

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE
PLASTIFICANTE E DA CALCITA NAS CARACTERÍSTICAS DE *FOGGING* E NAS
PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS A BASE DE SEBS/PP**

Vanda Ferreira Ribeiro

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE
PLASTIFICANTE E DA CALCITA NAS CARACTERÍSTICAS DE *FOGGING* E NAS
PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS A BASE DE SEBS/PP**

Vanda Ferreira Ribeiro

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2012

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a. Dra. Ruth Marlene
Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Rosana de Cassia de Souza Schneider - UNISC

Prof^a Dr^a Sônia Marli Bohrz Nachtigall - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker
Coordenador do PPGE3M

“ Quem quer passar além do Bojador, tem que passar além da dor.”

Fernando Pessoa

DEDICATÓRIA

Para Maria Inês, minha irmã querida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Hugo Veit pelo incentivo para que iniciasse meus estudos de pós-graduação e a Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana pela acolhida, amizade e orientação.

A empresa Softer Brasil Compostos Termoplásticos LTDA pelo fornecimento de toda a estrutura necessária à realização deste trabalho, em especial ao Engenheiro Lucas Schroeder e aos funcionários do Laboratório de Controle de Qualidade: Tássia Batista, Thaise Brock, Dionatan Nunes e Estefani de Moraes. Seu esmero e dedicação ao dia a dia de trabalho permitiram que eu pudesse me afastar o tempo necessário ao cumprimento dos requisitos do mestrado.

As queridas Tatiane Loeblein e Anie de Oliveira pela fundamental ajuda na ortografia e formatação.

A Hugo Tiggemann pela amizade, longas discussões e ajuda nos ensaios dinâmicos mecânicos.

A dupla Bruna e Bruno pela ajuda com os desenhos e ensaios, bem como a todos no LAPOL que contribuíram para a o desenvolvimento deste trabalho.

Aos bons amigos Claudia Silva e André Catto.

A minha família: Vilmo, Dalva, Maria Inês, Everaldo, Mateus e Rafael. Família grande pode ser sinônimo de dificuldade de concentração, mas é perto de vocês que eu sou feliz.

Ao Pai, que não esquece essa filha tão relapsa.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

- RIBEIRO, Vanda F.; SANTANA, Ruth M. C.; SEBS Elastomers: Influence of the type oil plasticizer on the emissions behavior and physical, mechanical and rheological properties. In. PPS-27, 2011, 27th **World Congress of the Polymer Processing Society**, Marrakech/Morocco, 2011, (trabalho completo).
- RIBEIRO, Vanda F.; SANTANA, Ruth M. C.; Compósitos a base de SEBS para aplicações automotivas: influência do plastificante nas suas propriedades térmicas e comportamento de emissões. In: **11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 11 CBPol**, Campos do Jordão/Brasil, 2011, (trabalho completo).
- RIBEIRO, Vanda F.; SANTANA, Ruth M. C.; Influência do óleo plastificante na estabilidade térmica e no efeito *fogging* de compósitos a base de SEBS para aplicações automotivas. In: **11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 11 CBPol**, 2011, Campos do Jordão/Brasil, 2011, (trabalho completo).
- RIBEIRO, Vanda Ferreira; TIGGEMANN, Hugo M.; SANTANA, Ruth M. C.; Study of the influence of plasticizer oil on the mechanical behavior of SEBS copolymer based composites. In: **IXº Simpósio Argentino de Polímeros, SAP 2011**, Bahia Blanca/Argentina, 2011, (trabalho completo).
- RIBEIRO, Vanda F.; SANTANA, Ruth M. C.; Study of the influence of the thermal behavior of plasticizer oil on the fogging effect of SEBS copolymer based composites. In: **IXº Simpósio Argentino de Polímeros, SAP 2011**, Bahia Blanca/Argentina, 2011, (trabalho completo).
- RIBEIRO, Vanda Ferreira; KONARZEWSKI, Vitor H. C.; SANTANA, Ruth M. C.; Efeito da calcita em compósitos de SEBS: comportamento de suas emissões, propriedades físicas, mecânicas e reológicas. In: **VIº Congresso Internacional de Materiales, CIM 2011**, Bogotá/Colômbia, 2011, (Resumo estendido).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Usos de elastômeros termoplásticos em automóveis	3
2.1.1 Aplicações automotivas de TPEs estirênicos	5
2.2 Emissões	6
2.2.1 Emissões no interior de automóveis	7
2.2.2 Técnicas de remediação.....	9
2.3 Elastômeros	10
2.3.1 Definição de elastômeros	10
2.3.2 Histórico.....	11
2.4 Principais elastômeros	14
2.4.1 Commodities e elastômeros de uso geral.....	14
2.4.1.1 <i>Borracha natural (NR)</i>	14
2.4.1.2 <i>Borracha de estireno-butadieno (SBR)</i>	14
2.4.1.3 <i>Borracha de butadieno (BR)</i>	15
2.4.2 Especialidades elastoméricas de alto volume	15
2.4.2.1 <i>Borracha de isopreno sintética (IR)</i>	15
2.4.2.2 <i>Borracha de acrilonitrila-butadieno (NBR)</i>	16
2.4.2.3 <i>Terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)</i>	16
2.4.2.4 <i>Borracha de cloropreno (CR)</i>	17
2.4.2.5 <i>Borrachas butílicas e butil halogenadas (IIR/BIIR&CIIR)</i>	18
2.4.2.6 <i>Polietileno clorado (CPE)</i>	18
2.4.2.7 <i>Polietileno clorosulfonado (CSM)</i>	19

2.4.3 Especialidades elastoméricas de baixo volume.....	19
2.4.4 Elastômeros termoplásticos (TPEs).....	21
2.4.4.1 <i>Classificação dos TPEs</i>	23
2.4.4.1.1 <i>Copolímeros em bloco</i>	23
2.4.4.4.2 <i>Combinação de elastômeros com termoplásticos</i>	25
2.5 Vantagens e desvantagens dos elastômeros termoplásticos em relação aos elastômeros tradicionais	27
2.6 Elastômeros à base de blendas SEBS/PP	28
2.6.1 SEBS	29
2.6.2 Polipropileno (PP).....	31
2.6.3 Óleos plastificantes.....	32
2.6.4 Cargas	34
3. OBJETIVOS	36
3.1 Objetivos gerais	36
3.2 Objetivos específicos	36
4. EXPERIMENTAL	37
4.1 Materiais	37
4.2 Composições	39
4.3 Processamento	40
4.4 Preparação dos corpos de prova	41
4.5 Ensaio de caracterização	42
4.5.1 Ensaio reológico.....	42
4.5.1.1 <i>Índice de fluidez (MFI)</i>	42
4.5.1.2 <i>Reometria capilar</i>	42
4.5.2 Ensaio mecânico.....	42

4.5.2.1	<i>Ensaio de tração</i>	42
4.5.2.2	<i>Deformação permanente por compressão</i>	43
4.5.2.3	<i>Dureza</i>	43
4.5.2.4	<i>Análise dinâmico mecânica (DMA)</i>	44
4.5.3	Ensaio físico	44
4.5.3.1	<i>Densidade</i>	44
4.5.3.2	<i>Cor</i>	45
4.5.4	Ensaio térmico	45
4.5.4.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	45
4.5.4.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	46
4.5.5	Extração da fase SEBS/plastificante	46
4.5.6	Ensaio de emissões	47
4.5.6.1	<i>Fogging refletométrico</i>	47
4.5.6.2	<i>Voláteis em estufa</i>	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	Compósitos com variação de plastificante	49
5.1.1	Propriedades reológicas	49
5.1.2	Propriedades mecânicas	53
5.1.2.1	<i>Ensaio de tração</i>	53
5.1.2.2	<i>Deformação permanente por compressão (DPC)</i>	54
5.1.2.3	<i>Dureza</i>	55
5.1.2.4	<i>Análise dinâmico mecânica (DMA)</i>	56
5.1.3	Propriedades físicas	60
5.1.3.1	<i>Densidade</i>	60
5.1.3.2	<i>Cor</i>	61

5.1.4 Propriedades térmicas	62
5.1.4.1 <i>Ensaio termogravimétrico</i>	62
5.1.4.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	68
5.1.5 Emissões	69
5.1.5.1 <i>Voláteis nos óleos plastificantes</i>	69
5.1.5.2 <i>Efeito fogging</i>	70
5.2 Compósitos com variação de calcita	72
5.2.1 Propriedades reológicas	72
5.2.1.1 <i>Índice de fluidez</i>	72
5.2.2 Propriedades mecânicas	74
5.2.2.1 <i>Ensaio de tração</i>	74
5.2.3 Propriedades físicas	77
5.2.3.1 <i>Densidade</i>	77
5.2.4 Emissões	79
5.2.4.1 <i>Efeito fogging</i>	79
6. Conclusões.....	81
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
8. Referencial Bibliográfico	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações automotivas de TPEs e plásticos de engenharia. a) exteriores; b) próximas ao motor; c) internas à cabine; e d) faróis .	5
Figura 2: Efeito <i>fogging</i> em placa de vidro	7
Figura 3: Diagrama de emissões internas e externas cabine automotiva	8
Figura 4: Vulcanização da borracha natural com enxofre	12
Figura 5: Unidade repetitiva a borracha natural	14
Figura 6: Unidade repetitiva do SBR	14
Figura 7: Unidade repetitiva do polibutadieno	15
Figura 8: Unidade repetitiva da IR	15
Figura 9: Unidade repetitiva do NBR	16
Figura 10: Unidade repetitiva do EPDM (com o terpolímero dicitlopentadieno).	17
Figura 11: Unidade repetitiva do policloropreno.	17
Figura 12: Unidade repetitiva do IIR	18
Figura 13: Unidade repetitiva do CPE	18
Figura 14: Unidade repetitiva do CSM.	19
Figura 15: Comportamento térmico dos copolímeros em bloco	21
Figura 16: Morfologia típica de TPEs obtidos pela mistura de termoplásticos com elastômeros	22
Figura 17: Classificação dos TPEs comerciais	23
Figura 18: Estruturas dos copolímeros em bloco estirênicos	24
Figura 19: Estrutura química de um copoliéster comercial	25
Figura 20: Melhora na resistência a tração de deformação por tensão de um TPV (EPDM-PP) em função da densidade de reticulação	26

Figura 21: Processamento de TPEs em comparação com elastômeros vulcanizados	28
Figura 22: Aplicações típicas de TPEs a base de SEBS.....	29
Figura 23: Representação esquemática do copolímero SEBS.....	30
Figura 24: Reação de preparação do polipropileno.....	31
Figura 25: Estruturas típicas presentes em óleos plastificantes minerais.	32
Figura 26: Cores dos óleos plastificantes.....	38
Figura 27: Placas de prova moldadas por injeção.....	41
Figura 28: Corpo de prova tipo C da norma ASTM D 412.....	42
Figura 29: Dispositivo de compressão à deformação constante	43
Figura 30: Representação do princípio do ensaio de dureza Shore.....	44
Figura 31: Representação da refletância no ensaio de <i>fogging</i>	47
Figura 32: Viscosidade aparente dos compósitos em função da taxa de cisalhamento a 200°C	50
Figura 33: Viscosidade aparente dos compósitos em função da taxa de cisalhamento a 230°C.	50
Figura 34: Curvas tensão versus deformação dos compósitos com os diferentes plastificantes.....	53
Figura 35: Deformação permanente por compressão dos compósitos com os diferentes plastificantes.....	54
Figura 36: Dureza Shore A dos compósitos com os diferentes plastificantes.	56
Figura 37: Módulo de armazenamento (E') dos compósitos com os diferentes plastificantes.....	56
Figura 38: Formato dos corpos de prova. (a) antes da extração e (b) após extração.	58
Figura 39: Curvas $\tan \delta$ dos compósitos com os diferentes plastificantes.	59
Figura 40: Densidade dos plastificantes e dos compósitos com os diferentes.....	60

Figura 41: Comparação entre as cores dos compósitos e dos respectivos plastificantes.....	61
Figura 42: Sistema CIELab para avaliação da cor	62
Figura 43: Curvas termogravimétricas dos óleos plastificantes.....	63
Figura 44: Curvas de DTG dos plastificantes.....	64
Figura 45: Curvas de TG dos compósitos. Detalhe da região da T_i (primeiro ponto de inflexão da curva de TG).....	65
Figura 46: Curvas DTG do SEBS e dos compósitos.....	67
Figura 47: Perfis de decomposição do plastificante P1 e do compósito CTP1.	67
Figura 48: Teor de voláteis nos plastificantes e valor de <i>fogging</i> dos compósitos para teste de plastificante.....	71
Figura 49: T_{onset} de degradação térmica dos plastificantes e valor de <i>fogging</i> dos compósitos para teste de plastificante.	71
Figura 50: Índice de fluidez dos compósitos em função do diâmetro médio da partícula de calcita.	73
Figura 51: Índice de fluidez dos compósitos em função do teor de calcita de $15 \mu\text{m}$ de diâmetro médio de partícula.....	74
Figura 52: Curvas de tensão deformação dos compósitos com diferentes teores de calcita de $15 \mu\text{m}$ de diâmetro médio de partícula.....	75
Figura 53: Dureza dos compósitos em função do diâmetro médio da partícula de calcita.....	76
Figura 54: Dureza dos compósitos com diferentes teores de calcita de $15 \mu\text{m}$ de diâmetro médio de partícula.....	77
Figura 55: Densidade dos compósitos em função do diâmetro médio da partícula de calcita.....	78
Figura 56: Densidade dos compósitos com diferentes teores de calcita de $15 \mu\text{m}$ de diâmetro médio de partícula.....	78

Figura 57: Valor de *fogging* dos compósitos em função do diâmetro médio da partícula de calcita.79

Figura 58: Valor de *fogging* dos compósitos com diferentes teores de calcita de 15 μm de diâmetro médio de partícula80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens do uso de plásticos em automóveis em substituição a outros materiais.....	4
Tabela 2: Poluentes de ambientes fechados – Classificação OMS.	6
Tabela 3: Marcos da comercialização dos TPEs.....	13
Tabela 4: Principais especialidades elastoméricas de baixo volume	20
Tabela 5: Contribuição das fases nas propriedades dos TPEs	22
Tabela 6: Efeito do PP, do óleo plastificante e das cargas sobre as propriedades do SEBS.....	30
Tabela 7: Classificação dos óleos plastificantes minerais em função da VGC	33
Tabela 8: Famílias químicas de fibras para plásticos	34
Tabela 9: Características dos polímeros usados na elaboração dos compósitos.	37
Tabela 10: Características das cargas usadas na elaboração dos compósitos.	37
Tabela 11: Características dos óleos plastificantes usados na elaboração dos compósitos.	38
Tabela 12: Teores de calcita e plastificante nas composições para a avaliação da influência do tipo de plastificante nos compósitos.....	39
Tabela 13. Teores de plastificante e calcita nas composições para a avaliação da influência do diâmetro médio (\varnothing) da partícula de calcita sobre as propriedades dos compósitos	39
Tabela 14: Teores de plastificante e calcita nas composições para a avaliação da influência do teor de calcita ($\varnothing = 15 \mu\text{m}$) sobre as propriedades dos compósitos	40
Tabela 15: Condições de processamento	40
Tabela 16: Viscosidade aparente dos compósitos a 200°C e 230°C em diferentes taxas de cisalhamento (γ).....	51

Tabela 17: Índices de potência (n), índice de fluidez (MFI) e temperatura de transição vítrea (T _g) dos compósitos	52
Tabela 18: Propriedades de tração dos compósitos com os diferentes plastificantes	53
Tabela 19: Extração da fase SEBS dos compósitos (grau de co-continuidade da fase SEBS)	57
Tabela 20: Temperatura de início da fusão da fase PP (T _{onset}) por DSC e temperatura de transição vítrea (T _g), por DMA dos compósitos	59
Tabela 21: Dados do sistema de Cor CIELab (a, b, L e ΔE) obtidos nos compósitos.	62
Tabela 22: Resultados da análise térmica TG/DTG dos Plastificantes	63
Tabela 23: Resultados da análise térmica TG/DTG dos SEBS e dos compósitos	66
Tabela 24: Temperaturas de cristalização/fusão, entalpias de cristalização/fusão e grau de cristalinidade dos compósitos e do PP.....	68
Tabela 25: Teor de voláteis, distribuição de carbonos, constante VGC e ponto de fulgor dos plastificantes.....	69
Tabela 26: Valor de <i>fogging</i> refletométrico dos compósitos para teste de plastificante.	70
Tabela 27: Propriedades de tração para os compósitos em função do teor e do tipo de calcita.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS	Copolímero em bloco de acrilonitrila-butadieno-estireno
ACC	American Chemical Council
ACM	Borracha acrílica
ASTM	American Society for Testing and Materials
BIIR	Borracha de bromo-isobuteno-isopreno
BR	Borracha de butadieno
C _A	Carbonos em estruturas aromáticas
CE	European Community (Comunidade Européia)
CIIR	Borracha de cloro-isobuteno-isopreno
C _N	Carbonos em estruturas naftênicas
C _P	Carbonos em estruturas parafínicas
COMVs	Compostos orgânicos muito voláteis
COP	Copoliéster
COPs	Compostos orgânicos de matéria particulada
COSV	Compostos orgânicos semi-voláteis
COV	Compostos orgânicos voláteis
COVTs	Compostos orgânicos voláteis totais
CPE	Polietileno clorado
CR	Borracha de cloropreno
CSM	Polietileno clorosulfonado
CTC	Compósito para teste de carga
CTP	Compósito para teste de plastificante
DCPD	Diciclopentadieno
DIN	German Institute for Standardization
DMA	Análise dinâmico mecânica
DPC	Deformação permanente por compressão
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EAM	Borracha etileno-acrílica
EB	Etileno/butileno
EC	Comunidade Européia
ECO	Borracha de epiclorigidrina
ELVs	End-of-life vehicles (veículos em final de vida)

EPDM	Terpolímero de etileno-propileno-dieno
F	Valor de <i>fogging</i>
FKM	Borracha fluorada
FTIR	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho
IR	Borracha de isopreno sintética
IIR	Borracha de isobuteno-isopreno
MFI	Melt flow index (índice de fluidez)
MOP	Matéria orgânica particulada
Mw	Massa molar ponderal média
NBR	Borracha de acrilonitrila-butadieno
NR	Borracha natural
OMS	Organização Mundial da Saúde
pcp	Partes por cem partes de polímero
PE	Poliétileno
PEBA	Poliamidas
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Polimetilmetacrilato
POE	Elastômero poliolefínico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinila)
rpm	Rotações por minuto
SBR	Borracha de estireno-butadieno
SBS	Copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno
SEBS	Copolímeros em bloco de estireno- etileno/butileno–estireno
SIS	Poliisopreno
T	Borrachas polissulfídicas
TEO	Elastômero termoplástico olefínico
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
T _m	Temperatura de amolecimento
TPE	Elastômero termoplástico
TPO	Elastômero termoplástico olefínico
TPU	Poliuretano termoplástico
TPV	Composto termoplástico dinamicamente vulcanizado

TPU	Poliuretano termoplástico
USP	United States Pharmacopeia
UV	Ultra-violeta
VGC	Constante Viscosidade-Gravidade

SIMBOLOGIA

ΔE	Varição da cor em relação a um padrão
ΔH_c	Varição da entalpia de cristalização
ΔH_f	Varição da entalpia de fusão
E'	Módulo de armazenamento
F	Valor de <i>fogging</i>
η	Viscosidade aparente
n	Índice de potência
τ	Tensão de cisalhamento
$\tan \delta$	Tangente delta
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_i	Temperatura no primeiro ponto de inflexão da curva de TG.
T_m	Temperatura de amolecimento
T_{endset}	Temperatura final de um evento térmico ou transição
T_{onset}	Temperatura inicial de um evento térmico ou transição
X	Refletância na placa sem depósito
X_c	Grau de cristalinidade
Y	Refletância na placa com depósito
γ	Taxa de cisalhamento
\varnothing	Diâmetro

RESUMO

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) baseados em copolímeros estirênicos são amplamente empregados na indústria automotiva, especialmente na forma de compósitos plastificados. Entretanto, substâncias voláteis emanadas desses compósitos podem reduzir sua aplicabilidade em componentes destinados ao uso na parte interna da cabine devido à formação do efeito *fogging*. Neste estudo foi avaliada a influência do óleo plastificante e da calcita sobre as características de *fogging* e propriedades de compósitos a base de SEBS/PP.

Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira etapa foi avaliado o comportamento térmico e de emissões de diferentes tipos de óleos plastificantes e o seu efeito sobre as propriedades térmicas, físicas, mecânicas, reológicas e no nível de emissões dos compósitos. Na segunda etapa, a partir de uma formulação selecionada da primeira etapa, foi avaliado o efeito do teor e do diâmetro médio da partícula da carga (calcita) sobre as propriedades dos compósitos, com enfoque especial sobre o efeito *fogging*.

Na primeira etapa, os compósitos preparados com óleos plastificantes parafínicos, com níveis não detectáveis de carbono em estruturas aromáticas, apresentaram maior estabilidade térmica e menor valor de *fogging* e melhor balanço de propriedades quando comparados aos compósitos formulados com óleos naftênicos e/ou com maiores teores de carbonos aromáticos. O uso de plastificante de baixa viscosidade gerou efeitos negativos no valor de *fogging* e nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Nos testes com cargas inorgânicas, o comportamento de emissão dos compósitos não foi significativamente afetado pelo tamanho da partícula de calcita. Por outro lado, o aumento no teor de carga nas composições melhorou o desempenho das composições no ensaio de *fogging*, como efeito do aumento da estabilidade térmica das composições. Os resultados mostraram que a variação no diâmetro médio da carga não causou significativas variações nas propriedades de tração e densidade dos compósitos, porém afetou a dureza e o índice de fluidez. Como esperado, o aumento no teor de calcita, levou ao aumento da densidade, verificando-se também a queda nas propriedades mecânicas e do índice de fluidez dos compósitos.

ABSTRACT

Thermoplastics elastomers (TPEs) based on styrene block copolymers are widely used in automotive industry, specially in the plasticized composite form. However, volatile components emanated from these composites can reduce its applicability in automotive interior applications due to the effect of windscreen fogging. In this sense, the aim of this work is to study the influence oil plasticizers and calcite on the properties of SEBS/PP composites.

This work was performed in two steps. In the first step, it was evaluated the thermal behavior and emission of different types of plasticizer oils and their effect on the fogging characteristics and on the thermal, physical, mechanical and rheological properties of the composites. In the second stage was evaluated the effect of the concentration and the particle size of calcite on the properties of composites, with special focus on the fogging effect, using a formulation selected from the first step.

In the first works, the composites prepared with paraffinic oils, with no detectable levels of aromatic carbons, showed an increase in the thermal stability and a smaller fogging value, lower viscosity and balance of properties when compared composites formulated with naphthenic oils or paraffinic oils containing larger amounts of aromatic carbons. The use of plasticizer with low viscosity had harmful effects on the fogging value and mechanical properties of the composites.

The tests with inorganic fillers showed that the emission behavior of the composites is not affected by the particle size of the calcite. However, an increasing the filler content in the compositions led to an improvement in composite performance of the fogging test which can be related to an increase of the thermal stability with reduced content of plasticizer in compositions. The results show that the average particle size not causes significant variations in the tensile properties and density of the composite, but has effects on the hardness and melt flow index. As expected, the density increased with the increase of calcite content, which also caused a decreasing in the mechanical properties (tensile properties and hardness) and melt index of the composites.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a indústria automotiva tem experimentado uma crescente demanda de requisitos ambientais com especial foco na redução de peso, redução no consumo de combustíveis e reciclabilidade. O uso de plásticos em automóveis não é um conceito novo, mas tais requisitos expandem as possibilidades do emprego de elastômeros termoplásticos, comumente denominados TPEs, na produção de componentes automotivos.

A facilidade de processamento, a flexibilidade e o toque da borracha representam os principais apelos mercadológicos dos TPEs, aliado ao fato de serem totalmente recicláveis. Comparado com os métodos de processamento de borrachas termofixas o processamento de elastômeros termoplásticos têm menor consumo energético.

Até 2015, a taxa prevista de crescimento do mercado mundial de elastômeros termoplásticos é de 6,3%, impulsionada também pelo uso no setor automotivo, que representa a maior parcela de consumo de TPEs^[1]. Segundo dados do *American Chemical Council* – ACC, entre 1990 e 2008, o uso de polímeros e compósitos em veículos leves americanos cresceu 77%^[2]. No Brasil, acompanhando uma tendência mundial, também é crescente o uso de termoplásticos em aplicações automotivas, sendo que as principais aplicações associam-se à fabricação de para-choques, vedações, encapsulamentos de para-brisas, sanfonas, dutos do sistema de ar condicionado e itens de acabamento exterior e interior.

Os artigos usados no interior de automóveis, fabricados em materiais não metálicos, tais como compostos poliméricos, têxteis ou couros, podem liberar compostos orgânicos voláteis (COVs) tais como, por exemplo, solventes orgânicos e semi-voláteis (COSVs) tais como, por exemplo, óleos plastificantes. Os COSVs, por condensação, se depositam no interior do para-brisas provocando embaçamento, normalmente denominado de efeito *fogging*^[3]. Esta situação é prejudicial à visão do condutor e reduz a segurança na condução ao passo que pode aumentar o risco de acidentes. Além da possibilidade da formação de depósitos a presença de compostos orgânicos voláteis no ar do interior da cabine é um fator a ser considerado. Os COVs, que são os principais responsáveis pelo “cheiro de carro novo”^[3], podem ter efeitos nocivos à saúde dos ocupantes.

Visando evitar o efeito *fogging* e garantir a qualidade do ar no interior da cabine, os fabricantes de automóveis adotam métodos para controlar a presença de compostos

voláteis em componentes fabricados em compostos não-metálicos, entre eles o ensaio de *fogging*. O ensaio de *fogging* é adotado como um importante meio para o controle de qualidade de produtos e artigos de decoração interna da cabine, sendo que as principais metodologias adotadas se baseiam em métodos gravimétricos e métodos refletométricos.

Elastômeros termoplásticos a base de blendas SEBS/PP já são utilizados em componentes veiculares. Entretanto, por agregarem em sua composição óleos plastificantes e aditivos que podem aumentar o nível de emissões de compostos voláteis e semi-voláteis, apresentam restrições em aplicações que exijam baixo *fogging*. Neste sentido este trabalho se propõe a estudar aspectos relevantes ao uso de compósitos de matriz termoplástica SEBS/PP em componentes automotivos, tais como composição, processamento, reciclabilidade, propriedades estéticas/design, comportamento de emissões e requisitos mecânicos. Será avaliada a interferência da natureza química e teor de plastificantes e calcita no comportamento de *fogging* destes compósitos, visando à obtenção de compostos com níveis de emissões adequados a aplicação em interiores de automóveis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os elastômeros em geral são amplamente utilizados como matérias primas para a fabricação de componentes automotivos. Neste capítulo discutiremos o uso de elastômeros termoplásticos (TPEs) em automóveis com especial atenção à sua interferência na concentração de compostos orgânicos voláteis no interior da cabine, nos mecanismos envolvidos e técnicas de remediação. Também será apresentado um breve histórico, seguido de uma descrição dos principais tipos de elastômeros, a apresentação do sistema de classificação dos TPEs e um comparativo de vantagens e desvantagens do uso dos elastômeros termoplásticos em comparação com os elastômeros termofixos.

O final deste capítulo está dedicado aos elastômeros termoplásticos à base de blendas SEBS/PP, que são o foco deste trabalho, e ao estudo dos principais componentes usados nas composições desta classe de TPEs.

2.1 Usos de elastômeros termoplásticos em automóveis

A crescente demanda de requisitos ambientais do mercado automotivo, com especial foco na redução de peso, menor consumo de combustível e reciclabilidade, abriu mercados para o uso de elastômeros termoplásticos na produção de componentes veiculares, entre eles os TPEs estirênicos. Segundo dados do *American Chemical Council – ACC*, em 2008 um veículo leve americano continha 156 kg de plásticos e compósitos (8,4% em peso), contra 88 kg em 1990^[2]. Acompanhando a tendência mundial, no Brasil também é crescente o uso de termoplásticos em aplicações automotivas. Em 2005, aproximadamente 30 kg de um automóvel brasileiro era composto por TPEs, sendo que em 1995 esse valor era de 8 kg^[4].

A leveza é a principal vantagem no uso de plásticos em automóveis. Cada 100 kg de peças plásticas substituem de 200 kg a 300 kg de outros materiais mais pesados, resultando na redução do peso veicular o que promove a redução no consumo de combustível e reduz as emissões de gases geradores do efeito estufa. Estudos demonstram que a redução de 10% no peso de um veículo gera em média uma economia de combustível de 7,5%^[2,5].

Hemais^[5] listou as principais vantagens e desvantagens do uso de plásticos em automóveis, como listados na Tabela 1.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens do uso de plásticos em automóveis em substituição a outros materiais.

