiais existem dois processos bem definidos de perda de massa. Além disso, nota-se que para o PEBD/Al o mecanismo de decomposição é diferente. Outra observação que pode ser realizada é que existe uma inversão nos valores de perda de massa quando se compara o PEBD/Al com os outros dois polímeros (PEBD e PEAM), ou seja, a primeira perda de massa do PEBD/Al é menor que a segunda enquanto o que se observa para o PEBD e o PEAM é justamente o contrário. Esse fato pode ser melhor compreendido com o auxílio dos valores de perda de massa apresentados na Tabela 3.4. É possível notar que a presença do alumínio confere um aumento na resistência a termooxidação do compósito, se comparado ao PEBD sozinho. Esse aumento de resistência termooxidativa é atribuído a possível atuação do Al como barreira contra a difusão do oxigênio (8).

Tabela 3.4 – Análise TGA, valores de temperatura e perda de massa (8).

	PEBD	PEAM	PEBD/Al
Temperatura de Máxima decomposição (°C)			
Primeiro Processo	374	366	360
Segundo Processo	458	436	465
Fração de peso perdido (%)			
Primeiro Processo	69	69	17
Segundo Processo	31	31	71
Temperatura de 50% de perda de peso (°C)	377	368	436
Resíduo a 600 °C em atmosfera de argônio	0	0	15

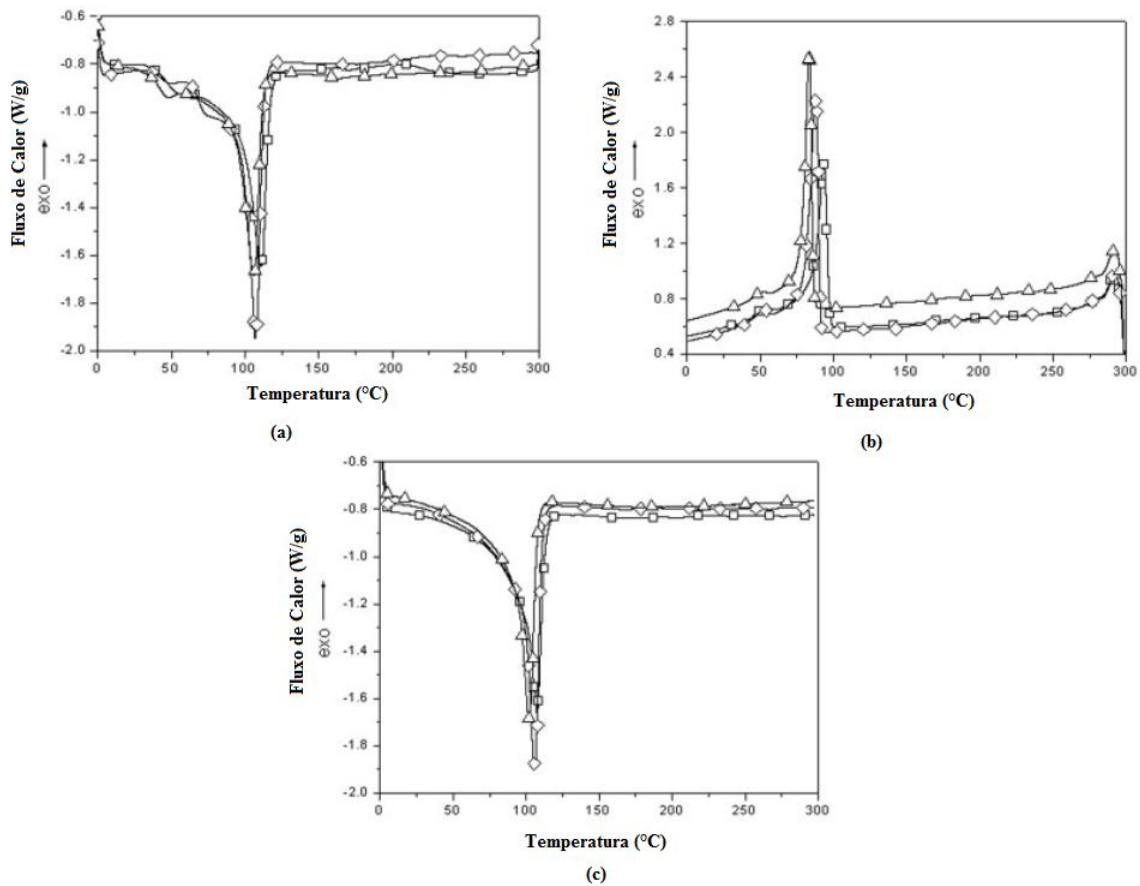
Fonte: LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. (8).

O resíduo restante no PEBD/Al em 600°C (mostrado na Tabela 4) pode ser atribuído ao conteúdo de Al no compósito, indicando a presença de 15% de Al no mesmo, uma vez que a essa temperatura a matriz já foi volatilizada (8).

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) realizadas nos mesmos três materiais (Figura 3.24) revelam que o ombro que aparece logo antes do pico de fusão no primeiro aquecimento não está mais presente no segundo aquecimento. Tal evento ocorre devido ao resfriamento controlado durante o DSC permitir uma maior uniformidade no tamanho dos cristais e na espessura das lamelas. Esse rearranjo dos cristais permite uma variação mais gradual na fusão dos diferentes cristais durante o segundo aquecimento. O pico de cristalização (Figura 3.24.b) é seguido de um pico menos intenso e assimétrico, sendo esse tipo de curva um comportamento característico de polietilenos altamente ramificados. A Tabela 3.5 mostra os principais parâmetros térmicos obtidos pela análise de DSC para esses três materiais. Segundo essas informações o PEBB/Al é o que apresenta maiores temperaturas

de fusão e cristalização bem como uma maior cristalinidade. Isso é atribuído a presença das partículas de Al, as quais agem como núcleos para a cristalização, caracterizando um tipo de nucleação heterogênea (8).

Figura 3.24 – Curvas de DSC para o PEBD/Al (\square), PEBD (\diamond) e PEAM (Δ); (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento (8).



Fonte: LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. (8).

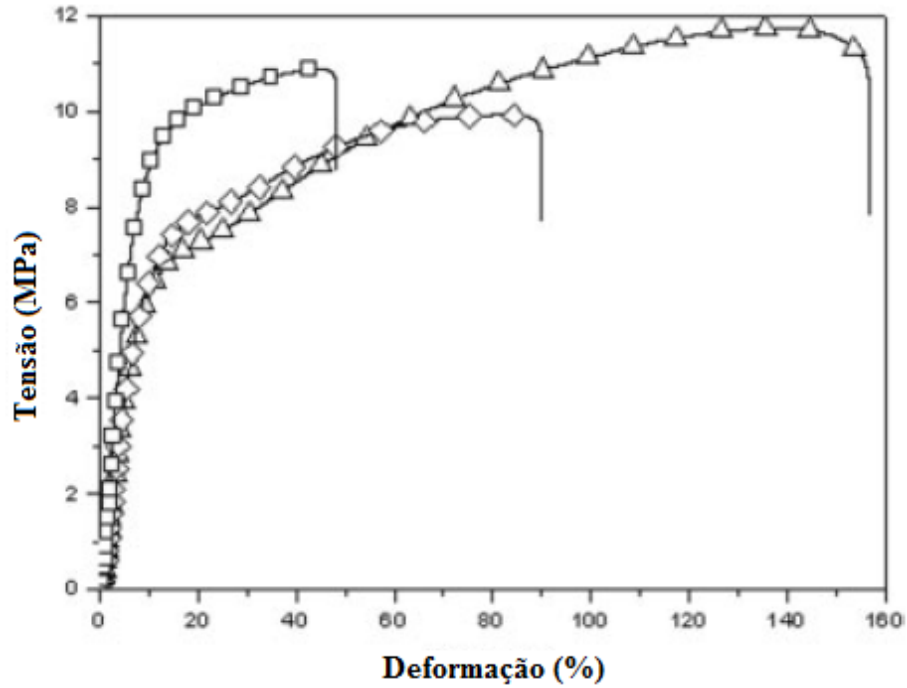
Tabela 3.5 – Propriedades térmicas obtidas por DSC (8).

	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de cristalização (°C)	Cristalinidade (%)
PEBD/Al	107	93	47
PEBD	106	88	44
PEAM	102	83	39

Fonte: LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. (8).

Com relação às propriedades mecânicas a presença do Al no PEBD resulta em um aumento do módulo de Young e uma redução na capacidade de alongação, como pode ser observado nos dados apresentados na Figura 3.25. Além disso, a presença do Al também reduz a resistência ao impacto do PEBD (Tabela 3.6).

Figura 3.25 – Curvas médias de Tensão x Deformação do PEBD/Al (\square), PEBD (\diamond) e PEAM (Δ) (8).



Fonte: LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. (8).

Tabela 3.6 – Propriedades mecânicas do PEBD/Al, PEBD e PEAM (8).

	PEBD/Al	PEBD	PEAM
Elongação na ruptura (%)	46 ± 4	92 ± 2	156 ± 3
Tensão máxima (MPa)	11 ± 0	10 ± 0	12 ± 0
Módulo de Young (MPa)	164 ± 4	93 ± 10	80 ± 12
Resistência ao Impacto (J/m)	302 ± 4	Não quebrou	Não quebrou

Fonte: LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. (8).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado a partir da produção de compósitos utilizando os seguintes materiais:

1. PEBD/Al oriundo da reciclagem de embalagens cartonadas fornecido na forma de pelets pela empresa Mercoplas;
2. PEBD obtido do reaproveitamento dos resíduos do processo de laminação para produção de embalagens cartonadas também fornecida pela empresa Mercoplas;
3. Pó de borracha de pneu (PBP) gentilmente doado pela Continental Asfaltos, o qual foi peneirado em malha 35 mesh;
4. Polietileno graftizado com anidrido maleico (Compatibilizante), cedido pela empresa Chemtura, de nome comercial Polybond[®] 3039;
5. "*Master-Batch*" de cor preto, contendo 50% de negro de fumo em matriz de PEBD, sob o nome comercial MB-P450C gentilmente doado pela Aditive.

Foram produzidas várias composições com propósitos diferenciados. Na Tabela 4.1 estão mostradas as composições onde foi realizada uma diluição do resíduo PEBD/Al no PEBD. Esta diluição teve como objetivo avaliar o poder de cobertura do resíduo PEBD/Al se utilizado como um "*master-batch*" de coloração e também constatar quais as alterações nas propriedades do compósito em função desta diluição. Isto permitiu verificar se existe alguma contribuição dada pelo Alumínio nas propriedades finais do compósito ou se a sua presença gera apenas uma mudança estética (coloração) do material. Também foi avaliado o efeito do Polybond[®] 3039 na composição com 75% do resíduo PEBD/Al utilizando uma concentração arbitrária de 2%.

Tabela 4.1 – Composições de diluição.

Composição	PEBD/Al (%)	PEBD (%)	Compatibilizante (%)
1	0	100	-
2	25	75	-
3	50	50	-
4	75	25	-
5	100	-	-
6	75	23	2

Fonte: O autor.

As composições com PBP foram formuladas com o objetivo de se tentar gerar um contraste para as partículas de Alumínio e, assim, tentar valorizar a coloração do material, tornando-o esteticamente mais atrativo. Essas composições são mostradas na Tabela 4.2 e, como pode-se notar, também foi avaliado o efeito do Polybond® 3039 sobre as propriedades mecânicas do material compósito.

Tabela 4.2 – Composições com pó de Borracha.

Composição	PEBD/Al (%)	PEBD (%)	Borracha (%)	Compatibilizante (%)
7	50	30	20	-
8	75	5	20	-
9	80	-	20	-
10	-	80	20	-
11	75	3	20	2
12	75	13	10	2
13	75	15	10	-

Fonte: O autor.

Além do pó de borracha também avaliou-se o uso de negro de fumo como agente de contraste para valorização da coloração do resíduo PEBD/Al. A Tabela 4.3 mostra a composição escolhida na qual também foi adicionado o Polybond® 3039.

Tabela 4.3 – Composições com Negro de Fumo.

Composição	PEBD/Al (%)	PEBD (%)	MB-P450C (%)	Compatibilizante (%)
14	75	22	3	-
15	75	20	3	2

Fonte: O autor.

4.2 PROCESSAMENTO E PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

4.2.1 Extrusão

Para o preparo das formulações, primeiramente foi feita uma mistura por tamboreamento dos componentes, seguida do processo de extrusão e peletização. A extrusora utilizada foi a Ciola modelo ME – 30 e o perfil de temperaturas escolhido foi de 155 °C, 165 °C, 175 °C e 165 °C. A razão de escolha deste perfil de temperatura está associada a se obter uma melhor mistura dos componentes, pois o fato da última temperatura ser mais baixa, promoveu uma maior pressão de contrafluxo gerando uma melhor mistura. O material extrudado foi picotado e seco por 12 horas a 50 °C para remover a umidade residual deixada pelo resfriamento em água no processo de extrusão.

4.2.2 Injeção

Com o material já granulado e seco foi realizada a injeção de corpos de prova para realização dos ensaios de tração utilizando-se uma injetora BOY modelo 55M operando com um perfil de temperaturas de 170 °C, 200 °C, 210 °C e 220 °C.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta análise permitiu analisar a influência dos diferentes componentes das formulações nas transições térmicas do PEBD nos compósitos e também pode permitir a identificação de possíveis contaminações do material no processo de reciclagem. Para tal análise, foram preparadas amostras de 30 mg \pm 0,1 cortadas da região central dos corpos de prova de tração. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até 180 °C. Essa temperatura foi mantida por 5 minutos até o início do processo de resfriamento, também utilizando-se uma taxa de 2 °C/min. Foi utilizado o equipamento Labsys Evo, Setaram localizado nas instalações do Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada em um equipamento da marca TA Instruments modelo SDT 2960, localizado nas instalações do Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG. As amostras, pesando em torno de 10 mg \pm 0,2, foram testadas em uma atmosfera oxidante (ar sintético) utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até uma temperatura de 600 °C. Esta análise permitiu a avaliação do teor de Al presente em algumas amostras e também possibilitou avaliar a influência dos diferentes componentes no processo de degradação termooxidativa do PEBD.

4.3.3 Ensaio de Tração

Seguindo a norma ASTM D 638-03 foram realizados ensaios de tração, de 10 amostras para cada composição, em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Shimadzu modelo AG-I de 10 kN, do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG.

Este ensaio foi utilizado para verificar qual o efeito dos diferentes materiais adicionados ao resíduo PEBD/Al sobre as propriedades mecânicas.

4.3.4 Microscopia Ótica de Luz Polarizada com Estágio a Quente ("*Hot Stage*")

Esta análise teve como finalidade possibilitar a avaliação da morfologia do PEBD verificando qual a influencia dos diferentes tipos de cargas utilizadas na sua cristalização. As amostras para este ensaio foram preparadas por prensagem a quente utilizando-se uma temperatura de 180°C e uma pressão de 1,4 ton para se obter filmes de espessura bem reduzida. A análise foi realizada no microscópio ótico com Luz Polarizada (Olympus BX51) equipado com uma "*Hot Stage*" da marca Linkam modelo THMS 600, localizado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. Foi realizado aquecimento até 180 °C utilizando-se uma taxa de 10 °C/min. Após atingir a temperatura de 180 °C esta foi mantida por 3 min., sendo então dado início ao processo de resfriamento também utilizando uma taxa de 10 °C/min. As imagens foram capturadas durante o resfriamento.

4.3.5 Microscopia Ótica (MO)

Com este ensaio foi possível verificar a distribuição dos diferentes materiais adicionados ao resíduo PEBD/Al e também avaliar a forma dos diferentes materiais em cada um dos compósitos. Para esta análise foram cortadas amostras com espessura de 30µm à partir de corpos de prova de tração em um micrótomo Leica modelo RM 2025. O equipamento utilizado foi um microscópio ótico com Luz Polarizada da marca Olympus modelo BX51, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG.

4.3.6 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

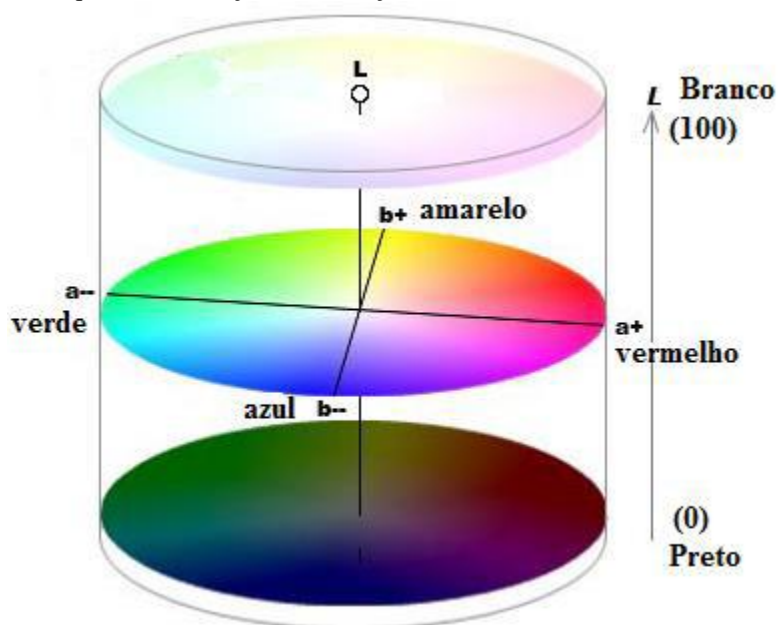
As amostras para análise de MEV foram cortadas com o auxílio de um micrótomo Leica modelo RM 2025 com uma espessura de 60 µm. Essas amostras foram posicionadas sobre um porta-amostras e então foi adicionado um recobrimento de ouro, com a finalidade de possibilitar a condutividade na superfície da amostra e possibilitar a análise com elétrons secundários. Um dos principais objetivos de se realizar esta análise de MEV é observar a situação da interface entres os diferentes componentes do material compósito. A análise foi

realizada em um MEV da marca Shimadzu modelo SS550 com EDX do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. A realização deste ensaio esta associada à avaliação das interfaces entre matriz e os diferentes materiais que foram adicionados a esta.

4.3.7 Colorimetria

Para esta análise foi utilizado um espectrofotômetro de UV-VIS da marca Varian modelo Cary 50 Conc disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG. Este equipamento permite a utilização da técnica CIELab (L^* , a^* e b^*), na qual a luminosidade (L^*) varia do preto ao branco (0 a 100), a coordenada a^* de verde a vermelho (-60 até +60) e a coordenada b^* de azul a amarelo (-60 até +60) (50). A Figura 4.1 ilustra um esquema para auxiliar na compreensão da variação nas coordenadas L^* , a^* , e b^* . Para este ensaio foram utilizadas amostras com dimensões 4x12x63mm e foram realizadas 4 medidas ao longo do comprimento de cada amostra. Esta técnica foi utilizada para verificar as modificações de coloração causadas pelos diferentes aditivos adicionados ao resíduo PEBD/Al.

Figura 4.1 - Esquema da variação de coloração nas coordenadas L^* , a^* e b^* (61).



Fonte: CIELab

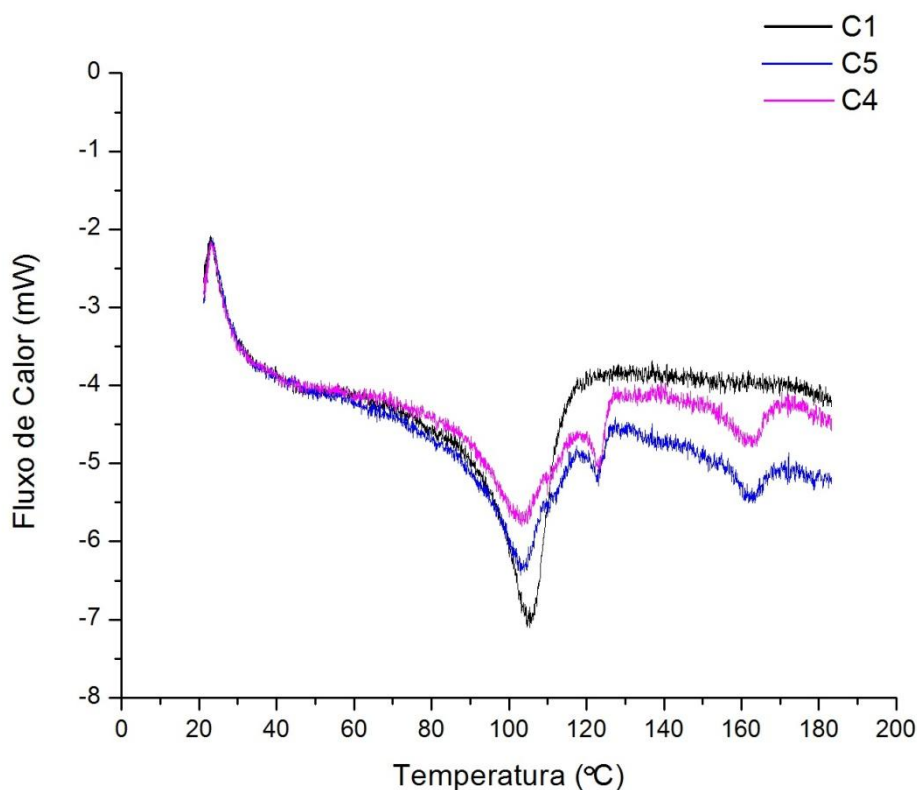
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

5.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados das análises de DSC permitiram o levantamento das curvas de "Fluxo de Calor vs. Temperatura", sendo os valores utilizados do primeiro aquecimento e resfriamento. A Figura 5.1 mostra a influência do teor crescente de PEBD/Al no PEBD.

