

## **TERMOPLÁSTICOS ELASTOMÉRICOS A BASE DE PÓ DE PNEU RECICLADO.**

M.C. G.Rocha<sup>1\*</sup>, M.G. Oliveira<sup>2</sup>, M.E.Leyva Gonzalvez<sup>3</sup>, L.J. Pacheco<sup>1</sup> I. O. Polo<sup>1</sup>

\*Instituto Politécnico IPRJ/UERJ, Rua Alberto Rangel s/n, Vila Nova, Nova Friburgo, RJ, CEP 28630-050; e-mail: mrocha@iprj.uerj.br

<sup>1</sup> Instituto Politécnico IPRJ, Campus Regional da UERJ, <sup>2</sup>Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais - Instituto Nacional de Tecnologia (DPCM-INT), <sup>3</sup> Instituto de Química, Universidade Federal de Itajubá.

### **RESUMO**

Misturas ternárias constituídas por polietileno linear de baixa densidade (PELBD), pó de borracha de pneus (PBP) e copolímeros de etileno e 1-octeno (POE), com diferentes teores de 1-octeno (Engage 8003, 8100 e 8480) foram processadas em extrusora de rosca dupla co-rotacional. As propriedades mecânicas em tração das diferentes misturas foram avaliadas de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D-638. Os resultados obtidos demonstraram que as misturas PELBD/POE 50/50 apresentam propriedades similares às apresentadas pelos copolímeros POE puros, ou seja, apresentam um comportamento de elastômero termoplástico. As misturas PELBD/PBP 50/50 não apresentaram propriedades mecânicas satisfatórias, provavelmente devido à fraca adesão interfacial. Foi observado, entretanto, que propriedades mecânicas melhores eram obtidas, conforme a concentração do PBP era aumentada atingindo-se valores próximos aos apresentados pela mistura PELBD/POE 50/50. Ótimas propriedades mecânicas foram apresentadas pela mistura PELBD/POE/PBP 50/25/25. Estes resultados sugerem que o POE encapsula as partículas de PBP, e que há também uma maior compatibilidade entre os copolímeros olefínicos (POE) e a matriz polimérica, PELBD.

Palavras-chave: pó de borracha de pneus, polietileno linear de baixa densidade, copolímero de etileno e 1-octeno, misturas ternárias

### **INTRODUÇÃO**

A incorporação de resíduos de elastômeros provenientes dos pneus em polímeros termoplásticos tem sido descrito na literatura como um método de obtenção de plásticos com maior resistência ao impacto ou de elastômeros termoplásticos (TPE) com propriedades semelhantes aos TPEs comercializados e preparados a partir da vulcanização dinâmica do elastômero disperso na matriz do termoplástico. Os elastômeros termoplásticos (TPE) constituem uma nova família de materiais, que se caracterizam por apresentarem propriedades mecânicas características dos materiais elastoméricos, e propriedades de fluxo similares a apresentada pelos polímeros termoplásticos<sup>(1)</sup>. Sendo assim, podem ser facilmente processados utilizando-se o maquinário convencional da indústria de transformação de plásticos.

Embora, a incorporação de pós de borracha de pneus (PBP) a polímeros termoplásticos tenha dado origem à materiais com pobres propriedades mecânicas, devido à separação de fases e à pobre interação interfacial entre as partículas de PBP e a matriz termoplástica, acredita-se que esta seja a melhor via para reciclar os pneus. De forma a otimizar as propriedades mecânicas da mistura termoplástico/PBP vários métodos têm sido desenvolvidos, como a de-vulcanização parcial da borracha de pneu, a adição de elastômero ou procedimentos de compatibilização reativa.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de um material com características de elastômero termoplástico, a partir de misturas de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com o pó de borracha de pneu (PBP). Para atingir este objetivo, o efeito da adição de diferentes grades do copolímero de etileno e 1-octeno (POE) na mistura PELBD/PBP foi avaliado através da determinação das propriedades mecânicas e térmicas das misturas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) utilizado foi a resina termoplástica FL-31, fornecida pela Politeo Brazil. Esta resina é um copolímero de etileno e 1-buteno, O polímero com características elastoméricas utilizado para melhorar as propriedades finais da mistura PELBD/PBP foi o copolímero etileno e 1-octeno (POE), com diferentes teores do co-monômero 1-octeno: Engage 8480, 8003, e 8100 fornecidos pela Dow Elastomer. A Tabela I apresenta as principais

características destes materiais. O pó de borracha de pneu (PBP) com um tamanho médio de partícula de 40 mesh foi fornecida pela ArtGoma do Brazil LTDA. O agente antioxidante Irganox B215 fornecido pela Ciba Especialidades Químicas Ltda foi adicionada a todas as misturas processadas..