Vantagem	Desvantagem
Redução do peso	Menor resistência térmica e ambiental
Redução da emissão de CO ₂	Inflamabilidade
Redução de custos	Baixa resistência ao impacto
Redução do tempo de produção	Deformação permanente elevada
Menores investimentos em manufatura	Dificuldade de adesão de tintas
Aumento da resistência a corrosão	Facilidade de manchas permanentes
Possibilidade de designs mais modernos	Baixa estabilidade dimensional
Formatos mais complexos (peças)	
Excelente processabilidade	
Veículos mais silenciosos	
Melhor uso de espaço	
Aumento da segurança	

Visando evitar problemas ambientais oriundos do descarte inadequado de veículos em final de vida útil (*end-of-life vehicles - ELVs*), alguns países desenvolveram leis e estruturas para promover a adequada coleta, reuso e reciclagem dos componentes automotivos. A Diretiva 2000/53/EC do Parlamento Europeu estabelece a meta de recuperação de 95% do peso médio de veículos a partir de janeiro de 2015^[6]. No Continente Asiático, países como Japão e Coréia do Sul, também possuem leis que estipulam altas taxas de reciclagem. Nos Estados Unidos da América, a reciclagem de veículos em final de vida não é regulada por lei federais entretanto, estima-se que mais de 75% dos componentes são recuperados ou reciclados pelo setor privado^[7].

No Brasil, por falta de legislação específica e estrutura, a reciclagem de veículos ainda é incipiente, estimada em 1,5%, representando principalmente a reciclagem de peças metálicas^[8]. Esta baixa taxa de reciclagem é preocupante ao saber-se que, anualmente, deixam de circular cerca de 1,5% da frota nacional de veículos, estimada em 22 milhões de unidades no ano de 2010. Outro número importante é o significativo aumento da frota nacional de veículos: em 2010 a comercialização de veículos no país, mais que dobrou em relação a 2005, a produção interna aumentou 43% e estima-se uma demanda projetada anual de 6 milhões de veículos em 2020^[9].

2.1.1 Aplicações automotivas de TPEs estirênicos

Os TPEs estirênicos chegaram ao mercado no início da década de 1970 com os copolímeros em bloco SBS (estireno-butadieno-estireno) que, pela baixa resistência ao calor, não eram produtos considerados para aplicações automotivas. Esta situação se alterou com o desenvolvimento do processo de hidrogenação do SBS, obtendo o copolímero SEBS (estireno-etileno/butileno-estireno). Na indústria automotiva, principalmente em composições com polipropileno, o SEBS é usado em peças do interior do veículo, sendo aplicado também no encapsulamento de vidros ou como juntas no compartimento do motor^[10].

A Figura 1, mostra as aplicações automotivas típicas de elastômeros termoplásticos (TPVs - EPDM/PP e composições a base de SEBS) em automóveis, envolvendo peças de acabamento internas a cabine, vedações, sanfonas, coifas, guarnições para encapsulamento de vidro e diversos tipos de perfis. Estão mostradas também aplicações de TPEs e compósitos considerados como plásticos de engenharia, tais como: poliamidas, copoliésteres e PP com carga.

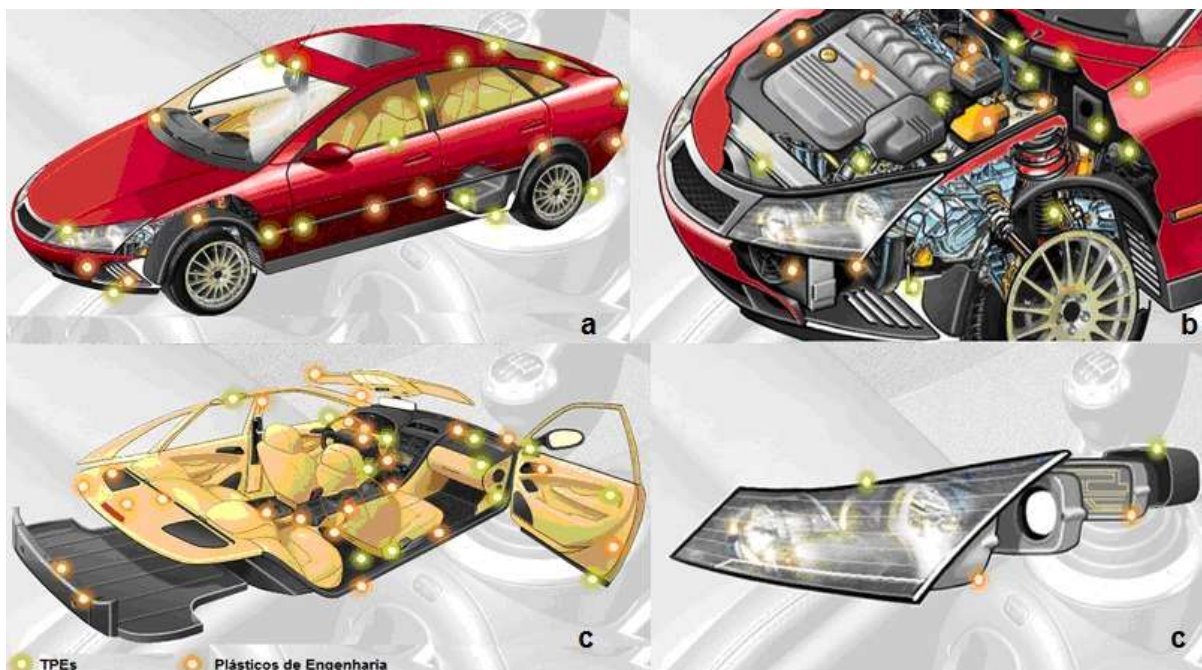


Figura 1: Aplicações automotivas de TPEs e plásticos de engenharia. a) exteriores; b) próximas ao motor; c) internas à cabine; e d) faróis ^[11].

Sofisticação, estética, segurança, conforto, leveza e materiais de fácil processamento que possam atender a requisitos de custo e baixo impacto ambiental são importantes requisitos da indústria automotiva na escolha de materiais para fabricação de componentes internos a cabine. A combinação destas propriedades tornam os elastômeros termoplásticos à base de SEBS materiais bastante atrativos na fabricação destes componentes, aliando

inovação tecnológica, reciclabilidade e liberdade de design. Por outro lado, a emissão de compostos orgânicos voláteis pelos materiais no interior do veículo pode influenciar a qualidade do ar da cabine automotiva ^[3,12]. O baixo nível de emissões é um requisito importante e tem recebido especial atenção no desenvolvimento e seleção de materiais.

2.2 Emissões

Ambientes internos contém uma vasta gama de fontes de agentes contaminantes, que podem gerar emissões e tornar o ar interno mais contaminado que o ar exterior ^[3,12,13].

A crescente preocupação pública com questões ambientais, de saúde e de segurança, resulta na demanda da redução das emissões de compostos orgânicos voláteis em materiais presentes em espaços fechados, tais como edifícios, ambientes fabris ou veículos. Plásticos, elastômeros, solventes, vernizes, laminados, adesivos, carpetes e tecidos são exemplos de materiais potencialmente liberadores de compostos orgânicos voláteis que contribuem para a deterioração da qualidade do ar em termos de odor e poluentes.

Os poluentes de ambientes fechados são classificados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em função do ponto de ebulição, podendo ser descritos conforme Tabela 2.

Tabela 2: Poluentes de ambientes fechados – Classificação OMS^[3].

Abreviação	Descrição	Ponto de Ebulição (°C)	Exemplos
COMV	Compostos orgânicos muito voláteis	<0...50-100	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Formaldeído (-21°C) ✓ Acetaldeído (20°C)
COVs	Compostos orgânicos voláteis	50-260	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Solventes (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos) ✓ Terpenos
COSVs	Compostos orgânicos semi-voláteis	240-400	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pesticidas ✓ Retardantes de chama ✓ Plastificantes ✓ BHT ✓ Peróxidos
MOP	Compostos orgânicos de matéria particulada	>380°C	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Poeiras ✓ Fumos ✓ Cinzas

A concentração destes poluentes no ar de interiores é influenciada por diversos fatores, tais como temperatura, umidade, tempo, velocidade do ar, ponto de ebulição,

solubilidade do solvente e fatores externos (contaminação ou ocupantes)^[3]. Os compostos COSVs merecem especial atenção pela tendência que apresentam de se aderirem às superfícies internas e interagirem com as partículas suspensas no ar, podendo atingir concentrações mais altas que substâncias de maior volatilidade ^[13].

Os efeitos prejudiciais à saúde humana decorrentes da exposição aos compostos orgânicos voláteis podem ser classificados em: (1) sensoriais: reação localizada, irritação nas mucosas; (2) sistêmicos: hematotóxico, neurotóxico, organotóxico; e (3) carcinogênico, mutagênico e anomalias em nível celular ^[12,14].

2.2.1 Emissões no interior de automóveis

Todos os plásticos elastômeros e compósitos usados na indústria automotiva podem apresentar um risco potencial a saúde, dependendo da preparação e composição, sendo que aqueles usados no interior do automóvel são os de maior importância e devem ser analisados mais criticamente. Além dos polímeros, outros materiais, como couros e tecidos têm alto potencial de emissões e devem também ser considerados.

O interior da cabine de um automóvel é reconhecido como um micro-ambiente que pode expor o motorista e ocupantes a muitos compostos orgânicos voláteis, principalmente, COVs e COSVs. Os COVs são os maiores responsáveis pelo cheiro de carro novo e os COSVs são observados por condensação como depósitos graxos no interior do para-brisas, provocando um embaçamento (*fogging film*), que pode comprometer a transparência e visibilidade, sendo por isso encarados como um fator crítico à segurança^[3,15,16].

A Figura 2 mostra o embaçamento provocado pela condensação e deposição de compostos orgânicos voláteis sobre uma placa de vidro (efeito *fogging*).

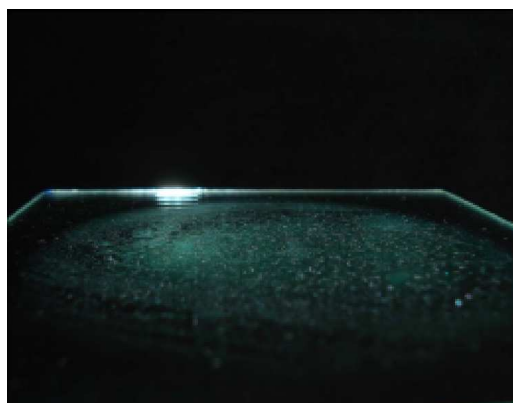


Figura 2: Efeito *fogging* em placa de vidro [acervo da autora]

Segundo Castro (2009), três questões são importantes para entender os processos de atenção e percepção em termos de segurança em rodovias: (1º) mais de 90% dos

acidentes são decorrentes de erro humano, (2º) mais de 90% desses acidentes são devido à aquisição de informações visuais e (3º) a maioria das explicações dadas pelos motoristas é do tipo “*eu olhei, mas eu não vi*”^[17],

Sansonek & Puype^[18] descrevem a presença de COVs e COSVs no interior da cabine do automóvel pelo diagrama mostrado na Figura 3.

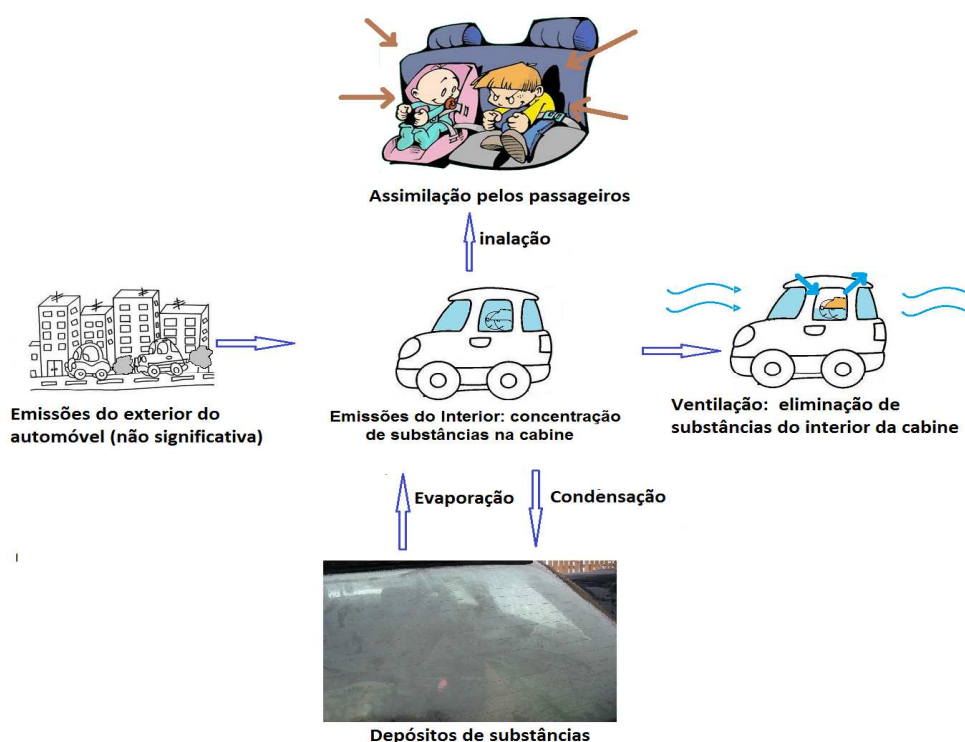


Figura 3: Diagrama de emissões internas e externas cabine automotiva^[18] (adaptado pela autora).

As emissões do exterior, não têm relação com o comportamento de emissões dos componentes automotivos^[18] e podem ser chamadas de ar “*limpo ou de diluição*”. Estudos indicam que os níveis de poluentes do ar em ambientes internos, podem ser de 2 a 5 vezes, e ocasionalmente mais de 100 vezes, maiores que o nível de poluentes no ar atmosférico^[12]. Durante um longo período de não uso de um carro, mantido fechado, este processo de vaporização e condensação atinge o equilíbrio e o ar interior fica saturado de COVs e COSVs. Com o movimento e a circulação de ar com o meio externo, a concentração destas emissões diminui. O processo oposto pode ocorrer, ou seja, o aumento do fluxo de emissões, com o uso do sistema de aquecimento do carro.

Significativas concentrações de COVs no interior de carros novos estão a níveis de ppb (partes por bilhão, correspondendo a $\mu\text{g}/\text{m}^3$) podendo alcançar muitos ppm (mg/m^3) a elevadas temperaturas. O decaimento no nível de compostos orgânicos voláteis totais

(COVTs) é exponencial, a aproximadamente 20% por semana, com uma estabilização após aproximadamente 6 meses^[3].

O nível de emissões de voláteis de um componente automotivo e seu impacto sobre a qualidade do ar da cabine automotiva depende da massa desse componente, sua área superficial e da temperatura a qual esse componente estará sujeito. A intensidade do efeito *fogging* varia exponencialmente com o aumento da temperatura^[15] e, em condições de forte exposição ao sol, os elementos do painel e o revestimento dos bancos podem atingir temperaturas da ordem de 100-110°C^[15].

Em nossos dias, é cada vez maior o tempo que permanecemos dentro do automóvel e, mesmo nos modelos com maior tempo de uso e com menores teores de COVs provenientes do processo de fabricação, os efeitos nocivos dos compostos voláteis presentes no ar da cabine não podem ser desconsiderados. Como anteriormente discutido, as emissões de voláteis na cabine automotiva podem ser a causa de problemas à saúde e desconforto aos ocupantes^[13,15], sendo estes sintomas identificados na literatura como Síndrome do Carro Novo ou Síndrome do Carro Doente^[19,20,21].

2.2.2 Técnicas de remediação

Pizzitola et al.^[22], descrevem a proteção à saúde humana como um dos princípios para o desenvolvimento sustentável de produtos com atuações que reduzam emissões provenientes não só dos combustíveis, mas também de voláteis no interior dos automóveis. Para entender e reduzir tanto quanto possível o nível de emissões é necessário conhecer a origem dos compostos orgânicos presentes no ar do interior de automóveis. A literatura relata algumas técnicas de remediação para minimizar ou anular os efeitos nocivos dos contaminantes em ambientes internos, destaca-se os estudos envolvendo formulações. Hanneuse-Broxus e Pacary^[3] listam os seguintes meios de obtenção de formulações de plásticos com baixo nível de emissões:

(a) uso de matérias-primas puras, reduzindo substâncias promotoras de degradação durante o processo de polimerização;

(b) utilizando materiais com baixos níveis de contaminantes residuais tais como, solventes, aditivos voláteis, monômeros residuais e oligômeros;

(c) otimizando a formulação com uma escolha cuidadosa da combinação de aditivos. Por exemplo, uma redução das emissões pode ser obtida com o uso de aditivos com baixas pressões de vapor e baixos potenciais de migração.

Rahaman e Brazel^[23] relatam o desenvolvimento de composições com menores impactos sobre a saúde e ao meio ambiente através da redução de plastificantes, usando diferentes técnicas de modificação de superfícies, plastificantes com menor volatilidade e lixiviabilidade ou pelo uso de plastificantes de baixa toxicidade. Segundo estes autores, outro caminho simples de chegar a menores níveis emissões é o uso de polímeros flexíveis, tais como as poliolefinas, que dispensam ou requerem baixos teores de plastificantes, existindo registros de patente de compostos *low fogging* que adotam esta técnica^[24,25].

Chapman e Dunaway^[26] descrevem a substituição dos plastificantes minerais contendo frações de carbonos naftênicos e aromáticos por modificadores poliméricos líquidos, amorfos e 100% parafínicos, como um caminho para o desenvolvimento de composições com baixo odor, baixa volatilidade e baixo *fogging*. K.W. Kim et al.^[20], relatam a redução de COVs proveniente de bio-compósitos a base de ácido poli(ácido láctico) (PLA) para uso em interior de automóveis através de técnicas de aquecimento em estufa. Lucas e Giese^[16], também relatam o aquecimento em estufa como uma técnica eficaz para a redução de emissões em elastômeros de etileno-propileno-dieno reticulados com peróxidos.

A degradação do material polimérico também é identificada como causa de emissões de compostos voláteis de baixa massa molar^[3,27]. Albertsson et al.^[27] identificam o desenvolvimento de metodologias de análise dos compostos voláteis de baixa massa molar como essenciais ao entendimento dos mecanismos de degradação e estabilização de polímeros e sua interação com o meio ambiente.

2.3 Elastômeros

2.3.1 Definição de elastômeros

Borrachas ou elastômeros constituem uma classe de materiais poliméricos que, na temperatura ambiente, podem ser repetidamente alongados por mais de duas vezes o seu comprimento original com pouca ou nenhuma deformação permanente^[28]. Segundo a ASTM D1566 - *Standard Terminology Relating to Rubber*, define-se elastômeros como polímeros que retornam rapidamente às dimensões e formas iniciais após substancial deformação produzida por uma fraca tensão e relaxamento da mesma^[29].

Os elastômeros podem ser naturais, como a borracha natural (NR), que é obtida a partir da coagulação do látex da seringueira, ou sintéticos, quando obtidos de outras fontes,

tais como o petróleo ou o gás natural, tais como o polibutadieno (BR) e o policloropreno (CR). Quanto à estrutura, os elastômeros são polímeros que em geral possuem uma baixa densidade de ligações cruzadas, o que lhes definem as seguintes propriedades básicas: (a) aceitar grandes deformações, mantendo boa resistência mecânica e módulo de elasticidade quando deformado; (b) depois de cessado o esforço, recuperar rapidamente a deformação; (c) ter recuperação total da deformação ^[30].

Por serem tão comuns em produtos usados em nossa vida diária, tendemos a não parar para pensar sobre a importância dos elastômeros. Entretanto, é difícil imaginar como seria o mundo sem o pneu dos automóveis, as solas dos sapatos, os tecidos elásticos e as vedações, entre tantas outras aplicações. Como escrito por Le Couteur e Burreson^[31], nos últimos 150 anos a borracha se tornou um componente essencial à civilização e o nosso mundo foi e continua sendo moldado por ela.

2.3.2 Histórico

Mesmo que sem conhecimento da sua exata natureza, materiais poliméricos são usados pelo homem desde a antiguidade. Historiadores relatam que a borracha natural (NR) já era conhecida pelos nativos americanos antes do descobrimento da América, sendo que há mais de 2000 anos os Astecas e Maias já a usavam o látex para obtenção de solas de sapatos, revestimentos e bolas^[31]. É atribuído a Cristovão Colombo o primeiro contato dos europeus com a NR, quando em sua segunda viagem ao Novo Mundo, em 1495, viu nativos haitianos brincando com bolas fabricadas a partir de uma resina vegetal, extraída de uma árvore, que quicavam a alturas surpreendentes^[32]. A NR é obtida principalmente a partir da coagulação do látex extraído da seringueira (*Havea brasiliensis*) e antes da descoberta do processo de vulcanização já era utilizada na Europa em aplicações como impermeabilizantes, bolsas para vinho e borrachas de apagar. Os produtos não vulcanizados, entretanto sofriam problemas como o amolecimento durante o verão e enrijecimento durante o inverno, o que os tornava pouco atrativos. Além disso, apresentavam o inconveniente de desenvolver mau cheiro após pouco tempo de uso ^[31,33,34].

Segundo Da Costa et al.^[34] a descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram, em 1840, patentes do processo de vulcanização da borracha natural com enxofre, que está representado esquematicamente na Figura 4.

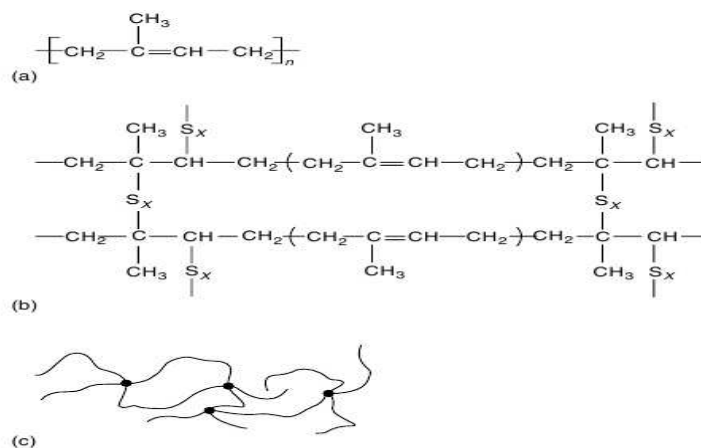


Figura 4: Vulcanização da borracha natural com enxofre: (a) Poliisopreno linear, (b) estrutura vulcanizada, e (c) O efeito das ligações cruzadas ^[35].

A vulcanização (ou cura) da borracha trouxe uma melhora significativa nas propriedades químicas e físicas em relação ao material não vulcanizado e desenvolvimento e melhoria deste processo expandiram de forma significativa o uso da borracha natural, principalmente após 1880 com a invenção do automóvel e rodas pneumáticas.

O primeiro elastômero de fonte não natural foi desenvolvido pela Bayer em 1909 a partir do 2,3-dimetilbutadieno e abriu as portas para diversos desenvolvimentos de elastômeros sintéticos ainda na metade do Século XX. Pesquisas desenvolvidas no período de 1920 a 1930 levaram ao desenvolvimento da copolimerização do butadieno e estireno, produzindo a buna S (SBR) e, a partir da copolimerização do butadieno e acrilonitrila, a borracha nitrílica (NBR).

Como relatado por Nunes et al. ^[36] A partir da II Guerra Mundial, o crescimento da indústria petroquímica aumentou o fornecimento de matérias-primas para o desenvolvimento da indústria de monômeros e, paralelamente, da indústria de polímeros. No início da década de 1950, o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta para polimerizar olefinas representou um grande marco na história dos processos químicos em geral e dos processos de polimerização, abrindo novas linhas de pesquisa e possibilitando a descoberta de novas estruturas macromoleculares. Ainda no final dos Anos 50, o Instituto de Química Industrial do Politécnico de Milão, em parceria com a Sociedade Montecatini, desenvolveu catalisadores de metais de transição e compostos organometálicos que foram a base para o desenvolvimento de sistemas catalíticos para a polimerização de dienos conjugados ^[36,37]. Tais trabalhos permitiram o surgimento de borrachas sintéticas estereorregulares, destacando-se as de poliisopreno e as de polibutadieno com elevado grau de regularidade (estrutura 1,4-cis), tornando-se um dos segmentos de maior destaque da borracha sintética,

com grande utilização em pneus. A indústria de pneus, que são produtos que contém em média 16% de borracha natural e 30 % de borrachas sintéticas^[38], é um setor que ainda hoje fomenta inúmeras pesquisas direcionadas ao desenvolvimento de “pneus verdes”, mais leves e com baixa resistência ao rolamento, levando a uma maior vida útil e economia de combustível, com conseqüente redução de gases poluentes na atmosfera^[36].

Ao longo das últimas cinco décadas pesquisas se desenvolveram em todo o mundo para atender aos principais mercados de elastômeros, principalmente o automotivo, onde atualmente grande parte dos elastômeros vulcanizados tem sido substituídos pelos elastômeros termoplásticos (TPEs), que não exigem vulcanização, tem processamento mais rápido e são totalmente recicláveis. A Tabela 3 ilustra os principais marcos de comercialização de TPEs.

Tabela 3: Marcos da comercialização dos TPEs^[39]

Ano	Marco
1933	Patente do PVC flexível (Goodrich)
1940 e 1947	Patente e comercialização da blenda PVC-NBR, respectivamente (Goodrich)
1952	Patente de linha elástica em copoliéster linear (DuPont)
1954 e 1959	Patente e comercialização de fibra em PU (DuPont)
1955/1957 e 1960	Patente, artigo e comercialização sobre PU TPE, respectivamente (DuPont)
1957	Graftização NR-PMMA
1958-1959	Tobolsky sugere copolímeros poliolefinicos amorfos e cristalinos (DuPont)
1961	TPEs ionoméricos (DuPont)
1962	Pesquisa de TPEs olefinicos (Uniroyal)
1962	Patente de blendas dinamicamente curadas de PP-CIIR
1965	Comercialização de copolímeros tribloco de estireno e dienos (Shell)
1967	Simposio sobre a teoria dos TPEs (California Institute of Technology and ACS, Polymer Group)
1968	Copolímeros estirênicos radiais (Solprene – Phillips)
1972	Blendas poliolefinicas - TPR (Uniroyal)
1972	Copoliésteres (Hytrel - DuPont)
1972	Copolímeros de estireno-etileno/butileno–estireno (Shell)
1978 e 1981	Pesquisas e comercialização de blendas pós-reator de elastômeros e termoplásticos com vulcanização dinâmica, respectivamente (Monsanto)
1982	Poliamida TPE (Atochem)
1985	Comercialização de blendas dinamicamente vulcanizadas de NBR e PP (Monsanto)
1985	Borracha monofásica processável por fusão (DuPont)
1988	Funcionalização de TPEs estirênicos hidrogenados (Shell)
1988-2006	Misturas de TPEs com polímeros existentes para a melhoria das propriedade Nova família de TPV (base ACM/poliamida), resistentes ao calor e à óleos a óleos. Desenvolvimento de copolímeros com blocos cristalinos e amorfos (Engage), TPEs com catalisador metalocênico, elastômeros poliolefinicos (POEs) e pesquisas em TPEs baseados em copolímeros em bloco e proteínas.

Os TPEs surgiram como produtos comerciais no final dos anos 50 com a introdução dos poliuretanos termoplásticos, mas foram precedidos nos décadas de 1930 e 1940 pela

introdução do TPU na Alemanha e pelo policloreto de vinila (PVC) nos Estados Unidos^[39]. Intensas e inúmeras pesquisas resultaram ao longo das últimas décadas no lançamento de diferentes tipos de TPEs, que hoje estão consagrados em aplicações tanto no mercado de plásticos como de elastômeros, garantindo maior versatilidade à economia para toda a cadeia produtiva.

2.4 Principais elastômeros

2.4.1 Commodities e elastômeros de uso geral

2.4.1.1 Borracha natural (NR)

Este polímero, cuja unidade repetitiva está demonstrada na Figura 5, é compatível com a maioria dos elastômeros, com os quais é usado em misturas visando as mais diversas aplicações.

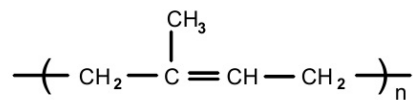


Figura 5: Unidade repetitiva a borracha natural

Possui alta resiliência e elasticidade. Como principais vantagens de seu uso se pode listar a alta resistência ao rasgamento, alta resistência ao desgaste, resiliência ao impacto e baixa geração de calor. Como desvantagem apresenta a fraca resistência aos derivados de petróleo, a baixa resistência ao intemperismo e ao ozônio. Um grande inconveniente é a grande variação nas propriedades em função da origem do látex^[38].

2.4.1.2 Borracha de estireno-butadieno (SBR)

A unidade repetitiva do SBR está representada na Figura 6. O SBR é o elastômero mais consumido no mundo sendo utilizado como matéria-prima para a maioria dos pneus, normalmente em combinação com a borracha natural e a borracha de butadieno (BR)^[40].