Figura 5.1 - Efeito da diluição do PEBD/Al com PE reciclado no pico de fusão durante o primeiro aquecimento em uma taxa de 2 °C/min, onde: C1 representa 100% de PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.



Fonte: O autor.

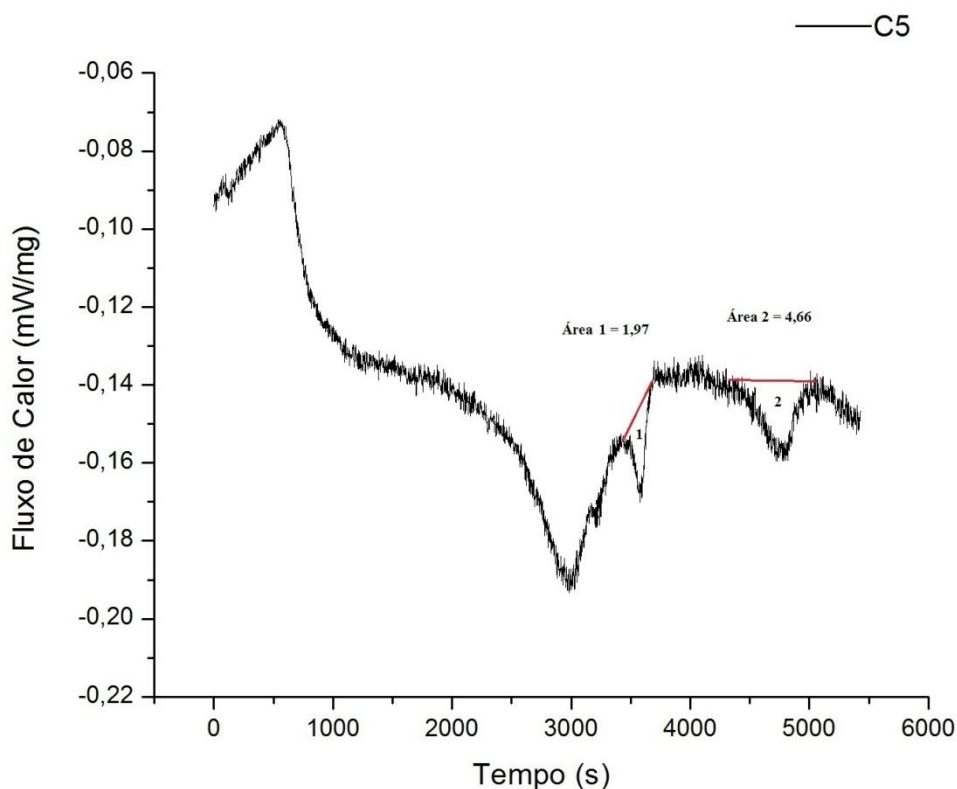
Na Figura 5.1 observa-se uma grande diferença entre as curvas das composições contendo Al (C4 e C5) e a do PEBD reciclado puro (C1). Nota-se a existência de três picos bem definidos e um quarto pico de menores proporções situado no ponto de encontro entre as curvas C4 e C5 com a curva C1. De acordo com o estudo realizado por Santos (50) o PEBD pode apresentar duplo pico de fusão possivelmente relacionado a uma heterogeneidade dos cristais presentes na amostra. Dessa forma acredita-se que a presença do Al no PEBD teve

como resultado uma heterogeneidade dos cristais formados e isso teve como consequência o aparecimento de um duplo pico de fusão, para as composições C4 e C5.

Segundo os estudos feitos por Lopes e Felisberti (8) a temperatura de fusão do PEBD/Al e do PEBD são, respectivamente, 107 °C e 106 °C. Para a composição C1 obteve-se o valor de 105 °C para sua temperatura de fusão, e nas composições C4 e C5 o valor foi praticamente o mesmo e igual a 106 °C.

Os últimos dois picos acredita-se que sejam oriundos de uma contaminação surgida no processo de reciclagem. Em função da faixa de temperatura na qual os picos se apresentam acredita-se que sejam devido a presença de uma pequena quantidade de Polietileno Linear de Baixa densidade (PELBD) e de Polipropileno (PP). Uma estimativa dessa contaminação foi feita realizando-se o levantamento da curva de "Fluxo de Calor (mW/mg) vs. Tempo (s)" para a composição C5 a qual é do resíduo de PEBD/Al reciclado, como mostra a Figura 5.2.

Figura 5.2 - Curva para o levantamento da área dos picos de contaminação da composição C5 a qual apresenta somente PEBD/Al.



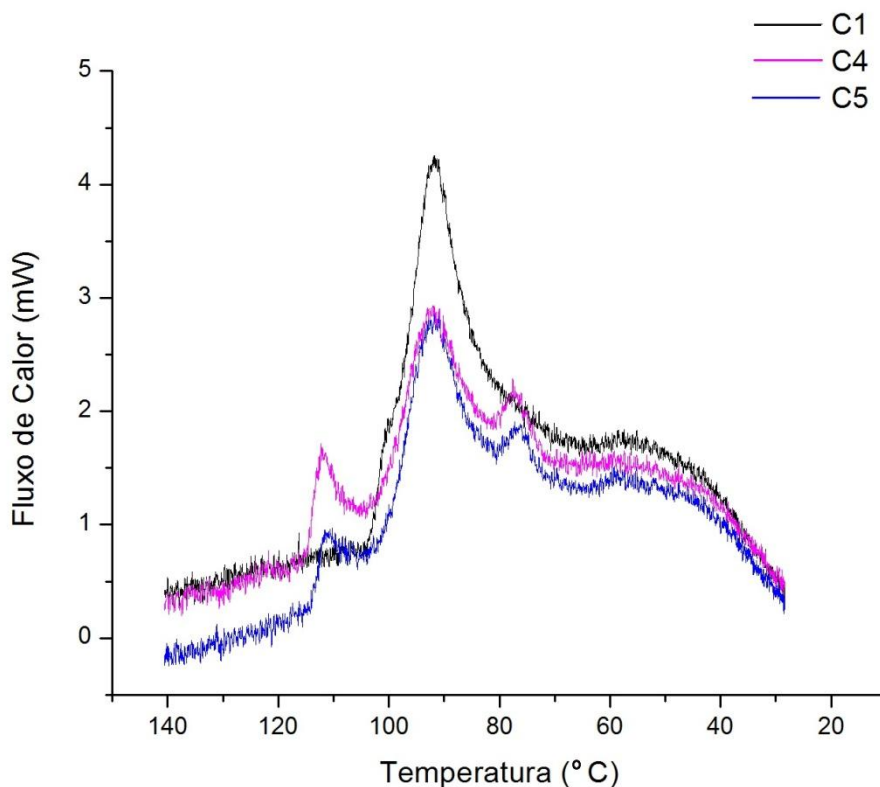
Fonte: O autor.

Realizando a integração da área dos picos 1 e 2 na curva C5 da Figura 5.2 e tomando como base um valor de entalpia de fusão de 120,7 J/g para o PEBDL e 93,1 J/g para o PP,

(51,52), chega-se a um valor aproximado de 1,6% de PEBDL e 5,0% de contaminação de PP no material oriundo da reciclagem das embalagens.

Durante o resfriamento o comportamento exibido pelas composições C1, C4 e C5 é apresentado na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Efeito da diluição do PEBD/Al com PE reciclado no pico de cristalização à taxa de 2 °C/min, onde: C1 representa 100% de PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.

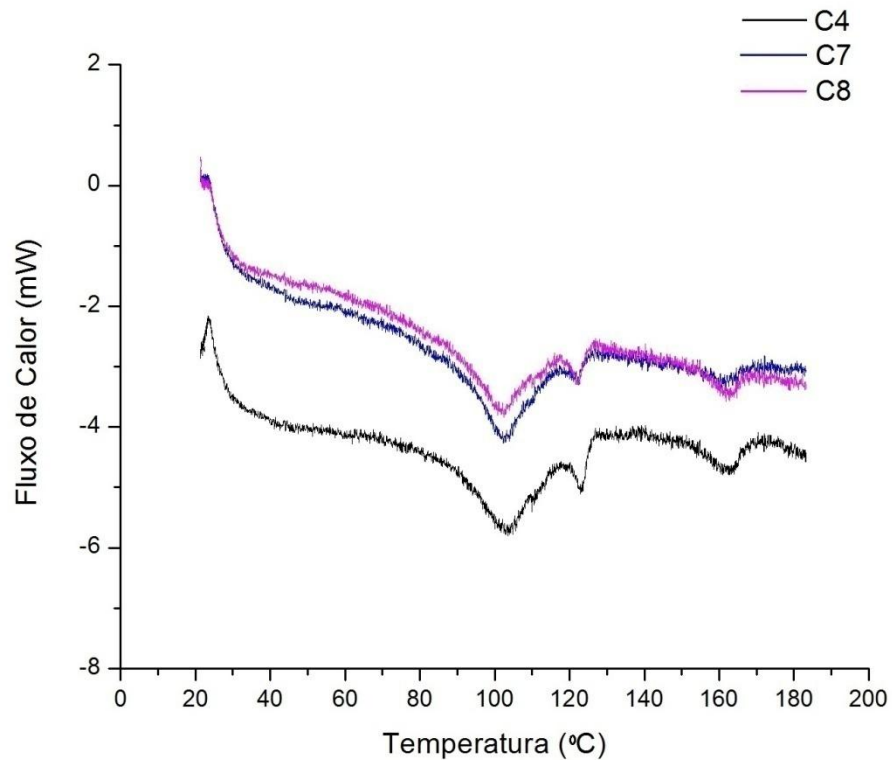


Fonte: O autor.

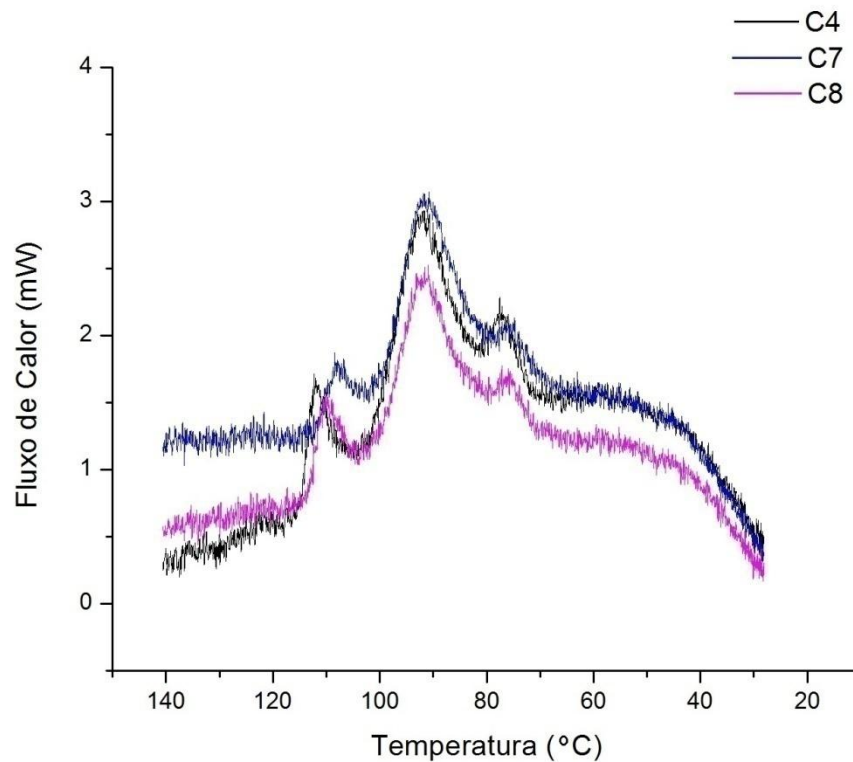
Observa-se que durante o resfriamento (Figura 5.3) a composição C1 apresentou temperatura de cristalização de 91 °C e para o PEBD nas composições C4 e C5 o valor encontrado foi de 92 °C. As composições C4 e C5 apresentaram ainda mais dois picos de cristalização, sendo o primeiro em 111°C e o último a 76 °C.

A influência causada pela presença do PBP no resíduo de PEBD/Al é mostrada na Figura 5.4.

Figura 5.4 - Efeito da presença do PBP na composição do resíduo de PEBD/Al durante o aquecimento (a) e resfriamento (b), onde: C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C7 50% PEBD/Al, 30% PE e 20% de PBP; C8 75% PEBD/Al, 5% PEBD e 20% de PBP.



(a)



(b)

A Figura 5.4.a mostra que o PBP, presente nas composições C7 e C8, não apresentou efeito significativo sobre os valores das temperaturas de fusão, conforme destacado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Efeito da borracha nas temperaturas de fusão.

	PELBD (°C)	PEBD (°C)	PP (°C)
C4	123	106	163
C7	122	104	160
C8	122	104	161

Fonte: O autor.

Durante o resfriamento das composições contendo PBP, C7 e C8 (Figura 5.4.b), no geral também não foi observada influência significativa sobre os valores da temperatura de cristalização para os diferentes picos, com exceção daquele referente ao PP na amostra C7. A Tabela 5.2 mostra tais resultados.

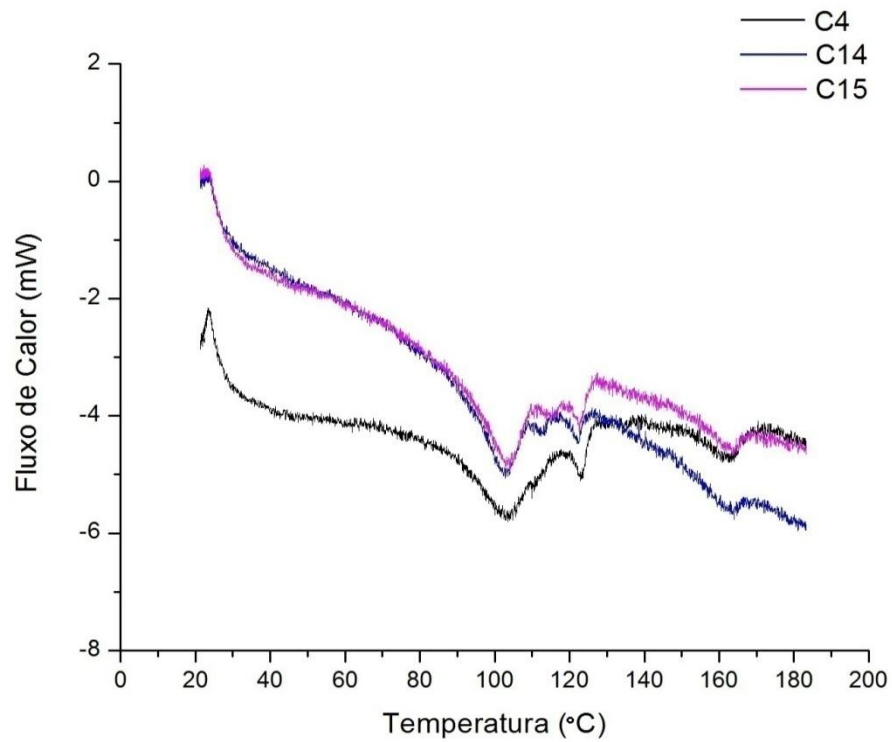
Tabela5.2 - Efeito da borracha nas temperaturas de cristalização.

	PELBD (°C)	PEBD (°C)	PP (°C)
C4	76	92	111
C7	76	91	107
C8	76	91	110

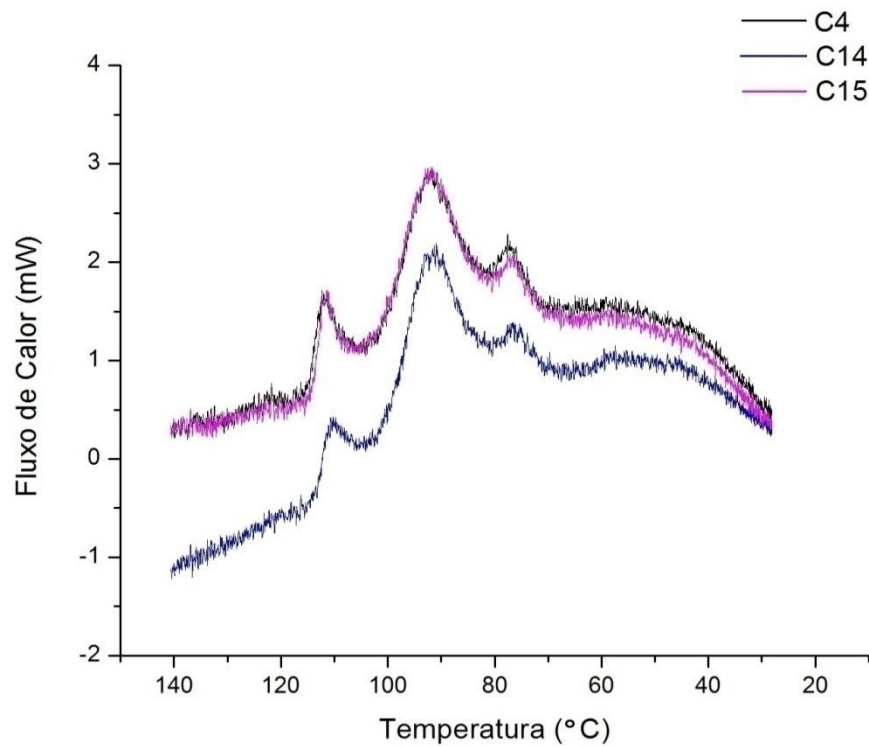
Fonte: O autor.

Por fim, a influência do negro de fumo e do Polybond[®] 3039 sobre as transições térmicas do resíduo PELBD/Al é demonstrada na Figura 5.5, tanto para os processos de fusão (a) quanto para o de cristalização (b).

Figura 5.5 - Efeito da presença do negro de fumo na composição do resíduo de PEBD/Al durante o aquecimento (a) e resfriamento (b), onde: C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C14 apresenta 75% PEBD/Al, 22% PEBD e 3% de MB-P450C; C15 apresenta 75% de PEBD/Al, 20% PEBD, 3% de MB-P450C e 2% de Polybond® 3039.



(a)



(b)

Fonte: O autor.

Durante o aquecimento (Figura 5.5.a) observa-se que para as transições referentes às contaminações não sofreram grandes alterações em seus valores (Tabela 5.3). Entretanto, o pico do PEBD teve sua característica de duplo pico de fusão reforçada pela presença do "master-batch" contendo negro de fumo (MB-P450C).

Tabela 5.3 - Efeito da negro de fumo nas temperaturas de fusão.

	PELBD (°C)	PEBD (°C)	PP (°C)
C4	123	106	163
C14	122	107	162
C15	123	107	164

Fonte: O autor.

Durante o resfriamento (Figura 5.5b) o perfil da curva é o mesmo, sendo que as temperaturas de cristalização apresentam valores muito próximos (Tabela 5.4). Além disso verifica-se que o Polybond[®] 3039 (C15) não teve nenhuma influência significativa sobre as temperaturas de transição térmicas do resíduo de PEBD/Al.

Tabela 5.4 - Efeito da negro de fumo nas temperaturas de cristalização.