Tabela I. Principais características dos polímeros utilizados no trabalho.

Material	Propriedades							Fornecedor
	MFI (g/10 min)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Tg (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	
PELBD	2,3	0,919	-	120	-	23,0	970	Grade FL-31 (Politeno Brazil)
POE20	1,0	0,902	-31	99	84	24,8	660	Grade Engage 8480 (Dow Elastomer) conteúdo de 1-octeno – 20%
POE30	1,0	0,885	-46	77	60	18,2	640	Grade Engage 8003 (Dow Elastomer) conteúdo de 1-octeno – 30%
POE38	1,0	0,870	-52	60	45	9,7	810	Grade Engage 8100 (Dow Elastomer) conteúdo de 1-octeno – 38%

$\rho$ (g/cm<sup>3</sup>) – densidade ASTM D 792

MFI (g/10 min) – 2,16kg/190 °C/ASTM D 1238

Tg (°C) – Temperatura de transição vítrea (Dow Method)

(°C) – Ponto de fusão (DSC 10<sup>0</sup>C/min rate - Dow Method)

Tc (°C) – Pico de Tc (Dow Method)

$\sigma$ (MPa) – Resistência à tração na ruptura (ASTM D638)

$\epsilon$ (%) – Deformação na ruptura (ASTM D638)

### Preparação das misturas

As misturas foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante Extrusão Brazil, Modelo DCR 20:36. Todos os materiais foram previamente secos a vácuo, por 24 horas, a 70 °C.

O PBP e os diferentes “grades” de POE foram misturados ao PELBD nas seguintes composições PELBD/PBP/POE 50/0/50, 50/25/25, 50/35/15, 50/45/5, 50/50/0.

Para a preparação das misturas todos os materiais foram alimentados em uma única etapa na extrusora. O processo de extrusão foi realizado utilizando-se um perfil de temperatura de 60, 210, 225, 225, 220 °C e rotação da rosca de 350 rpm. O material extrusado foi resfriado em banho de água e posteriormente granulado. As amostras úmidas foram secas em estufa, durante 48 horas, a 70 °C.

### Caracterização mecânica

O índice de fluidez (MFI) de todas as misturas foi determinado segundo a norma ASTM D 1238, a 190<sup>o</sup>C e com carga de 2,6 kg, utilizando-se o equipamento Tinius Olsen Modelo MP993a.

Os corpos de prova utilizados para os ensaios mecânicos em tração, foram preparados por moldagem por injeção utilizando-se uma temperatura de 200<sup>o</sup>C e pressão de injeção de 40 bar. A temperatura do molde foi igual à temperatura ambiente e o tempo de resfriamento de 30 segundos.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638, utilizando uma máquina de ensaio EMIC, modelo DL 2000, a uma velocidade de 10 mm/min. As propriedades térmicas: temperaturas de fusão ( $T_f$ ), cristalização ( $T_c$ ), e a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) foram determinadas através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento TA Instruments 2910, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio, cujo fluxo foi mantido em 50 mL/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Efeito do PBP no índice de fluidez das mistura PELBD/PBP/POE

O índice de fluidez (MFI) é um parâmetro empírico muito utilizado na indústria de plásticos, como um indicativo da processabilidade destes materiais. O MFI das misturas POE/PBP em diferentes composições é apresentado na Figura 1.

A inspeção da Figura 1 mostra que os valores de índice de fluidez dos polímeros PELBD, POE20 (Eng.8480) e POE30 (Eng.8003) apresentam um pequeno decréscimo após o processamento. Este resultado sugere que embora tenha sido utilizado um agente antioxidante, as condições severas de cisalhamento

e temperatura favoreceram a formação de radicais livres e conseqüentemente a reticulação das cadeias poliméricas, envolvendo provavelmente o segmento etileno dos copolímeros.