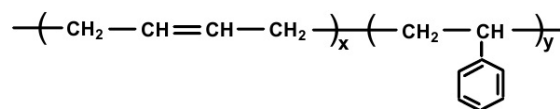


Figura 6: Unidade repetitiva do SBR

O SBR também é usado em artefatos para as mais variadas aplicações, tais como componentes automotivos, vedações e solados. O SBR é compatível com a maioria dos elastômeros e tem baixa resistência a derivados de petróleo, ozônio e radiação UV. Como principais vantagens de uso são a sua facilidade de processamento, a constância de propriedades nos lotes de produção, a resistência ao calor (envelhecimento) e ao atrito. Como desvantagens apresenta a menor resiliência ao impacto e a geração de calor^[38].

2.4.1.3 Borracha de butadieno (BR)

Os polibutadienos, cuja unidade repetitiva está representada na Figura 7, são os polímeros orgânicos com maior resistência a baixas temperaturas. Os tipos com altos teores de cis 1,4- (> 90%), tem um Tg em torno de -90°C e apresentam excelente flexibilidade mesmo em temperaturas bastante baixas.

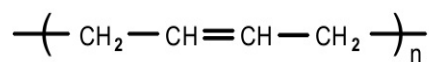


Figura 7: Unidade repetitiva do polibutadieno

Estes elastômeros apresentam maior resiliência à temperatura ambiente que a borracha natural, mas têm baixas resistências ao impacto, ao rasgo e à tração, além de interferirem na adesão e apresentarem difícil processamento. Por esses motivos os elastômeros de butadieno são usados em blendas com outros polímeros, como no caso de combinações com NR e SBR para a fabricação de pneus, que representam 90% do mercado desse polímero^[35].

2.4.2 Especialidades elastoméricas de alto volume

2.4.2.1 Borracha de isopreno sintética (IR)

A IR é conhecida como “borracha natural sintética” e possui a mesma fórmula empírica como demonstrado na Figura 8, entretanto, por conter menor teor de configurações cis, a IR difere da NR em alguns aspectos. Entretanto, por apresentar propriedades similares, é um bom substituto para a borracha natural, principalmente quando o processamento é importante e a pegajosidade e resistência verde não são críticas.

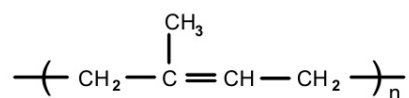


Figura 8: Unidade repetitiva da IR

A borracha de isopreno sintética também não tem o inconveniente do odor da borracha natural e em aplicações médicas não apresenta os perigos das reações alérgicas às proteínas e impurezas presentes na NR [41]. Também para a IR o principal mercado consumidor é o de pneus (55%), sendo também utilizadas em componentes mecânicos, artigos esportivos, solados e selantes e calafetadores [35].

2.4.2.2 Borracha de acrilonitrila-butadieno (NBR)

As borrachas de acrilonitrila-butadieno, ou borrachas nitrílicas, são uma família de elastômeros polares formados por copolímeros de butadieno e acrilonitrila, como representado na Figura 9. O teor de acrilonitrila no copolímero é responsável pela resistência a óleos e a gasolina do elastômero, que aumenta com a elevação do teor deste comonômero que em referências comerciais geral situa-se entre 25 e 50% [35]. O teor de butadieno é responsável pela flexibilidade [42].

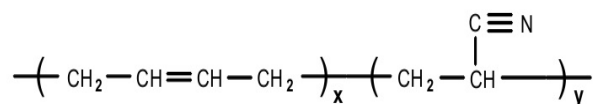


Figura 9: Unidade repetitiva do NBR

Outras propriedades importantes são a alta resistência mecânica e ao desgaste por abrasão. As borrachas nitrílicas também têm boa resistência à água, aos álcoois e ao calor. Como inconvenientes apresentam baixas propriedades dielétricas e baixa resistência ao ozônio. Suas principais aplicações são em mangueiras de combustível, selos, anéis de vedação, ferramentas de impressão, adesivos e calçados [35].

2.4.2.3 Terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)

Os EPDMs se constituem em uma família de elastômeros sintéticos formada por terpolímeros de etileno, propileno e dieno. Não são resistentes a derivados de petróleo, mas têm resistência ao ozônio, ao intemperismo, a radiação UV e suportam condições de trabalho de até 140°C [42]. Por aceitarem a incorporação de altos teores de cargas, permitem a obtenção de compostos de baixo custo. A Figura 10 mostra uma unidade repetitiva de EPDM onde o dieno é o DCPD (diciclopentadieno).

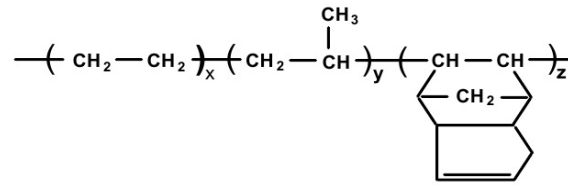


Figura 10: Unidade repetitiva do EPDM (com o terpolímero diciclopentadieno).

Apesar da baixa resistência a hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e clorados, têm boa resistência a solventes polares, tais como cetonas e álcoois. A não polaridade lhes confere excelentes propriedades elétricas, sendo muito empregados em fios e cabos. Os perfis extrusados, tais como as vedações de portas de automóveis são a sua aplicação mais comum, mas também são empregados em diversas aplicações, como, por exemplo, em vedações moldadas de portas de máquinas de lavar ^[35].

2.4.2.4 Borracha de cloropreno (CR)

A unidade repetitiva da borracha de cloropreno está representada na Figura 11. Criado em 1931, é um dos elastômeros sintéticos mais antigos e tem sua aplicação gradativamente substituída por outros elastômeros ^[41].

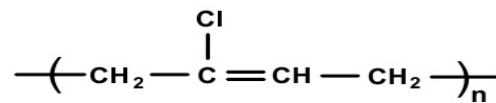


Figura 11: Unidade repetitiva do policloropreno.

Os CR são divididos em duas classes distintas em função da sua aplicação ^[42]:

- uso geral: destinados aos métodos usuais de processamento de elastômeros (extrusão, calandragem, injeção e moldagem por compressão);
- tipo adesivos: são caracterizados pela alta cristalização que simula o elastômero curado.

O átomo de cloro presente na estrutura tende a estabilizar a ligação dupla da cadeia principal concedendo as borrachas de cloropreno maior resistência ao intemperismo, ao ozônio, a radiação UV quando comparado a outros elastômeros insaturados. O átomo de cloro também ajuda no aumento a resistência a óleos e concede ao polímero características auto-extinguíveis em teste de chama ^[40]. Pelo bom equilíbrio de propriedades possuem as mais diversas aplicações tais como: correias, mangueiras, revestimento de fios e cabos,

dublagem de tecidos e roupas de mergulho. Em solução tem ampla aplicação como adesivos de contato

2.4.2.5 Borrachas butílicas e butil halogenadas (IIR/BIIR&CIIR)

Referências comerciais IIR, também chamados de borracha butílica, são preparados pela copolimerização de pequenas quantidades de isopreno com poli(isobutileno). A Figura 12 mostra a unidade repetitiva do IIR. Os tipos bromobutílico (BIIR) e clorobutílico (CIIR), contem 1,2% de bromo ou cloro ligado ao isopreno.

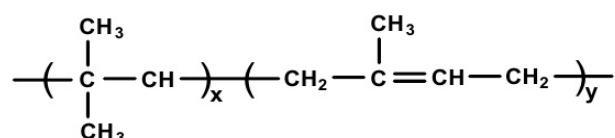


Figura 12: Unidade repetitiva do IIR.

O IIR possui baixa permeabilidade a gases e por isso já na década de 1940 passou a substituir a borracha natural na câmara de pneus. Os tipos halogenados apresentam maior flexibilidade nos processos de cura, maior compatibilidade com outros elastômeros diênicos e excelente adesão a outros elastômeros e metais^[40]. Os elastômeros butílicos são quimicamente inertes e tem boa resistência a oxidação^[41]. Os principais usos das borrachas de butílica e butílico halogenadas são em fios e cabos, tubos internos, forros internos em pneus sem câmara, câmaras de pneus e tampas farmacêuticas. Outras aplicações incluem o isolamento das vibrações, calafetadores, selantes e mantas para impermeabilização^[40].

2.4.2.6 Polietileno clorado (CPE)

A unidade repetitiva típica dos polietilenos clorados está representada na Figura 13. Mesmo tendo uma baixa Tg, o polietileno tem alta cristalinidade e não apresenta características elastoméricas a temperatura ambiente. A adição do cloro a cadeia, quebra a sua regularidade, prevenindo a cristalização e permitindo o surgimento de características elastoméricas. Como outros polímeros polares o polietileno clorado possui uma boa resistência a óleos e, pela ausência de dupla ligação na cadeia principal, tem excelente resistência ao ozônio, a oxidação e a luz.

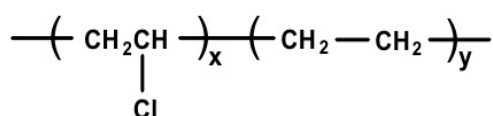


Figura 13: Unidade repetitiva do CPE.

O CPE pode ser usado em composição com outros elastômeros para promover maior resistência ao impacto e características anti-chama^[40] e o aumento do teor de cloro aumenta também as propriedades de barreira^[42]. Suas principais aplicações estão ligadas a produção de mantas impermeabilizantes e a indústria de fios e cabos.

2.4.2.7 Polietileno clorosulfonado (CSM)

Da mesma maneira que o polietileno clorado, as propriedades do polietileno clorosulfonado variam de acordo com o teor de cloro no polímero. No CSM, a introdução de pequenos teores de grupos clorosulfônicos, como mostrado na unidade repetitiva da Figura 14, permite que o composto seja reticulado^[40]. Em comparação com outros polímeros halogenados, no polietileno clorosulfonado a presença do grupo sulfônico aumenta a estabilidade do cloro na cadeia polimérica, reduzindo o amarelecimento quando expostos ao intemperismo^[42].

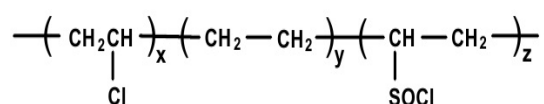


Figura 14: Unidade repetitiva do CSM.

Tal como o polietileno clorado, o polietileno clorosulfonado possui boa resistência a óleos e excelente resistência ao ozônio, a oxidação e a luz. Em função da resistência a radiação UV o CSM tem ampla aplicação em revestimentos para telhados e mantas impermeabilizantes. Também é usado em fios e cabos, revestimento de tecidos, mangueiras e artigos de uso geral^[40].

2.4.3 Especialidades elastoméricas de baixo volume

Estes tipos de elastômeros geralmente são bem mais caros que as commodities e as especialidades de alto volume e têm um menor campo de aplicação^[41]. Os principais componentes do grupo das especialidades elastoméricas de baixo volume estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Principais especialidades elastoméricas de baixo volume

Elastômero	Características Principais	Exemplos de Aplicação
Fluorelastômeros (FKM)	Elevada resistência química e a temperaturas elevadas (200°C).	Vedações, mangueiras, tubos e juntas de expansão.
Silicone e flúor silicones	Larga faixa de temperatura de utilização (-62-232°C). Resistência a chama, ao intemperismo e ao ozônio; Retenção das propriedades com o aumento da temperatura; Inércia fisiológica; Os flúor silicones possuem maior resistência a fluidos.	Aplicações médicas e farmacêuticas; Utensílios de cozinha; Fios e cabos; Aplicações automotivas e aeroespaciais.
Poliuretanos (PU)	Alta resistência mecânica, à abrasão, a derivados de petróleo, ao ozônio e ao intemperismo.	Vedantes, agentes de acoplamento, peças mecânicas, componentes automotivos, rodízios, solados e tacões.
Borracha acrílica (ACM)	Resistência ao calor, ao ozônio e a derivados do petróleo; Flexibilidade a baixa temperatura.	Vedações do sistema de transmissão de automóveis, mangueiras e tubos, revestimento de cabos e velas. Formulação de adesivos
Borracha etilenoacrílica (EAM)	Resistência ao calor, boa resistência às baixas temperaturas.	Vedações em aplicações automotivas e isolamento de cabos para motores marinhos; Composições resistentes a queima.
Borracha de epiclorigrina (CO/ECO)	Boas propriedades em ampla faixa de temperatura (-30 a 135°C); Excelente resistência ao envelhecimento, a gasolina, a óleos, a álcalis e ácidos diluídos. Baixa resistência ao cloro, ácidos concentrados e oxidantes fortes.	Principais aplicações são automotivas, como: mangueiras, dutos, vedações e diafragmas.
Elastômeros poliolefinicos (POE)	Boa resistência ao calor, resistência a óleos e versatilidade de processamento.	Modificação de outros elastômeros e em blendas.
Borrachas polissulfídicas (T)	Mais de 80% de enxofre na estrutura (alta densidade); Superior resistência a solventes.	Selantes de tanques de combustíveis, vedações e mangueiras de combustível.

2.4.4 Elastômeros termoplásticos (TPEs)

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) são copolímeros ou blends de termoplásticos com elastômeros que combinam as propriedades das borrachas com a processabilidade de polímeros termoplásticos, isto é, possuem propriedades semelhantes à borracha vulcanizada na temperatura de serviço e podem ser processados e reprocessados como termoplásticos [43,44].

Os TPEs possuem a estrutura composta de fases rígidas e fases flexíveis, o que lhes confere a elasticidade similar aos elastômeros reticulados. Podem ser obtidos por dois principais caminhos:

(a) copolimerização de sequências rígidas e flexíveis em uma mesma macromolécula (copolímeros estirênicos, poliuretanos termoplásticos, poliamidas e copoliésteres).

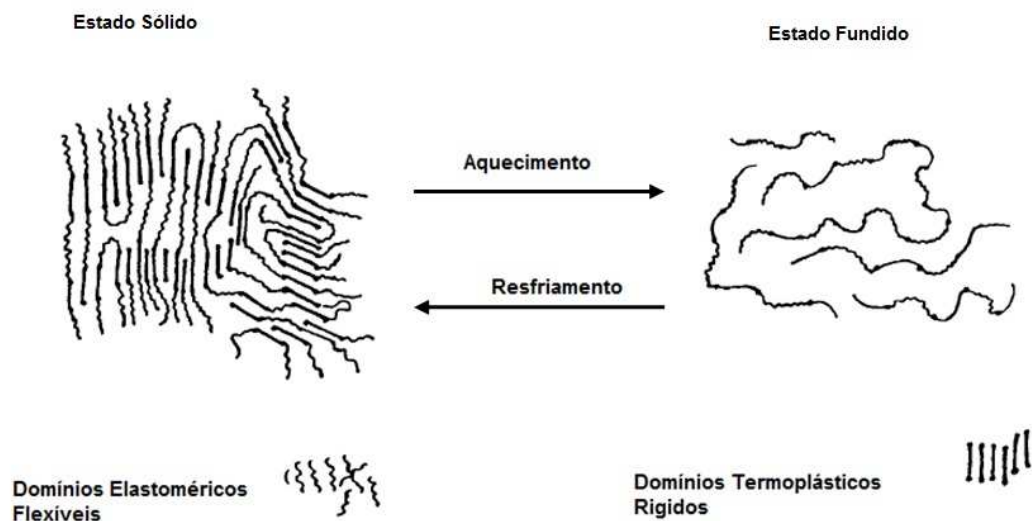


Figura 15: Comportamento térmico dos copolímeros em bloco [41].

A Figura 15 mostra a estrutura típica dos copolímeros em bloco em função da temperatura. No estado sólido (abaixo da T_m), os segmentos rígidos formam agregados que restringem o movimento dos segmentos elastoméricos flexíveis e o material tem comportamento similar a borracha termofixa. Quando o copolímero é aquecido acima da T_m as ligações entre os segmentos de cadeia dos domínios rígidos se desfazem e o material em estado fundido pode ser moldado. Com novo resfriamento, abaixo da T_m , os segmentos rígidos se agregam, solidificam e o material assume o formato moldado.

(b) mistura de um elastômero flexível, disperso em uma matriz rígida de termoplástico (exemplo: blendas PP/EPDM e TPVs).

Estes dois métodos podem ser combinados e alguns TPES são blendas de um copolímero com sequências rígidas e flexíveis (SEBS e SBS, por exemplo) com um termoplástico, frequentemente uma poliolefina (PE ou PP) [43]. As morfologias típicas dos TPEs obtidos por mistura de polímeros no estado fundido estão ilustradas na Figura 16.

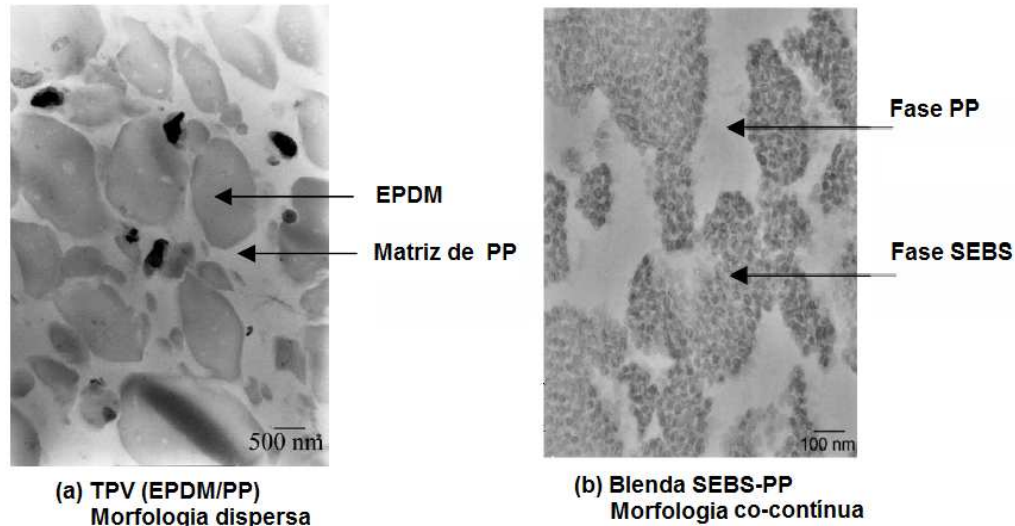


Figura 16: Morfologia típica de TPEs obtidos pela mistura de termoplásticos com elastômeros (a) Morfologia dispersa; (b) Morfologia co-contínua [51].

Nos TPEs, cada fase afeta de forma diferenciada as propriedades, sendo a fase rígida responsável pelas características plásticas e a fase flexível pelas propriedades elastoméricas, como representado na Tabela 5.

Tabela 5: Contribuição das fases nas propriedades dos TPEs [28].

Propriedades	
Fase rígida	Fase flexível
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Temperaturas de processamento ✓ Temperatura de uso contínuo ✓ Resistência a tração ✓ Resistência ao rasgamento ✓ Resistência química e a fluidos ✓ Adesão de tintas, adesivos e substratos "over molding". 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Resistência a baixas temperaturas ✓ Dureza ✓ Flexibilidade ✓ Deformação permanente por compressão ✓ Deformação permanente por tração

2.4.4.1 Classificação dos TPEs

Os elastômeros podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química e morfologia. A estrutura química inclui a composição a nível molecular (1×10^{-6} a 1×10^{-8} cm) e a morfologia se relaciona com a composição a nível supramolecular (1×10^{-4} a 1×10^{-6} cm)^[41].

As principais famílias de elastômeros termoplásticos estão representadas na Figura 17, estando divididos em copolímeros em bloco ou combinação de termoplásticos com elastômeros.

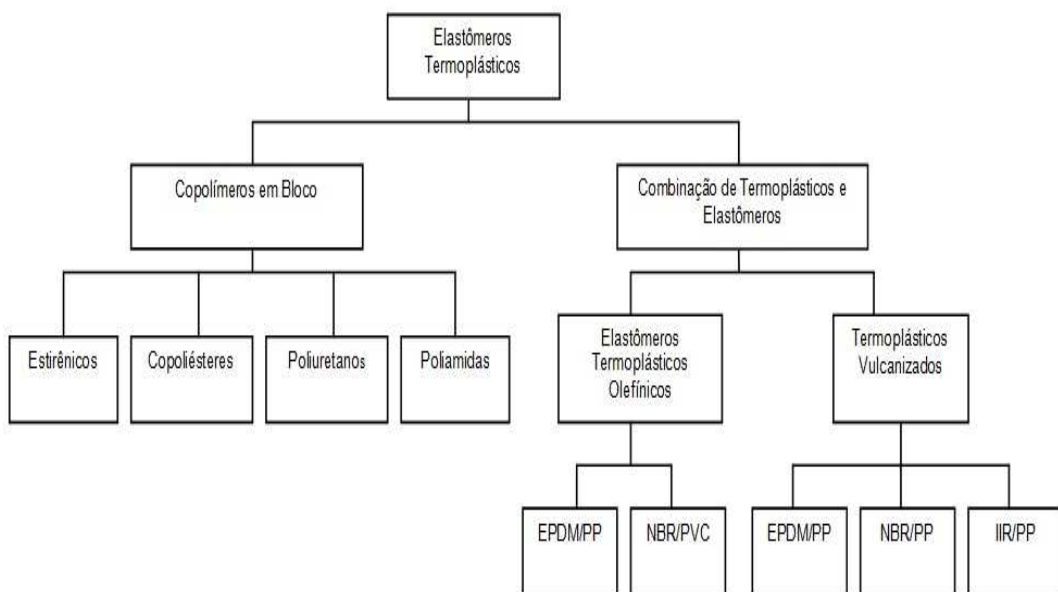


Figura 17: Classificação dos TPEs comerciais ^[41].

2.4.4.1.1 Copolímeros em bloco

Os copolímeros estirênicos são o mais importante grupo de elastômeros termoplásticos e têm estrutura molecular com duas fases baseadas em segmentos rígidos de poliestireno unidos por segmentos flexíveis de polidienos, como o polibutadieno (SBS), o poliisopreno (SIS) e o poli-etileno/butileno (SEBS), cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 18.

O SEBS é o copolímero base dos compósitos avaliados neste estudo e será discutido com maior profundidade no item 2.6.1. Os outros TPEs a base de copolímeros

em bloco são os poliuretanos termoplásticos (TPUs), os copoliésteres (COPs) e as poliamidas (PEBAs).

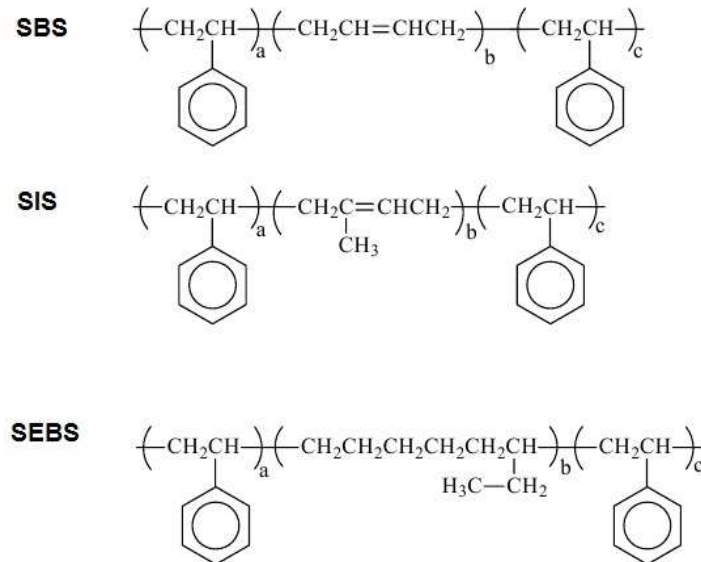


Figura 18: Estruturas dos copolímeros em bloco estirênicos (a e c = 50 unidades, b = 20 a 100 unidades)^[45].

Os TPUs são uma classe de elastômeros termoplásticos de grande importância comercial e possuem aplicações em distintas áreas tais como: artigos médico-hospitalares, componentes de automóveis, calçados e artigos industriais. A estrutura típica desses elastômeros termoplásticos apresenta grupos uretanos na cadeia do copolímero em bloco, onde os segmentos flexíveis são formados por poliésteres ou poliéteres e os segmentos rígidos contém os grupos uretânicos^[41]. As propriedades dos poliuretanos termoplásticos dependem da natureza das matérias-primas, das condições do reator e da estequiometria inicial da reação. Geralmente os TPUs a base de poliéter apresentam excelente resistência a hidrólise, são resistentes ao ataque por fungos, tem resistência a álcalis e ácidos e são flexíveis a baixas temperaturas. Já os TPUs base poliéster têm como principais características a alta resistência mecânica, baixo desgaste por abrasão, boa resistência UV, maior resistência ao calor e ao contato com óleos e solventes ^[28].

Os copoliésteres são copolímeros em bloco que alternam segmentos rígidos e macios em uma estrutura alternada, conforme demonstrado na Figura 19. A ligação entre estes segmentos é feita por ligações éter, enquanto dentro dos segmentos existem ligações de grupos ésteres e éter.

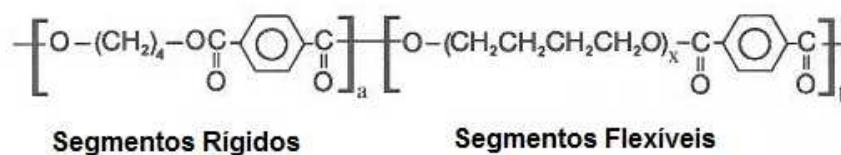


Figura 19: Estrutura química de um copoliéster comercial; $a = 16$ a 40 , $x = 10$ a 50 e $b = 16$ a 40 ^[41].

Os COPs podem ser fabricados em diversas durezas e podem ser classificados como plásticos de engenharia. Suas principais características são a excelente resistência mecânica, resistência à abrasão, flexibilidade em uma ampla faixa de temperatura, resistência a solventes, resistência a hidrólise e ao ataque por fungos.

As poliamidas são copolímeros com estrutura típica de copolímeros em bloco. Nas PEBAs, a poliamida é o bloco rígido que tem comportamento termoplástico, sendo determinante no ponto de amolecimento e nas condições de processamento do copolímero. Já os blocos poliéster, poliéter ou polieteréster são macios, flexíveis e determinam o comportamento elastomérico do material^[41]. As poliamidas comerciais são fornecidas em uma ampla faixa de dureza e são caracterizadas pela elevada temperatura de serviço, boa resistência de envelhecimento ao calor e resistência a solventes. Possuem aplicações nas mais diversas áreas, tais como: roupas, solados esportivos, bolas de basquete rotomoldáveis, bolas de vôlei e futebol, perfis e coifas automotivas, entre outras^[41].

2.4.4.4.2 Combinação de elastômeros com termoplásticos

Os TPEs resultantes da combinação entre termoplásticos e elastômeros podem ser de dois tipos^[33, 41, 44]:

(a) blendas simples de dois polímeros ou elastômeros termoplásticos olefínicos, TEOs conhecido também como TPOs, onde a fase elastomérica não é reticulada ou tem reticulação muito pequena;

(b) blendas dinamicamente vulcanizadas ou termoplásticos vulcanizados (TPVs), onde a fase elastomérica é dinamicamente reticulada durante o processo de mistura.

Nos TEOs, cada um dos polímeros da blenda forma fase. A fase termoplástica é contínua e a fase elastomérica tem tendência a ser descontínua. Os tipos mais comuns são as blendas EPDM/PP e, em menor escala, NBR/PVC. As blendas PP/EPDM têm uma boa resistência a fluidos polares (água, soluções salinas, ácidos e bases), mas apresentam inchamento acentuado quando em contato com fluidos apolares. Os TEOs

são indicados para aplicações que aceitem maiores deformações e escoamento, não requeram resistência a fluidos e sejam usados em temperaturas de serviço que não excedam a 80°C. São exemplos de uso: aplicações externas de automóveis, isolamentos elétricos e molduras não vedantes ^[41].

Nos TPVs a fase elastomérica é finamente dividida e altamente reticulada por vulcanização dinâmica^[41,44]. A vulcanização dinâmica estabelece uma interação entre o elastômero e o plástico com formação de uma morfologia estável, pois as partículas vulcanizadas enquanto dispersas no termoplástico fundido não podem se reagregar ^[46]. A reticulação da fase elastomérica confere aos TPVs uma pronunciada melhora nas propriedades, tais com: retenção das propriedades mecânicas a elevadas temperaturas, resistência ao inchamento em fluidos, menores deformações permanentes por tração/compressão e aumento da resistência a fadiga ^[41]. A Figura 20 mostra a melhora na resistência à tração e a queda na deformação por tensão de um TPV a base de EPDM/PP em função da densidade de reticulação da fase EPDM.

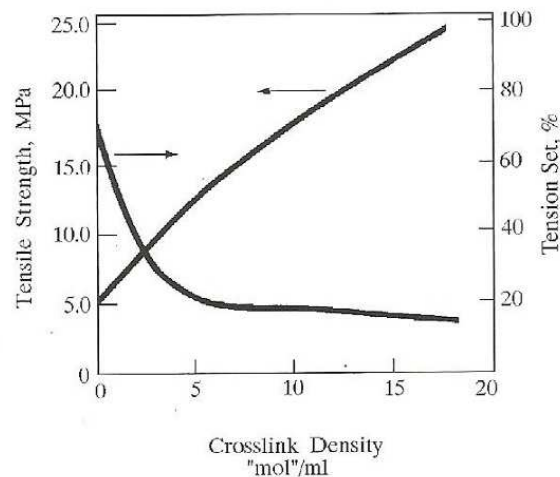


Figura 20: Melhora na resistência a tração e deformação por tensão de um TPV (EPDM-PP) em função da densidade de reticulação ^[33].