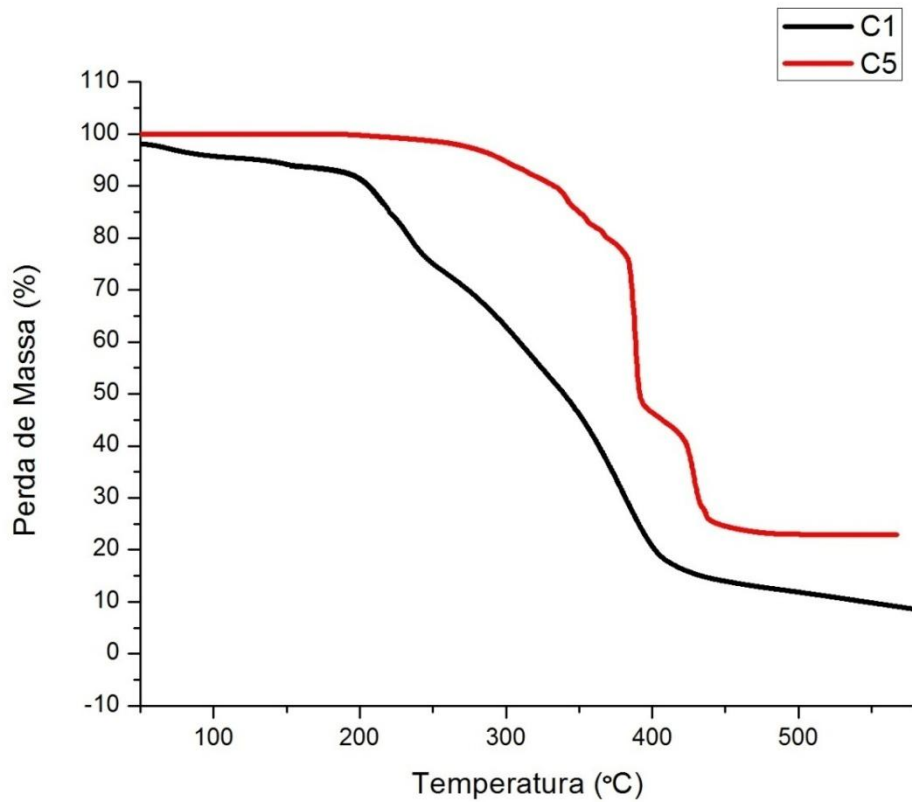
	PELBD (°C)	PEBD (°C)	PP (°C)
C4	76	92	111
C14	76	93	112
C15	77	93	111

Fonte: O autor.

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 5.6 apresenta o resultado da análise termogravimétrica para as amostras de composição padrão. Pode-se observar que nos dois materiais existem dois processos de perda de massa sendo que em C5 estes dois processos podem ser mais facilmente diferenciados. Outro fato que pode ser notado é que em C5 o processo de decomposição inicia em uma temperatura maior o que é uma evidência de um aumento na resistência à termooxidação. Segundo Lopes e Felisberti (8), tal fato deve-se a presença do Al na composição o qual funciona como uma barreira contra a difusão do oxigênio. Por meio dessa curva ainda pode-se determinar qual o teor de Al contido na amostra utilizada nesta análise tendo como base a suposição de que à temperatura máxima do ensaio a matriz de PEBD já foi degradada por completo, restando apenas o Al. Com base nisto pode-se verificar que a amostra apresentava em torno de 22% de Al, revelando uma diferença com o valor encontrado por Lopes e Felisberti (8) que foi de 15% de Al.

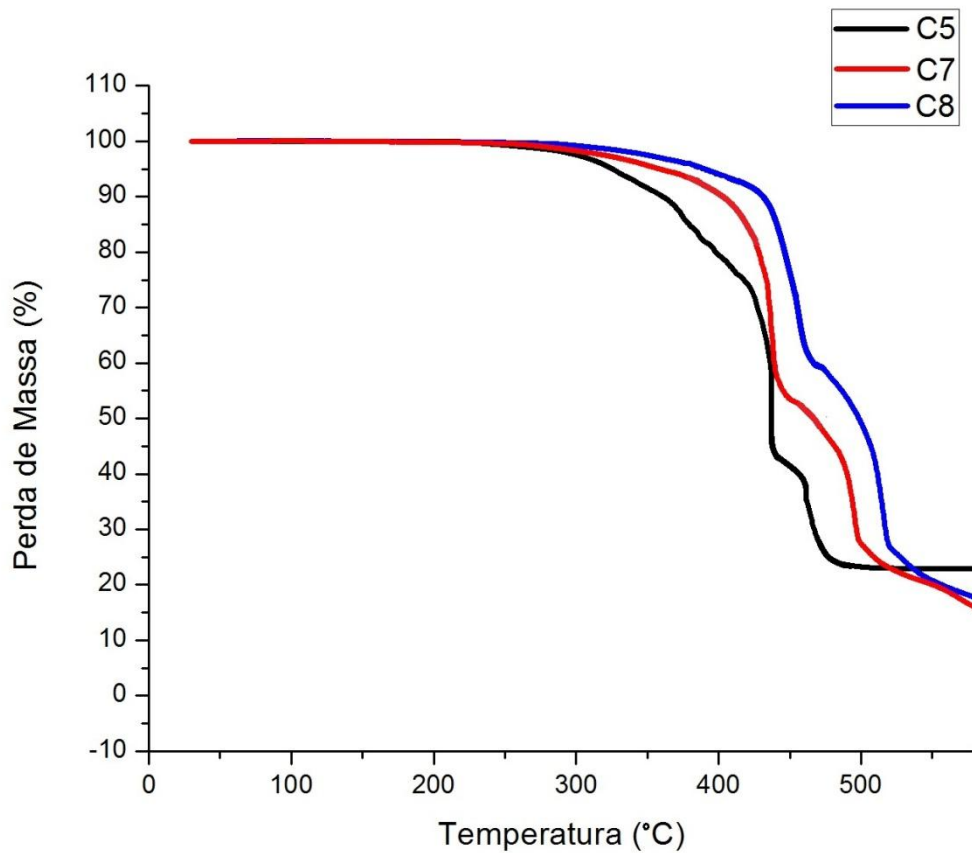
Figura 5.6 - Curvas de perda de massa para as amostras de composição padrão em atmosfera de ar sintético, onde: C1 é constituída de apenas PEBD e C5 por PEBD/Al.



Fonte: O autor.

Em relação à amostra padrão C5 foi observado que a presença do pó de borracha de pneu resulta em um aumento na resistência termooxidativa do compósito, possivelmente devido ao seu teor de negro de fumo. A Figura 5.7 ilustra esse comportamento, nela pode-se verificar que também existe um aumento nessa resistência. Possivelmente isto se deve ao aumento no teor de PEBD/Al uma vez que, como já dito anteriormente, segundo Lopes e Felisberti (8), o Al funciona como barreira contra a difusão de oxigênio. Dessa forma, quando se aumenta o teor de Al a barreira contra a difusão do oxigênio também aumenta, o que dificulta mais a termooxidação. Nas amostras C7 e C8 os resíduos ao final do ensaio, respectivamente 13% e 15%, são atribuídos ao Al proveniente do PEBD/Al e aos sólidos que não volatizam da borracha de pneu que, segundo Castro (51), correspondem à quantidade de negro de fumo e outras cargas inorgânicas.

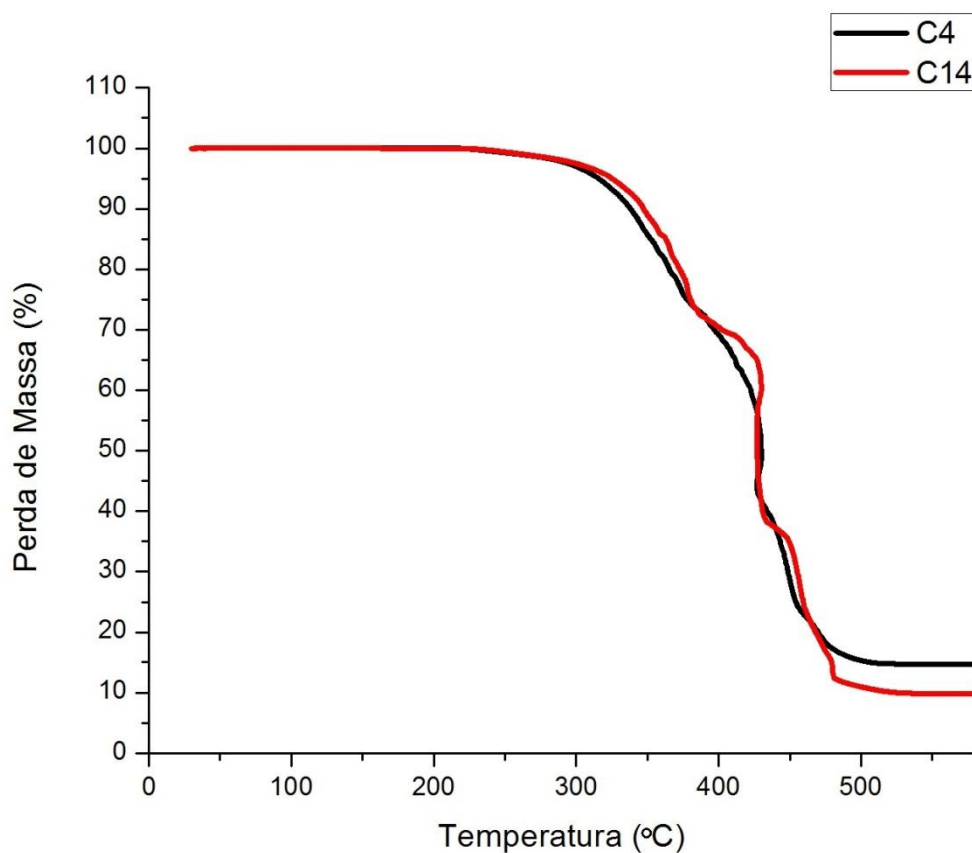
Figura 5.7 - Curvas de perda de massa que exibem o efeito da presença de PBP, as composições exibidas são: C5 com 100% de PEBD/Al; C7 com 50% de PEBD/Al, 30% PEBD e 20% de PBP; C8 com 75% de PEBD/Al, 5% de PEBD e 20% de PBP.



Fonte: O autor.

A Figura 5.8 mostra as curvas de perda de massa das amostras C4 e C14 nas quais a diferença na composição encontra-se na presença do aditivo MB-P450C que possui negro de fumo. Pode-se notar que devido a presença do negro de fumo tem-se uma mudança no modo como ocorre o processo de termooxidação do compósito uma vez que para C4 existem 2 processos de perda de massa e para C14 existem 3 processos. Essa diferença tem como resultado um leve aumento na resistência termooxidativa do material na faixa dos 400 °C. Outro fator que deve-se ressaltar é que a quantidade de Al contida na amostra de C14 (10%) é menor do que em C4 (15%) e, caso esse valor fosse igual, possivelmente esse aumento na resistência termooxidativa em função da presença do negro de fumo seria mais evidente.

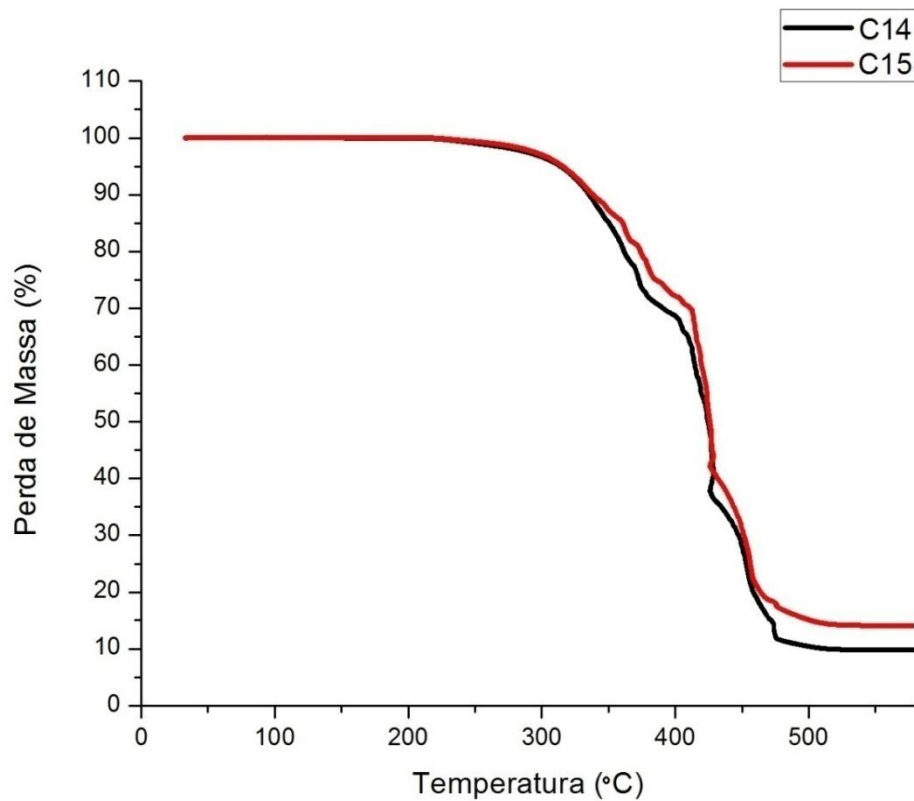
Figura 5.8 - Curvas de perda de massa que exibem o efeito do Negro de Fumo na composição onde: C4 é composta por 75% de PEBD/Al e 25% de PEBD; C14 apresenta 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C.



Fonte: O autor.

No que diz respeito ao compatibilizante Polybond 3039 não foi observada nenhuma variação significativa sobre as propriedades termooxidativas, como mostra ilustrado na Figura 5.9 para as composições C14 e C15. A leve diferença observada pode ser atribuída talvez a uma diferença apenas no teor Al das amostras retiradas, conforme diferença de massa final em altas temperaturas.

Figura 5.9 - Curvas de perda de massa que exibem o efeito do compatibilizante onde: C14 é composta por 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; C15 apresenta 75% de PEBD/Al, 20% de PEBD, 3% de MB-P450C e 2 % de Polybond® 3039.

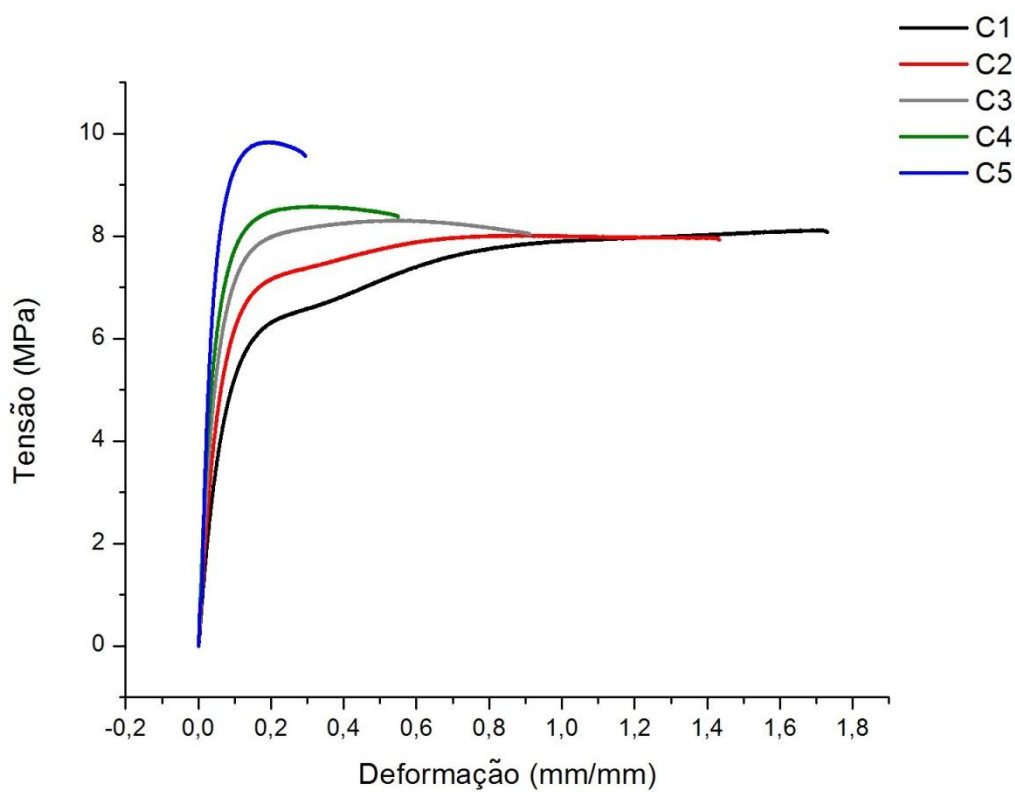


Fonte: O autor.

5.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Com os resultados fornecidos pelos ensaios de tração foi possível realizar o levantamento das curvas médias de tensão vs. deformação das diversas composições. Para as composições de diluição as curvas estão apresentadas na Figura 5.10.

Figura 5.10 - Curvas de tração das composições de diluição, onde: C1 apresenta 100% de PEBD; C2 25% PEBD/Al e 75%PEBD; C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.



Fonte: O autor.

Pela análise do gráfico acima (Figura 5.10) é possível notar claramente que existe um aumento do módulo elástico e redução da ductilidade da amostra a medida que aumenta a concentração de Al, uma vez que a C1 é a composição de referência e apresenta apenas PEBD de reaproveitamento e C5 é o resíduo de PEBD/Al oriundo da reciclagem de embalagens cartonadas. Esse aumento no módulo elástico pode ser confirmado com os valores obtidos para esta grandeza, os quais estão apresentados na Tabela 5.5. Como pode-se notar, o valor do módulo está abaixo do valor esperado para o PEBD segundo Coutinho (11) e pelos valores contidos no Handbook de polímeros (53) (102-310 MPa). Pode-se atribuir isto ao fato desta medida ter sido realizada sem a utilização de um extensômetro e, portanto, serve como aproximação. Além disso este material é de reuso e por esse motivo já passou por pelo menos um reprocesso o que pode causar uma degradação no material, resultando em propriedades mecânicas mais baixas (54,55) do que de materiais virgens, que é o caso dos valores citados.

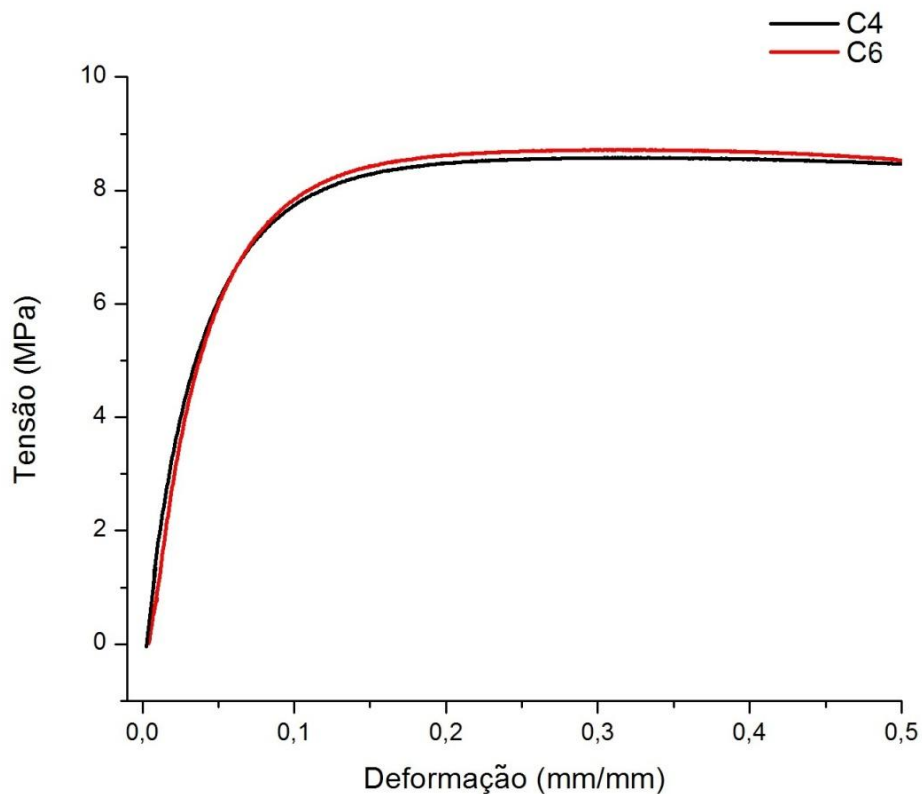
Tabela 5.5 – Módulo elástico das composições de diluição.

Composição	Módulo Elástico (MPa)	R ²
1	58,01	0,97
2	79,39	0,98
3	105,10	0,98
4	133,40	0,99
5	188,10	0,99

Fonte: O autor.