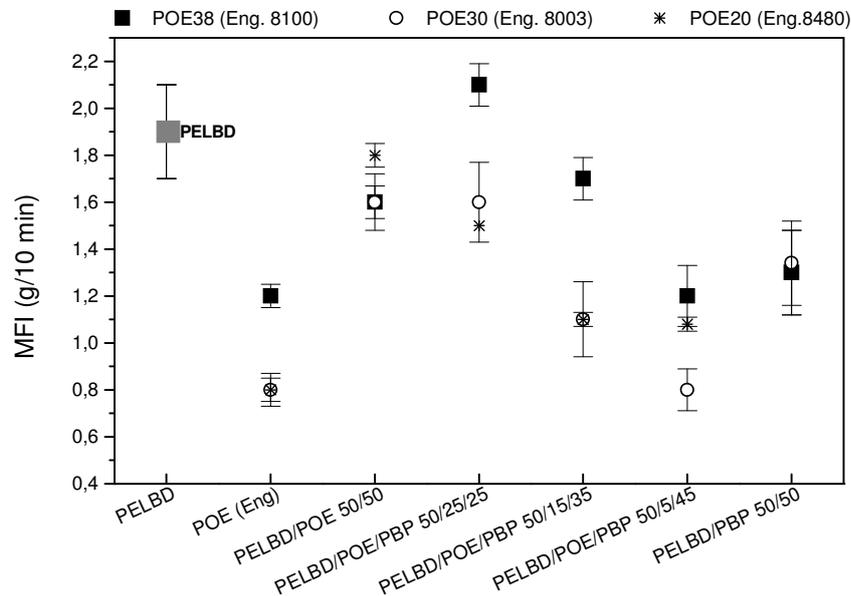


Figura 1. Comportamento do MFI dos polímeros puros e das misturas PELBD/POE(38 & 30 & 20)/PBP.

O copolímero POE38 (Eng.8100) ,entretanto, apresentou um ligeiro aumento do MFI. O POE38 é o copolímero com maior teor de co-monômero 1-octeno, É possível que durante o processamento existam duas reações químicas competitivas: a reação de reticulação envolvendo o segmento etileno do copolímero e a reação de cisão de cadeias envolvendo o segmento 1-octeno. O aumento no valor do MFI do POE38 deve ser conseqüência de um predomínio das reações químicas de cisão de cadeia no carbono terciário do segmento 1-octeno. Na Figura 1 também pode ser observado que a adição de PBP as diferentes misturas de PELBD/POE conduz a um decréscimo no índice de fluidez devido ao alto peso molecular do PBP.

### Propriedades Mecânicas

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) utilizado neste trabalho é um

copolímero de etileno e 1-buteno, que apresenta uma estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas. As ramificações de cadeia curta têm influência na morfologia e em algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. O PELBD com cadeias lineares de baixo grau de ramificações curtas cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD. Conseqüentemente, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão que o PEBD<sup>(2)</sup>.

Os copolímeros de etileno e 1-octeno (POE) com teores acima de 20% em massa de co-monômero, apresentam propriedades que os distinguem dos materiais elastoméricos convencionais devido à presença de ramificações longas e ao alto teor de 1-octeno incorporado. Tais características tornam a densidade do material muito baixa e, em conseqüência, melhoram a reologia do fundido, elevam as propriedades físicas, reduzem o módulo, aumentam a resistência ao impacto, aumentam a transparência e facilitam o processamento<sup>(2)</sup>. O tipo de co-monômero, ou seja, o comprimento das ramificações e o teor de co-monômero, determinam as propriedades do produto (ver Tabela I).

Na Figura 2 se observam comparativamente, as propriedades mecânicas de resistência à tração na ruptura e deformação na ruptura do PELBD e dos diferentes grades do copolímero etileno e 1-octeno (POE). O PELBD apresenta valores mais baixos de resistência à tração na ruptura e da deformação na ruptura (~360%). Os copolímeros POE20 e POE30 parecem ter comportamento mecânico semelhante, com valores mais altos de resistência à tração na ruptura e, deformação na ruptura aproximadamente igual a 520% (POE30) & 540% (POE20).