Os TPVs mais comuns são os sistemas EPDM/PP, que são usados como substituintes em aplicações típicas de EPDM e policloropreno. Os TPVs baseados em NBR/PP e IIR/PP são usados como substituintes de elastômeros tradicionais NBR e IIR, respectivamente ^[41].

2.5 Vantagens e desvantagens dos elastômeros termoplásticos em relação aos elastômeros tradicionais

Nos últimos anos os elastômeros termoplásticos apresentaram um aumento da taxa de consumo maior do que os elastômeros tradicionais, e os tem substituído com sucesso em muitas aplicações. Quando comparados com os elastômeros tradicionais (termofixos), os TPEs apresentam muitas vantagens, destacando-se ^[47,48].

- (a) têm processamento simples por métodos tradicionalmente adotados para os termoplásticos. Menos etapas no processo significam uma redução de custo no produto final;
- (b) são totalmente recicláveis, como mostrado no fluxo da Figura 21, podendo ser recuperados como os termoplásticos, sem comprometimento das propriedades do produto final.
- (c) têm menores tempos de processamento, representando maior produtividade em peças;
- (d) necessitam pouca ou nenhuma formulação. A maioria dos TPEs já é fornecida pronta para consumo. Não necessitam vulcanização;
- (e) menor consumo de energia;
- (f) melhor controle de qualidade
- (g) menor variabilidade das matérias-primas;
- (h) como os TPEs têm menor densidade que os elastômeros convencionais, apresentam maior rendimento em peças para uma mesma quantidade em peso de matérias-primas.

As desvantagens dos elastômeros termoplásticos em relação aos elastômeros convencionais incluem ^[47,48]:

- (a) os TPEs fundem ou amolecem a temperaturas elevadas. Esta propriedade, que é inerente aos TPEs, limita a sua aplicação a temperaturas de serviço bem inferiores ao seu ponto de amolecimento ou fusão;
- (b) número limitado de elastômeros termoplásticos de baixa dureza. A oferta no mercado de TPEs com dureza abaixo de 50 Shore A é muito restrita;
- (c) a maioria dos TPEs necessita de uma pré-secagem para o processamento;
- (d) os elastômeros tradicionais têm maior nível de recuperação elástica que os TPEs.

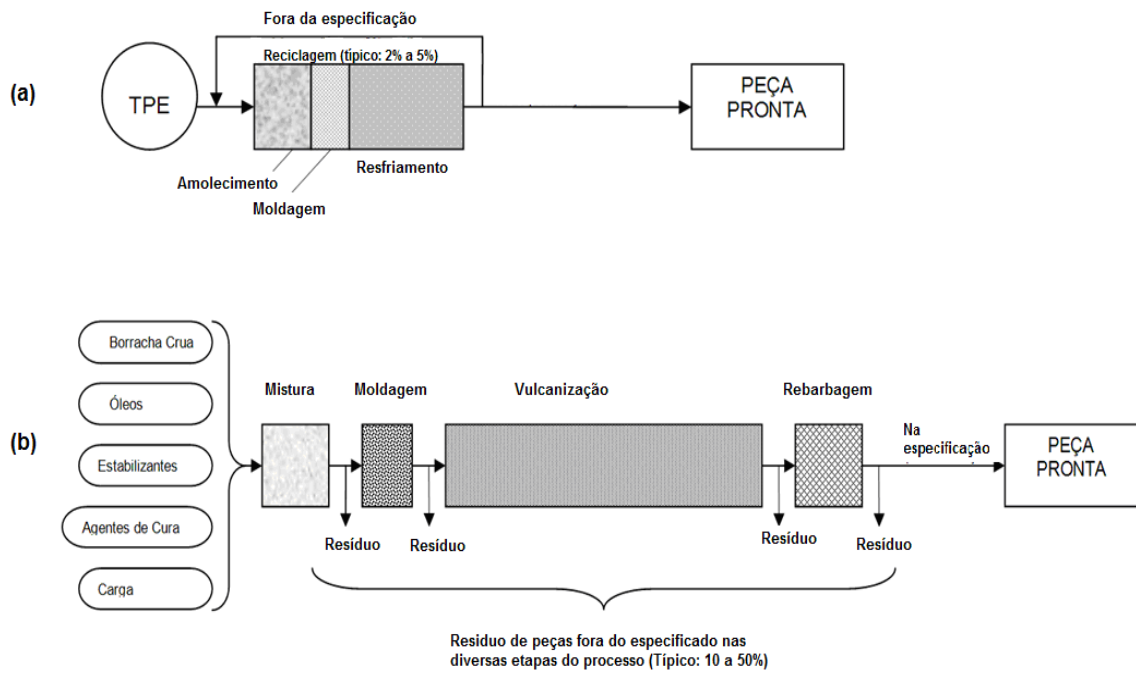


Figura 21: Processamento de TPEs (a) em comparação com elastômeros vulcanizados (b)^[49].

Em geral o custo de implantação de uma empresa processadora de TPEs é maior do que o necessário para os elastômeros termofixos, entretanto o investimento se justifica, pois os TPEs têm um menor custo realizado por peça. Segundo Kerl^[49], os elastômeros termoplásticos apresentam vantagens ecológicas e trazem importantes benefícios a sociedade, o que torna ainda mais atrativo a substituição de componentes vulcanizados.

2.6 Elastômeros à base de blendas SEBS/PP

As composições à base de SEBS/PP são um importante tipo de elastômero termoplástico com aplicações nas mais diversas áreas, tais como rolhas sintéticas, aplicações *soft touch* em artigos de higiene, componentes de eletrodomésticos e componentes automotivos, entre outras. Algumas aplicações típicas são mostradas na Figura 22.

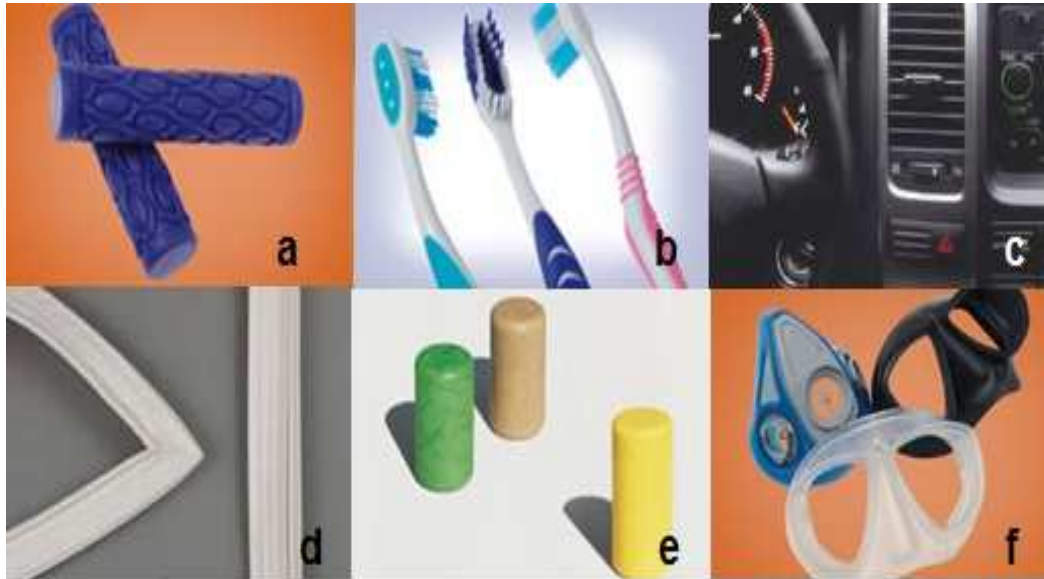


Figura 22: Aplicações típicas de TPEs a base de SEBS. a) punho de bicicleta; b) *soft touch* em artigos de higiene; c) componentes automotivos; d) vedações de refrigeradores; e) rolhas sintéticas; e f) máscaras e protetores faciais ^[50].

Devido a sua difícil processabilidade e alto custo final do produto, muito dificilmente o SEBS é usado puro, sendo empregado em composições que contém no máximo 50% em massa do copolímero^[51]. As composições típicas de TPEs a base de SEBS em geral contém, além do copolímero, outro polímero (normalmente PP), plastificantes e cargas^[52,53]. Estes outros ingredientes além de promover a processabilidade, permitem um balanço de propriedades e reduzem o custo final da composição.

2.6.1 SEBS

O SEBS (copolímero de estireno-etileno/butileno–estireno) é obtido pela hidrogenação do SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno). O processo de hidrogenação do SBS consiste na hidrogenação seletiva da ligação dupla da fração butadieno, mantendo inalterados os anéis de estireno. A saturação dos blocos flexíveis proporciona ao copolímero maior resistência a oxidação, maior resistência química, resistência ao calor e ao ozônio. A representação esquemática dos domínios do copolímero em bloco SEBS está representado na Figura 23.

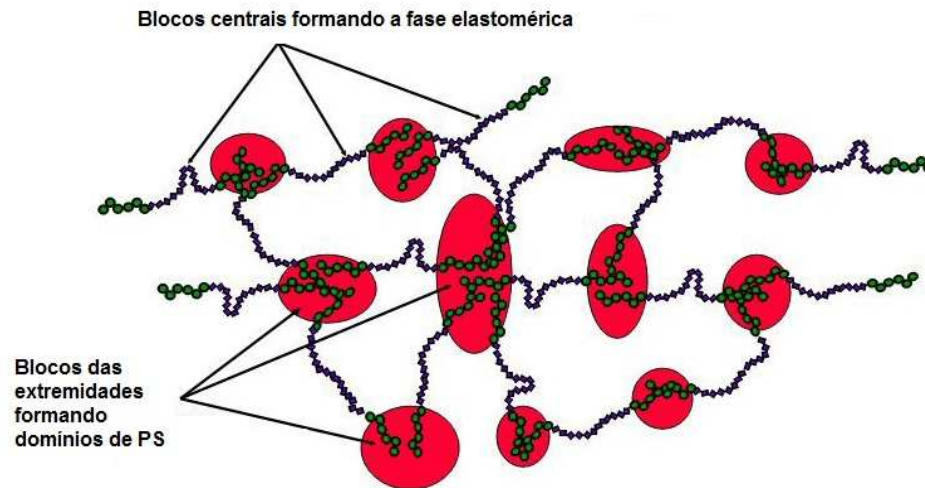


Figura 23: Representação esquemática do copolímero SEBS^[54] (adaptado pela autora).

No SEBS, os blocos de poliestireno (PS) das extremidades, por serem termodinamicamente incompatíveis com o etileno/butileno, tentam se separar do bloco central, mas são impedidos por ligações químicas formando domínios de PS através da fase elastomérica. Devido a esse fenômeno, o SEBS pode ser considerado como uma matriz de elastômero reticulado fisicamente pelo PS em domínios esféricos, que reforçam a estrutura. Quando aquecidos, estes domínios amolecem e o copolímero se torna fluido; sob resfriamento estes domínios se enrijecem e a estrutura recupera sua resistência e elasticidade.

Os blocos do copolímero SEBS são mutualmente incompatíveis e por isso apresentam dois picos em um gráfico $\tan\delta$ versus temperatura: uma Tg em torno de -50°C para a fase de poli(etileno-butileno) e uma segunda Tg próxima a 95°C para a fase poliestireno^[55,45]. Sengers^[51] sintetiza os principais efeitos dos aditivos sobre as propriedades do SEBS como descrito na Tabela 6, efeitos estes que serão discutidos em maior profundidade a seguir.

Tabela 6: Efeito do PP, do óleo plastificante e das cargas sobre as propriedades do SEBS.

Propriedade	Óleo plastificante	Polipropileno	Carga
Módulo	diminui	aumenta	aumenta
Processabilidade	melhora	melhora	-
Resistência a solvente	-	melhora	-
Resistência temperatura	-	melhora	-
Temperatura de serviço	diminui	aumenta	-
Custo	diminui	diminui	diminui

2.6.2 Polipropileno (PP)

O polipropileno é sintetizado pela polimerização do propileno como mostrado na Figura 24. De acordo com a estrutura, o PP pode se apresentar como três tipos de estereoisômeros, denominados isotático, sindiotático e atático. Os polipropilenos isotáticos e sindiotáticos podem se organizar em arranjos cristalinos regulares, obtendo polímeros mais rígidos. Embora as duas estruturas apresentem cristalinidade, o PP sindiotático tem menor temperatura de fusão que o PP isotático, que é a forma de PP mais comercializada (90 a 95% do mercado) e tem um ponto de fusão em torno de 165°C. A forma atática do polipropileno tem uma estrutura predominantemente amorfa e é um material macio e flexível^[45].

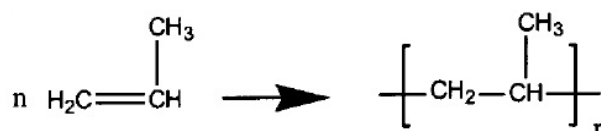


Figura 24: Reação de preparação do polipropileno

A literatura descreve o PP como um aditivo que melhora a processabilidade do SEBS e promove o aumento da dureza das composições^[48,51,56]. Já Ghosh et al.^[57], em estudo sobre os efeitos de diferentes aditivos na modificação de fase de copolímeros SEBS, descrevem o PP como um reforçante das propriedades mecânicas do SEBS. Em estudo comparativo de PP sindiotático e PP isotático em composições com SEBS, as composições com PP sindiotático apresentaram menor dureza e menores propriedades mecânicas em comparação com blendas com PP isotático^[58].

Quando composições a base de polipropilenos e misturas de SEBS/óleo são processadas sob altas taxas de cisalhamento e rapidamente resfriadas, o PP e a mistura de SEBS/óleo formam duas fases co-contínuas. Como o PP é insolúvel nas temperaturas de serviço e tem um ponto de fusão cristalina relativamente alto, esta fase co-contínua de PP se traduz em uma maior resistência a solventes e maiores temperaturas de serviço desses compósitos^[56]. A boa compatibilidade entre PP e SEBS pode ser proveniente do caráter randômico do bloco etileno-butileno (EB)^[58]. O EB pode ser considerado um copolímero randômico com segmentos de eteno e but-1-eno e o efeito de repulsão dos diferentes segmentos (mesmo que a repulsão entre os segmentos de eteno e but-1-eno seja muito pequena) deve contribuir para uma maior miscibilidade com o PP comparada com os altamente imiscíveis pares de homopolímeros PE/PP e polibutileno/PP.

Blendas poliméricas à base de SEBS e PP têm compatibilidade com óleos parafínicos que, pela pequena diferença de polaridade e menor massa molar se distribui entre os dois polímeros, que formam fases imiscíveis [48,51,59].

2.6.3 Óleos plastificantes

Plastificantes são substâncias orgânicas de baixa volatilidade que são usadas em composições com plásticos ou elastômeros para promover flexibilidade, extensibilidade e processabilidade. Os plastificantes aumentam a fluidez e a termoplasticidade dos materiais plásticos pela diminuição da viscosidade do polímero fundido. Também promovem a redução da temperatura da transição vítrea (T_g), da temperatura de amolecimento e reduzem o módulo de elasticidade do produto final [35,60]. De acordo com a origem, os plastificantes podem ser normalmente classificados em: vegetais, sintéticos (ésteres, glicóis, etc.), minerais derivados de petróleo e, mais recentemente, plastificantes poliméricos oligoméricos [23].

As propriedades dos plastificantes são determinadas pela sua estrutura química e são afetadas pela polaridade e flexibilidade de suas moléculas. A polaridade e flexibilidade das moléculas do plastificante determinam a sua interação com os polímeros e, como os plastificantes podem conter grupos polares e apolares, a sua razão determina a miscibilidade do plastificante com o polímero [35]. Segundo Reinke et al. [59], um dos mais importantes parâmetros para uma combinação polímero-plastificante é a sua compatibilidade, pois caso haja alguma incompatibilidade entre estes componentes ocorrerá a migração do plastificante, com consequente alteração das propriedades do composto.

Os plastificantes mais utilizados em composições elastoméricas são os óleos minerais derivados do petróleo [61]. Este tipo de plastificante é formado principalmente por hidrocarbonetos que contém entre 25 a 35 átomos de carbono em sua molécula, podendo estar configurados em estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas, como ilustrado na Figura 25, podendo também conter teores indesejáveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), que lhes conferem potencial de toxicidade [62].



Figura 25: Estruturas típicas presentes em óleos plastificantes minerais.

De acordo com a literatura técnica da empresa Nynas, os óleos plastificantes minerais são considerados parafínicos quando possuem mais de 56% de carbonos em estruturas parafínicas; óleos com menos de 50% de carbonos em estruturas parafínicas são chamados de naftênicos e óleos com carbonos parafínicos entre 50% e 56%, são chamados de óleos intermediários^[63].

Os óleos minerais derivados de petróleo também podem ser classificados de acordo com a sua constante viscosidade-gravidade(VGC), que é uma constante adimensional calculada por meio de uma metodologia prevista pela norma ASTM D 2501^[64]. Esta constante correlaciona os valores de densidade e viscosidade e permite avaliar a relação entre a força de solvatação e a natureza química do plastificante. A Tabela 7 mostra a classificação e propriedades típicas de óleos plastificantes minerais em função da VGC^[61].

Tabela 7: Classificação dos óleos plastificantes minerais em função da VGC

PROPRIEDADES	Parafínicos	Relativamente Naftênicos	Naftênicos	Relativamente Aromáticos	Aromáticos	Altamente Aromáticos
VGC	0,791-0,820	0,821-0,850	0,851-0,900	0,901-0,950	0,951-1,00	>1,001
Densidade (g/cm ³)	0,816-0,840	0,840-0,890	0,840-0,900	0,900-1,015	0,950+1,025	0,950-1,025
Viscosidade SSU (98,9°C)	29-31	32-66	36-41	70-136	70-140	70-150
Ponto de Fulgor (°C)	112-260	112-260	140-190	160-260	160-260	160-260
Ponto de Fluidez (°C)	≤15	≤9	≤27	≤20	≤6	≤10
Ponto de Anilina (°C)	75-107	75-107	60-70	35-45	-	-
Índice de Refração 20°C	1,119-1,488	1,449-1,496	1,482-1,502	1,584+1,606	1,584-1,606	1,584-1,606
Hidrocarbonetos Aromáticos C _A (%)	<10	<15	0-30	25-40	35-50	>50
Hidrocarbonetos Naftênicos C _N (%)	25-35	25-40	30-45	20-45	25-40	<40
Hidrocarbonetos Parafínicos C _P (%)	60-75	55-65	35-55	25-45	20-35	<25
Cor	Transparente	Translúcido	Translúcido turvo	Translúcido	Escuro	Muito escuro

Os óleos minerais de base parafínica são os plastificantes mais utilizados em composições a base de SEBS^[48,51,55,59]. Em geral, o aumento no teor de plastificante leva a diminuição da viscosidade, com um aumento do índice de fluidez dos elastômeros à base de SEBS. A presença do plastificante na matriz polimérica reduz as forças de coesão e aumenta a mobilidade das cadeias^[59]. O aumento do teor de plastificante provoca uma redução nas propriedades mecânicas e o plastificante deve ser incompatível com o poliestireno, de modo a evitar o inchamento desses blocos, o que reduziria ainda mais as propriedades mecânicas da composição^[45]. Segundo Sengers et

al.^[48], quando em composições com SEBS, os óleos plastificantes parafínicos previnem a diluição dos domínios aromáticos de PS.

2.6.4 Cargas

Cargas são aditivos sólidos, particulados ou fibrosos, incorporados à composição de polímeros com o intuito de modificar propriedades e podem ser classificadas de acordo com o seu efeito nas propriedades mecânicas da mistura. As cargas são denominadas inertes (ou extensoras) quando usadas principalmente para reduzir o custo da composição. Quando usadas para melhorar propriedades mecânicas, as cargas são chamadas de cargas de reforço. Também são chamadas de funcionais as cargas empregadas para alterar alguma propriedade específica, como por exemplo, o aumento da resistência à propagação da chama.

Mesmo quando chamadas de inertes, as cargas podem afetar outras propriedades além do custo. Em particular, aumentam a densidade, reduzem o encolhimento, aumentam a dureza e promovem o aumento da temperatura de deflexão térmica.

Cargas reforçantes geralmente aumentam as forças de tensão, compressão e cisalhamento; aumentam a temperatura de deflexão térmica, reduzem o encolhimento, aumentam o módulo e aumentam a resistência ao escoamento^[45].

As cargas podem ser também classificadas como inorgânicas ou orgânicas e subdivididas de acordo com a sua estrutura química, como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Famílias químicas de fibras para plásticos^[65].

Cargas inorgânicas	
Óxidos	Vidro (esferas, fibras, tubos e <i>flakes</i>) MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ e ZnO
Hidróxidos	Al(OH) ₃ e Mg(OH) ₂
Sais	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ , fosfatos e hidrocalcitas
Silicatos	Talco, mica, caulim, wolastonita, feldspatos e asbestos
Metais	Boro e aço
Cargas Orgânicas	
Carbono/ Grafita	Fibras de carbono, fibras e <i>flakes</i> de grafita, nanotubos de carbono e negro de fumo.
Polímeros Naturais	Fibras de celulose, farinha e fibras de madeira, algodão, sisal e amido.
Polímeros Sintéticos	Poliâmidas, poliésteres, aramidas e fibras de poli(álcool vinílico)

Existe uma grande diversidade de cargas que variam em sua estrutura química, forma, tamanho e propriedades inerentes a sua composição. São geralmente empregadas em concentrações relativamente altas (>5%)^[65] comportam-se como

materiais rígidos, imiscíveis na matriz polimérica no estado sólido ou fundido. Em compósitos elastoméricos, a adição de cargas pode ser efetuada com o objetivo de melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas, bem como para reduzir o custo da composição^[53]. Como descrito por Sahebian et al.^[66], mais de 80% das cargas usadas em termoplásticos são baseadas em minerais de carbonato de cálcio (CaCO_3). O carbonato de cálcio é um dos mais abundantes minerais na natureza, sendo há muito tempo aplicado em compósitos poliméricos. Na natureza, o carbonato de cálcio é encontrado em três morfologias: calcita romboédrica, aragonita, na forma de agulha, e vaterita esférica, sendo que a calcita é a forma mais estável do carbonato de cálcio e mais abundante^[67,68].

Em composições a base de SEBS o carbonato de cálcio, normalmente identificado pela denominação calcita, é a carga mais utilizada. Karakaya et al.^[53], relatam diversos estudos sobre o efeito de diferentes cargas neste tipo de TPE, entre elas as sílicas, fibras de aramida, nanoargilas e negro de fumo. Tiggemann^[69], em estudo recente, avaliou o efeito de nanocargas sobre as propriedades de composições a base de SEBS/PP/plastificante.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Determinar a influência do plastificante e da calcita (CaCO_3), usada como carga, no comportamento de emissões (efeito *fogging*) de compósitos termoplásticos à base de SEBS/PP/plastificante/calcita visando à obtenção de compósitos com baixos níveis de emissões.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a interferência do tipo de plastificante nas propriedades físicas, mecânicas e reológicas de compósitos à base de SEBS/PP/plastificante/calcita;
- ✓ Avaliar o efeito da estabilidade térmica e do teor de voláteis do óleo plastificante sobre a estabilidade térmica e sobre o comportamento de emissões (efeito *fogging*) em compósitos à base de SEBS/PP/plastificante/calcita;
- ✓ Avaliar o efeito do tamanho médio de partícula e do teor de calcita nas propriedades físicas, mecânica e reológicas de compósitos a base de SEBS/PP/plastificante/calcita;
- ✓ Avaliar a interferência do tamanho médio de partícula e do teor de calcita sobre o comportamento de emissões (efeito *fogging*) de compósitos a base de SEBS/PP/plastificante/calcita

4.5 Ensaios de caracterização

4.5.1 Ensaios reológicos

4.5.1.1 Índice de fluidez (MFI)

Os ensaios de determinação do índice de fluidez foram realizados nos compósitos granulados proveniente do processo de extrusão, conforme norma ASTM D 1238 ^[71], em um plastômetro marca CEAST, modelo Melt Flow Junior. As condições de ensaio foram: massa inicial de 5 gramas, peso aplicado 5 kg, temperatura de ensaio de 200°C e tempo de pré-aquecimento 360 segundos. Os resultados obtidos são a média de três ensaios individuais em cada amostra.

4.5.1.2 Reometria capilar

Os compósitos granulados foram submetidos a ensaios de reometria capilar em um reômetro, modelo Galaxy III, fabricado pela Kayeness Inc. As amostras foram avaliadas nas temperaturas de 200°C e 230°C em taxa s de cisalhamento entre 97 e 2400 s^{-1} , que se encontram dentro de valores de taxa de cisalhamento normalmente adotados em processos de extrusão ($10^2 s^{-1}$ a $10^3 s^{-1}$) e injeção ($10^3 s^{-1}$ a $10^4 s^{-1}$)^[72].

4.5.2 Ensaios mecânicos

4.5.2.1 Ensaios de tração

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados conforme a norma ASTM D412^[73], corpo de prova tipo C, como mostrado na Figura 28. A máquina universal de ensaios utilizada foi uma EMIC DL 2000, dotada de uma célula de carga de 1000 N e extensômetro. A velocidade de afastamento foi 500 mm/mim e a aquisição e tratamento dos dados foram realizados pelo software Tesc versão 3.01

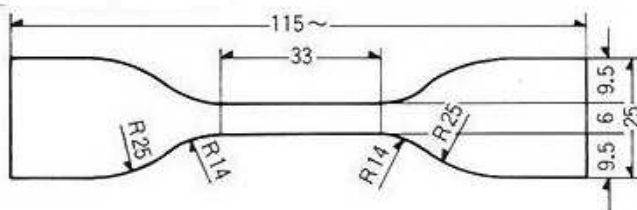


Figura 28: Corpo de prova tipo C da norma ASTM D 412

Deste ensaio foram considerados os seguintes parâmetros mecânicos: tensão de ruptura, alongação máxima na ruptura, módulo a 100% e módulo a 300%. Cada resultado é a média dos valores obtidos em dez corpos de prova ensaiados de cada amostra.

4.5.2.2 *Deformação permanente por compressão*

Os ensaios de deformação permanente por compressão foram realizados conforme norma ASTM D 395 ^[74], corpo de prova tipo B. O dispositivo de compressão, a deformação constante, está mostrado na Figura 29.



Figura 29: Dispositivo de compressão à deformação constante

Os corpos de prova foram cortados da placa de prova de espessura 6 mm. As condições de ensaio foram: 22 horas de compressão a temperatura de 70°C. Cada resultado é a média dos valores obtidos em três corpos de prova ensaiados de cada amostra.

4.5.2.3 *Dureza*

O ensaio de dureza Shore é baseado na penetração de um penetrador quando forçado sobre o material sob condições específicas. A dureza é relatada inversamente proporcional a penetração e depende dos módulos elástico e viscoso do material^[75]. O princípio básico do método de dureza Shore ensaio está ilustrado na Figura 30.

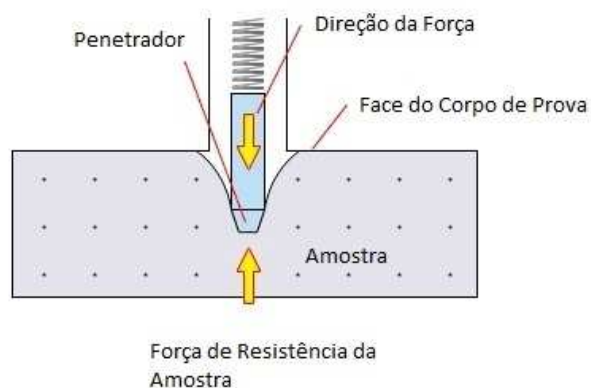


Figura 30: Representação do princípio do ensaio de dureza Shore^[76] (modificado pela autora).

A dureza dos compósitos foi mensurada usando um durômetro Shore A conforme norma ASTM D 2240^[77], sendo a leitura efetuada no terceiro segundo. O ensaio foi efetuado em um durômetro marca Bareiss, modelo HPE A, digital. Como dureza de cada amostra foi considerada a mediana da dureza de cinco placas de prova, de espessura 6 mm, sendo realizadas cinco leituras em cada placa.

4.5.2.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas das amostras foram realizadas no equipamento Q800 AT DMA produzido pela TA Instruments, sendo as amostras foram analisadas na forma de barra duplamente engatada (*dual cantilever*). A geometria dos corpos de prova foi de 36 mm (comprimento) x 14 mm (largura) x 2,1 mm (espessura). As análises foram realizadas a uma temperatura de -140 °C a 180 °C com taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, na frequência de 1 Hz e deformação de 0,1 %. O módulo de armazenamento (E') e o fator de perda ($\tan \delta$) foram mensurados em função da temperatura $\tan \delta$.