Ainda relacionado as composições de diluição, a presença do Polybond® 3039 na concentração utilizada (2%) não apresentou um efeito significativo sobre propriedades mecânicas, como mostrado no gráfico da Figura 5.11.

Figura 5.11 - Influência da presença do compatibilizante nas composições de diluição, onde: C4 apresenta 75% de PEBD/Al e 25% de PEBD enquanto C6 possui 75% PEBD/Al, 23% de PEBD e 2% de Polybond® 3039.

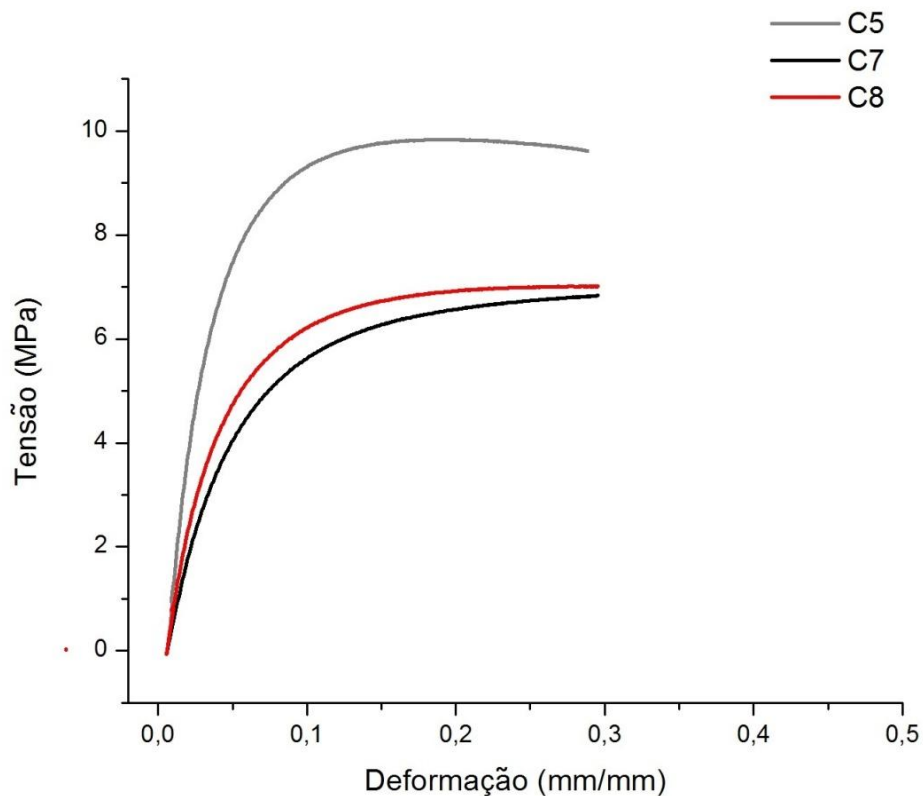


Fonte: O autor.

Nas composições contendo PBP o primeiro levantamento feito mostrou que a presença da borracha tem um forte efeito de redução na rigidez do compósito, o que está de acordo com o estudo feito por Araújo (38) utilizando uma matriz de PS e também com o estudo realizado por Souza (56) para matrizes de PEBD e PEAD. Além disso, foi possível

notar que, mantendo-se a fração de borracha constante, tem-se um aumento na rigidez do material compósito aumentando-se a fração do resíduo PEBD/Al. Isto é demonstrado na Figura 5.12, pois a curva de C7 apresenta um ângulo um pouco mais agudo com o eixo de deformação que a curva de C8. A Tabela 5.6 mostra os valores dos módulos elásticos para essas composições que confirmam esta observação.

Figura 5.12 - Curvas de tração das composições contendo 20% PBP, onde: C5 apresenta 100% PEBD/Al; C7 50% PEBD/Al, 30% PE e 20% de PBP; C8 75% PEBD/Al, 5% PEBD e 20% de PBP.



Fonte: O autor.

Tabela 5.6 - Módulo elástico das composições com 20% de PBP.

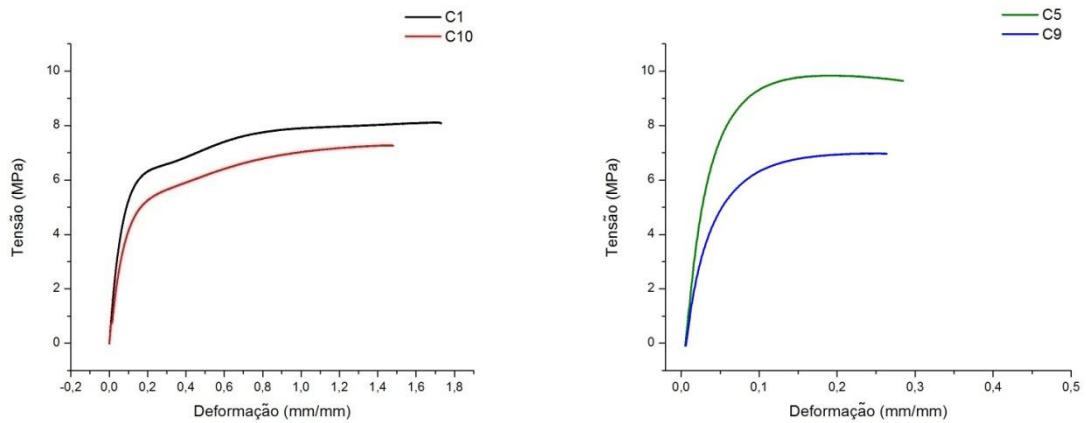
Composição	Módulo Elástico (MPa)	R ²
5	188	0,99
7	62	0,97
8	65	0,96

Fonte: O autor.

As curvas apresentadas na Figura 5.13 mostram em (a) a influência que a presença do PBP causa no PEBD. Neste caso nota-se uma redução de rigidez e de ductilidade o que está em concordância com os trabalhos já realizados (38,56,57) em que foi observada a capacidade da borracha em reduzir a rigidez da matriz, conforme mostra a Tabela 5.3. A

característica de redução da ductilidade observada possivelmente deve-se às partículas de borracha atuarem acelerando o processo de fissuramento (21,58). Em (b) temos a influência da borracha no resíduo de PEBD/Al e percebe-se a mesma tendência apresentada em (a). Os valores dos módulos elásticos para as composições em questão são mostrados na Tabela 5.7.

Figura 5.0.13 - (a) Influência da borracha no PEBD, onde: C1 apresenta 100% PEBD e C10 80% PEBD e 20% PBP. (b) Influência da borracha no resíduo de PEBD/Al, onde: C5 apresenta 100% PEBD/Al e C9 80% PEBD/Al e 20% PBP.



Fonte: O autor.

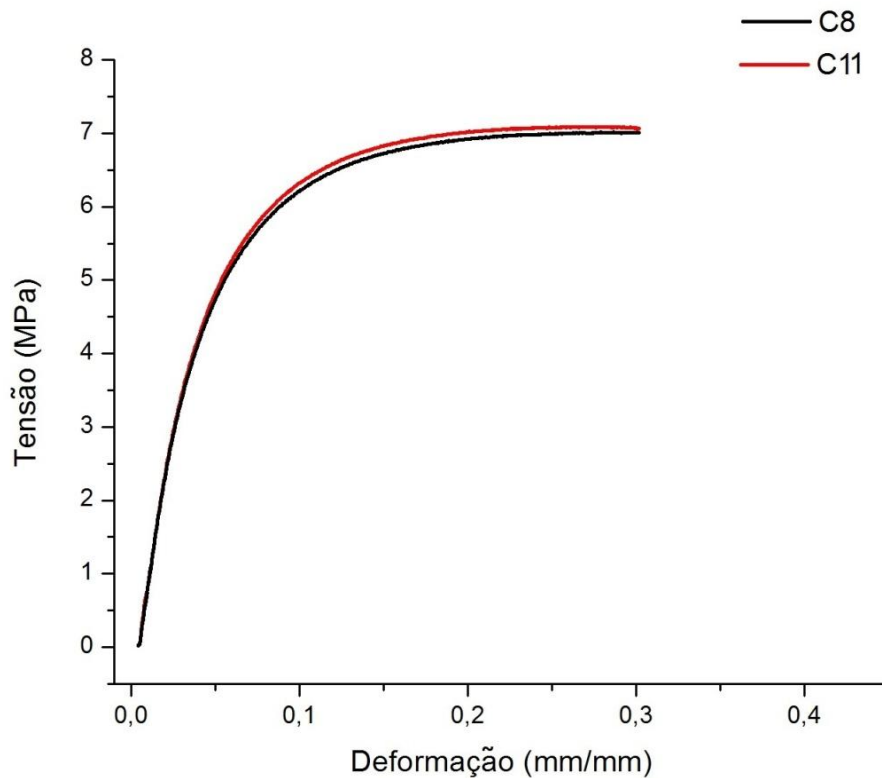
Tabela 5.7 - Influência do PBP no PEBD e PEBD/Al.

Composição	Módulo Elástico (MPa)	R ²
1	58,01	0,97
5	188,10	0,99
9	65,15	0,95
10	46,49	0,99

Fonte: O autor.

Novamente a presença do Polybond[®] 3039 não demonstrou nenhum efeito significativo sobre as propriedades mecânicas como é mostrado nas curvas apresentadas na Figura 5.14.

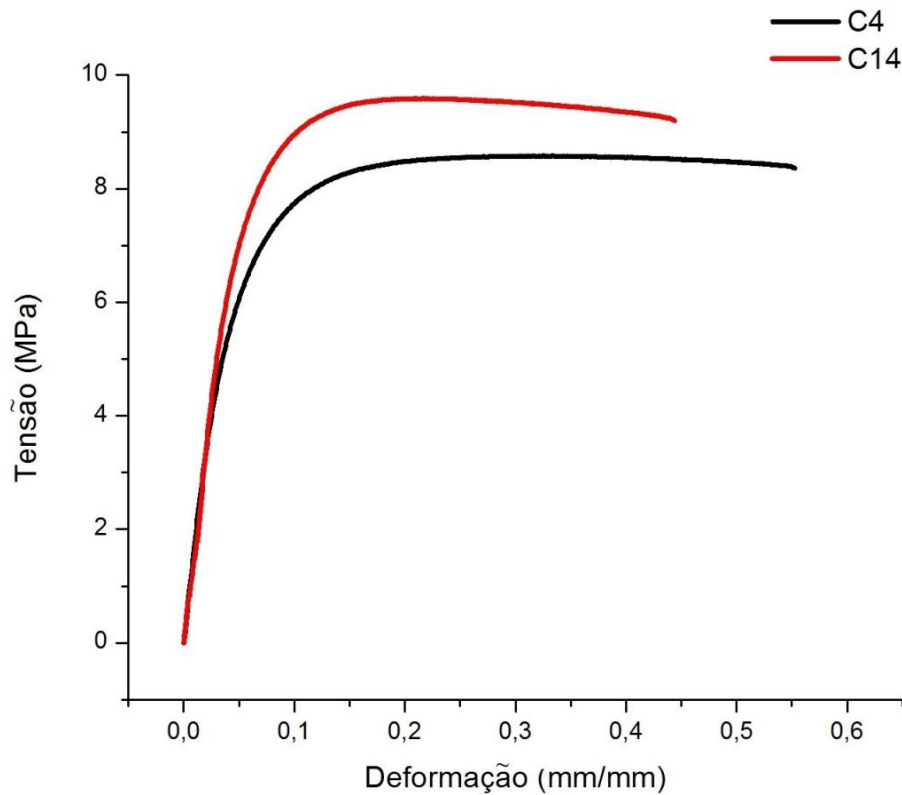
Figura 5.14 - Influência da presença do compatibilizante nas composições contendo 20% de PBP, onde: C8 apresenta 75% PEBD/Al, 5% PEBD; C11 apresenta 75% de PEBD/Al, 3% PEBD e 2% de Polybond® 3039.



Fonte: O autor.

A análise dos resultados da composição contendo negro de fumo revelou que a presença desse material na composição causou um aumento na tensão de escoamento e uma redução de tenacidade, como demonstram as curvas apresentadas na Figura 5.14. Estas observações mostram a capacidade do negro de fumo de atuar também como um agente de reforço e não somente como um eficiente absorvedor de radiação UV (42).

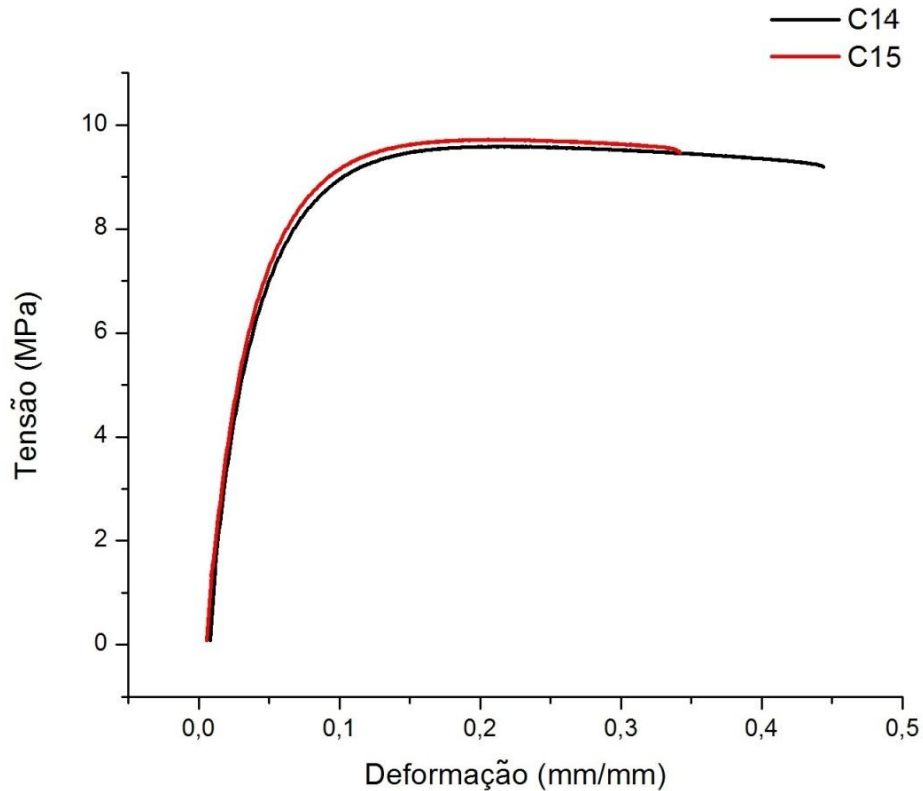
Figura 5.15 - Influência da presença do negro de fumo na composição do compósito, onde: C4 apresenta 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C14 75% de PEBD/Al, 22% PEBD e 3% de MB-P450C.



Fonte: O autor.

Assim como nas outras composições a presença do compatibilizante não demonstrou nenhum efeito significativo (Figura 5.16). Porém, mesmo não sendo muito significativo, observa-se uma tendência do Polybond® 3039 aumentar levemente a tensão de escoamento do compósito, pois este efeito se repete nas Figuras 5.11 e na Figura 5.14. Possivelmente o baixo teor de 2% não foi suficiente para acentuar este efeito nas propriedades mecânicas.

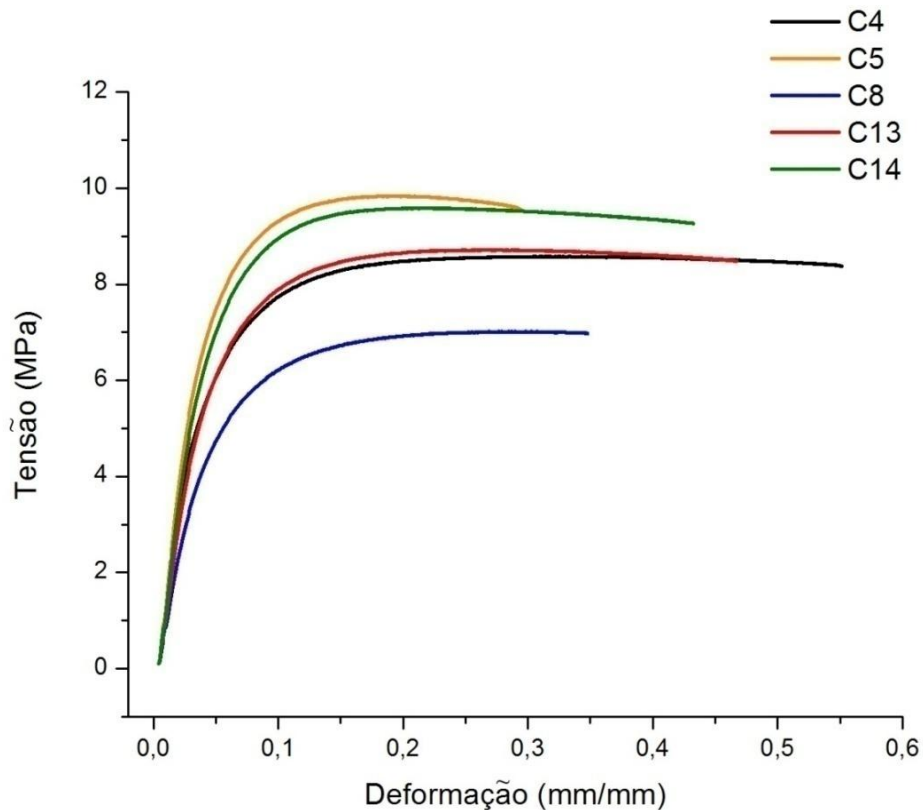
Figura 5.16 - Influência da presença do compatibilizante na composição com negro de fumo, onde: C14 apresenta 75% PEBD/Al, 22% PEBD e 3% de MB-P450C; C15 apresenta 75% de PEBD/Al, 20% PEBD, 3% de MB-P450C e 2% de Polybond® 3039.



Fonte: O autor.

Comparando as diferentes cargas utilizadas nos compósitos a Figura 5.17 mostra que a adição de PEBD ao resíduo de PEBD/Al resulta em menor rigidez e maior ductilidade. Pode-se constatar esta observação comparando as curvas C4 e C5. Por outro lado, o negro de fumo já atua como agente de reforço mesmo para a baixa concentração utilizada do aditivo MB-P450C (3%), como pode-se notar pelas curvas de C14 e C4. A adição de 10% de borracha ao compósito contendo 75% de PEBD/Al demonstrou exercer influência semelhante a adição apenas de PEBD e isso pode ser visualizado comparando-se as curvas C4 e C13. Maiores quantidades de PBP (C8) resultaram em um efeito de redução de rigidez e ductilidade do material compósito. Dessa forma, do ponto de vista de propriedades mecânicas, pode-se afirmar que a adição de negro de fumo ao resíduo de PEBD/Al é o melhor meio de se aumentar as propriedades mecânicas (módulo elástico), alterando-se também a característica física de cor do resíduo, isso se comparados os resultados com os efeitos da adição do pó de borracha. E também verifica-se que a adição de 10% de PBP foi mais vantajosa no que diz respeito a manter as propriedades mecânicas alterando-se o aspecto de cor do material.

Figura 5.17 - Influência do tipo de carga, onde: C4 é constituída de 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al; C8 apresenta 75% de PEBD/Al, 5% PEBD e 20% de PBP; C13 possui 75% de PEBD/Al, 15% de PEBD e 10 de PBP; C14 é composta de 75% PEBD/Al, 22% PEBD e 3% MB-P450C (%).



Fonte: O autor.