O copolímero POE38 apresenta valores mais baixos de resistência à tração na ruptura, porém os valores da deformação na ruptura (~620%) são maiores que os apresentados pelos outros "grades" de POE.

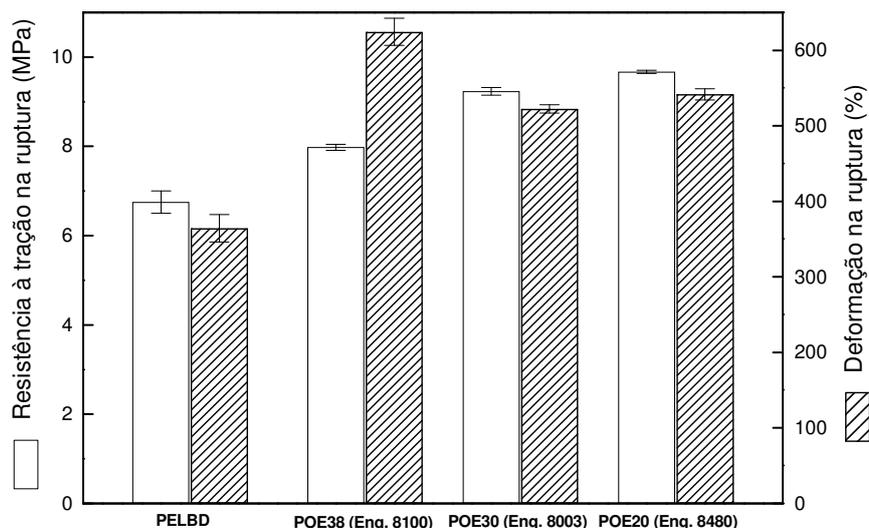


Figura 2. Propriedades mecânicas dos diferentes copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefínicos: copolímero etileno e 1-buteno (PELBD), e copolímeros de etileno e 1-octeno (POE38, POE30, POE20).

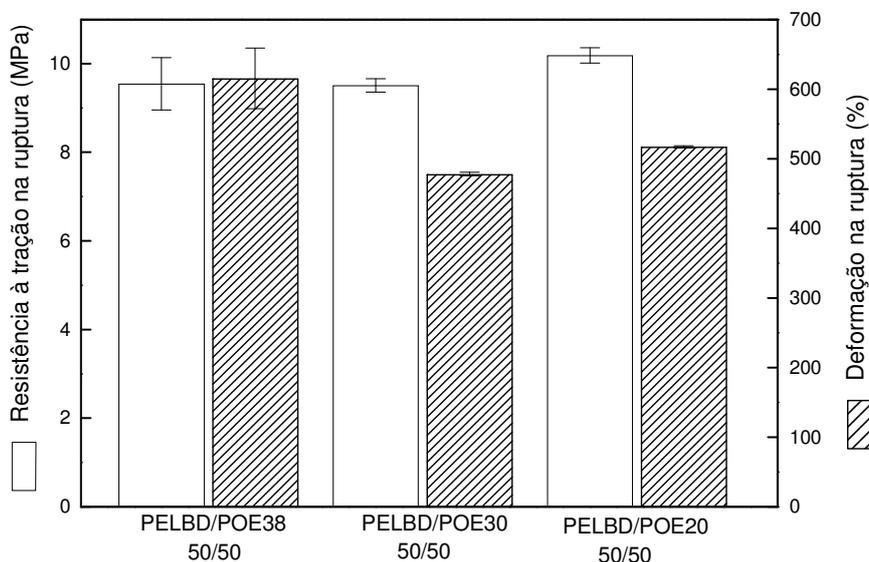


Figura 3. Propriedades mecânicas da mistura PELBD/POE 50/50.

O alto valor de deformação na ruptura do POE38 pode ser atribuído à maior concentração do co-mônômero 1-octeno. Altas concentrações de co-mônômero levam a um material de menor densidade (ver Tabela I). Na medida em que o teor

de 1-octeno aumenta, a deformação na ruptura do polímero aumenta, de acordo com o predomínio maior das características elastoméricas.