4.5.3 Ensaio físicos

4.5.3.1 Densidade

A densidade, que é a massa do material por unidade de volume, foi ensaiada em corpos de prova injetados. A norma adotada foi a ASTM D 792^[78], denominada método

hidrostático, usando água destilada como líquido de ensaio, sendo a densidade calculada pela seguinte relação (eq. 1):

$$D^{23^{\circ}\text{C}} = \frac{a}{a - b + w} \times \rho \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$D^{23^{\circ}\text{C}}$ é densidade do material a 23°C, expressa em g/cm³;

a é a massa, em gramas, do corpo de prova no ar;

b é a massa, em gramas, do corpo de prova imerso na água;

w é a massa, em gramas, do dispositivo de imersão do corpo de prova imerso em água;

ρ é a densidade da água na temperatura do ensaio.

Como densidade de cada amostra foi considerada a media de três corpos de prova ensaiados de três diferentes placas. Os valores foram expressos em g/cm³.

4.5.3.2 Cor

A cor dos compósitos elaborados com os diferentes plastificantes foi analisada através de duas metodologias:

(a) visualmente, em cabine de luz com pintura Munsell N7/Cinza, sob fonte de luz do dia artificial D65;

(b) por espectrofotometria, em um espectrofotômetro modelo Spectro-Guide da marca BYK, com medidas comparativas com o padrão branco (L=95,14; a=1,01; e b=0,73). Os resultados publicados são a média de duas medidas realizadas na placa de espessura 2 mm.

4.5.4 Ensaio térmicos

4.5.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios termogravimétricos foram utilizados para avaliar a estabilidade térmica e a cinética de degradação dos compósitos, dos polímeros puros e dos plastificantes. Os

ensaios foram realizados em um equipamento da TA Instruments. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 600°C, e em cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de 20°C por minuto e em atmosfera inerte de nitrogênio.

4.5.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi adotada para determinar a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade do PP puro e nas composições. A norma adotada foi a ASTM D 3418^[79], utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial (DSC), marca TA Instruments, modelo Q-20. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, em um intervalo de -70 a 200°C e em atmosfera inerte de nitrogênio.

O grau de cristalinidade foi calculado empregando-se a relação (eq. 2):

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra (joule/grama);

ΔH_f^0 é a entalpia de fusão do PP 100% cristalino (209 joule/grama)^[30].

Como a entalpia de fusão da amostra considera o calor de fusão da amostra com todos os seus constituintes, o valor obtido foi corrigido considerando-se somente o teor de polipropileno na composição.

4.5.5 Extração da fase SEBS/plastificante

A extração em tolueno foi utilizada para estimar o grau de co-continuidade da fase SEBS/plastificante nos compósitos a base de SEBS/PP/plastificante/calçita. Como sugerido por Sengupta e Noordermeer^[80] a fase SEBS/plastificante foi extraída por imersão em tolueno a temperatura ambiente (23°C). Corpos de prova circulares de 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram pesados e imersos por 72 horas no solvente. Depois de transcorrido o tempo de imersão, os corpos de prova foram retirados do solvente e levados a estufa por 2 horas a 100°C para completa evaporação do solvente. A massa final foi mensurada e a alteração no peso foi comparada com o teor de SEBS/plastificante presentes nas amostras. A fração extraída de SEBS representa o grau de co-continuidade da fase deste copolímero.

4.5.6 Ensaio de emissões

4.5.6.1 *Fogging* refletométrico

O *fogging* refletométrico dos compósitos foi ensaiado conforme norma DIN 75201-B^[81], em um equipamento modelo HAAKE P2-FOG *Fogging Tester*, fabricado pela Thermo Electron Corporation. A temperatura de volatilização foi 100°C por um período de 3 horas. Este método é restrito à quantificação de compostos orgânicos semi-voláteis que, após serem emitidos do plástico, condensem-se em uma placa de vidro resfriada a 20°C, que simula um vidro de para-brisas. Como demonstrado na Figura 31, a quantidade de COSVs depositada é mensurada através da propriedade de transmissão da luz sobre a placa de vidro como uma indicação direta de como o material depositado afeta a visibilidade.

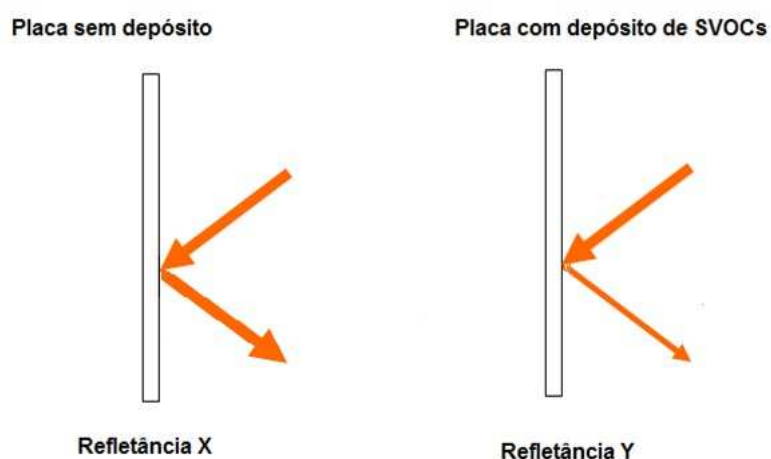


Figura 31: Representação da refletância no ensaio de *fogging*.

Através dos valores das medidas de refletância mensurados, na placa de vidro sem deposição (X) e com deposição de COSVs (Y), o valor de *fogging* é calculado através da seguinte equação (eq. 3):

$$F = \frac{Y}{X} \times 100 \quad \% \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

F é o valor de *fogging* (%);

Y é a refletância na placa com depósito;

X é a refletância na placa sem depósito.

De acordo com a definição um valor de $F = 100\%$ corresponde à superfície da placa de vidro limpa e quanto maior for a deposição de condensados na superfície da placa de vidro durante o ensaio, menor será o valor de F (maior embaçamento)^[15].

4.5.6.2 Voláteis em estufa

Para efeito comparativo, o teor de voláteis dos óleos plastificantes foi avaliado através da perda em massa das amostras, quando submetida a aquecimento por 3 horas a 100°C em estufa de ar circulante.

Cerca de 2 gramas de plastificante foram pesados, com precisão de 0,0001 g, em pesa-filtros previamente limpos e secos em estufa até peso constante. Os pesa-filtros com as amostras foram dispostos abertos na estufa e, depois de transcorrido o tempo de aquecimento, fechados e resfriados em dessecador. Os ensaios foram realizados em triplicata e o teor de voláteis foi calculado com base na perda de massa das amostras após a permanência em estufa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o proposto, neste trabalho foram desenvolvidas e avaliadas diversas formulações de compósitos termoplásticos a base de SEBS/PP/óleo/calcita com o objetivo de verificar a influência do óleo plastificante e da calcita sobre o comportamento de emissões e demais propriedades desse tipo de compósitos. A composição foi escolhida visando à obtenção de compósitos de baixa dureza, que por necessitarem de altos teores de plastificante têm maior tendência a liberação de COSVs com conseqüente formação de efeito *fogging*.

O estudo foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa foi avaliado o comportamento térmico e de emissões dos diferentes tipos de óleos plastificantes e o seu efeito sobre as propriedades físicas, mecânicas, reológicas e no nível emissões dos compósitos. Na segunda etapa, a partir de uma formulação escolhida da primeira etapa, foi avaliado o efeito do teor e do diâmetro médio da partícula da carga (calcita) sobre as propriedades dos compósitos, com enfoque especial sobre o efeito *fogging*.

5.1 Compósitos com variação de plastificante

5.1.1 Propriedades reológicas

O estudo do comportamento reológico permite prever o desempenho de elastômeros termoplásticos durante o seu processamento, sendo um importante fator a ser considerado no desenvolvimento e controle de qualidade de compósitos, principalmente naqueles destinados a fabricação de peças moldadas que exijam não somente um adequado desempenho mecânico, mas também a ausência de defeitos superficiais oriundos do processo de fabricação. O comportamento reológico dos compósitos formulados com os diferentes plastificantes foi avaliado através de reometria capilar e índice de fluidez.

A Figura 32 e a Figura 33 apresentam os perfis da viscosidade dos compósitos a 200°C e 230°C, respectivamente. Os valores da viscosidade aparente são mostrados em função da taxa de cisalhamento e foram obtidos por reometria capilar.

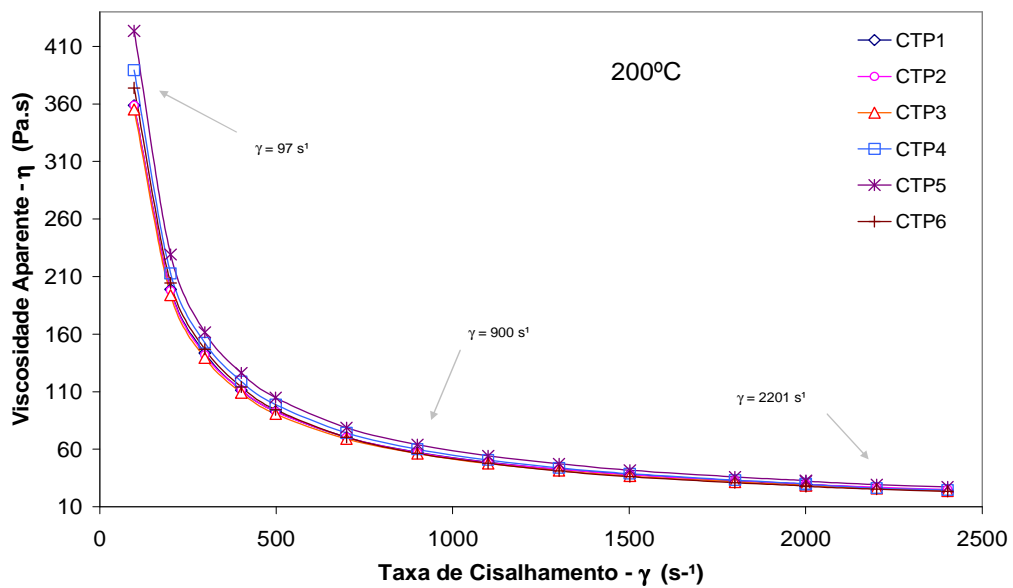


Figura 32: Viscosidade aparente dos compósitos em função da taxa de cisalhamento a 200°C

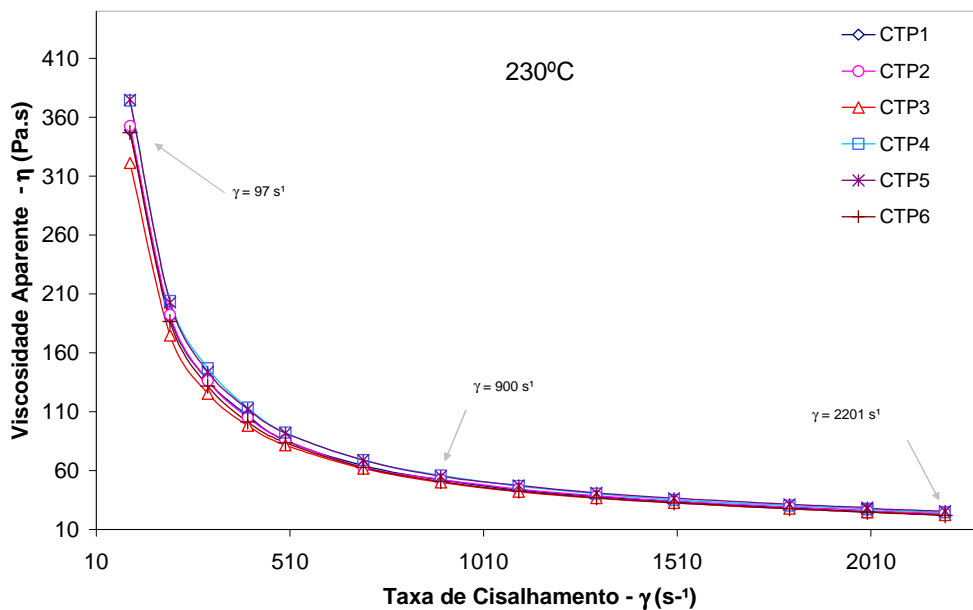


Figura 33: Viscosidade aparente dos compósitos em função da taxa de cisalhamento a 230°C.

Como esperado, os compósitos apresentam maior viscosidade aparente a 200°C, em relação aos valores obtidos a 230°C e comportamento pseudoplástico, isto é, diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

A avaliação dos compósitos formulados com plastificante de viscosidades similares (CTP1 a CTP5) mostrou o aumento de viscosidade nos compósitos formulados com plastificantes com maiores proporções de carbonos aromáticos e naftênicos, como

pode ser também visualizado na Tabela 16, onde os compósitos CTP4 e CTP5 apresentaram a maior viscosidade nas temperaturas e taxas de cisalhamento avaliadas. A maior viscosidade desses compósitos é confirmada pelos menores índices de fluidez do fundido (MFI), reportados na Tabela 17.

Tabela 16: Viscosidade aparente dos compósitos a 200°C e 230°C em diferentes taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

Compósito	Viscosidade Aparente (Pa.s)					
	200°C			230°C		
	$\dot{\gamma}$: 97 s ⁻¹	$\dot{\gamma}$: 900 s ⁻¹	$\dot{\gamma}$: 2201 s ⁻¹	$\dot{\gamma}$: 97 s ⁻¹	$\dot{\gamma}$: 900 s ⁻¹	$\dot{\gamma}$: 2201 s ⁻¹
CTP1	358,7±0,0	57,4±0,6	26,4±0,2	349,0±0,0	51,9±0,4	22,8±0,2
CTP2	358,7±1,8	57,2±0,4	27,0±0,0	352,4±1,3	52,4±0,2	23,7±0,5
CTP3	355,1±1,8	56,2±1,1	25,9±0,3	321,0±2,5	49,9±0,4	22,3±0,1
CTP4	389,2±5,4	60,0±0,1	26,4±0,7	374,0±3,7	55,8±0,3	24,4±0,4
CTP5	423,3±5,4	64,1±0,1	29,4±0,9	374,9±1,9	55,2±1,8	25,4±1,4
CTP6	374,0±1,2	56,5±0,1	25,4±0,2	347,0±1,3	50,7±0,4	21,7±0,0

O incremento da viscosidade dos compósitos formulados com plastificantes com maior presença de carbonos em estruturas aromáticas e naftênicas pode ser atribuído ao aumento da interação entre os domínios de poliestireno e a fase de etileno/butileno do SEBS, propiciando um maior entrelaçamento entre as fases do copolímero^[82]. A interação entre os domínios de PS e EB no SEBS, pode ser verificada pelas propriedades térmicas através da variação na T_g. O aumento da temperatura de transição vítrea dos compósitos CTP4 e CTP5, como mostrado na Tabela 17 e discutido mais detalhadamente no item 4.1.2.4, corrobora com os dados obtidos nos ensaios reológicos. No compósito CTP6, a menor T_g em relação aos outros compósitos pode ser atribuída à menor T_g do plastificante que tem baixa massa molar, caracterizada pela menor viscosidade deste aditivo^[83]. A menor massa molar do plastificante P6 dificulta a avaliação do efeito da distribuição do teor de carbonos sobre as propriedades reológicas do compósito.

Como anteriormente mencionado, todos os compósitos apresentaram comportamento pseudoplástico. O efeito da pseudoplasticidade sobre a viscosidade de polímeros pode ser descrito pela Lei das Potências, como mostrado na equação abaixo (eq. 4)^[65, 76].

$$\tau = \eta_0 (\dot{\gamma})^n$$

Equação 4

Onde, τ e $\dot{\gamma}$ são a tensão e taxa de cisalhamento, respectivamente; η_0 é a viscosidade (consistência) do material para uma dada temperatura, quando $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$; e n é o fator de potência que indica quanto o material se afasta do comportamento newtoniano ideal (quando $n = 1$).

Como descrito por Cruz et al.^[84], a pseudoplasticidade de um polímero é consequência do efeito conjunto do desemaranhamento, orientação das macromoléculas e geração da temperatura por cisalhamento. Quanto mais próximo a zero for o índice de potência maior será o impacto da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade.

Tabela 17: Índices de potência (n), índice de fluidez (MFI) e temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos

Compósito	Distribuição de Carbonos no Plastificante			Índice de Potência (n)		Índice de Fluidez 200°C/5 kg (g/10 min)	T_g (°C)
	C_A	C_P	C_N	200°C	230°C		
CTP1	0	66	34	0,18	0,12	26,9±1,6	-49,4
CTP2	0	64	36	0,18	0,14	24,2±0,6	-48,1
CTP3	0	65	35	0,17	0,16	31,9±0,7	-50,7
CTP4	9	69	22	0,16	0,13	17,4±1,4	-44,5
CTP5	0	50	50	0,16	0,15	10,4±0,1	-47,3
CTP6	4	62	34	0,14	0,13	19,0±1,5	-51,5

Todos os compósitos apresentaram um aumento da pseudoplasticidade com o aumento da temperatura, isto é, menores valores de n a 230°C. A 200°C, que é uma temperatura que se enquadra dentro da faixa normalmente recomendada para a moldagem de peças a partir de composições a base de SEBS/PP, os maiores índices de potência dos compósitos CTP1, CTP2 e CTP3, sugere que os óleos parafínicos conferem a estas composições um leve incremento na estabilidade ao processamento.

A adição do PP a misturas SEBS/plastificante provoca uma diminuição da viscosidade da composição, aumentando a processabilidade^[48,56]. Segundo Ohlsson e Tornell^[85], a reologia no estado fundido de blendas ternárias SEBS/PP/óleo é controlada pela fase rica em PP a qual, pela presença do plastificante, tem menor viscosidade que o PP puro no estado fundido. A menor viscosidade das composições CTP1, CTP2 e CTP3, formuladas com óleos parafínicos, com menor VGC e com níveis não detectáveis de carbonos em estruturas aromáticas pode ser consequência da maior afinidade dos plastificantes com a fase PP da blenda, maior responsável pelas características termoplásticas dos compósitos.

5.1.2 Propriedades mecânicas

5.1.2.1 Ensaios de tração

A Figura 34 mostra a influencia do óleo plastificante sobre o comportamento dos compósitos nos testes de tensão em função da deformação.

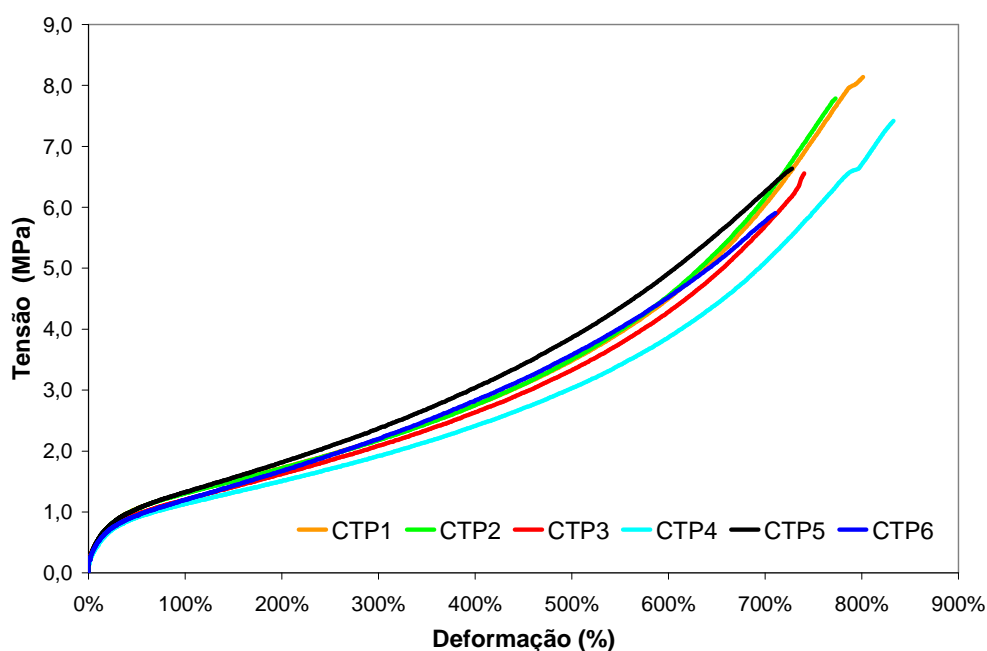


Figura 34: Curvas tensão versus deformação dos compósitos com os diferentes plastificantes

Os resultados individuais das propriedades obtidas no ensaio de tração estão listados na Tabela 18.

Tabela 18: Propriedades de tração dos compósitos com os diferentes plastificantes

Compósito	Distribuição de Carbonos no Plastificante			Resultados			
	C _A	C _P	C _N	Módulo a 100% (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
CTP1	0	66	34	1,2±0,0	2,1±0,0	7,7±0,9	792±39
CTP2	0	64	36	1,3±0,0	2,2±0,1	7,8±0,6	759±33
CTP3	0	65	35	1,3±0,0	2,1±0,0	6,6±0,5	730±38
CTP4	9	69	22	1,2±0,0	2,1±0,0	7,4±0,5	786±29
CTP5	0	50	50	1,3±0,0	2,3±0,0	7,1±0,6	760±29
CTP6	4	62	34	1,1±0,0	2,1±0,0	5,9±0,6	725±38

A tensão de ruptura dos compósitos situou-se entre 6,6 e 7,8 MPa, exceto no compósito CTP6 onde se observou uma menor tensão na ruptura, o que pode ser

atribuído ao efeito da baixa massa molar deste aditivo, caracterizada pela menor viscosidade em relação aos demais plastificantes testados, como mostrado na Tabela 11. Os maiores valores de tensão na ruptura foram observados nos compósitos CTP1 e CTP2, formulados com plastificantes neutros-hidrotratados, de natureza parafínica, com similar viscosidade e níveis não detectáveis de carbonos em estruturas aromáticas.

De modo similar ao observado por Reincke et al.^[59], o alongamento na ruptura e os módulos de elongação a 100% e 300% dos compósitos foram pouco afetados pelo tipo e distribuição de carbonos do óleo plastificante, o que pode ser visualizado na Tabela 18.

5.1.2.2 Deformação permanente por compressão (DPC)

Para avaliar a DPC dos compósitos em função da temperatura e do tipo de plastificante, os ensaios foram conduzidos a 23°C (temperatura ambiente) e a 70°C. Os resultados desses ensaios são mostrados na Figura 35.

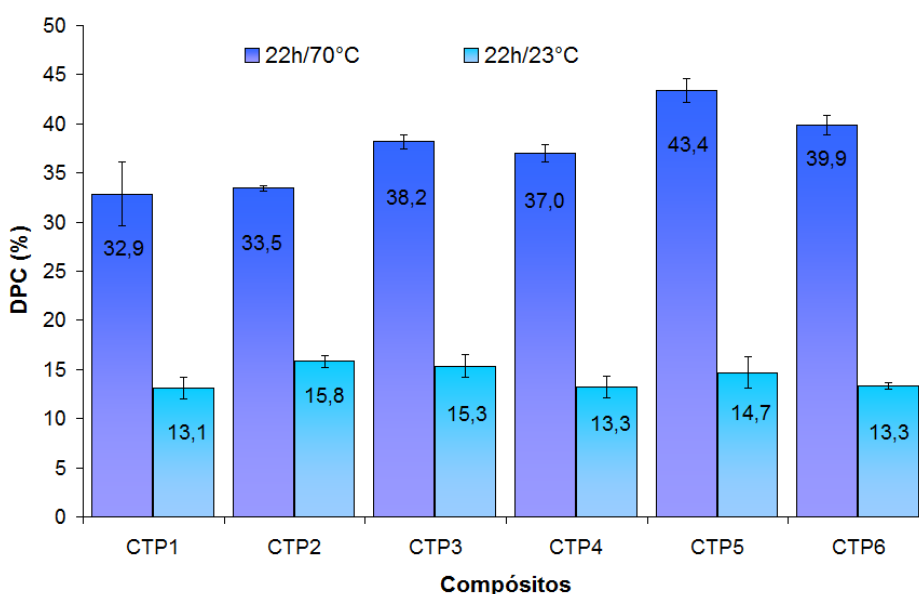


Figura 35: Deformação permanente por compressão dos compósitos com os diferentes plastificantes.

O ensaio de deformação permanente por compressão (DPC) foi empregado para avaliar a capacidade dos materiais de retornar a sua forma original após serem submetidos a um longo tempo de compressão mecânica. Quando comparadas aos elastômeros convencionais, as propriedades mecânicas dos elastômeros termoplásticos são significativamente afetadas pelo aumento da temperatura, devido à diminuição e rompimento das reticulações físicas reversíveis que reforçam a sua estrutura. Por esse

motivo, a deformação permanente dos elastômeros termoplásticos é fortemente influenciada pelas relaxações ocorridas na temperatura em que é conduzido o ensaio^[86].

Nos compósitos ensaiados, as relaxações se devem principalmente a temperatura de transição vítrea dos blocos PS do SEBS e, com menor interferência, pelas relaxações ocorridas no polipropileno. De modo análogo ao resultado de estudos efetuados por Reincke et al.^[59], que não observaram influências significativas das distribuições de carbonos na DPC de compósitos a base de SEBS/PP/óleo/calcita em temperaturas inferiores a 60°C, foram verificadas nos compósitos baixas deformações permanentes a temperatura ambiente, que não demonstram uma tendência de comportamento em função do tipo de plastificante. Por outro lado, na temperatura de armazenamento de 70°C foi observado um significativo aumento na DPC das amostras avaliadas, bem como variações nesta propriedade em função do tipo de plastificante. No ensaio realizado a 70°C, os maiores valores de retorno elástico (menor deformação permanente) foram obtidos nos compósitos CTP1 e CTP2, formulados com plastificantes de mesma natureza, similar distribuição de carbonos naftênicos e parafínicos e níveis não detectáveis de carbonos em estruturas aromáticas. As maiores deformações permanentes foram verificadas nos compósitos CTP5, formulado com plastificante de natureza naftênica, e CTP6 formulado com plastificante de natureza parafínica, com presença significativa de carbonos em estruturas aromáticas e baixa viscosidade.

5.1.2.3 Dureza

A Figura 36 mostra os valores da dureza, mensurados na escala Shore A, para os compósitos formulados com diferentes tipos de óleos plastificantes. Nos compósitos formulados com plastificantes de viscosidade similar não foram observadas variações significativas da dureza e a diferença na proporção de carbonos teve pouco efeito sobre esta propriedade. Como esperado, a menor dureza encontrada foi compósito CTP6, novamente atribuída à menor massa molar do plastificante^[63,87], associada com a presença de carbonos em estruturas aromáticas, como indicado pela pequena redução da dureza no compósito CTP4^[57].

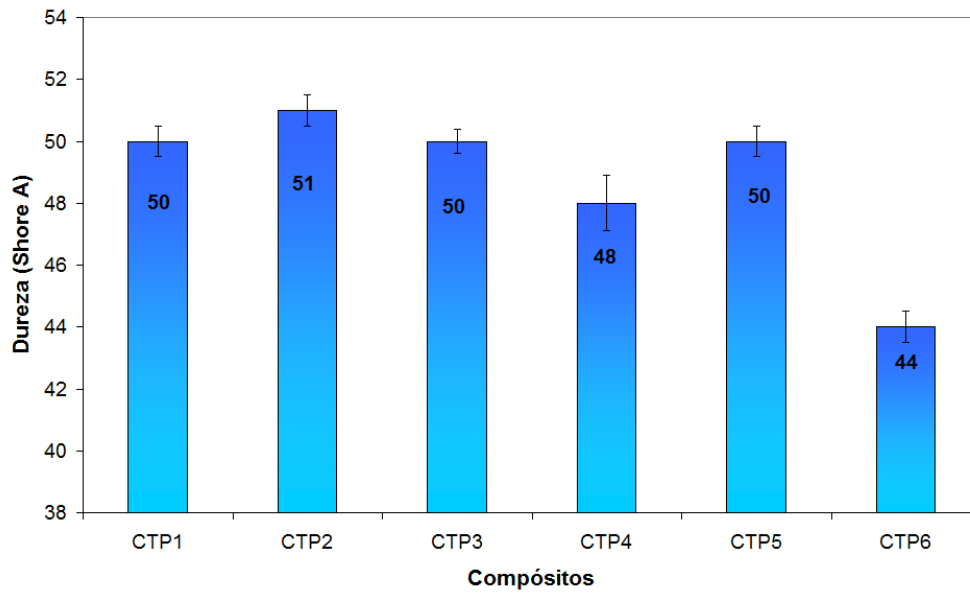


Figura 36: Dureza Shore A dos compósitos com os diferentes plastificantes.

5.1.2.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

As curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos em função da temperatura são apresentadas na Figura 37.