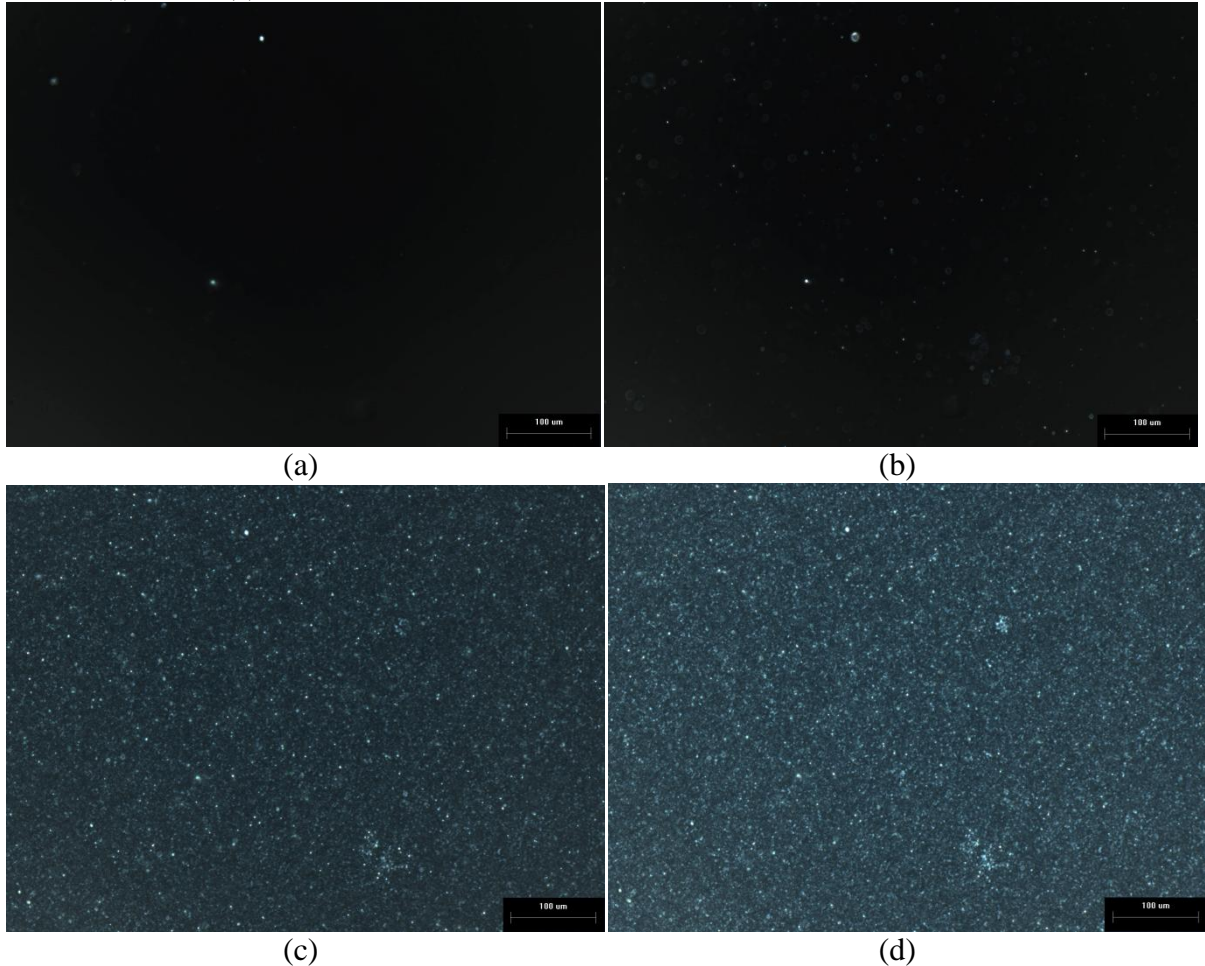
5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

5.3.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada com Estágio a Quente (Hot Stage)

O PEBD é um polímero parcialmente cristalino que apresenta uma macroestrutura conhecida como esferulítica (20). Ao realizar a análise de microscopia ótica de luz polarizada com estágio quente confirmou-se a presença desta macroestrutura, porém as dimensões desta são bem reduzidas, como mostra a sequência de imagens na Figura 5.18. Nesta figura observa-se a evolução da estrutura durante o resfriamento do PEBD a partir do material fundido. Na Figura 5.18(a) o material encontra-se completamente fundido sendo que os pontos que observados são possivelmente apenas bolhas formadas no interior da lâmina ou então algum tipo de contaminação desconhecida. Já na Figura 5.18(b) observam-se alguns pontos onde pequenos esferulitos começam a se formar e nas Figuras 5.18 (c) e (d) o processo de formação de esferulitos se torna bem mais acentuado não sendo possível diferenciar regiões de material fundido na imagem. Com exceção das composições 14 e 15 nas quais não

foi possível realizar esta análise, devido a coloração das amostras, os resultados exibidos para as demais composições são muito similares e nenhuma tendência de nucleação a partir dos “flakes” de Al ou então das partículas de PBP foi detectada.

Figura 5.18 - Evolução da estrutura no resfriamento para o PEBD nas seguintes temperaturas: (a) 125,7°C; (b) 114,6°C; (c) 91,6°C; (d) 81,7°C.



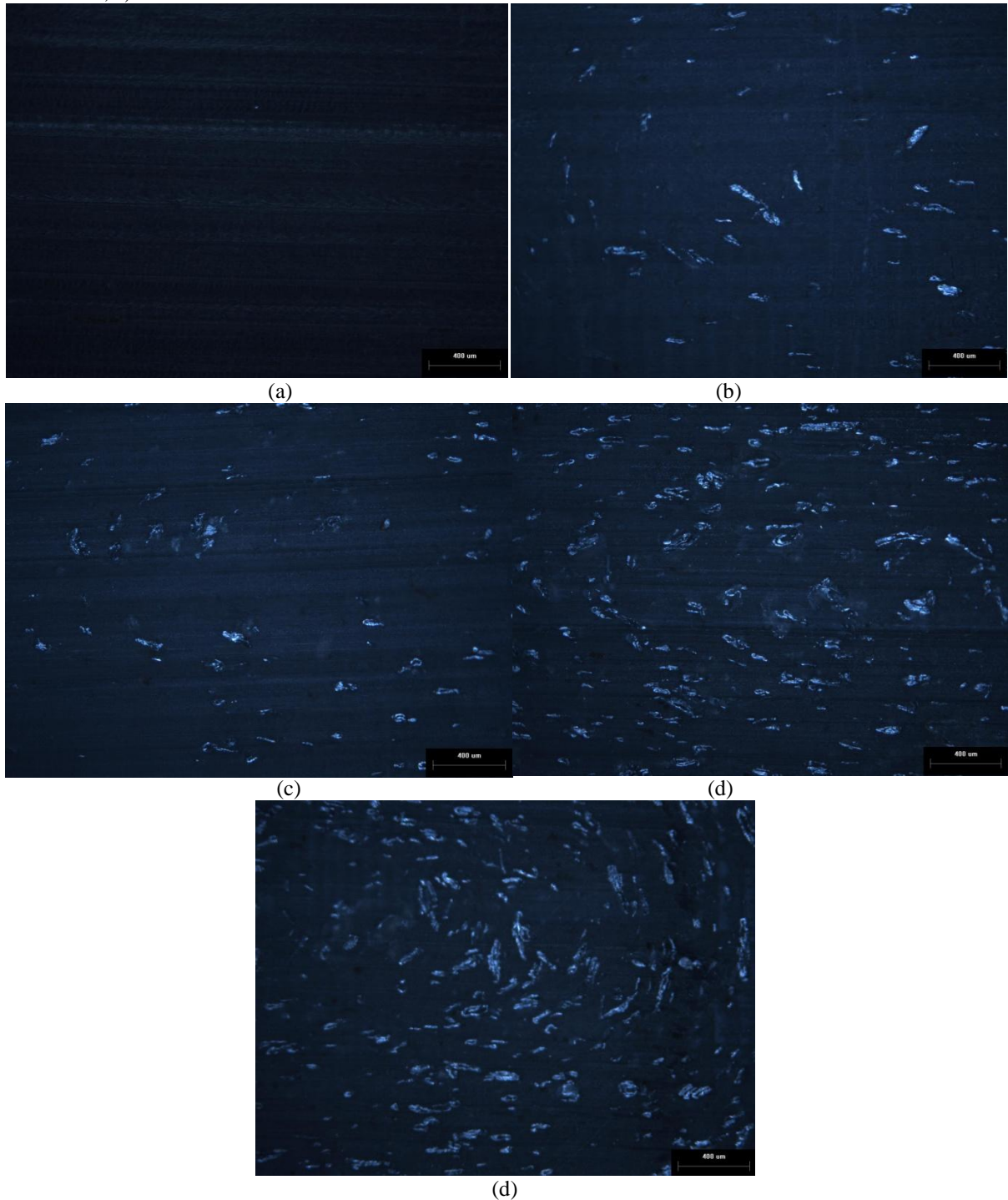
Fonte: O autor.

5.3.2 Microscopia Óptica (MO)

A Figura 5.19 apresenta as micrografias ópticas das composições de diluição do resíduo de PEBD/Al. A análise dessas imagens permite identificar que existe um padrão de alinhamento resultante do corte realizado por microtomagem das amostras. Pode-se facilmente observar os “flakes” de Al e, com o aumento da quantidade de PEBD/Al na composição, maior é a presença dessas estruturas na imagem. Medidas da espessura dos “flakes” de Al forneceram valores variando entre 4µm e 9µm, sendo que conforme a literatura (33) a espessura do filme de Al nas embalagens é de 6,5µm. Dessa forma pode-se notar que

possivelmente o processo de reciclagem seja responsável por gerar uma grande variedade de dimensões de espessura para os "flakes" de Al.

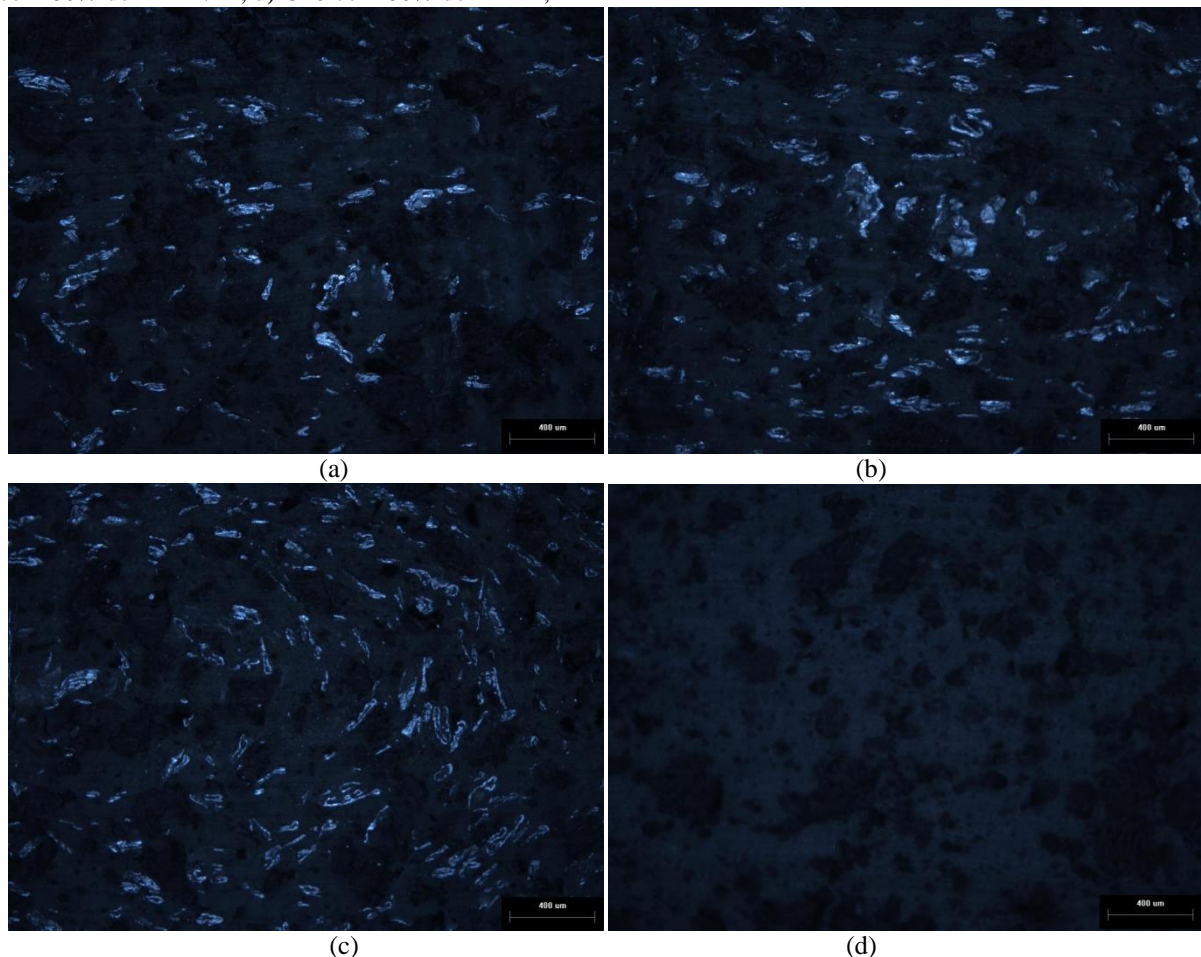
Figura 5.19 - Microscopia óptica das composições de diluição onde: a) corresponde a C1 que apresenta 100% PEBD; b) é a C2 com 25% PEBD/Al e 75% PEBD; c) C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD; d) C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; e) C5 100% PEBD/Al.



Fonte: O autor.

A Figura 5.20 mostra as imagens de MO das composições contendo 20% de PBP. Nas imagens a, b e c pode-se notar o aumento da quantidade de "flakes" de alumínio na estrutura do material em função do aumento da concentração de PEBD/Al e também verifica-se a presença das partículas de borracha (pontos mais escuros na imagem) ao longo de toda a estrutura. Na Figura 5.20(d), por existir apenas PEBD e PBP, é possível ver claramente as partículas de borracha na matriz de PEBD, percebendo-se a existência de grande variedade de tamanhos das partículas de PBP, com valores entre $27\mu\text{m}$ e $545\mu\text{m}$. Este tamanho máximo é compatível com a abertura da malha da peneira de 35 mesh ($500\mu\text{m}$). Portanto, isto é um indicativo que não houve aglomeração do pó de borracha.

Figura 5.20 Microscopias óptica das composições contendo 20% de pó de borracha onde: a) é a C7 que apresenta 50% de PEBD/Al e 30% de PEBD; b) corresponde a C8 que possui 75% PEBD/Al e 5% PEBD; c) C9 com 80% de PEBD/Al; d) C10 com 80% de PEBD;

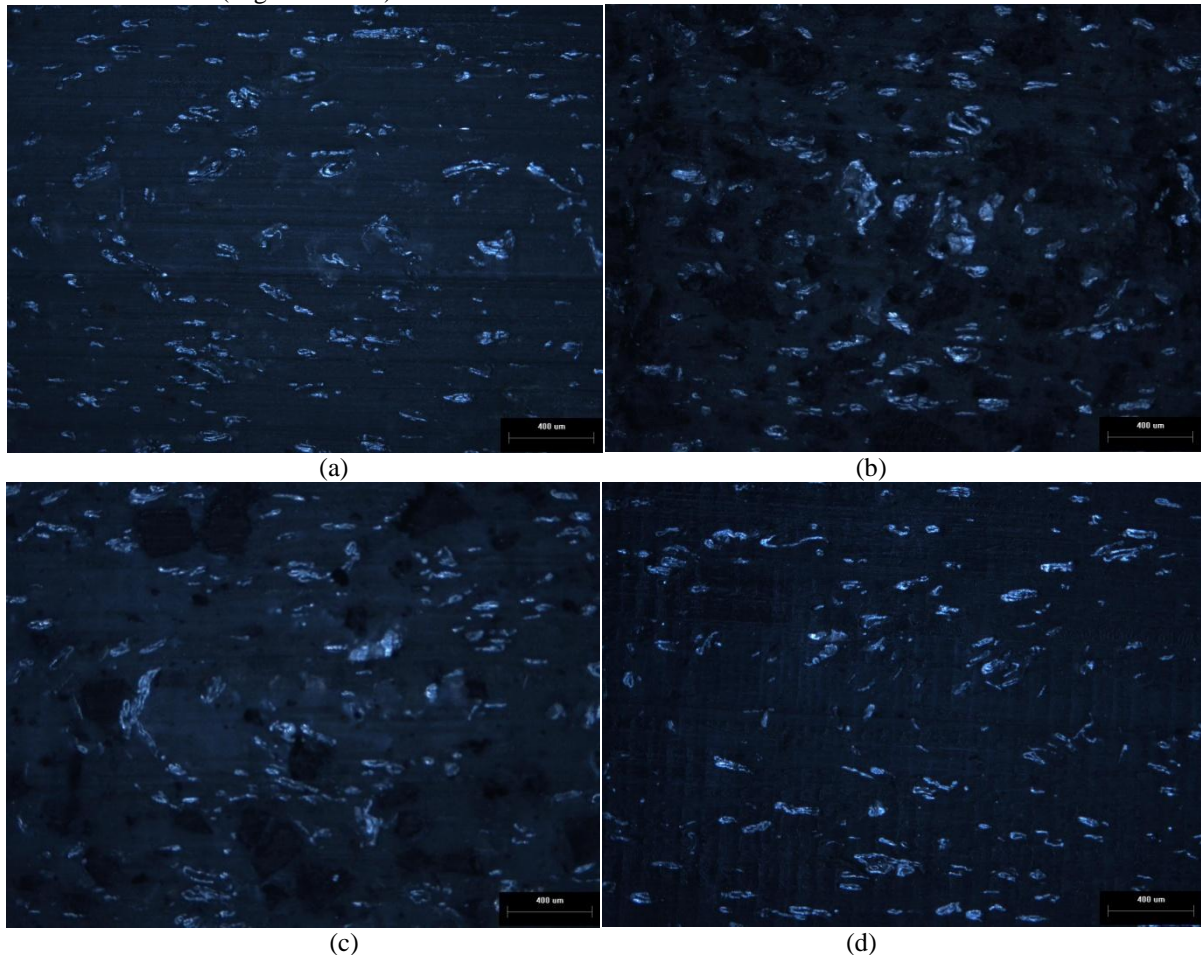


Fonte: O autor.

Um comparativo das microestruturas das diferentes composições contendo 75% de PEBD/Al é mostrado na Figura 5.21. Nas Figuras 5.21 a, b e c nota-se que, como esperado, em (a) existe Al uniformemente disperso ao longo da matriz de PEBD enquanto em (b) e (c)

percebe-se a presença também de partículas de borracha de tamanhos e formatos variados. Além disso é visível a menor quantidade de borracha em (c) o que se deve a sua composição (C13) conter metade da concentração de borracha (10%) da composição apresentada em (c). Por fim, na Figura 5.21 (d) não foi possível detectar as partículas de negro de fumo, pois, segundo Gomes (41) as partículas apresentam uma forma aproximadamente esférica de diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$, e também houve uma certa dificuldade no que diz respeito a luminosidade para fazer as imagens. Por serem amostras de cor preta a luminosidade do equipamento foi levada ao máximo para se conseguir imagens.

Figura 5.21 Comparativo das microestruturas dos compósitos com 75% de PEBD/Al e outras cargas: a) C4 que possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; b) C8 que possui 75% PEBD/Al, 20% de PBP e 5% PEBD; c) C13 que apresenta 75% de PEBD/Al, 10% de PBP e 15% de PEBD; d) C14 que possui 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C (negro de fumo).