Na Figura 3 se observam as propriedades mecânicas da mistura PELBD/POE 50/50. As misturas PELBD/POE 50/50 mantêm as boas propriedades mecânicas apresentadas pelos copolímeros POE puros. Portanto, a adição de POE ao PELBD possibilitou a obtenção de misturas com características de elastômeros termoplásticos.

As propriedades mecânicas da mistura PELBD/POE/PBP 50/25/25 são apresentadas na Figura 4. Nesta mistura 50% do POE foi substituído por PBP. Pode ser observado que todas as misturas apresentaram uma queda na resistência à tração na ruptura. Porém, as misturas com os copolímeros POE30 e POE20 apresentaram valores de deformação na ruptura, semelhantes aos apresentados pela mistura PELBD/POE 50/50, indicando que parte do POE pode ser substituído pelos resíduos de pneu. (ver Figura 3).

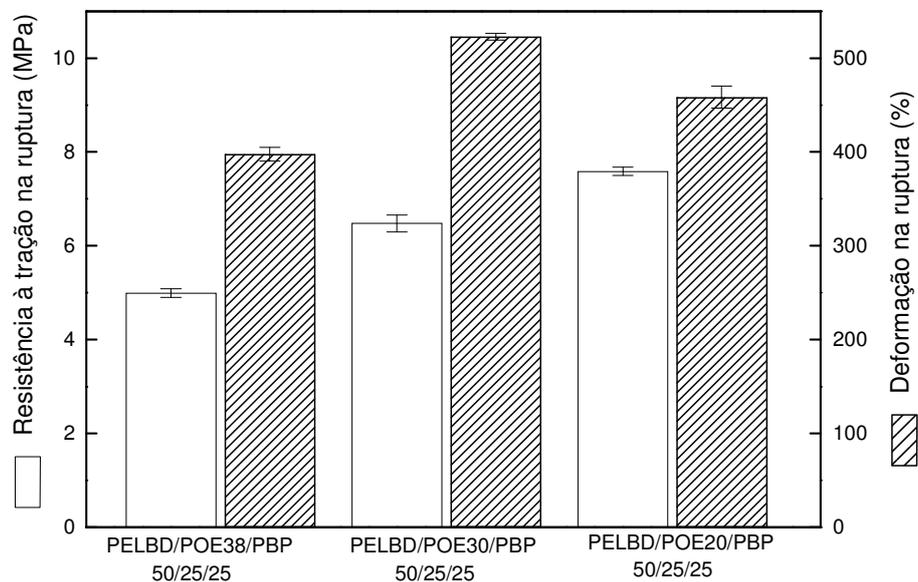


Figura 4. Propriedades mecânicas da mistura PELBD/POE/PBP 50/25/25.

Segundo a literatura<sup>(3)</sup>, numa mistura termoplástico/elastômero/carga espera-se a formação de dois tipos diferentes de estruturas morfológicas de separação de

fases: (1) uma estrutura onde o elastômero e as partículas da carga estão separadamente dispersos na matriz do termoplástico e, (2) uma estrutura onde o elastômero encapsula as partículas da carga, mantendo a separação de fases entre o elastômero(carga) e o termoplástico. As ótimas propriedades mecânicas apresentadas pelas misturas PELBD/POE/PBP 50/25/25 sugerem que durante a mistura ternária houve a encapsulação das partículas de PBP pelo copolímero etileno e 1-octeno. A misturas ternárias que foram realizadas com os copolímeros POE30 e POE20 apresentaram propriedades mecânicas superiores. Este resultado sugere que além da encapsulação das partículas de PBP pelo POE, haja uma maior compatibilidade entre o POE30 e POE20 e a matriz de PELBD. Portanto, os copolímeros POE com menor teor de 1-octeno parecem ser mais compatíveis (ver propriedades físicas da Tabela I) com a matriz de PELBD.

As propriedades mecânicas da mistura PELBD/POE/PBP 50/15/35 são apresentadas na Figura 5. Nesta mistura 70% do copolímero POE foi substituído pelo PBP. Todas as misturas apresentaram uma queda nas propriedades mecânicas. Porém, a queda nas propriedades mecânicas foi menos significativa nas misturas contendo os copolímeros POE30 e POE20.