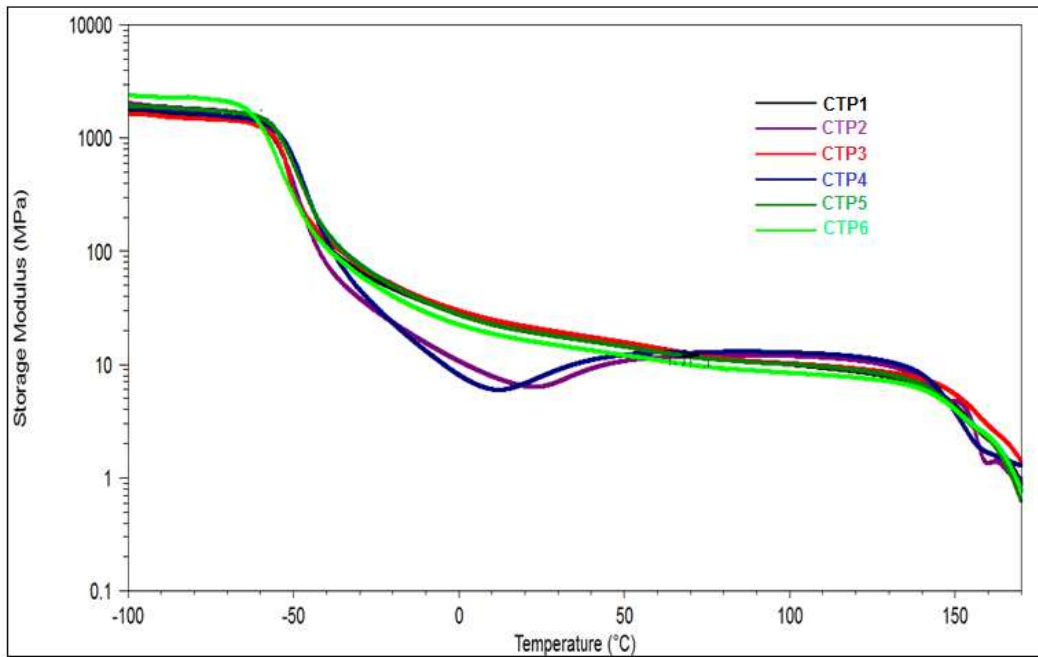


Figura 37: Módulo de armazenamento (E') dos compósitos com os diferentes plastificantes.

De modo similar ao observado por Reincke et al.^[59], os valores de E' dos compósitos foram pouco influenciados pelo tipo de óleo plastificante. A maioria dos compósitos apresentou curvas similares, exceto nos compósitos CTP2 e CTP4 onde se observa uma queda mais pronunciada dos valores de E' em temperaturas compreendidas entre -50°C até valores próximos a 20°C , correspondentes aos valores típicos da transição vítrea dos componentes poliméricos: SEBS e PP respectivamente. Tal variação pode ser um indicativo da diferença nas morfologias dessas composições, pois os módulos dinâmicos sofrem influência da morfologia das blendas^[48].

Veenstra^[88], em estudo sobre a morfologia de blendas poliméricas, demonstrou que a morfologia de blendas PP/SEBS tem influência nos valores dos módulos dinâmicos, sendo que em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do SEBS, os módulos elásticos de blendas de morfologia co-contínuas foram superiores aos verificados em blendas de mesma composição com morfologia dispersa. O grau co-continuidade de blendas contendo SEBS, PP e plastificante pode ser avaliado através da extração com solvente, sendo a fração extraída identificada como grau de co-continuidade do SEBS^[80,85]. Como sugerido por Sengupta e Noordermeer^[80], realizou-se o processo de extração com tolueno. Segundo Ohlsson et al.^[85], em estudos sobre a morfologia de blendas PP/SEBS, o solvente remove a fase SEBS/plastificante que está acessível na superfície da amostra podendo-se verificar dois comportamentos distintos:

- (a) Se todo o SEBS pode ser extraído, a fase SEBS é contínua;
- (b) Se todo o PP, que permanece nos corpos de prova, tem o mesmo formato que o corpo de prova original a fase PP também é contínua.

Como pode ser verificado na Tabela 19, o grau de continuidade da fase SEBS situou-se em torno de 90% indicando que somente uma parcela menor do copolímero está disperso na fase PP e não acessível ao solvente da extração.

Tabela 19: Extração da fase SEBS dos compósitos (grau de co-continuidade da fase SEBS)

Teor de SEBS Extraído (%)					
CTP1	CTP2	CTP3	CTP4	CTP5	CTP6
91,9	91,9	88,6	90,5	89,9	91,4

O aspecto dos corpos de prova dos compósitos, antes e após a extração, pode ser visualizado na Figura 38 e mostram que os mesmos mantêm o formato circular após a extração da fase SEBS/plastificante, indicando que o PP também se encontra nos compósitos em uma fase contínua.

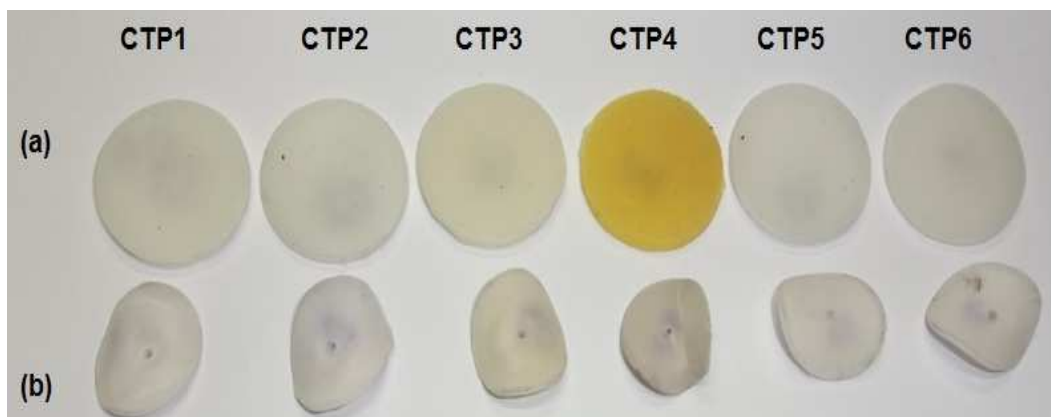


Figura 38: Formato dos corpos de prova. (a) antes da extração e (b) após extração.

Em todos os compósitos avaliados, os dados obtidos indicam que o PP e o SEBS encontram-se em fases co-contínuas formando uma rede polimérica interpenetrante (IPN), com uma pequena parcela do SEBS dispersa na fase contínua de PP.

A extração da fase SEBS/plastificante não mostrou haver uma diferença de morfologia que justifique a variação nos módulos de armazenamento dos compósitos CTP2 e CTP4, comportamento que também pode ser resultante de variações nas transições secundárias da fase PP destas composições. Os menores valores E' podem indicar uma maior interação da fase amorfa do PP com os plastificantes P2 e P4. Por ter efeito plastificante sobre as regiões amorfas, o óleo diminui a T_g do PP, sendo que a posição da T_g da mistura (PP-óleo) pode ser considerada como uma medida influenciada pela concentração de óleo na fase PP^[48,51]. O alto teor de plastificante das composições e a presença do copolímero SEBS tornam complexa a interpretação das transições ocorridas na fase PP não sendo esta avaliação aprofundada neste trabalho.

A temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos foi estimada pelo valor máximo do pico da curva $\tan \delta$. Como demonstrado na Figura 39 e listado na Tabela 20, todas se situaram em temperaturas inferiores a -40°C , próximas a T_g esperada para o componente elastomérico (etileno/butileno) do SEBS^[48,52,69,85].

Como pode ser visualizado na Figura 39, nas temperaturas típicas da transição vítrea do PP, observam-se nas curvas de $\tan \delta$, ombros muito discretos. Tal comportamento já era esperado e pode ser explicado pelo fato de que, em blendas ternárias de SEBS/PP/óleo, a transição vítrea da fase rica em PP desaparece em concentrações acima de 30% de óleo plastificante^[48], como é o caso das composições avaliadas. A alta presença do plastificante diminui a intensidade do pico de T_g do PP e o desloca para temperatura próxima a T_g do EB do SEBS.

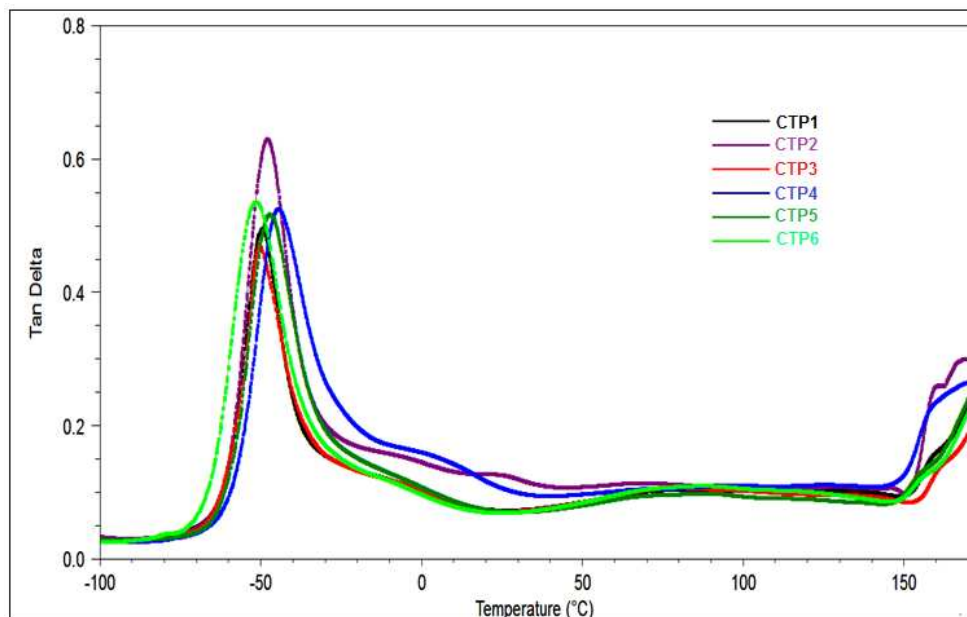


Figura 39: Curvas tan δ dos compósitos com os diferentes plastificantes.

Segundo Sengers et al.^[48], a transição vítrea de blendas ternárias SEBS/PP/óleo, ocorre na mesma faixa de temperatura que as transições vítreas das fases SEBS/óleo e PP/óleo não sendo possível identificar de maneira isolada a transição de cada fase.

Tabela 20: Temperatura de início da fusão da fase PP (T_{onset}) por DSC e temperatura de transição vítrea (T_g), por DMA dos compósitos

Compósito	Distribuição de Carbonos no Plastificante			T_{onset} (°C)	T_g (°C)
	C_A	C_P	C_N		
CTP1	0	66	34	139,6	-49,4
CTP2	0	64	36	139,7	-48,1
CTP3	0	65	35	138,3	-50,7
CTP4	9	69	22	138,9	-44,5
CTP5	0	50	50	135,6	-47,3
CTP6	4	62	34	135,7	-51,5

Com a elevação da temperatura para valores acima da região de transição vítrea dos compósitos, se observa na Figura 36 platôs elastoméricos com valores de módulos de armazenamento (E') constantes até aproximadamente 140°C. Acima desta temperatura ocorre uma forte queda no E' , devido ao início da fusão da fase PP nos compósitos (T_{onset}), determinada via calorimetria exploratória diferencial (DSC) e reportadas na Tabela 20, que será discutida com mais detalhes no item específico a propriedades térmicas.

5.1.3 Propriedades físicas

5.1.3.1 Densidade

Na Figura 40 são mostradas as densidades superiores dos compósitos quando comparados às dos óleos. Mantendo-se constante a proporção dos componentes das formulações e variando-se somente o tipo de plastificante, observa-se que a densidade dos compósitos acompanhou a variação de densidade dos óleos plastificantes. Este comportamento já era esperado por ser o plastificante o componente de menor densidade e com maior teor percentual nos compósitos.

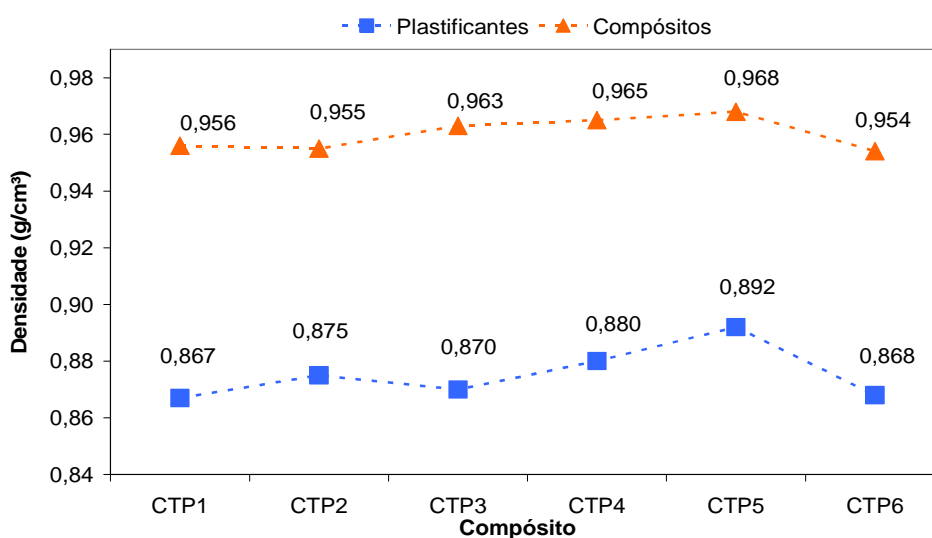


Figura 40: Densidade dos plastificantes e dos compósitos com os diferentes.

A densidade de um óleo mineral depende da sua estrutura molecular e cresce proporcionalmente com aumento da massa molar^[61]. Por este motivo, óleos plastificantes aromáticos têm de densidade maior que os naftênicos que, por sua vez, tem densidade maior que os óleos parafínicos^[61,63,87], o que pode ser visualizado na Tabela 7.

As considerações anteriores explicam a maior densidade dos compósitos CTP4 e CTP5, respectivamente formulados com óleos com altos teores de carbonos com estruturas aromáticas e naftênicas, o que pode ser visualizados nos dados dos plastificantes listados na Tabela 11 e Figura 40.

No plastificante P6, que é um óleo mineral altamente refinado e de natureza parafínica, a baixa massa molar é responsável pela baixa densidade deste aditivo, o que se refletiu em uma menor densidade no compósito CTP6, mesmo com a presença significativa de 4% de carbonos em estruturas aromáticas.

51.3.2 Cor

Na indústria automotiva, a pintura de componentes é considerada processo caro e prejudicial ao meio ambiente, por isso é crescente a substituição de peças que necessitem de pinturas por outras produzidas por processos de moldagem em termoplásticos já tonalizados na cor definitiva. Por essa razão a cor dos compósitos virgens é um importante fator a ser considerado, de modo especial quando o compósito for usado para a fabricação de peças coloridas em cores claras, onde a cor do compósito base pode dificultar o ajuste da cor da peça final.

A Figura 41 mostra as diferenças visuais da cor dos compósitos virgens em comparação com a cor dos respectivos plastificantes, onde o compósito CTP4 apresenta maior diferença de cor em relação aos outros compostos, como resultado da cor castanho-amarelado, do plastificante P4.



Figura 41: Comparação entre as cores dos compósitos e dos respectivos plastificantes.

A percepção visual da cor é uma análise subjetiva, isto é, varia de indivíduo para indivíduo. Por esse motivo, métodos instrumentais para mensurar a cor são amplamente adotados, tanto para o desenvolvimento de novas cores, como para o controle de qualidade, nos mais variáveis segmentos industriais. Entre estes métodos, é muito usado o sistema CIELab, que mensura a cor através de três parâmetros: a, b e L, como ilustrado na Figura 42.

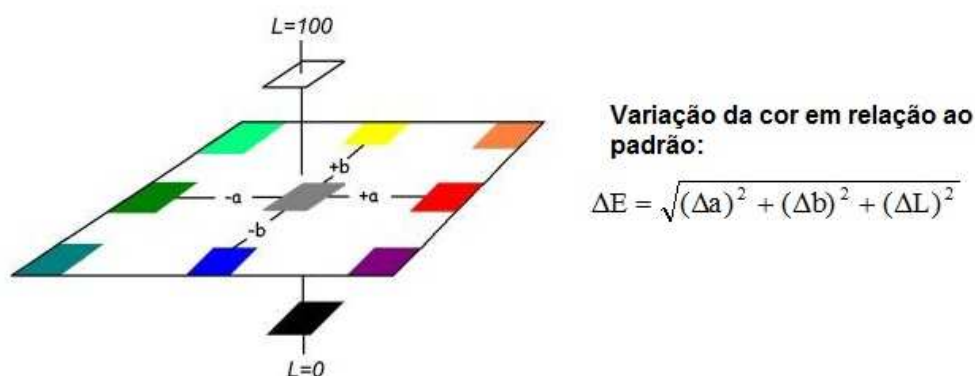


Figura 42: Sistema CIELab para avaliação da cor^[89] (adaptado pela autora).

No sistema CIELab, o valor “a” mostra a variação da coloração da amostra do verde (-a) para o vermelho (+a); o valor “b” está relacionado com as mudanças de coloração de azul (-b) para amarelo (+b) e o valor “L” representa a luminosidade, sendo que seus valores numéricos variam de preto (0) para branco (100)^[90]. Os dados obtidos na leitura da cor dos compósitos estão listados na Tabela 21.

Tabela 21: Dados do sistema de Cor CIELab (a, b, L e ΔE) obtidos nos compósitos.

Compósito	L	a	b	ΔE
CTP1	68,23±0,10	-1,86±0,02	3,47±0,03	27,23±0,06
CTP2	68,30±0,09	-1,67±0,09	2,60±0,01	29,73±0,02
CTP3	65,10±0,09	-2,68±0,02	8,86±0,14	31,37±0,13
CTP4	56,49±0,33	4,16±0,01	12,26±0,01	40,89±0,33
CTP5	64,39±0,21	-1,39±0,01	2,14±0,15	30,89±0,22
CTP6	66,55±0,18	-1,63±0,03	3,55±0,05	28,91±0,18

Os dados numéricos confirmam a análise visual da cor, onde o compósito CTP4 foi o que apresentou maior diferença (maior ΔE) em relação ao padrão branco do espectrofotômetro, com uma forte intensidade das tonalidades amarelo e vermelho o que pode ser um fator impeditivo ao uso deste compósito em peças claras, pela maior dificuldade do ajuste da cor.

5.1.4 Propriedades térmicas

5.1.4.1 Ensaios termogravimétricos

Na Tabela 22 são apresentadas as temperaturas iniciais (T_i e T_{onset}) e finais (T_{endset}), do primeiro estágio de decomposição térmica que foram determinadas através

das curvas de TG. Também são mostradas as temperaturas de máxima degradação térmica dos plastificantes, que foram identificadas através dos picos das curvas de DTG, de cada estágio de decomposição.

Tabela 22: Resultados da análise térmica TG/DTG dos Plastificantes

Óleo plastificante	TG			DTG
	* T_i (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_{max} (°C)
P1	226,2	334,5	424,5	405,7
P2	224,7	314,0	413,8	395,9
P3	230,8	308,8	412,8	385,2
P4	207,3	277,4	453,1	348,4/416,2
P5	197,5	261,2	363,4	334,4
P6	206,5	254,5	359,6	305,6/354,6

(*): temperatura no primeiro ponto de inflexão da curva de TG.

As curvas TG dos óleos plastificantes com o perfil da decomposição em função da temperatura estão representadas na Figura 43.

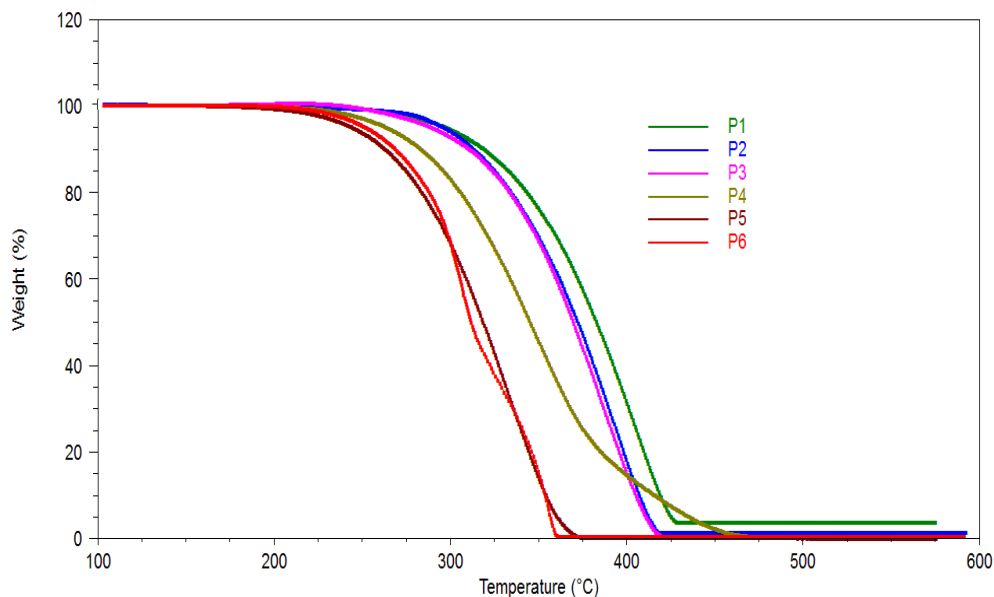


Figura 43: Curvas termogravimétricas dos óleos plastificantes.

Foi constatada uma diferença na estabilidade térmica entre diferentes óleos testados, sendo que as amostras P1, P2 e P3 apresentaram maior estabilidade térmica do que as amostras P4, P5 e P6. Estes resultados podem estar relacionados à influência da natureza e proporção dos componentes ($C_A/C_P/C_N$); os plastificantes com melhor estabilidade térmica foram aqueles com carbonos de estruturas parafínicas (C_P) entre 64% e 66% e carbonos de estruturas naftênicas (C_N) entre 34% e 36%. No plastificante P4, a maior T_{endset} e a diminuição da taxa de perda de massa na etapa final da

decomposição podem ser explicadas pela presença de frações de maior massa molar presentes em óleos minerais do tipo neutro pesado e/ou a uma possível autocatálise originada pelos produtos da decomposição do primeiro estágio.

Na Figura 44 são apresentadas as curvas de DTG dos óleos plastificantes, onde os picos são correspondentes a temperatura onde ocorre a perda de massa máxima. Observa-se que a maioria das amostras de óleos plastificantes apresentou um único estágio de decomposição, exceto as amostras P4 e P6 que apresentaram dois estágios. No plastificante P6, os dois picos de máxima degradação térmica podem ser característicos a presença de mistura de frações de diferente massa molar na composição.

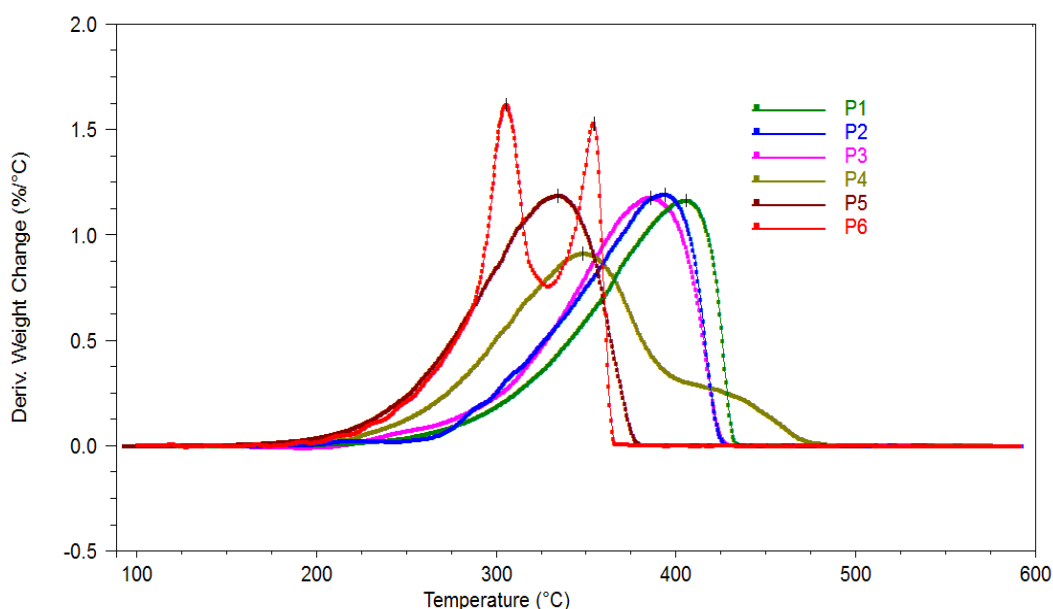


Figura 44: Curvas de DTG dos plastificantes.

No plastificante P4, que é um óleo do tipo neutro pesado, com maior teor de carbonos em estruturas parafínicas e alto teor de aromáticos, verifica-se um ombro na etapa final da decomposição térmica, característico da redução da cinética de decomposição de frações de maior massa molar. Neste plastificante, um primeiro estágio de decomposição ocorre entre 220°C e 380°C e um segundo entre 380°C e 485°C. Tal comportamento é similar ao reportado por Santos et al. ^[91], em estudo sobre a estabilidade térmica de óleo lubrificante mineral de base parafínica, onde observaram a presença de dois estágios na curva de DTG, um primeiro entre 171°C e 390°C, provavelmente devido à volatilização de compostos de baixa massa molar e um segundo

entre 390°C e 500°C, atribuído a decomposição de hidrocarbonetos de maior massa molar.

Sircar^[92], em publicação sobre a análise térmica de elastômeros via técnicas de TG-DTG, referencia estudo sobre a estabilidade térmica de óleos plastificantes, em atmosfera de nitrogênio, onde reportou a maior estabilidade dos plastificantes parafínicos em relação aos plastificantes naftênicos. Os óleos parafínicos apresentaram temperaturas de volatilização/oxidação entre 342°C e 420°C, enquanto os óleos de base naftênica apresentaram temperaturas de volatilização/oxidação entre 205°C e 300°C.

A Figura 45 apresenta as curvas termogravimétricas dos compósitos avaliados, sendo os valores obtidos das curvas TG/DTG listados na Tabela 23.

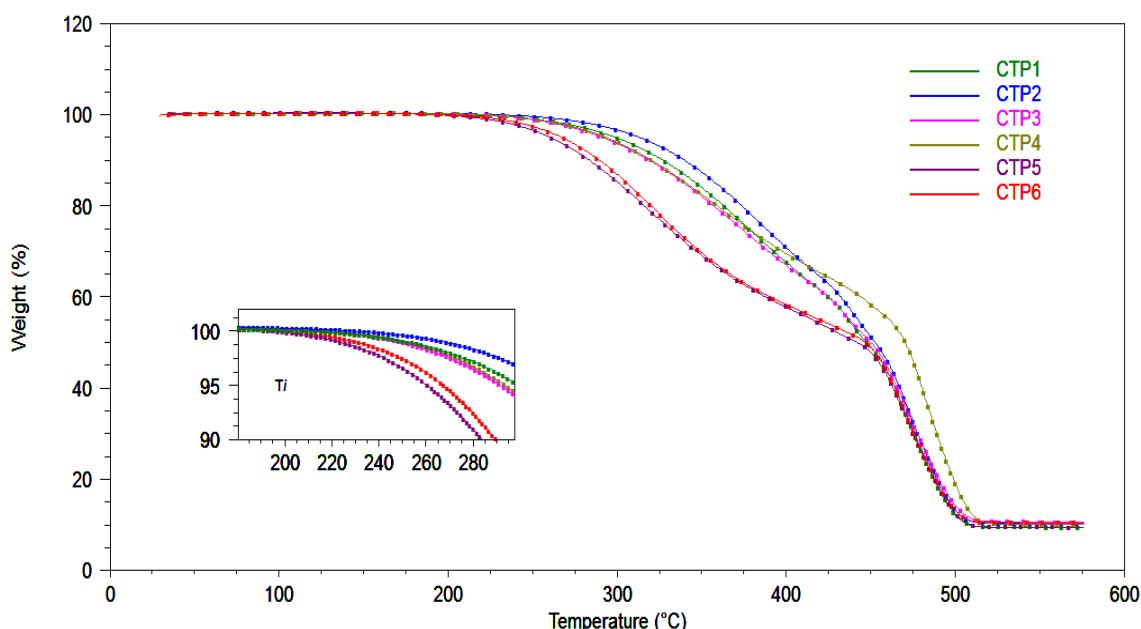


Figura 45: Curvas de TG dos compósitos. Detalhe da região da T_i (primeiro ponto de inflexão da curva de TG).

Observam-se dois estágios de decomposição no intervalo avaliado que foi da temperatura ambiente até 600°C. Um primeiro estágio teve início em torno de 200°C e se conclui em temperaturas próximas a 450°C. Este estágio corresponde ao óleo plastificante, que volatiliza em temperaturas inferiores aos polímeros^[93]; um segundo estágio, no intervalo de temperatura entre 450°C e 600°C, corresponde à decomposição da matriz polimérica. O resíduo a 600°C, listado na Tabela 23, é compatível com o teor de carga mineral das composições.