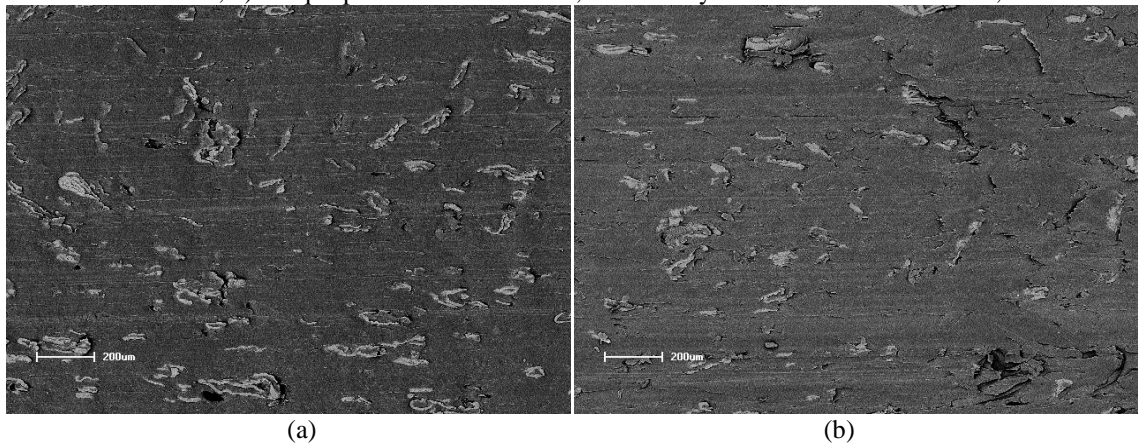


Fonte: O autor.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

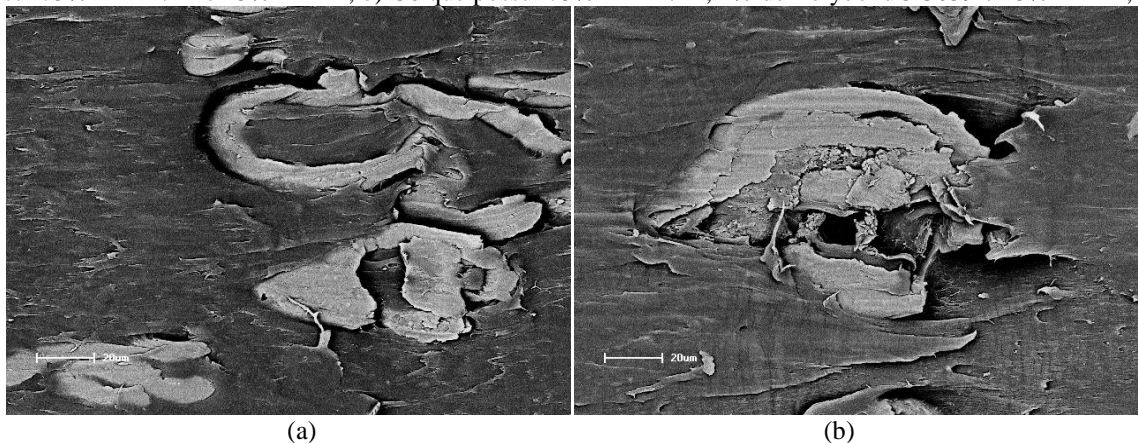
As Figuras 5.22 e 5.23 mostram as microestruturas das composições C4 e C6 onde a diferença está na presença do compatibilizante. Pode-se observar que não houve nenhuma alteração visível na interface entre a matriz e os "flakes" de alumínio, o que reforça o resultado do ensaio de tração que também não revelou nenhum aumento substancial das propriedades mecânicas em função da presença do compatibilizante. Este resultado nos permite concluir que o Polybond® 3039 não foi utilizado em concentração suficiente para surtir um efeito significativo ou então não é um bom compatibilizante entre Al e PEBD. Resultados similares a estes também foram observados para as demais composições contendo o Polybond® 3039.

Figura 5.22 - Microscopias Eletrônicas de Varredura das amostras de composição: a) C4 que possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; b) C6 que possui 75% PEBD/Al, 2% de Polybond® 3039 e 23% PEBD;



Fonte: O autor.

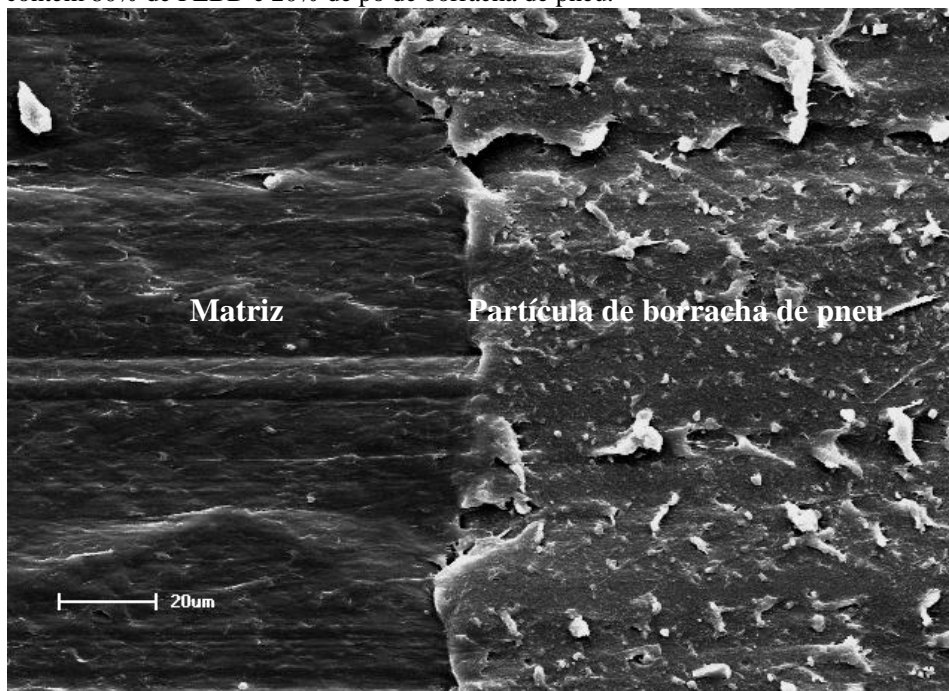
Figura 5.23- Microscopias Eletrônicas de Varredura das interfaces nas amostras de composição: a) C4 que possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; b) C6 que possui 75% PEBD/Al, 2% de Polybond® 3039 e 23% PEBD;



Fonte: O autor.

A imagem apresentada na Figura 5.24 traz uma ampliação da interface entre a borracha de pneu e a matriz de PEBD (composição C10). Pode-se notar que existe uma boa "adesão" nessa interface uma vez que essa superfície passou por um processo de corte e a interface entre os dois materiais permanece sem sinais de falha o que pode ser considerado um indicativo de compatibilidade entre o PEBD e o PBP.

Figura 5.24 - Imagem de MEV da interface entre o pó de borracha de pneu e a matriz de PEBD na composição C10, a qual contém 80% de PEBD e 20% de pó de borracha de pneu.



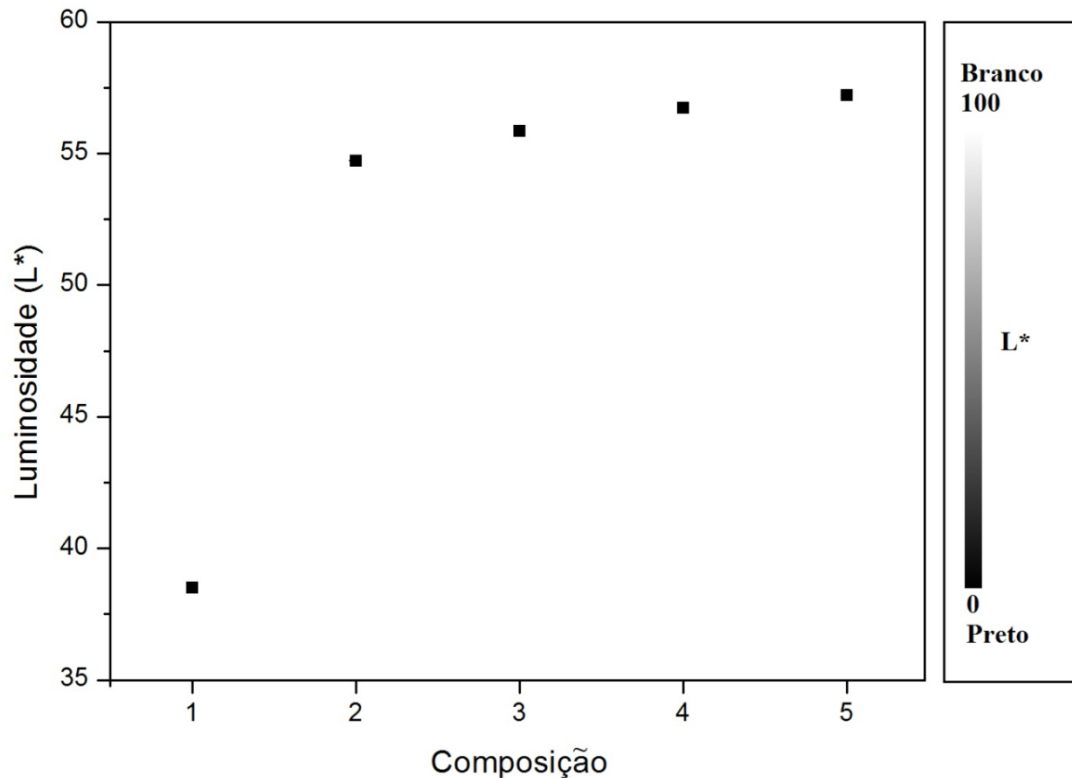
Fonte: O autor.

5.4 COLORIMETRIA

A Figura 5.25 apresenta o gráfico com as medidas de luminosidade (L^*) para as composições de diluição. Com esse resultado pode-se verificar uma clara tendência de aumento no valor de luminosidade quando aumenta-se o teor do resíduo de PEBD/Al na composição. Este aumento em L^* está associado a uma tendência ao branco das composições com maiores teores de PEBD/Al. No que diz respeito ao resultado da amostra de PEBD (C1) percebe-se uma certa incoerência com o que se observa a olho nu. Com base no trabalho feito por Grillo et al. (60) dependendo da espessura da amostra, o fundo utilizado na análise pode exercer influência nos resultados. Como o fundo utilizado foi uma superfície de mármore escura e a amostra apresenta um certo grau de transparência, a análise foi repetida utilizando-se um fundo branco, porém o resultado encontrado foi o mesmo indicando que a espessura da

amostra não permite influência do fundo utilizado sobre a medida. Uma outra observação importante sobre estes resultados é que a escala utilizada no gráfico não permitiu a visualização da barra de erro. Os valores de erro contidos nessa medida e nas demais pode ser verificado na Tabela A.1 contida nos anexos.

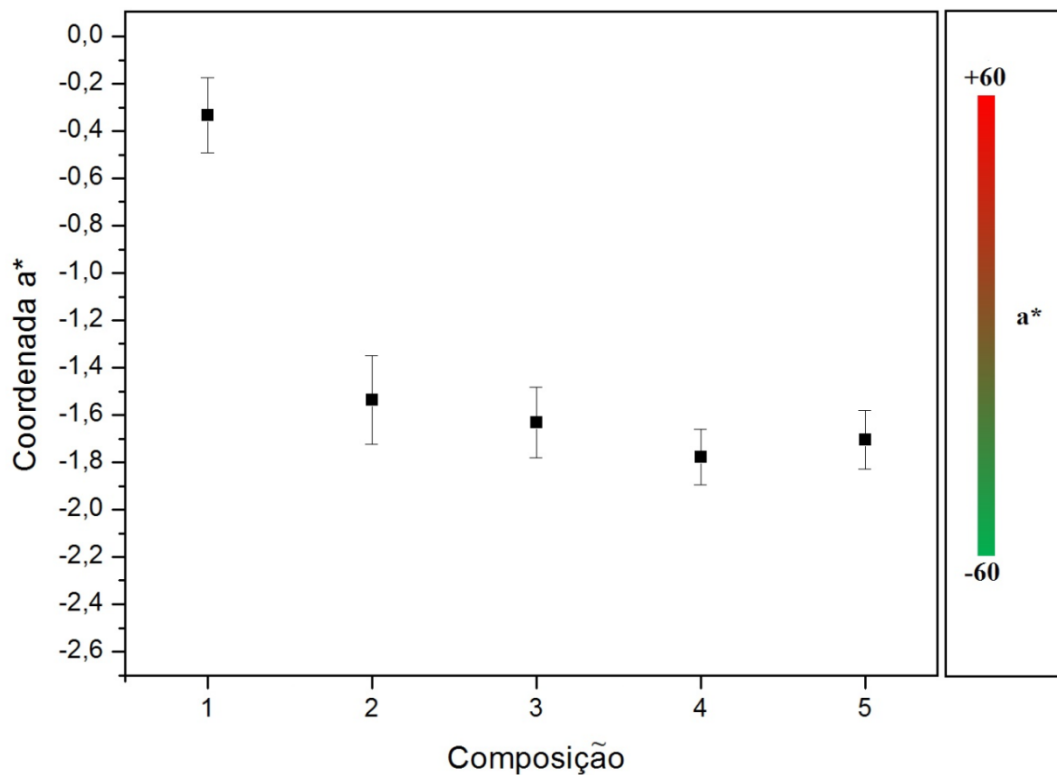
Figura 5.25 - Variação da Luminosidade para as composições de diluição onde: C1 que apresenta 100% PEBD; C2 com 25% PEBD/Al e 75%PEBD; C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.



Fonte: O autor.

A Figura 5.26 apresenta os valores das medidas da coordenada a^* para as composições de diluição. Segundo Silvano (59) esta medida fornece uma tendência da coloração da amostra entre o vermelho (+60) e o verde (-60). Analisando o gráfico pode-se constatar que ao adicionar o resíduo PEBD/Al ao PEBD tem-se uma tendência para a cor verde e observando apenas os valores médios tem-se, com exceção da C5, uma tendência que segue para uma tonalidade mais verde com o aumento no teor de PEBD/Al na composição. Porém, ao se levar em conta o erro envolvido em cada medida não é possível afirmar que há influência devido ao aumento no teor de PEBD/Al, uma vez que as barras de erro se sobrepõem e, portanto, os valores de a^* não devem ser considerados estatisticamente diferentes.

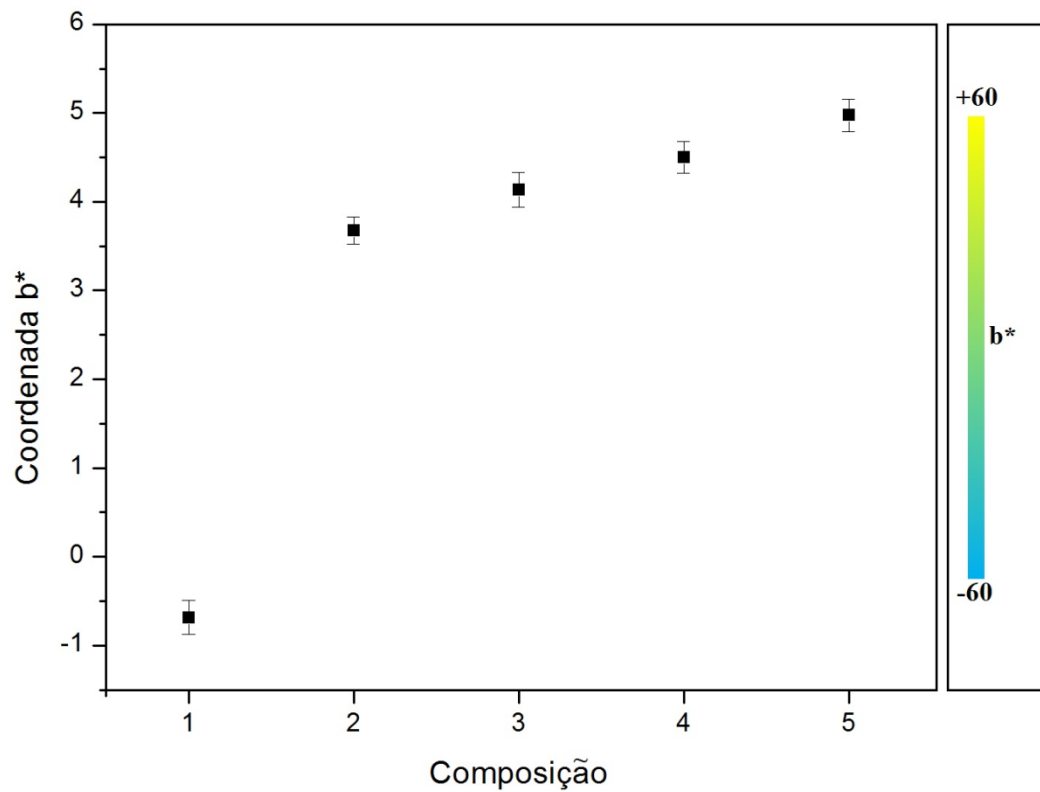
Figura 5.26 - Variação da coordenada a^* para as composições de diluição onde: C1 que apresenta 100% PEBD; C2 com 25% PEBD/Al e 75%PEBD; C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.



Fonte: O autor.

De acordo com Silvano (58), a variação da coordenada b^* fornece qual a tendência da cor da amostra entre o amarelo (+60) e o azul (-60). A Figura 5.27 mostra essa tendência para as composições de diluição. É possível verificar que ao adicionar o resíduo PEBD/Al ao PEBD a coloração tende para o amarelo e com o aumento no teor de PEBD/Al tem-se um gradual aumento nessa tendência.

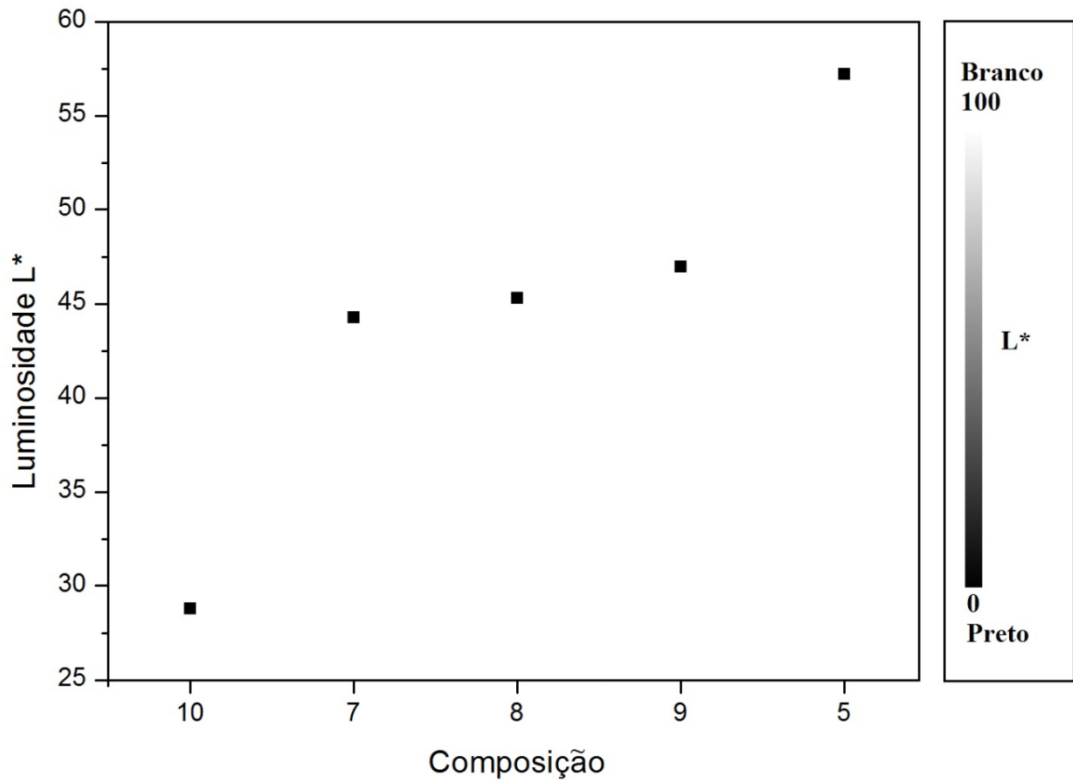
Figura 5.27 - Variação da coordenada b^* para as composições de diluição onde: C1 que apresenta 100% PEBD; C2 com 25% PEBD/Al e 75%PEBD; C3 50% PEBD/Al e 50% PEBD; C4 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C5 100% PEBD/Al.



Fonte: O autor.

A incorporação do PBP nas composições traz os valores de luminosidade para faixa entre 42,5 e 47,5 (Figura 5.28) o que mostra a capacidade desse resíduo de abaixar o valor de L^* uma vez que na ausência da borracha na composição (Figura 5.25) o valor para essa coordenada se mantém entre 55 e 60.