Na Figura 6 se observa comparativamente, o comportamento mecânico da mistura PELBD/POE/PBP 50/5/45 e da mistura PELBD/PBP 50/50. Uma dramática queda das propriedades mecânicas da mistura PELBD/PBP 50/50, especialmente na deformação na ruptura é observado. Este resultado é consequência da grande separação de fases que ocorre durante a mistura do PELBD com o PBP associado à pobre adesão interfacial entre ambas as fases.

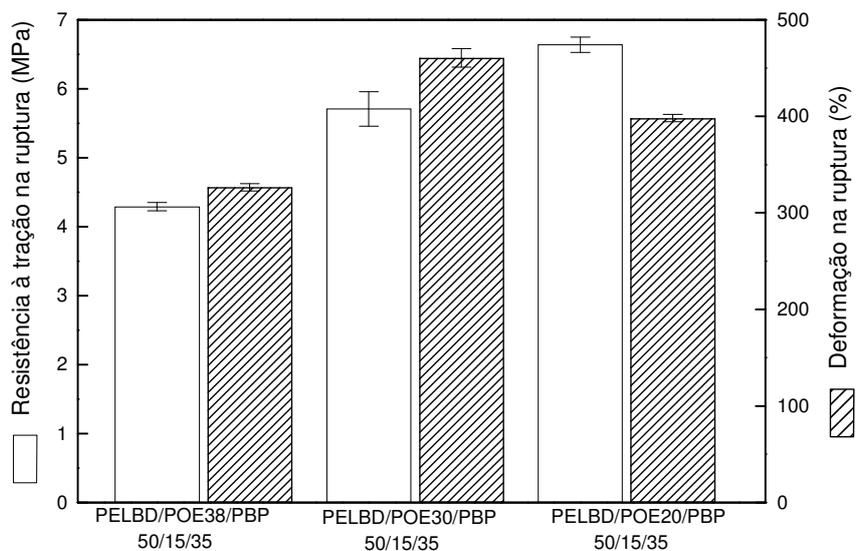


Figura 5. Propriedades mecânicas da mistura PELBD/POE/PBP 50/15/35.

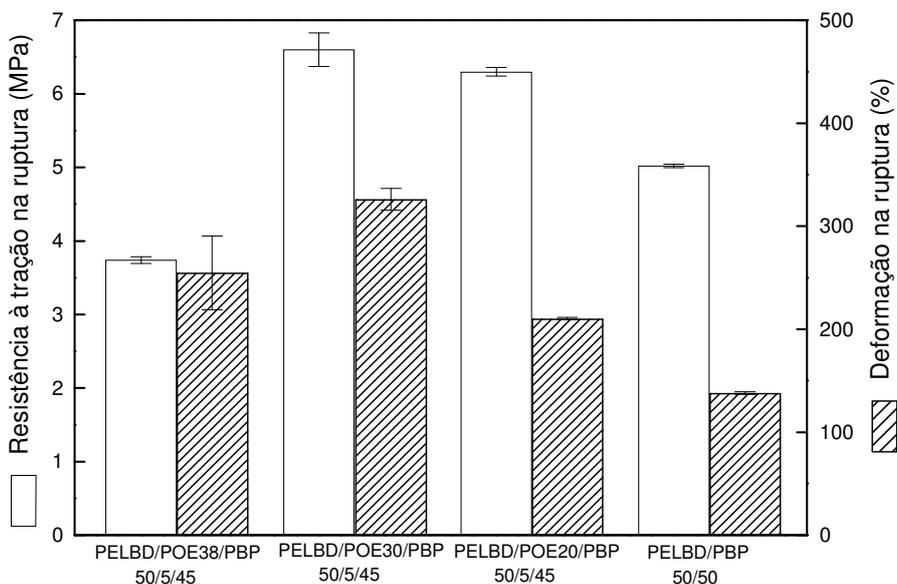


Figura 6. Propriedades mecânicas das misturas PELBD/POE/PBP 50/5/45 & PELBD/PBP 50/50.