Tabela 23: Resultados da análise térmica TG/DTG dos SEBS e dos compósitos

Amostra	TGA			DTG	
	* T_i (°C)	T_{onset} (°C)	Resíduo a 600°C (%)	Temperatura de Máxima Degradação (°C)	
				1º Estágio	2º Estágio
SEBS Puro	404,5	453,5	0,4	-	470,4
Compósito sem Plastificante	404,6	453,0	21,1	-	472,7
CTP1	210,4	302,3	9,4	374,2	470,9
CTP2	236,9	319,3	10,3	379,0	471,4
CTP3	226,2	293,9	10,7	372,5	472,2
CTP4	222,5	286,6	10,1	359,8	482,7
CTP5	194,9	258,5	9,4	318,5	471,4
CTP6	197,2	262,9	10,5	321,9	469,6

(*): temperatura no primeiro ponto de inflexão da curva de TG.

Como pode ser visualizado nas curvas de decomposição (Figura 45), o uso de plastificantes parafínicos promoveu um expressivo aumento na estabilidade térmica dos compósitos, principalmente nas temperaturas características a volatilização/oxidação dos óleos plastificantes. Considerando a composição constante dos compósitos, variando-se somente o tipo de óleo plastificante, a maior estabilidade térmica foi observada no compósito CTP2, seguida do CTP1, confirmando a maior estabilidade dos óleos plastificantes parafínicos^[59,92]. A semelhança dos perfis de decomposição nas curvas de TG dos compósitos em temperaturas superiores a 450°C, após a decomposição do plastificante, é um indicativo do impacto da plastificante na estabilidade térmica dos compósitos.

Em temperaturas superiores a 380°C, a maior estabilidade térmica do compósito CTP4 pode ser explicada pela contribuição da maior T_{endset} do plastificante P4, o que pode ser visualizado na Tabela 22.

As curvas de termogravimetria derivada (DTG) das amostras de SEBS, do compósito sem plastificante e dos compósitos com diferentes plastificantes, estão mostradas na Figura 46.

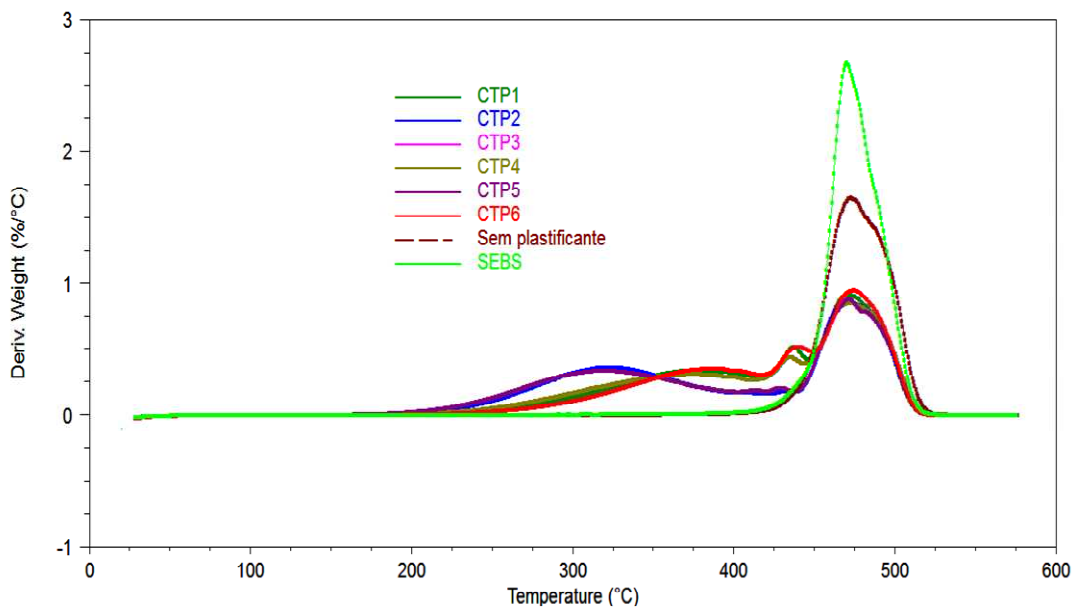


Figura 46: Curvas DTG do SEBS e dos compósitos

O copolímero SEBS e o compósito sem plastificante apresentaram somente um pico na curva de DTG. Como esperado, nos compósitos com plastificante foram observados ao menos dois picos, confirmando diferentes etapas de decomposição térmica.

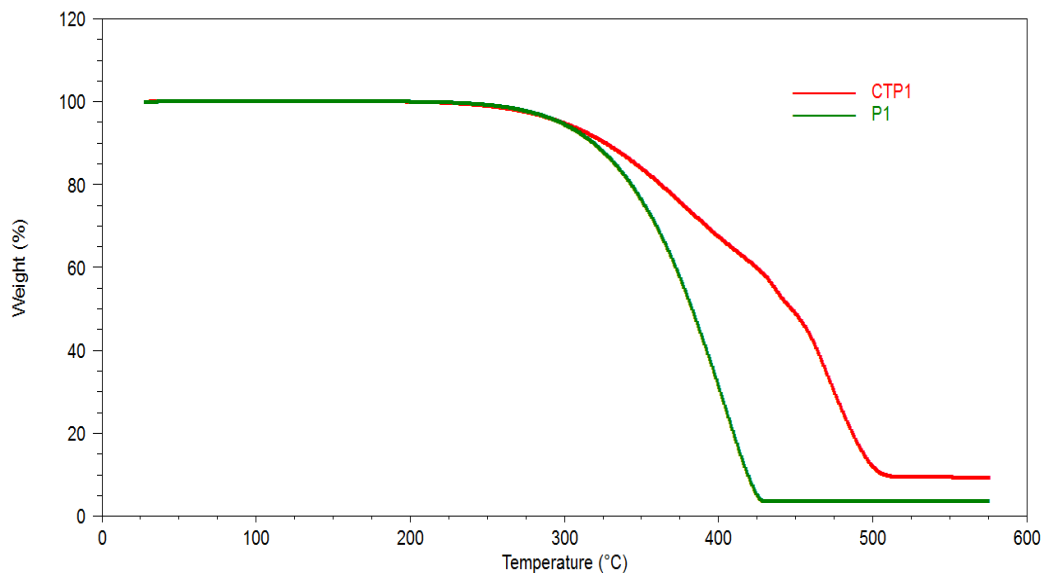


Figura 47: Perfis de decomposição do plastificante P1 e do compósito CTP1.

A maior estabilidade térmica dos plastificantes quando agregado nos respectivos compósitos, como mostrado na Figura 47, onde estão plotados os perfis de decomposição do plastificante P1 e do compósito CTP1, pode ser explicada pela interação do plastificante com os demais componentes das formulações.

5.1.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Tabela 24 são mostrados os dados de temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c), entalpia de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (X_c) do polipropileno puro e nos compósitos, determinados através de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Tabela 24: Temperaturas de cristalização/fusão, entalpias de cristalização/fusão e grau de cristalinidade dos compósitos e do PP.

Amostra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PP	104,1	90,5	165,0	94,6	45,3
Compósito sem plastificante	105,2	18,3	163,8	18,3	41,8
CTP1	96,5	11,5	150,8	11,3	49,8
CTP2	90,9	10,8	151,2	10,8	50,0
CTP3	88,4	10,9	152,3	11,2	49,6
CTP4	83,2	9,9	148,5	10,6	46,7
CTP5	87,0	10,3	148,0	10,8	47,7
CTP6	89,6	10,9	151,2	11,1	48,9

Comparando-se o PP puro e agregado no compósito sem plastificante, não foi observada uma significativa variação nas temperaturas de cristalização (T_c). Entretanto, a adição do óleo plastificante promoveu a redução da T_c do PP nos compósitos o que pode ser explicado pelo caráter diluente desse componente no sistema, restringindo a cristalização, efeito que também pode ser afetado pela presença da carga^[53]. A menor T_c do CTP4 é um indicativo de menores tamanhos dos cristalitos, possivelmente como resultado da natureza do óleo plastificante neutro pesado, onde o alto teor de carbonos em estruturas aromáticas pode restringir o crescimento dos cristalitos.

As composições produzidas em extrusora dupla rosca apresentaram um significativo aumento de cristalinidade da fase PP em relação ao compósito sem plastificante produzido em câmara de mistura, comportamento também observado por Sengupta e Noordermeer^[80], em estudo comparativo de blendas SEBS/PP/óleo, produzidas por processos de extrusão e em misturador interno.

Nas composições com plastificante, processados por extrusão, foi observado um significativo aumento da cristalinidade do PP, em relação ao PP puro, o que pode ser explicado pelo efeito da carga e do SEBS, que atuam como agentes de nucleação,

propiciando um aumento relativo da cristalinidade^[53,94]. Segundo Xanthos^[65], em polímeros semicristalinos as cargas podem afetar a cristalinidade, o tamanho e a direção de crescimento dos cristalitos, uma vez que a superfície da partícula de carga fornece um grande número de pontos de nucleação, embora esse efeito também dependa da presença de grupos funcionais e do de tratamento na superfície da partícula.

A adição de plastificante também promoveu a redução da temperatura de fusão da fase PP dos compósitos. Os resultados não permitiram identificar uma tendência de comportamento que possa ser atribuída a distribuição de carbonos dos óleos plastificantes.

5.1.5 Emissões

5.1.5.1 Voláteis nos óleos plastificantes

O teor de voláteis dos plastificantes está reportado na Tabela 25, onde para comparação também foram listados a distribuição de carbonos, a constante viscosidade-gravidade (VGC) e o ponto de fulgor dos plastificantes.

Tabela 25: Teor de voláteis, distribuição de carbonos, constante VGC e ponto de fulgor dos plastificantes.

Óleo	Distribuição de Carbonos (%)			VGC	Ponto de fulgor (°C)	Teor de voláteis (%)
	C _A	C _P	C _N			
P1	0	66	34	0,796	241	0,01±0,01
P2	0	64	36	0,800	248	0,02±0,01
P3	0	65	35	0,794	256	0,05±0,01
P4	9	69	22	0,807	236	0,12±0,03
P5	0	50	50	0,826	220	0,16±0,02
P6	4	62	34	0,813	215	0,18±0,01

Os óleos plastificantes P1, P2 e P3, todos eles plastificantes parafínicos, com menor VGC, e com níveis não detectáveis de carbonos em estrutura aromáticas, apresentaram menores teores de voláteis em estufa quando comparados com os plastificantes P4, P5 e P6. A amostra P5 é um plastificante com maior teor de carbonos em estruturas naftênicas e os plastificantes P4 e P6 são plastificantes com significativos teores de carbonos em estruturas aromáticas. Os plastificantes aromáticos são menos estáveis à temperatura e volatilizam com maior facilidade^[61].

Concordando com o observado por Reincke et al.^[59], o plastificante P5, de natureza naftênica apresentou uma alta perda por evaporação quando comparada aos

plastificantes P1, P2 e P3, que são plastificantes de natureza parafínica e de viscosidade similar.

O ponto de fulgor de um óleo mineral é um indicativo da sua volatilidade ^[63,87, 95]. Como esperado, os maiores teores de voláteis foram encontrados em óleos de menor ponto de fulgor, o que pode estar relacionado à presença de moléculas de menor massa molar, principalmente na amostra P6, caracterizada pela baixa viscosidade em relação aos demais plastificantes testados.

A determinação do teor de voláteis no plastificante demonstrou ser método de ensaio simples e econômico para auxiliar na adequada seleção de óleos plastificantes para formulações de compósitos destinados a aplicações que exijam baixos níveis de emissões.

5.1.5.2 Efeito fogging

Os resultados obtidos nos ensaios de *fogging* refletométrico dos compósitos com variação do tipo de plastificante estão listados na Tabela 26.

Tabela 26: Valor de *fogging* refletométrico dos compósitos para teste de plastificante.

Valor de <i>fogging</i> – F (%)					
CTP1	CTP2	CTP3	CTP4	CTP5	CTP6
79,4	69,8	52,0	49,6	44,8	44,8

O mínimo requerimento valor de *fogging* para o uso de materiais em interior de automóveis é 70% de refletância^[96] e entre os compósitos avaliados somente o CTP1 o atingiu plenamente (79,4%). Considerando que a incerteza do método de ensaio é de $\pm 3\%$ ^[81], o compósito CTP2 (69,8%) também atende ao limite mínimo deste requerimento.

Como pode ser observado na Figura 48, o aumento do teor de voláteis no plastificante promoveu uma liberação de compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs) dos compósitos, favorecendo a formação do efeito *fogging*.

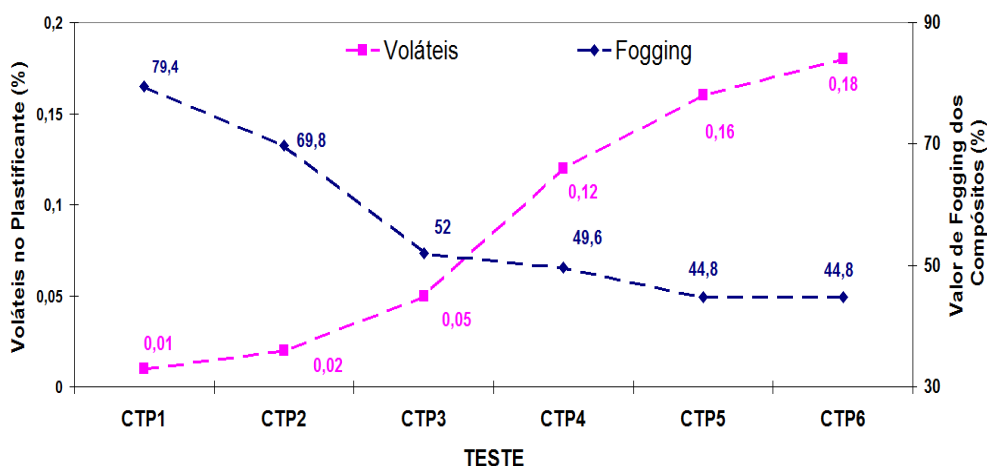


Figura 48: Teor de voláteis nos plastificantes e valor de *fogging* dos compósitos para teste de plastificante.

Os ensaios efetuados demonstraram haver uma estreita relação entre a estabilidade térmica do plastificante, seu teor de voláteis e o valor de *fogging* refletométrico do compósito. Os COSVs são substâncias com ponto de ebulição entre 240°C e 400°C, onde se enquadram os plastificantes minerais^[3].

Na Figura 49 são mostrados os resultados do valor de *fogging* refletométrico dos compósitos e da T_{onset} de degradação dos plastificantes, obtidos por TGA, onde se evidencia a diminuição no valor de *fogging* dos compósitos com o aumento da estabilidade térmica do plastificante (aumento do T_{onset}).

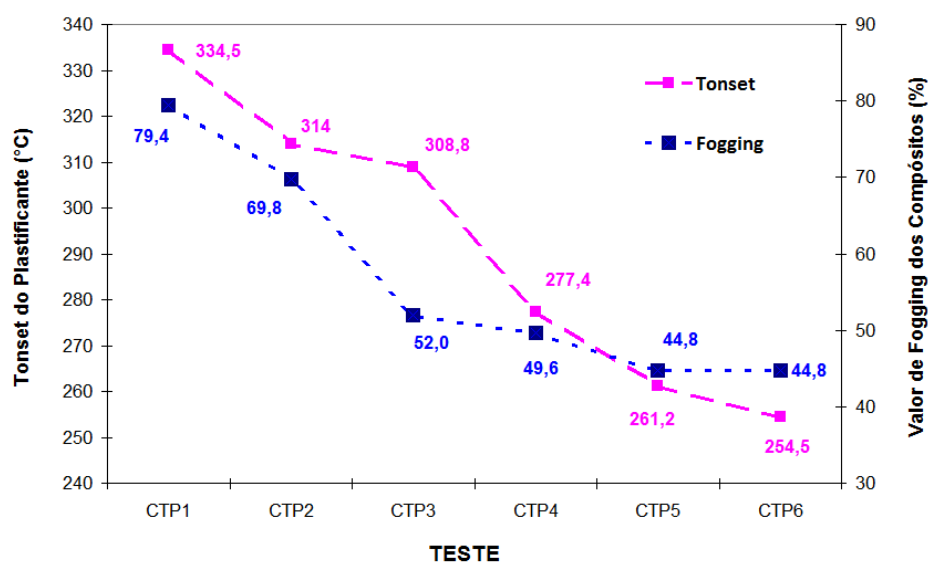


Figura 49: T_{onset} de degradação térmica dos plastificantes e valor de *fogging* dos compósitos para teste de plastificante.

O melhor desempenho de *fogging* com o aumento da estabilidade térmica do plastificante corrobora com os resultados de *fogging* avaliado em comparação com o teor de voláteis nos plastificantes. Os compósitos formulados com plastificantes com T_{onset} mais baixas, apresentaram resultados de *fogging* bem abaixo de 70% de refletância.

Entre os compósitos formulados com plastificantes neutros-hidrotratados, respectivamente P1, P2 e P5, observou-se um melhor desempenho no teste de *fogging* nas composições dos compósitos CTP1 e CTP2, formuladas com óleos parafínicos, em comparação com a composição CTP5, formulada com óleo naftênico, confirmando a maior estabilidade térmica dos plastificantes com maior teor de carbono de estruturas parafínicas^[59,61,92].

5.2 Compósitos com variação de calcita

5.2.1 Propriedades reológicas

5.2.1.1 Índice de fluidez

O efeito das cargas na viscosidade de polímeros depende de muitos parâmetros, incluindo concentração, tamanho, forma e razão de aspecto, interação com o polímero, taxa de cisalhamento, presença de aglomerados, alinhamento das fibras e tratamento superficiais^[65]. O ensaio de índice de fluidez foi empregado para avaliar o comportamento reológico dos compósitos para teste de calcita e por terem sido realizados em uma única taxa de cisalhamento devem ser considerados como uma medida isolada do comportamento reológico dos compósitos.

Os dados do índice de fluidez dos compósitos em função do diâmetro médio das partículas de carga (calcita) e do seu teor (pcp), são representados na Figuras 50 e 51, respectivamente. Todos os compósitos foram formulados com o plastificante P2, sendo que o compósito anteriormente denominado CTP2, nesta etapa de avaliação do efeito das cargas, passou a ser denominado compósito CTC3.

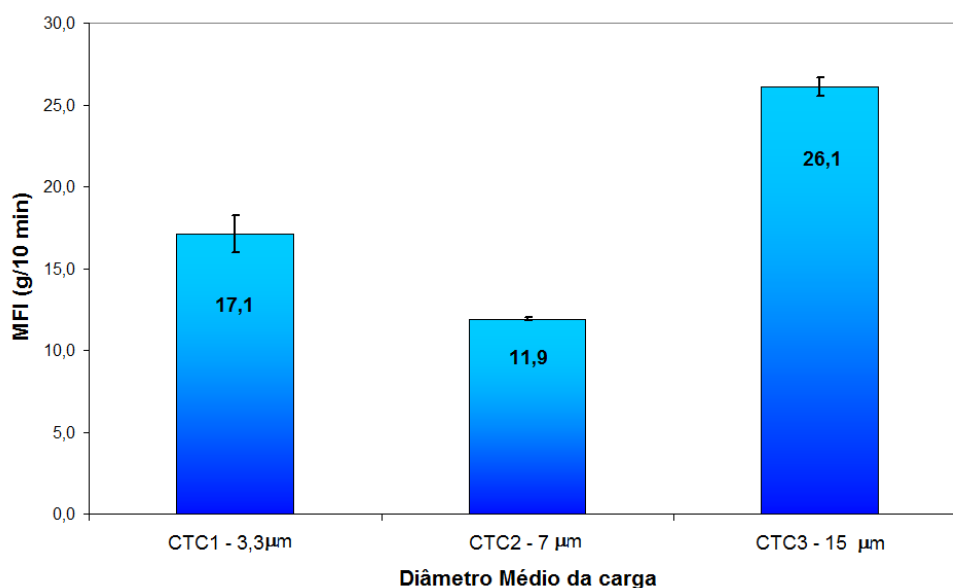


Figura 50: Índice de fluidez dos compósitos em função do diâmetro médio da partícula de calcita.

A diminuição do tamanho da partícula de calcita provocou a queda do índice de fluidez (aumento da viscosidade) dos compósitos CTC1 e CTC2, formulados com calcitas de 3 μm e 7 μm de diâmetro médio de partícula, quando comparadas com a composição com CTC3, formulada com calcita de 15 μm de diâmetro médio de partícula. O aumento da viscosidade com o decréscimo do tamanho de partícula pode ser explicado pelo aumento da área superficial da carga, resultando num maior volume de interações partícula-partícula e polímero-partícula. Sob baixas taxas de cisalhamento, partículas maiores e com baixa área de superfície específica, têm menor interação com o polímero gerando uma menor viscosidade (maior MFI)^[97].

Como discutido anteriormente, os compósitos formulados com SEBS/PP/plastificante/calcita têm comportamento não newtoniano onde, segundo Lima^[97], sob baixas taxas de cisalhamento a viscosidade é regida pela carga; enquanto que sob altas taxas de cisalhamento, até um determinado volume de carga, a viscosidade é ditada pelos polímeros.

Já no caso de manter um tamanho de partícula média de carga e avaliar o efeito da concentração desta no compósito, a Figura 51 mostra que o aumento do teor de carga provocou uma significativa queda no índice de fluidez, em função do aumento da viscosidade. Conforme dados da literatura, este efeito já era esperado, principalmente pelo fato do MFI ser um ensaio conduzido sob baixas tensões de cisalhamento^[65,98].

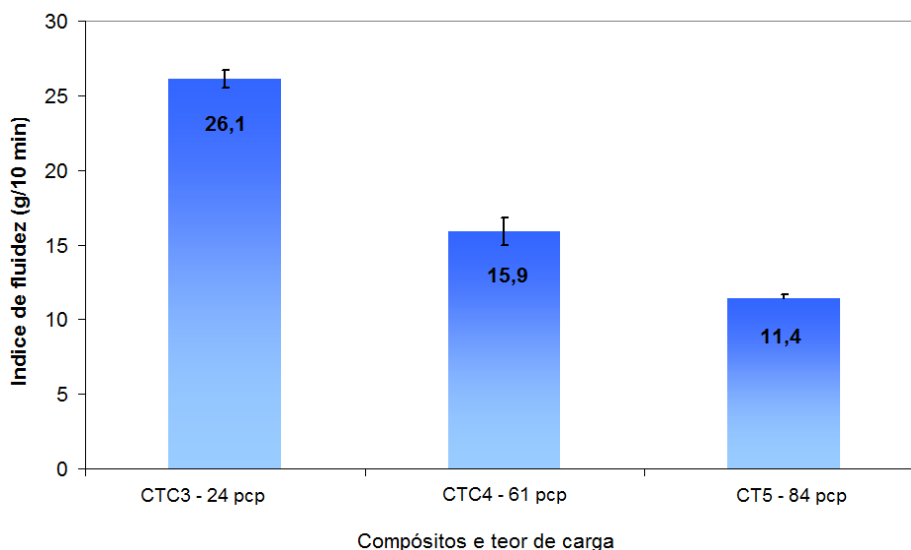


Figura 51: Índice de fluidez dos compósitos em função do teor de calcita de 15 μm de diâmetro médio de partícula.

5.2.2 Propriedades mecânicas

5.2.2.1 Ensaios de tração

Os resultados dos ensaios de tração dos compósitos para teste de carga são reportados na da Tabela 27 e mostram a variação destas propriedades nos compósitos em função do diâmetro médio da partícula de calcita e seu teor na composição.

Tabela 27: Propriedades de tração para os compósitos em função do teor e do tipo de calcita.

Propriedade	COMPOSITO				
	Diâmetro médio de partícula				
	<i>Teor na composição</i>				
	CTC1 3,3 μm 24 pcp	CTC2 7 μm 24 pcp	CTC3 15 μm 24 pcp	CTC4 15 μm 61 pcp	CTC5 15 μm 84 pcp
Tensão na Ruptura (MPa)	7,4 \pm 0,6	8,0 \pm 0,5	7,8 \pm 0,6	6,1 \pm 0,6	4,0 \pm 0,2
Alongamento na Ruptura (%)	773 \pm 2	818 \pm 13	759 \pm 33	701 \pm 42	575 \pm 17
Módulo a 100% (MPa)	1,2 \pm 0,0	1,1 \pm 0,0	1,3 \pm 0,0	1,4 \pm 0,0	1,4 \pm 0,1
Módulo a 300% (MPa)	2,1 \pm 0,0	1,9 \pm 0,0	2,2 \pm 0,1	2,3 \pm 0,0	2,2 \pm 0,1

Não foi observada uma variação significativa nas propriedades de tração dos compósitos em função da variação do diâmetro da partícula de carga. Os compósitos CTC1, CTC2 e CTC3, apresentaram similares módulos a 100% e 300%,

respectivamente. O aumento do tamanho de partícula de carga não gerou mudanças significativas na tensão e no alongamento na ruptura, não sendo possível identificar uma tendência de comportamento. Segundo Dalpiaz^[99], os dados de literatura são contraditórios em relação às propriedades mecânicas induzidas pelas cargas minerais em compósitos poliméricos; se por um lado, a concentração de tensões se eleva com o aumento do tamanho de partícula, por outro, com a redução no tamanho da partícula há uma tendência maior a formação de aglomerados que atuam como pontos concentradores de tensão, diminuindo a deformabilidade e tenacidade do compósito.

Como esperado, de acordo com dados de literatura^[53,70], observou-se uma redução na tensão e no alongamento na ruptura dos compósitos com o aumento do teor de calcita, como demonstrada graficamente na Figura 52.

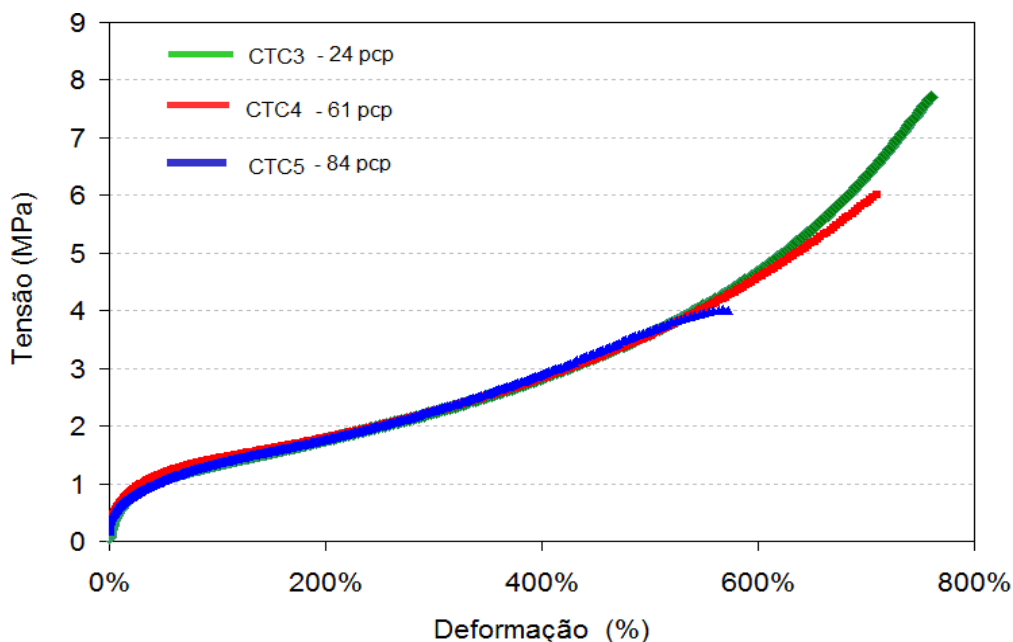


Figura 52: Curvas de tensão deformação dos compósitos com diferentes teores de calcita de 15 μm de diâmetro médio de partícula.

A diminuição da resistência mecânica com o aumento do teor de carga pode ser atribuída à redução do teor total de polímero na composição e ao aumento de calcita entre as cadeias poliméricas. A carga pode estar distribuída de forma não homogênea gerando aglomerados ou vazios, que atuam como concentradores de tensões e tornam a composição menos resistente, mais frágil e susceptível ao rompimento^[53].

5.2.2.2 Dureza

Na Figura 53 são mostrados os valores das durezas nos compósitos CTC1, CTC2 e CTC3, onde esta propriedade está reportada em função do diâmetro médio da partícula de calcita.

Foi observada uma variação não linear da dureza dos compósitos, com a variação do tamanho médio das partículas de calcita.