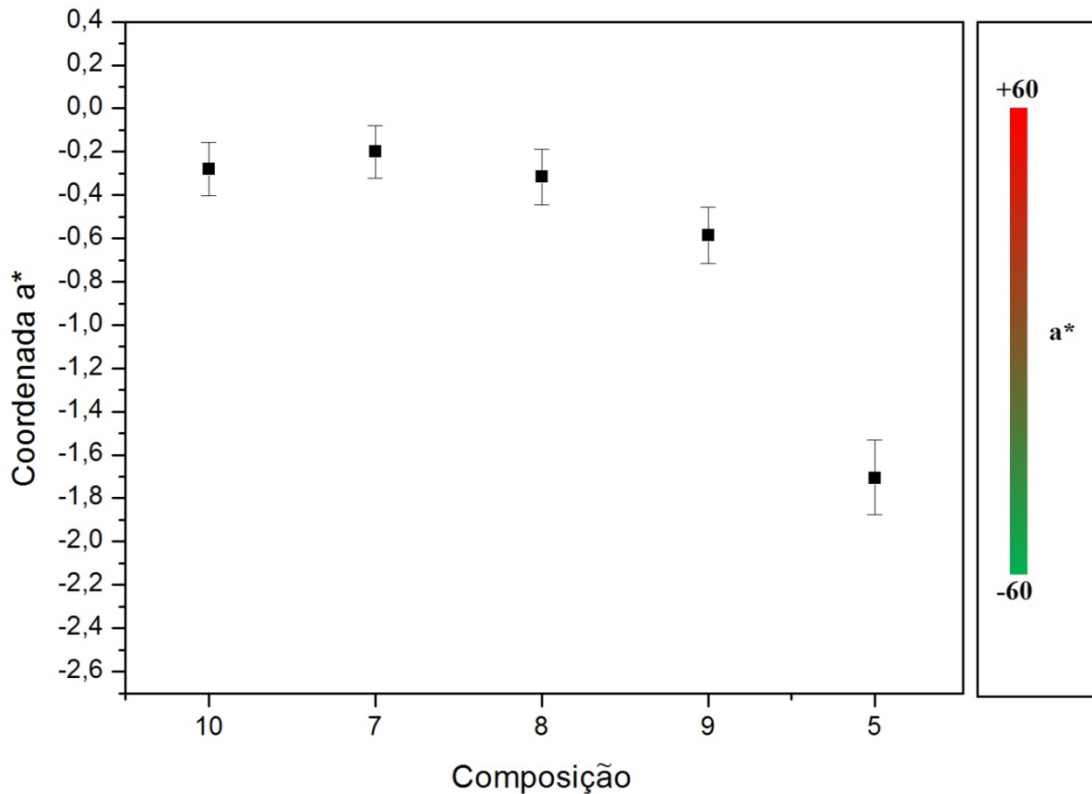
Figura 5.28 - Variação da Luminosidade para as composições contendo 20% de PBP onde: C10 apresenta 80% de PEBD; C7 possui 50% PEBD/Al e 30% de PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al e 5% PEBD; C9 que apresenta 80% de PEBD/Al; C5 é a composição padrão para comparação a qual apresenta 100% de PEBD/Al.



Fonte: O autor.

No que diz respeito a coordena a^* verifica-se que ao adicionar os 20% de pó de borracha de pneu à composição, a coloração tende ao sentido do vermelho como se constata comparando-se a C5 com as demais composições contidas na Figura 5.29. Considerando os valores médios, pode-se afirmar que quanto maior o teor de PEBD/Al na composição a tonalidade tende em sentido ao verde, o que está em concordância com o que já foi observado na Figura 5.26. Porém, novamente tem-se o problema das barras de erro estarem muito próximas ou mesmo sobrepostas.

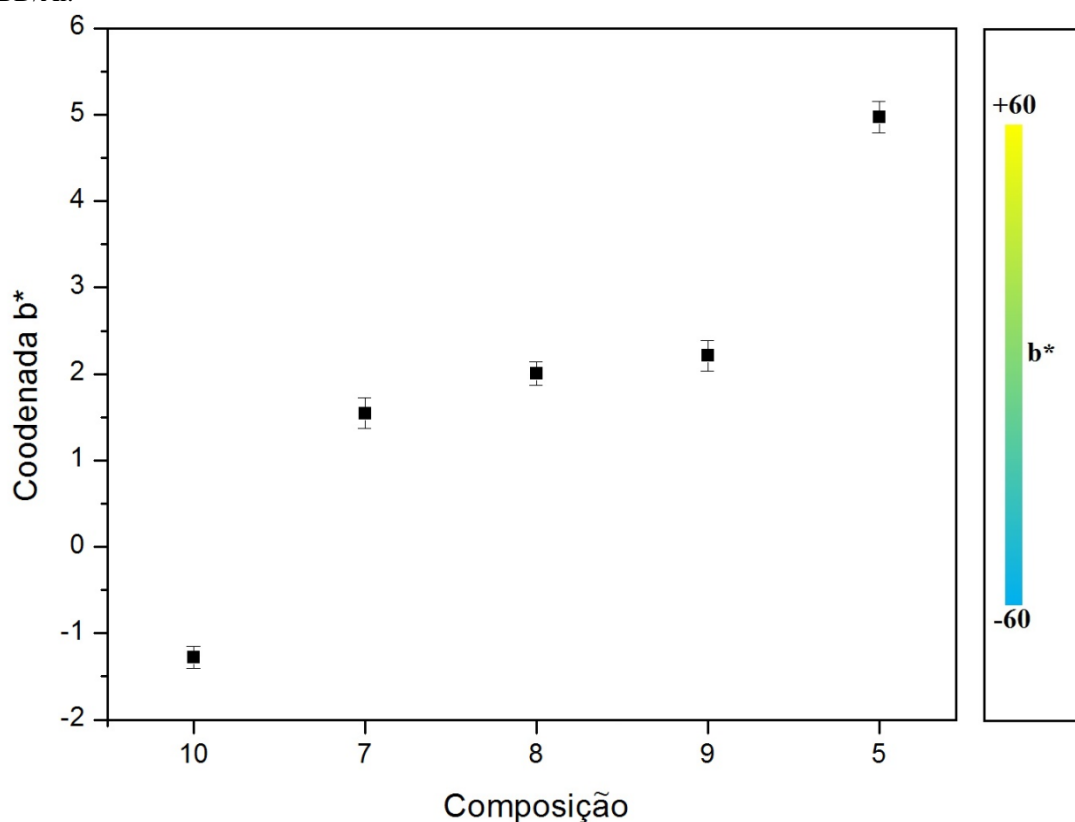
Figura 5.29 - Variação da coordenada a^* para as composições contendo 20% de borracha onde: C10 apresenta 80% de PEBD; C7 possui 50% PEBD/Al e 30% de PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al e 5% PEBD; C9 que apresenta 80% de PEBD/Al; C5 é a composição padrão para comparação a qual apresenta 100% de PEBD/Al.



Fonte: O autor.

Na Figura 5.30 é mostrada a variação causada na coordenada b^* com a adição do pó de borracha de pneu e mudança na quantidade do resíduo de PEBD/Al. Pode-se verificar que a adição do pó de borracha ao PEBD resulta em uma tendência à tonalidades azuis uma vez que ao se comparar a composições C10 e C5 vê-se que C10 apresenta b^* com valor negativo enquanto C5 possui valor positivo para essa coordenada. A adição gradativa de PEBD/Al muda essa tendência tornando a coloração mais para o amarelo como se verifica com os valores obtidos para as composições C7, C8 e C9. Outra evidência dessa tendência pode ser constatada comparando-se C10 e C9, uma vez que a diferença dessas composições está na matriz. Verifica-se que ao adicionar o resíduo PEBD/Al à composição existe essa tendência a tonalidades mais amareladas.

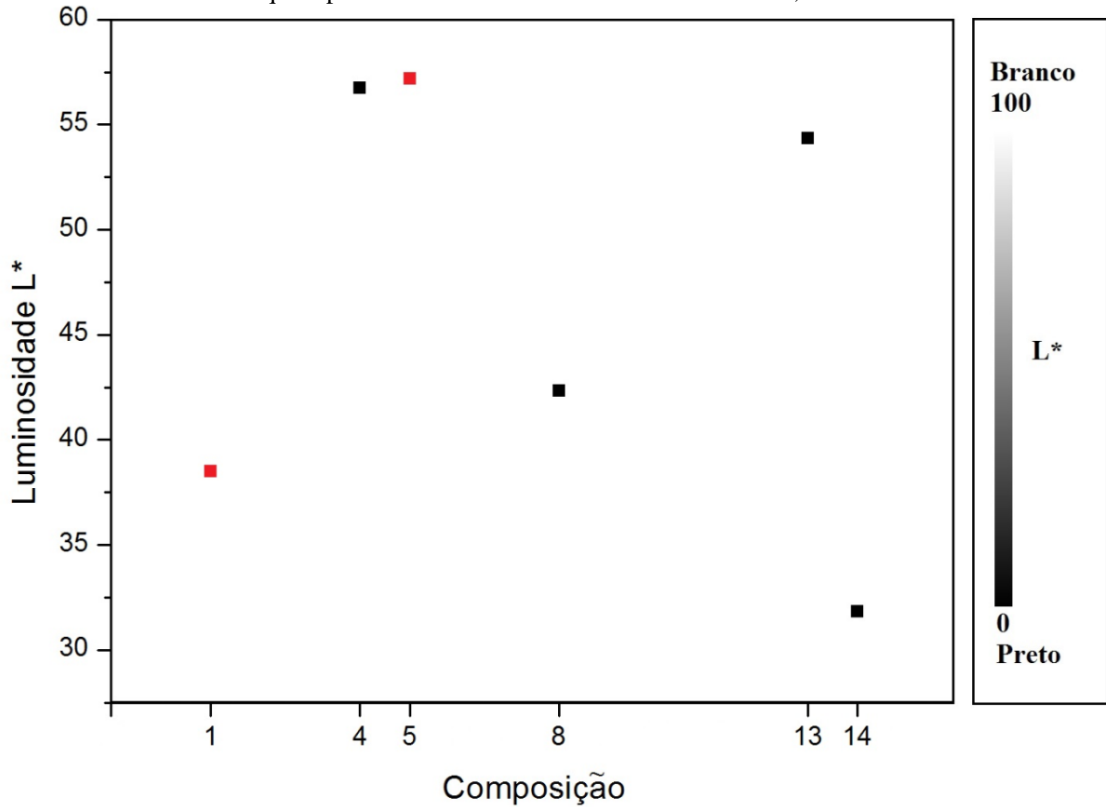
Figura 5.30 - Variação da coordenada b^* para as composições contendo 20% de borracha onde: C10 apresenta 80% de PEBD; C7 possui 50% PEBD/Al e 30% de PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al e 5% PEBD; C9 que apresenta 80% de PEBD/Al; C5 é a composição padrão para comparação a qual apresenta 100% de PEBD/Al.



Fonte: O autor.

Comparando as diferentes composições que apresentam 75% do resíduo PEBD/Al (Figura 5.31) pode-se verificar que a diluição em PEBD para 75% de PEBD/Al não causa grande efeito sobre a luminosidade do compósito (C4 e C5). Entretanto, pode-se notar que este resíduo pode ser utilizado como um eficiente "corante", pois mesmo na concentração mais baixa utilizada neste trabalho foi obtido um alto poder de cobertura (Figura 5.25) uma vez que na diluição para 25% de PEBD/Al em PEBD o valor de luminosidade foi para próximo de 55. Outra observação a ser feita é que a adição de 20% de PBP (C8) ao compósito foi muito mais eficiente para escurecer, ou seja, reduzir o valor de luminosidade da amostra, do que à adição de 10% de PBP (C13). Entretanto, como já visto (Figura 5.17), a adição de 20% de PBP reduz de forma mais acentuada as propriedades mecânicas, o que não é ocorre pela adição de 10% de PBP. Por fim, o negro de fumo (MB-P450C) foi muito mais eficiente para reduzir a luminosidade do compósito utilizando uma concentração de apenas 3% (C14), o que mostra o excelente poder de cobertura deste aditivo.

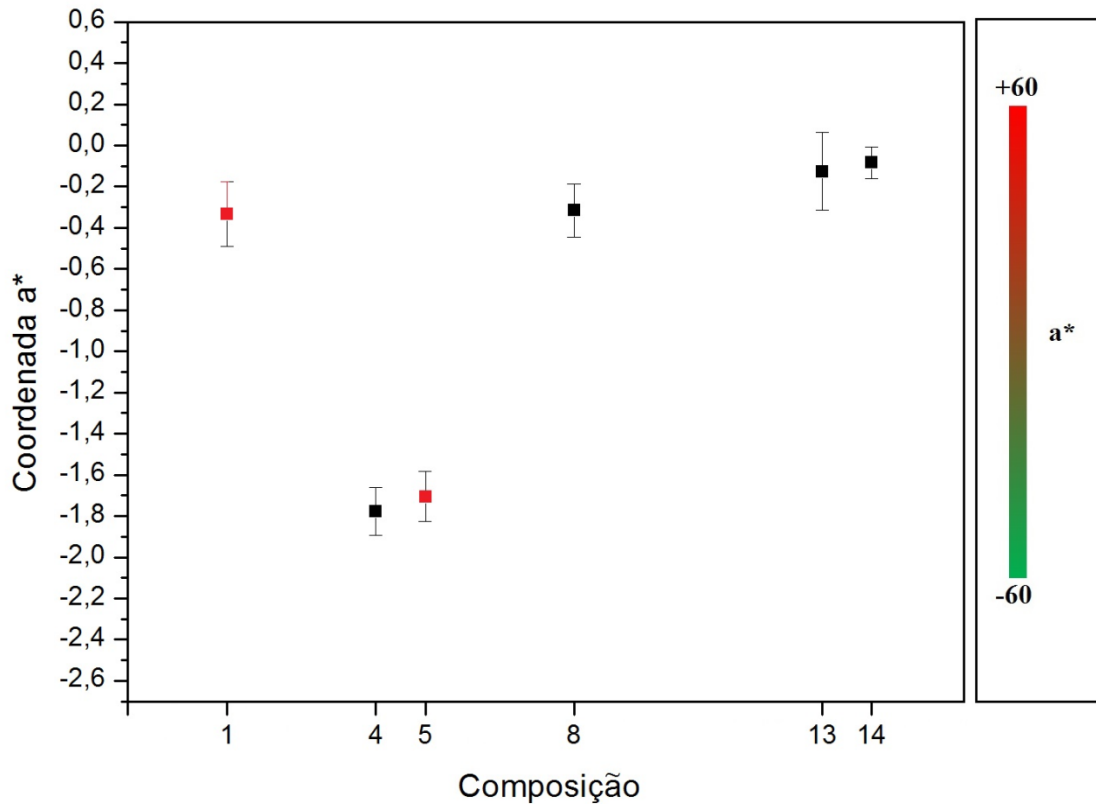
Figura 5.31 - Variação da Luminosidade (L^*) nas composições com 75% de PEBD/Al onde: C4 possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al, 20% de PBP e 5% PEBD; C13 apresenta 75% de PEBD/Al, 15% PEBD e 10% de PBP; C14 com 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; como referências temos também C1 que apresenta 100% PEBD e C5 100% PEBD/Al;



Fonte: O autor.

A respeito da coordenada a^* das composições com 75% de PEBD/Al é observada uma menor sensibilidade ao teor do PBP uma vez que C8 e C13 apresentam valores médios bem próximos (Figura 5.32). Além disso, o valor obtido para essa coordenada na composição com o negro de fumo (C14) também situa-se bem próximo ao valor obtido para as composições com PBP, o que revela uma menor sensibilidade dessa variável em relação aos diferentes materiais utilizados (negro de fumo e PBP). Mesmo assim a presença desses materiais causa um aumento na coordenada a^* , o que pode ser visualizado comparando-se a C4 com as demais composições.

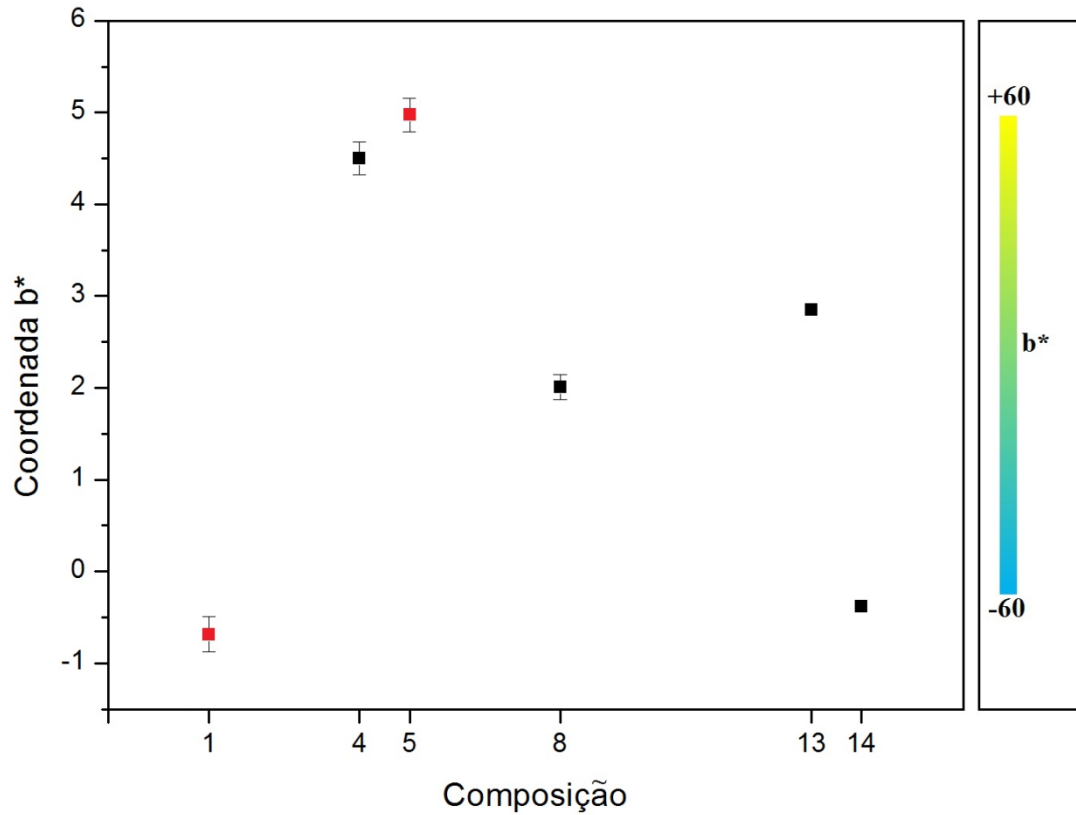
Figura 5.32 - Variação da coordenada a^* nas composições com 75% de PEBD/Al onde: C4 possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al, 20% PBP e 5% PEBD; C13 apresenta 75% de PEBD/Al, 15% PEBD e 10% de PBP; C14 com 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; como referências temos também C1 que apresenta 100% PEBD e C5 100% PEBD/Al;



Fonte: O autor.

Ainda sobre as composições com 75% de PEBD/Al observa-se que a coordenada b^* (Figura 5.33) tende ao amarelo com a adição do PEBD/Al no compósito, o que pode-se verificar comparando-se C1e C4. A presença do PBP por outro lado possui a capacidade de reduzir o valor de b^* , sendo este efeito possivelmente proporcional a concentração, pois C8 apresenta um valor de b^* mais baixo que C13 e sua concentração de PBP é maior. O negro de fumo proporcionou uma tendência a tonalidades mais azuladas.

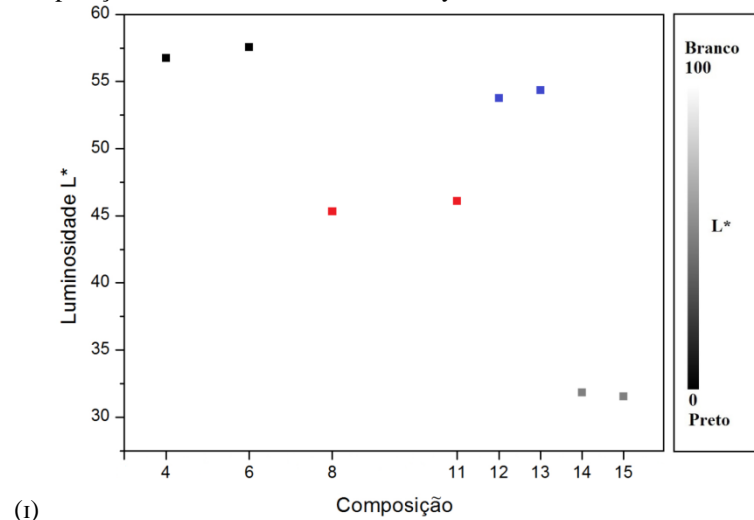
Figura 5.33 - Variação da coordenada b^* nas composições com 75% de PEBD/Al onde: C4 possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C8 é constituída de 75% PEBD/Al, 20% de PBP e 5% PEBD; C13 apresenta 75% de PEBD/Al, 15% PEBD e 10% de PBP; C14 com 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; como referências temos também C1 que apresenta 100% PEBD e C5 100% PEBD/Al;



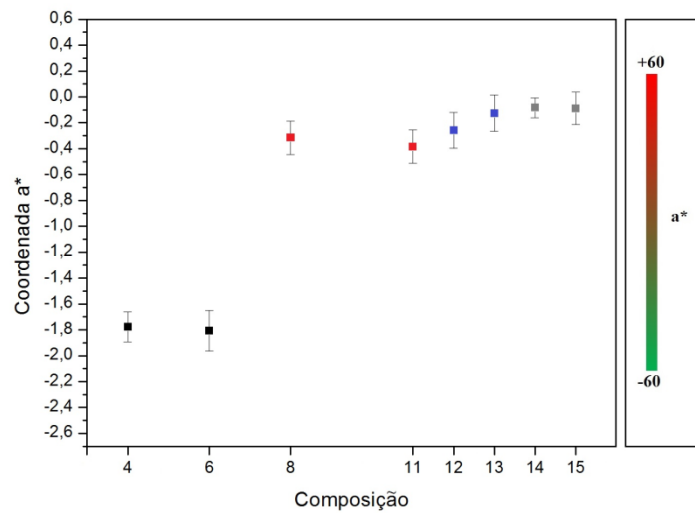
Fonte: O autor.