A análise da Figura 6 mostra que a substituição de uma porção ínfima (5%) de PBP pelo copolímero POE favorece notavelmente as propriedades mecânicas da mistura PELBD/PBP. Este resultado confirma que o copolímero POE age como

agente compatibilizante na mistura PELBD/PBP. Observa-se também que as melhores propriedades mecânicas são alcançadas na mistura contendo o copolímero POE30. O copolímero POE30 contém 30% do co-monomero 1-octeno, Este copolímero apresenta características sinérgicas. A inspeção da Tabela 1 mostrar que este material tem propriedades mecânicas intermediárias entre o POE20 e o POE38, ou seja, tem propriedades de elastômero e ao mesmo tempo consegue apresentar uma boa compatibilidade com a matriz de PELBD.

#### Calorimetria diferencial de varredura

Na Tabela II são apresentadas as temperaturas de fusão ( $T_c$ ) e cristalização ( $T_m$ ), e as entalpias de fusão ( $\Delta H_f$ ).

Tabela II. Propriedades térmicas do PELBD e das misturas PELBD/POE38/PBP.

Amostra	Temperatura de fusão $T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Entalpia de fusão $\Delta H_f$ (J/g)	Temperatura de cristalização $T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PELBD	124,35	69,41	103,37
PELBD/POE38 50/50	123,40	10,69	105,77
PELBD/POE38/PBP 50/25/25	123,31	11,07	104,78
PELBD/POE38/PBP 50/15/35	122,72	8,64	105,44
PELBD/POE38/PBP 50/5/45	121,61	10,29	105,45

A análise da Tabela II mostra que as temperaturas de fusão e cristalização da mistura PELBD/POE38/PBP podem ser consideradas similares as apresentadas pelo PELBD puro. Há, entretanto, uma queda significativa no calor de fusão da mistura PELBD/POE/PBP. É evidente que a formação dos cristais de PELBD foi afetada tanto pela presença das ramificações do co-monomero 1-octeno no copolímero POE como pela presença das partículas de PBP. O fato de não ter havido variações nas temperaturas de fusão e de cristalização sugere que a presença do copolímero POE38 e do PBP não afeta o número de cristais e o tamanho ou grau de perfeição destes cristais.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que o reaproveitamento do pó de borracha de pneu (PBP) através do processamento de misturas poliméricas, utilizando PELBD como matriz termoplástica, é viável, não comprometendo as propriedades do produto final. A adição de copolímeros de etileno e 1-octeno favorece consideravelmente a obtenção de propriedades mecânicas satisfatórias da mistura PELBD/PBP. O copolímero POE30 apresenta o melhor desempenho como agente compatibilizante da mistura PELBD/PBP.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Desenvolvimento Científico Regional (DCR), Processo. No. E-26/152.674/2005 & E-26/152.688/2005, CNPQ e FAPERJ pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1- Coran, A. Y. Thermoplastic Rubber-Plastic Blends. In: Bhowmick, A.K.; Stephens H. L. (Ed) **Handbook of Elastomers**. Marcel Dekker, INC., New York, 1988.
- 2- Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Santa Maria, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, Brasil, vol. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- 3- Grigoryeva, O.P.; Fainleib, A.M.; Tolstov, A.L.; Starostenko, O.M.; Brostow, W. Thermoplastic Elastomers from rubber and recycled polyethylene: chemical reactions at interphases for property enhancement, EUA, Polymer International, vol. 53, p. 1693-1703, 2004.

THERMOPLASTIC ELASTOMERIC COMPOSITION BASED ON GROUND RUBBER TIRE.

## ABSTRACT

The blend of ground tire rubber (GTR), ethylene and 1-octene copolymer (POE) with different octylene content (Engage 8003, 8100, 8480) and linear low density

polyethylene (LLDPE) was performed by melt-mixing in a co-rotating twin-screw extruder. The 50/50 LLDPE/POE blend shows thermoplastic-elastomeric properties. The LLDPE/GRT blend shows dramatic deterioration of all the mechanical properties. However the addition of POE to the LLDPE/GRT blend improves the mechanical properties. These results suggest that POE can encapsulate the surface of the dispersed GRT particles and consequently promotes the better dispersion of GRT in the LLDPE matrix.

Key-words: Thermoplastic elastomer, ground tire rubber, linear low density polyethylene , ethylene and 1-octene copolymer.