A influência do compatibilizante Polybond 3039 sobre a coloração do compósito pode ser avaliada na Figura 5.34. Nesta figura são apresentados os gráficos de luminosidade e das coordenadas a^* e b^* . Com base nos valores obtidos para os materiais com compatibilizante e sem compatibilizante observa-se que, nesta concentração, não existe nenhuma influência do compatibilizante sobre a coloração.

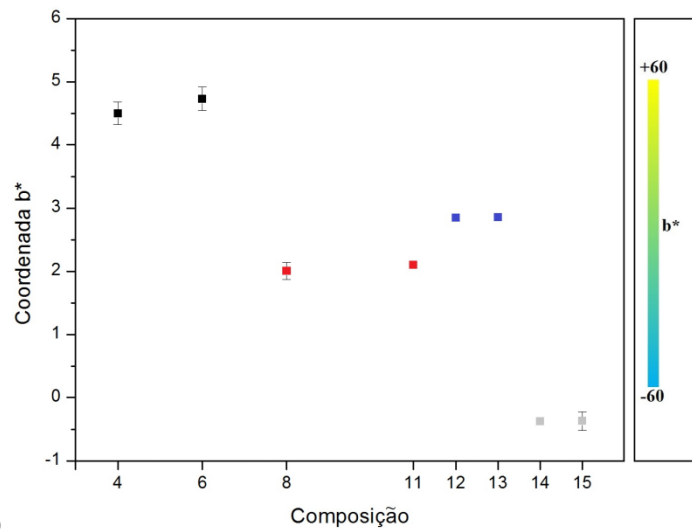
Figura 5.34 - Valores de Luminosidade (i), a^* (i i) e b^* (i i i) para as composições contendo compatibilizante onde: C4 possui 75% PEBD/Al e 25% PEBD; C6 mesma composição de C4 contendo 2% Polybond[®] 3039; C8 é constituída de 75% PEBD/Al, 20% PBP e 5% PEBD; C11 mesma composição de C8 contendo 2% de Polietileno Polybond[®] 3039; C13 apresenta 75% de PEBD/Al, 15% PEBD e 10% de PBP; C12 mesma composição de C13 contendo 2% de Polybond[®] 3039; C14 com 75% de PEBD/Al, 22% de PEBD e 3% de MB-P450C; C15 mesma composição de C14 contendo 2% de Polybond[®] 3039;



(i)



(i i)

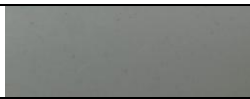
















(i i i)

Fonte: O autor.

A Tabela 5.8 traz um esquema demonstrando os valores medidos no sistema CIELab para L*, a* e b* com a respectiva coloração da amostra vista à olho nú. Nota-se pouca diferença ao olho nú entre as colorações de diluição (C2-C5) e também entre as composições contendo PBP (C7-C9), com exceção da C10, a qual por não apresentar Al apresenta grande diferença de coloração.

Tabela 5.8 - Valores medidos para L*, a* e b* com a coloração visível a olho nú.

Composição	Cor a olho nú	L*	a*	b*
C1		38,506	-0,333	-0,685
C2		54,731	-1,535	3,676
C3		55,849	-1,630	4,135
C4		56,733	-1,780	4,498
C5		57,204	-1,705	4,972
C6		57,566	-1,807	4,731
C7		44,268	-0,200	1,545
C8		45,323	-0,315	2,005
C9		46,979	-0,586	2,212
C10		28,785	-0,279	-1,274
C11		46,103	-0,384	2,103
C12		53,753	-0,258	2,848
C13		54,347	-0,126	2,853
C14		31,822	-0,084	-0,378
C15		31,539	-0,088	-0,372

Fonte: O autor.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, verifica-se que o resíduo utilizado (PEBD/Al) apresenta dois tipos de contaminações originadas no processo de reciclagem. Possivelmente, são contaminações de PELBD e PP em concentrações aproximadas de 1,6% e 5% em peso.

Comprovou-se que na diluição do resíduo de PEBD/Al da reciclagem de embalagens cartonadas com PEBD existe uma redução do módulo elástico e aumento da tenacidade a medida que aumenta-se a concentração de PEBD.

Constatou-se que o poder de cobertura desse resíduo se mostrou alto como observa-se pelas variações das coordenadas L^* , a^* e b^* para as composições de diluição. Além disso, verificou-se que a presença do Al no PEBD resulta em um aumento da resistência termooxidativa, possivelmente por este funcionar como barreira contra a difusão de oxigênio para o interior do material.

A presença da borracha no teor de 20% de PBP resultou em uma redução da rigidez do compósito. Por outro lado, a adição de 10% de PBP demonstrou exercer influência semelhante a adição apenas de PEBD nas composições com 75% de PEBD/Al (C4 e C13).

Sob o ponto de vista de propriedades mecânicas a adição de 10% de PBP causa uma menor redução na rigidez e tenacidade do compósito, sendo, sob este aspecto, mais vantajosa que a adição de 20% de PBP.

No que diz respeito a cor do material, a borracha causa uma redução em L^* ou seja, a coloração tende ao preto. Em a^* existe um aumento do valor resultando em uma tendência ao vermelho e, por fim, em b^* observa-se uma tendência ao azul em função da presença do PBP.

Em relação à resistência termooxidativa o PBP proporciona um aumento nesta, possivelmente devido ao seu teor de negro de fumo.

O negro de fumo adicionado através do aditivo MB-P450C proporcionou um aumento na tensão de escoamento e uma redução de tenacidade mesmo para a baixa concentração utilizada, o que mostra sua capacidade de atuar como agente de reforço.

Sob o ponto de vista de cor, o negro de fumo se mostrou muito eficiente em reduzir a luminosidade e o valor de b^* .

As análises termogravimétricas revelaram que o negro de fumo causa uma mudança no mecanismo de termooxidação resultando em um processo que ocorre em três estágios, diferente dos outros casos onde o processo ocorre em apenas 2 estágios.

A respeito dos aspectos morfológicos foi verificada a presença de esferulitos pequenos e não se constatou nenhuma tendência de nucleação à partir de superfícies das partículas de Al.

Visualizou-se que as partículas de Al se encontram na forma de "*flakes*" de tamanhos variados e as partículas de borracha apresentam formato irregular também com grande variabilidade de tamanhos. Não foi possível visualizar as partículas de negro de fumo nem mesmo na análise de MEV devido as dimensões muito reduzidas deste material.

Dentre as diversas composições produzidas a que obteve um melhor aspecto visual foi a composição 14 a qual apresenta como agente de contraste o MB-P450C que contém negro de fumo. Nesta composição a coloração obtida foi uniforme e as propriedades mecânicas não foram prejudicadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar medidas de resistência ao impacto das diferentes composições avaliando o efeito das cargas adicionadas ao compósito.

Avaliar o efeito sobre a coloração de diferentes concentrações de MB-P450C na composição.

Estudar o efeito de diferentes granulometrias de pó de borracha sobre a coloração e demais propriedades do compósito.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 TETRA PAK. **Tetra Pak no Brasil.** Disponível em < http://www.tetrapak.com/br/sobre_a_tetra_pak/empresa/tetrapak_nobrasil/pages/default.aspx> Acesso em: 05/02/2013.
- 2 TETRA PAK. **História.** Disponível em: <http://www.tetrapak.com/br/sobre_a_tetra_pak/empresa/historia/pages/historia.aspx> Acesso em 05/02/2013.
- 3 TETRA PAK. **Nossa História.** Disponível em: <http://www.tetrapak.com/br/sobre_a_tetra_pak/empresa/historia/Pages/LinhadoTempo.aspx> Acesso em 05/02/2013.
- 4 CERQUEIRA, M. H. **Processamento do compósito LDPE/Al proveniente da reciclagem de embalagens cartonadas e desenvolvimento de suas modificações com fibras de madeira.** 2006, 121 f. Dissertação de mestrado em ciência e engenharia de materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo.
- 5 TETRA PAK; Disponível em: <<http://www.tetrapak.com.br/negocios/embalagens/familias.asp>> Acesso em 15 de agosto de 2012.
- 6 TETRA PAK; Disponível em: <http://www.tetrapak.com.br/eu_transformo_com_a_tetra_pak/#/100+por+cento+reciclavel/> Acesso em 15 de agosto de 2012.
- 7 DESIDERÁ, C. **Blendas de Poliamida Reciclada e Polietileno Proveniente da Recuperação de Embalagens Multicamadas.** 2007, 125 f. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Curso de Pós Graduação em Química, Campinas, SP.
- 8 LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. **Composite of Low-Density Polyethylene and Aluminium Obtained from the Recycling of Postconsumer Aseptic Packaging.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 101, Wilwy Periodicals, 2006.
- 9 LOPES, A. G.; TENA, M. T.; **Study of multilayer packaging delamination mechanisms using different surface analysis techniques.** Department of Chemistry, University of La Rioja, C/Madre de Dios 51, E-26006 Logroño, La Rioja, Spain, 2009.
- 10 TETRA PAK; Disponível em: <http://www.tetrapak.com.br/eu_transformo_com_a_tetra_pak/#/tecnologia+de+reciclagem/> Acesso em 15 de agosto de 2012.
- 11 TETRA PAK. **Reciclagem.** Disponível em <[_http://www.tetrapak.com/br/reciclagem/ciclo_de_vida_da_embalagem/reciclagem/pages/default.aspx](http://www.tetrapak.com/br/reciclagem/ciclo_de_vida_da_embalagem/reciclagem/pages/default.aspx)> Acesso em 05/02/2013.
- 12 GRUNKRAUT, M. **Embalagem cartonada Longa Vida.** Disponível em < <http://www.coopermiti.com.br/educacao/EmbalagemLongaVida.pdf>> Acesso em 05/02/2013.

13 COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ, vol. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

14 RIBEIRO, M. V. **Procedimentos para avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos às intempéries.** 2004, 192 f. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Pós Graduação em Engenharia de Construção Civil e Urbana., São Paulo, SP.

15 PECHMANN, H. V. **Handbook of polyethylene: structure, properties and applications.** Nova Iorque: Marcel Dekker, 2000.

16 DOMININGHAUS, H. **Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications.** Munich; Vienna; New York; Barcelona: Hanser, 1993. p. 24-51.

17 PINHEIRO, L. A.; **Notas de aula.** Materiais poliméricos, UEPG, 2010.

18 BRASKEM. **Resinas Produzidas pela Braskem.** Boletim técnico. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Boletim_Tecnico_Ausencia_de_Bisfenol_A.pdf> Acesso em 18 de outubro de 2012.

19 WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do Polietileno de Baixa Densidade Através da Técnica de Análise Dinâmico-Mecânica e Comparação com a Análise por Impedância Dielétrica.** 2002, 116 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Pós Graduação em Engenharia, Curitiba, PR.

20 PUC-RIO. **Propriedades gerais do Polietileno e sua aplicação na atual fabricação de tubulações.** Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/11035/11035_3.PDF> Acesso em 18 de outubro de 2012.

21 CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo, SP: Editora Artliber, 2004. p. 67-103; 115-137.

22 BILLMEYER Jr, F. W. **Textbook of polymer science.** 2. Ed. Canadá, John Wiley & Sons, 1984.

23 YOUNG, R. J. E. LOVELL, P. **A Introduction to polymers.** 2. Ed. London, Chapman & Hall, 1991.

24 LEGUENZA, E. L. **Influência do negro de carbono (carbon black) nas propriedades dielétricas do polietileno envelhecido sob radiação UV.** 1999. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Pós Graduação em Física, Curitiba, PR.

25 CERQUEIRA, M. H. **Processamento do compósito LDPE/Al proveniente da reciclagem de embalagens cartonadas e desenvolvimento de suas modificações com fibras de madeira.** 2006, 121 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, SP.

26 DAMAS, E. A. **Reciclagem das Embalagens Cartonadas Longa vida: Análise de viabilidade técnica.** 2008. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Telêmaco Borba, Graduação em Engenharia Química, Telêmaco Borba, PR.

27 ABAL. **O Alumínio: Alumínio primário.** Disponível em: <http://www.abal.org.br/aluminio/producao_alupri.asp> Acesso em 22 de janeiro de 2013.

28 MÁRTIRES, R. A. C. **Alumínio.** Disponível em: <http://ecologia.icb.ufmg.br/~rpcoelho/Congressos/CETEC_agosto2011/perfil_aluminio.pdf> Acesso em 22 de janeiro de 2013.

29 MINERAÇÃO RIO DO NORTE. **Bauxita.** Disponível em <<http://www.mrn.com.br/pt-BR/Sobre-MRN/Perfil/Bauxita/Paginas/default.aspx>> Acesso em: 05/02/2013.

30 Adaptada de: MINERAÇÃO RIO DO NORTE. **Bauxita.** Disponível em <http://www.mrn.com.br/pt-BR/Sobre-MRN/Perfil/Bauxita/PublishingImages/cadeia_do_aluminio.jpg> Acesso em: 05/02/2013.

31 ABAL. **O Alumínio: Alumínio primário.** Disponível em: <<http://www.abal.org.br/imagens/diagramas/diagrama2.jpg>> Acesso em 22 de janeiro de 2013.

32 Adaptada de: ABAL. **O Alumínio: Alumínio primário.** Disponível em: <http://www.abal.org.br/aluminio/producao_alupri.asp> Acesso em 22 de janeiro de 2013.

33 TETRA PAK. **Embalagens de cartão para líquidos.** Disponível em: <<http://www.protegeoqueebom.pt/2010/02/18/embalagens-de-cartao-para-liquidos/>>. Acesso em 19 de março de 2013.

34 PINHEIRO, E. G. **Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus.** 2001. 125f. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

35 GOULART, E. A.; MARIOTONI, C. A.; SANCHÉZ, C. G. **Reciclagem de pneus descartados através de reator de leito fluidizado: uma contribuição para a questão ambiental.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 4., 1997, Salvador. Anais... Salvador: ABPol, 1997. p.785-786.

36 ALMEIDA, M. C. **Estudo do ciclo de vida do pneu automotivo e oportunidades para a disposição final de pneus inservíveis.** 2002. 165f. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

37 SHNEIDER, L. K. A.; JACOBI, M. A. M. **Estudo do uso de pó de borracha de pneu em misturas termoplásticas.** In: Congresso Brasileiro de Polímeros, n. 8, 2005, Águas de Lindóia. Anais... Águas de Lindóia: ABPol, 2005. 1 CD-ROM.

38 ARAÚJO, E. A. et al. **Propriedades mecânicas de blendas de PS/Resíduo de borracha – Influência da concentração, granulometria e método de moldagem.** Polímeros: Ciência e tecnologia, Jul/Set 1997, p. 45-52.

39 ARAÚJO, R. G. et al. **Incorporação de borracha reciclada de pneus em polipropileno.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 4., 1997, Salvador. Anais... Salvador: ABPol, 1997. p.815-816.

40 SONNIER, R. et. al. **Compatibilization of polyethylene/ground tyre rubber by γ irradiation.** Polymer Degradation and Stability. 2006.

41 GOMES, M. M. **Negro de Carbono.** Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/negro-carbono.php>> Acesso em 6 de março de 2013.

42 AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO M. A. **Degradação de Polipropileno: Aspectos teóricos e Recentes Avanços em sua estabilização.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jul/Set 1992, p. 27-31.

43 CASTRO, D. O.; MENEZES, A. J.; RUVOLLO, A. **Efeito de Compensação Termodinâmico, Comportamento Mecânico e Dinâmico Térmico-Mecânico de Compósitos LDPE/Negro de Fumo/HDPE.** In: Congresso Brasileiro de Polímeros, n. 9, 2006.

44 CALLISTER, W. D., JR. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** Department of Metallurgical Engineering the University of Utah. John Wiley & Sons, Inc. 2007. ed. 7, p. 577-616.

45 BOWER, M. V. **Composite Materials.** The University of Alabama in Huntsville Huntsville, Alabama, 2000, p. 1-7

46 PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades.** Hemus Livraria, distribuidora e editora S.A.; Curitiba, PR, 2000, p. 21-22.

47 SABINO, N. B. **Influência de Cargas de Talco nas Propriedades Microestruturais e Mecânicas na Matriz de Carbetto de Silício em Compósitos de Matriz Cerâmica.** 2007,

122 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Ponta Grossa, PR.

48 Adaptada de: CHAWLA, K.K. **Ceramic Matrix Composites**. Chapman & Hall, 1ª Ed. Londres, 1993.

49 ESPINOZA, J. S. Q. **Compósitos de Matriz de Alumínio Reforçados com Aluminetos de Níquel: Fabricação e Caracterização Mecânica e Estrutural**. 2002, 153 f. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, SC.

50 SANTOS, R.C. **Caracterização vibracional e térmica de blendas de PEBD/m-PELBD**. 2005, 112 F. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, São Paulo, SP.

51 COMISSO, T. B. **Avaliação Experimental do Empenamento de PELBD no Processo de Rotomoldagem**. 2011. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Fundação Araucária.

52 CARVALHO, B. et al. **Crystallization and Microstructure in Quenched Slabs of Various Molecular Weight Polypropylenes: Modified Modeling and Experiments**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, 2003–2015 1999 John Wiley & Sons, Inc.

53 Handbook. **Polymer Data Handbook**. Oxford University Press, 1999, p. 518-528.

54 PINHEIRO, L. A. et al. **The Role of Chain Scission and Chain Branching in High Density Polyethylene during Thermo-Mechanical Degradation**. Polymer Degradation and Stability, v. 86, p. 445-453, 2004.

55 HINSKEN, H. et al. **Degradation of Polyolefins during Melt Processing**. Polymer Degradation and Stability, v. 34, p. 279-293, 1991.

56 SOUZA, C. S.; MARTINS, M. A. P. M. **Desenvolvimento de Compósitos com Matriz PEBD e PEAD com adição de Rejeito de Borracha SBR**. XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008.

57 CASTRO, K. C. **Desenvolvimento de Processos de Compatibilização em Compósitos de Polietileno de Alta Densidade com Pó de Borracha de Pneu**. 2012. 103f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Ponta Grossa, PR.

58 ASHIBY, M. F., JONES, D. R. H. **Engenharia de Materiais. Volume II**. Tradução da 3ª ed: Arlete Simille Marques, Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

59 SILVANO, J. R. et al. **Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion.** *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, 3003, pag. 801-808.

60 GRILLO, D.C. et al. **Análise Colorimétrica do Polipropileno após degradação termomecânica sob múltiplas extrusões.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11, 2011, Campos do Jordão. Anais... Campos do Jordão ABPol, 2011, CD-ROM.

61 **CIELab**. Disponível em: <http://cielab.com.au/?p=66>. Acesso em: 17/11/2013.

ANEXO A - Tabelas de erro de Colorimetria

Tabela A.1 - Erro de medida em L*.

Composição	L*	Desvio padrão(±)
1	38,506	0,031
2	54,731	0,019
3	55,849	0,013
4	56,733	0,027
5	57,204	0,040
6	57,566	0,023
7	44,268	0,028
8	45,323	0,034
9	46,979	0,046
10	28,785	0,043
11	46,103	0,047
12	53,753	0,057
13	54,347	0,064
14	31,822	0,013
15	31,539	0,016

Fonte: O autor.

Tabela A.2 - Erro de medida em a*.

Composição	a*	Desvio padrão (±)
1	-0,333	0,157
2	-1,535	0,187
3	-1,630	0,149
4	-1,780	0,116
5	-1,705	0,123
6	-1,807	0,159
7	-0,200	0,121
8	-0,315	0,129
9	-0,586	0,130
10	-0,279	0,125
11	-0,384	0,129
12	-0,258	0,140
13	-0,126	0,419
14	-0,084	0,076
15	-0,088	0,125

Fonte: O autor.

Tabela A.3 - Erro de medida em b*.

Composição	b*	Desvio padrão (±)
1	-0,685	0,190
2	3,676	0,1549
3	4,135	0,196
4	4,498	0,179
5	4,972	0,183
6	4,731	0,185
7	1,545	0,177
8	2,005	0,136
9	2,212	0,176
10	-1,274	0,127
11	2,103	0,011
12	2,848	0,026
13	2,853	0,029
14	-0,378	0,007
15	-0,372	0,149

Fonte: O autor.