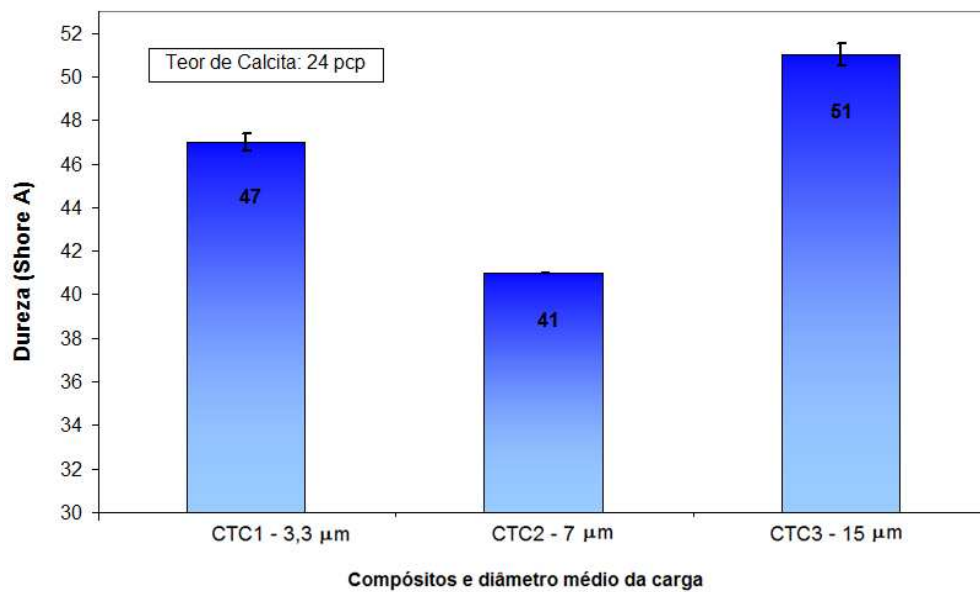


Figura 53: Dureza dos compósitos em função do diâmetro médio da partícula de calcita.

A dureza dos compósitos CTC1 e CTC2, onde há uma redução da dureza com o aumento do tamanho de partícula, concordam com os dados obtidos por Karakaya et al.^[53], que também observaram o aumento da dureza com a diminuição do \varnothing médio da carga em composições a base de SEBS/PP/plastificante/calcita. Entretanto comparando-se os compósitos CTC2 e CTC3, houve um significativo incremento de dureza com o aumento do \varnothing médio da calcita. O efeito do teor de calcita sobre a dureza dos compósitos pode ser visualizado na Figura 54.

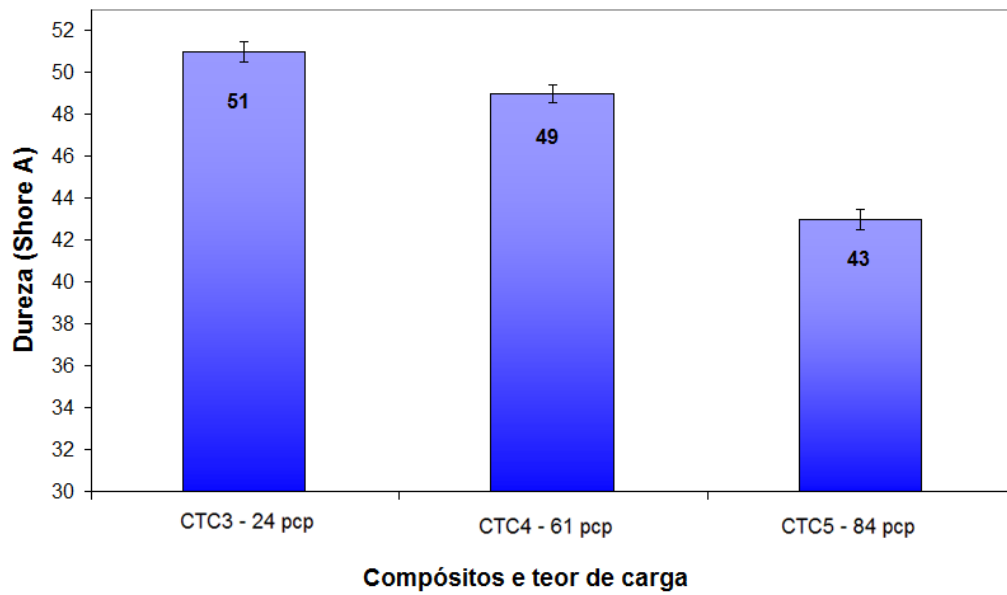


Figura 54: Dureza dos compósitos com diferentes teores de calcita de 15 μm de diâmetro médio de partícula.

Contrariando dados de literatura^[53,69,70], o aumento do teor de carga nos compósitos teve como efeito a redução na dureza, resultado que pode estar relacionado com a expressiva redução nas propriedades mecânicas destes compósitos, como verificado no ensaio de tração reportados na Tabela 27.

5.2.3 Propriedades físicas

5.2.3.1 Densidade

Devido à similaridade da densidade específica da referência de calcita, a variação do diâmetro médio da partícula de carga não gerou variações significativas na densidade das composições, o que pode ser visualizado na Figura 55.

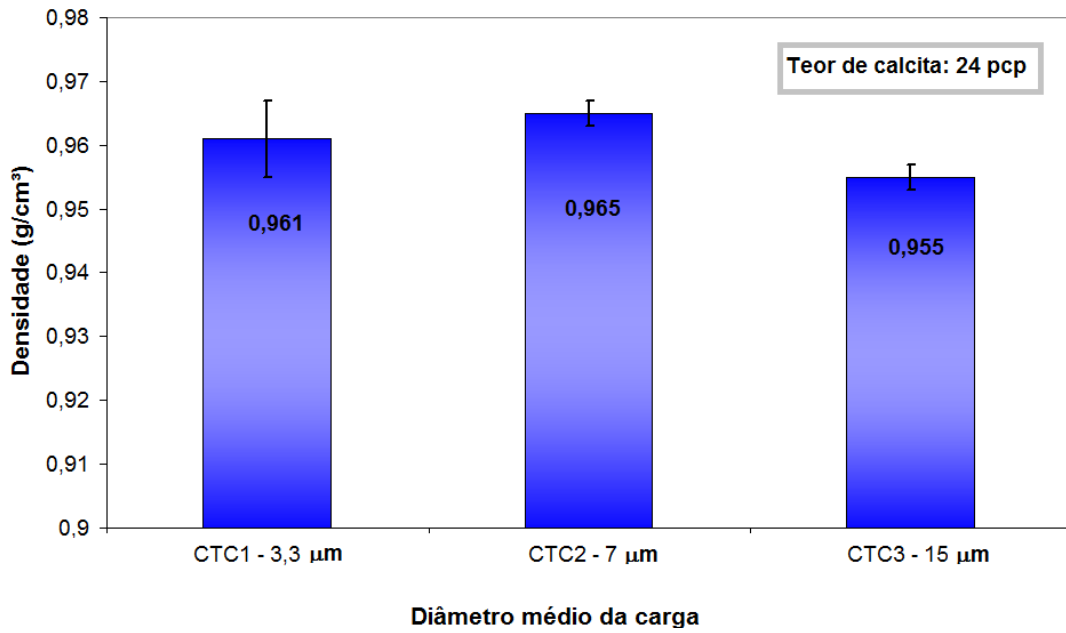


Figura 55: Densidade dos compósitos em função do diâmetro médio da partícula de calcita.

Como pode ser visualizado na Figura 56, o aumento do teor de calcita teve como efeito o aumento da densidade dos compósitos, em razão da maior densidade da carga, em comparação com os demais constituintes das composições.

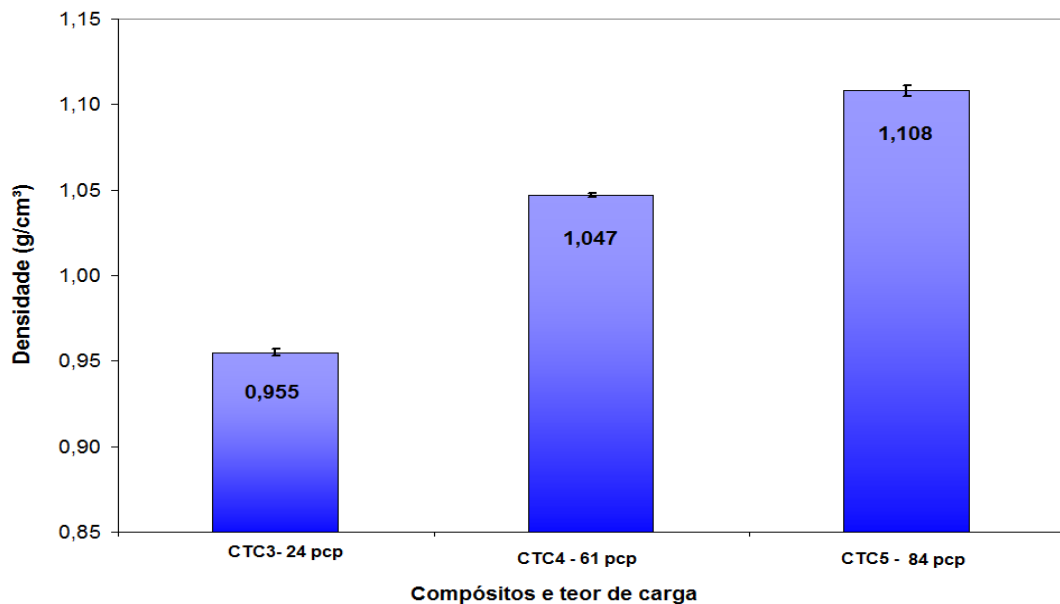


Figura 56: Densidade dos compósitos com diferentes teores de calcita de 15 μm de diâmetro médio de partícula.

5.2.4 Emissões

5.2.4.1 Efeito fogging

Como mostrado na Figura 57, a variação no diâmetro médio da partícula de carga exerceu pouca influência no valor de *fogging* dos compósitos, situando-se os valores obtidos abaixo do limite de incerteza do método de ensaio, que é $\pm 3\%$ ^[81].

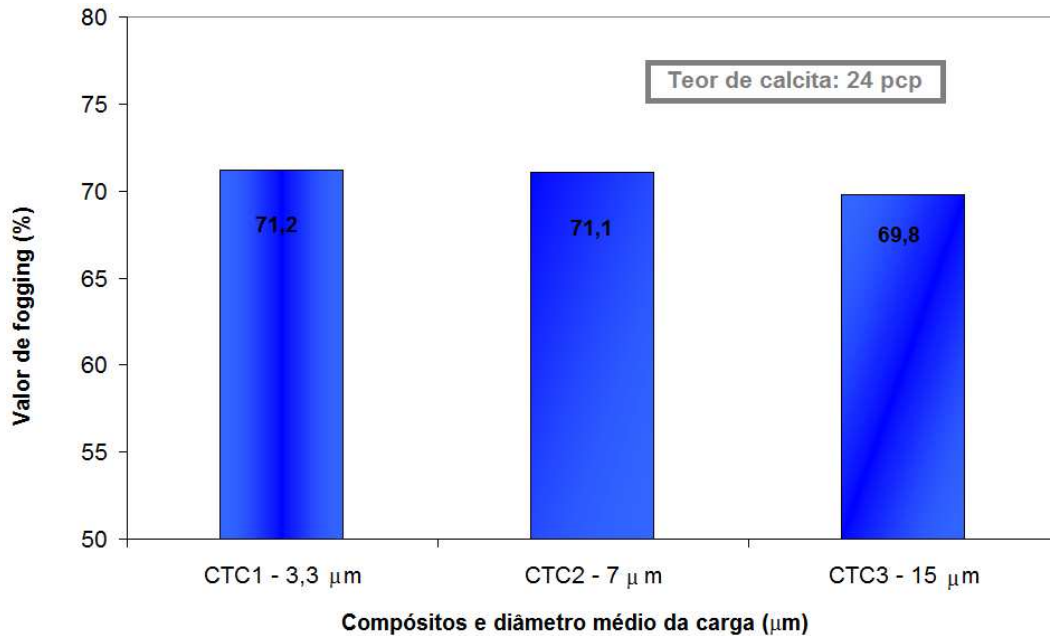


Figura 57: Valor de *fogging* dos compósitos em função do diâmetro médio da partícula de calcita.

Os similares valores de *fogging* dos compósitos CTC1, CTC2 e CTC3, mostraram que o aumento da área superficial da calcita, com a diminuição do diâmetro de partícula não tem efeito sobre a redução da capacidade de liberações de voláteis do plastificante. Por outro lado, Como pode ser visualizado na Figura 58, o aumento do teor de calcita gerou uma sensível redução na emissão de voláteis, como observado no melhor desempenho no teste de *fogging* das composições CTC4 e CTC5.

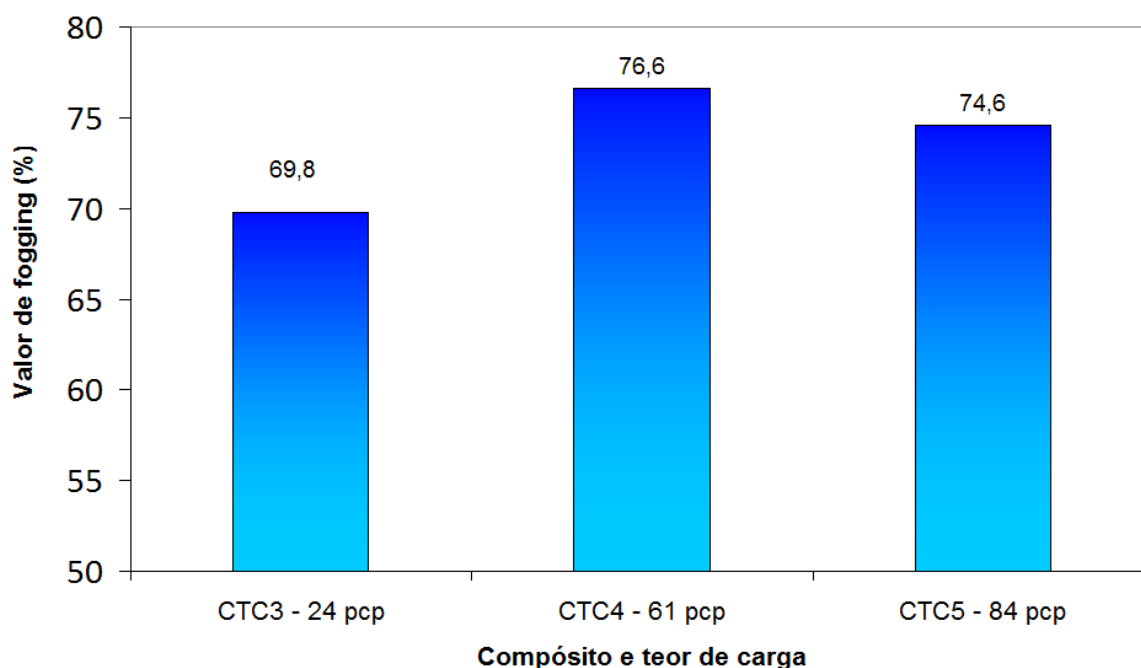


Figura 58: Valor de *fogging* dos compostos com diferentes teores de calcita de 15 μm de diâmetro médio de partícula

O melhor desempenho no teste de *fogging* com o aumento do teor de calcita nas composições pode estar relacionado ao aumento da estabilidade térmica do compósito. A otimização de formulação, com a redução dos aditivos de maior volatilidade, como é o caso dos óleos plastificantes minerais, é uma técnica identificada na literatura como uma forma de minimizar a liberações de voláteis em materiais poliméricos^[3,15,23].

A redução da capacidade de liberação de voláteis, geradores do efeito *fogging*, com o aumento do teor de cargas em compostos poliméricos, também foi relatada por Bledzki e Wiczorek^[15], em estudos com plastisóis, e pode ser atribuída a redução da pressão de vapor da solução (polímeros e plastificante) com a adição de uma substância não volátil, como previsto pela Lei de Raoult. A Lei de Raoult enuncia que, numa solução diluída de soluto não-volátil, o abaixamento da pressão de vapor do solvente depende, pelo menos no limite de diluição, somente da fração molar do soluto^[100].

Os resultados obtidos mostram a viabilidade do uso de calcita como um aditivo adequado a obtenção de compostos a base de SEBS/PP/plastificante destinados a aplicações que exijam baixos níveis de emissões de compostos orgânicos voláteis.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou a importância da seleção adequada do plastificante para o desenvolvimento de composições a base SEBS/PP com menores níveis de emissões de compostos orgânicos voláteis, ampliando as possibilidades de aplicação deste tipo de elastômero termoplástico em ambientes internos.

Os resultados dos testes realizados levaram às seguintes conclusões:

- ✓ Os plastificantes parafínicos apresentaram maior estabilidade térmica que o plastificante naftênico de similar viscosidade;
- ✓ O aumento da estabilidade térmica do plastificante tem efeito positivo no aumento da estabilidade térmica dos compósitos e na redução do efeito *fogging*, devido à menor liberação de compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs);
- ✓ O melhor desempenho no ensaio de *fogging* foi observado em compósitos formulados com óleos parafínicos, de maior viscosidade e menor teor de voláteis. A diminuição da viscosidade do plastificante tem impacto negativo na estabilidade térmica do plastificante e no valor de *fogging* do compósito;
- ✓ Os ensaios termogravimétricos e a determinação do teor de voláteis do plastificante mostraram serem importantes auxiliares para a adequada seleção destes aditivos para formulações que exijam baixos níveis de emissões;
- ✓ A distribuição de carbonos do plastificante afeta o comportamento reológico dos compósitos. A maior presença de carbonos em estruturas aromáticas e naftênicas no plastificante influenciou no aumento da viscosidade e no aumento da pseudoplasticidade dos compósitos;

- ✓ O melhor desempenho mecânico entre os compósitos foi observado nos compósitos formulados com óleos plastificantes de natureza parafínica e com níveis não detectáveis de carbonos em estruturas aromáticas. O uso de plastificante de baixa viscosidade provocou a redução das propriedades mecânicas do compósito;
- ✓ Não foi constatada uma variação nos módulo de armazenamento dos compósitos que possa ser atribuída à distribuição de carbonos do óleo plastificante;
- ✓ Não foi constatada a influência da distribuição de carbonos do plastificante sobre o grau de co-continuidade da fase SEBS, grau de cristalinidade da fase PP e sobre as transições de primeira ordem dos compósitos;
- ✓ Como esperado, o aumento no teor de calcita provocou a elevação da densidade dos compósitos;
- ✓ O aumento do teor de carga reduziu o índice de fluidez e a diminuiu as propriedades mecânicas (propriedades de tração e dureza) dos compósitos;
- ✓ O diâmetro médio da partícula de calcita não gerou variações significativas nas propriedades mecânicas de tração dos compósitos;
- ✓ Não foi identificada uma tendência nos resultados de índice de fluidez e dureza dos compósitos que possa ser atribuída à variação do diâmetro médio da partícula de carga;
- ✓ O comportamento de *fogging* de compósitos foi pouco afetado pelo tamanho da partícula de calcita;
- ✓ O aumento do teor de carga nas composições provocou uma melhora no desempenho de *fogging* dos compósitos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dos resultados deste estudo surgiram algumas sugestões de futuros trabalhos:

- ✓ Identificação e quantificação dos compostos orgânicos voláteis emanados dos plastificantes e de compósitos através cromatografia gasosa com amostrador *headspace*;
- ✓ Estudo da influência do envelhecimento termo-oxidativo sobre o comportamento de emissões de composições termoplásticas a base de SEBS/PP;
- ✓ Aprofundamento de estudos sobre a influência do óleo plastificante e da calcita sobre o comportamento reológico e suas implicações no processamento por extrusão de elastômeros termoplásticos a base de SEBS/PP.

8. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- [1] http://www.rubberworld.com/rwmarket_report.asp?id=679, acesso em 04 de janeiro de 2012.
- [2] <http://www.plastics-car.com/lightvehiclesreport>, acesso em 02 de maio de 2011.
- [3] Henneuse-Broxus, C; Pacary, T. **Emissions from Plastics**. Rapra Technology, Shawbury , 138 P, 2003.
- [4] <http://plastico.com.br/revista/pm368/borrachas4.htm>, acesso em 01 novembro de 2010.
- [5] Hemais, A.C.; **Polímeros e a Indústria Automobilística**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 13, 2, p.p.107-104, 2003.
- [6] <http://eur-lex.europa.eu/pt/>, acesso em 20 de janeiro de 2012.
- [7] Hill, M. K.; **Understanding Environmental Pollution**, p.331, Cambridge University Press, 3 ed, Cambridge, 2010.
- [8] AEA – Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, “Brasil deve começar a reciclar veículos”. Disponível em: <http://www.aea.org.br>, acesso em 20 de janeiro de 2012.
- [9] Revista eletrônica: Problemas Brasileiros - autor : Marcelo Santos, nº 398 – março/abril 2010. Disponível em: <http://www.sescsp.org.br>, acesso em 20 de janeiro de 2012.
- [10] Dufton, P. **Thermoplastic Elastomers**. Rapra Technology, Shawbury , 176 P, 2001.
- [11] www.softerspa.com, acesso em 12 de fevereiro de 2012.
- [12] Valvassori Filho, A.; **Avaliação da Qualidade do Ar de Cabines de Veículos Automotores Recém-manufaturados**. Dissertação (mestrado), Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2008.
- [13] Xu, Y.; Little, J. G.; **Predicting Emissions of SVOCs from Polymeric Materials and Their Interaction with Airborne Particles**. Environmental Science & Technology, 40, 2, pp. 456-461, 2006.
- [14] Akovali, G.; **Plastics, Rubber and Health**. Smithers Rapra Technology Limited, 1ª ed, 310p, Shawbury, 2007
- [15] Blendzki, A. K.; Wiczorek.; **Fogging of car windows by the emission of volatile organic compounds from plastics in cars**. International Polymer Science and Technology, 24, 6, pp.100-106, 1997.

- [16] Lucas, G; Giese, U.; **Emission Behavior of Peroxide Crosslinked EPDM-Elastomers.** Kautsch Gummi Kunstst, 4 , pp. 180-187, 2008.
- [17] Castro, C.; **Human Factors of Visual and Cognitive Performace in Driving.** RCC Press, 266 P, Boca Raton, 2009.
- [18] Sansonek, J.; Puype, F . **Emissions Behaviour of Non-metallic Parts, Intended Into a Car Interior.** In: International Conference Polymeric Materials in Automotive & SRC 2009, chem. List, 103, pp. 86 -87, 2009.
- [19] Seabredge, A; Morgan, S. ; **Air Travel and Health: a Systems Perspective.** John Wiley & Sons, 1 ed, 248 P, Chichester, 2010.
- [20] Kim, K.; Lee, B.; Kim, S.; Kim, H.; Yun, J.; Yoo, S.; Sohn, J. R.; **Reduction of VOC Emission from Natural Flours Filled Biodegradable Bio-Composites for Automobile Interior.** Journal of Hazardous Materials, 187, pp. 37-43, 2011.
- [21] Wypych, G.; **Handbook of Plasticizers.** ChemTech Publishing, Toronto, 687 p, 2004.
- [22] Pizzitola, I. C. P.; Machado, M.M.; Wiebeck, H.; **Propriedades Mecânicas e Comportamento a Emissões de Compósitos de Polipropileno/Fibras Curtas de Sílica.** Polímeros: Ciência e Tecnologia. 21, 3, p.p.223-228, 2011.
- [23] Rahman, M.; Brazel, C. S.; **The Plasticizer Market: an Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challengers.** Progress in Polymer Science, 29, pp. 1223-1248, 2004.
- [24] Itoh, Y.; Mizumoto, K.; Yamaoka, H.; Uchiyama, A.; Mitsui Chemicals. **Low fogging thermoplastic elastomer composition and manufacturing method and use of same composition,** European Patent Application EP 1 123 946 A2, 16 de agosto de 2011.
- [25] Gahleitner, Markus, inventor; Borealis Technology Oy. **Low emission polymer composition,** European Patent Application EP 2 108 679 A1, 14 de outubro de 2009.
- [26] Chapman, B. R.; Dunaway, D. B.; **Modification of PO-TPEs with a Fully Paraffinic Liquid Modifier,** Rubber World, 237, 1, pp. 35-44, 2007
- [27] Albertsson, A.; Gröning, M.; Hakkarainen, M.; **Emission of Volatiles from Polymers – A New Approach for Understanding Polymer Degradation.** Journal of Polymers and the Environment, 14, 1, pp. 9-13, 2006.
- [28] Mckeen, L. W. **The Effect of Temperature and Others Factors on Plastics and Elastomers.** Editora Willian Andrew Publishing, 2^a ed, New York, 822 p, 2008.
- [29] American Society for Testing and Materials. ASTM D1566 - Standard Terminology Relating to Rubber, 2011.

- [30] Canevarolo Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros, um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. Artliber Editora, São Paulo, 183p, 2002.
- [31] Ciesielsk, A. **An Introduction to Rubber Technology**. Rapra Technology, Shawbury, 138 p, 1999.
- [32] Le Conteur, P; Burreson, Jay. **Os Botões de Napoleão, as 17 Moléculas que Mudaram História**. Editora Zarrar, Rio de Janeiro, 343 p, 2006.
- [33] Cheremisinoff, N. P. **Elastomer Technology Handbook**. Editora CRC Press, Boca Raton, 874 p, 1993.
- [34] Da Costa, H. M.; Visconte, L. L.M.; Nunes, R. C. R.; Furtado, C. R. G. **Aspectos Históricos da Vulcanização**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 2, p. 125-129, 2003.
- [35] Chanda, M.; Row, S. K. **Plastics Technology Handbook**. Editora CRC Press, 4ª ed, Boca Raton, 816 p, 2007.
- [36] Nunes, D. S. S.; Coutinho, F. M.B.; Mello, I. L. **Principais Aspectos da Polimerização do 1,3-Butadieno**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, nº 4, p. 296-315, 2005.
- [37] Porri, L. **os Anos de 1954-1963 na Politécnica de Milão – Lembranças e Reflexões Sobre um Período que Revolucionou a Química Macromolecular**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 3, 2009.
- [38] Mullineux, Neil. **Light Vehicle Tyres**. Rapra Technology, Shawbury , 123 p, 2004.
- [39] Bhowmick, A. **Currents Topics in Elastomers Research**. Editora CRC Press, Boca Raton, 1086 p, 2008.
- [40] Simpson, R. B. **Rubber Basics**. Rapra Technology, Shawbury , 202 p, 2002.
- [41] Dick, J. S. **Rubber Technology**. Hanser Publishers, Munich, 567 p, 2001.
- [42] Grison, E. C.; **Borrachas e seus Aditivos**. Editora Suliani, 1ª 1 Ed, Porto Alegre, 205 p, 2010.
- [43] Biron, M.; **Thermoplastics and Thermoplastic Composites**. Butterworth-Heinemann Publications, 1ª ed, Burlington, 874 p, 2007.
- [44] Holden, G.; Kricheldorf, H. R.; Quirk, R. P. **Thermoplastic Elastomers**. Hanser Publishers, Munich, 540 p, 2004.
- [45] Harper, C. A.; **Handbook of Plastics, Elastomers & Composites**. McGraw-Hill Professional, 4ª Ed, New York, 844 p, 2002

- [46] Schneider, L. K. A.; **Desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos a partir de SBR Epoxidada e Polipropileno**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, UFRGS, 2004.
- [47] Drobny, J. G.; **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. Editora William Andrew Publishing, New York, 404 p, 2007
- [48] Sengers, W. G. F.; Wübbenhorst, M.; Picen, S. J.; Gotsis, A. D.; **Distribution of Oil in Olefinic Thermoplastic Blends**. Polymer, 46, p. 6391-6401, 2005.
- [49] Kear, K. E.; **Developments in Thermoplastics Elastomers**. Rapra Technology, Shawbury, 156 p, 2003.
- [50] <http://www.softerbra.com.br>, acesso em 18 de fevereiro de 2012.
- [51] Sengers, W. G. F.; **Rheological Properties of Olefinic Thermoplastic Elastomers Blends**, Tese (doutorado). Delft University of Technology, Delft(Holanda), 2005.
- [52] Sugimoto, M.; Sakai, K.; Aoki, Y.; Taniguchi, T.; Koizumi, K.; **Rheology and Morphology Change with Temperature of SEBS/Hydrocarbon Oil Blends**. Journal of Polymer Science, 47, p. 955-964, 2009.
- [53] Karakaia, N.; Ersoy, O. G.; Oral, O. M.; Gonul, T.; Deniz, V.; **Effect of different fillers on physical, mechanical, and optical properties of styrenic-based thermoplastic elastomers**. Polymer Engineering and Science, 50, p. 677-688, 2010.
- [54] www.eastman.com, acesso em 04 de maio de 2012.
- [55] Repsol Química: SEBS Compounds. Technical Brochure, 1999.
- [56] Sengupta, P; **Morphology of Olefinic Thermoplastic Elastomers Blends**. Tese (Doutorado). University of Twente, Enschede(Holanda), 2004.
- [57] Ghosh, S.; Khastgir, D.; Bhowmick, A. K.; **Phase Modification of SEBS Block copolymer by Different Additives and Its Effect on Morphology, Mechanical and Dynamic Mechanical Properties**. Journal of Applied Polymer Science, 67, p. 2015-2025, 1997.
- [58] Setz, S.; Stricker, F.; Kressler, J.; Duscher, T.; Mülhaupt, R.; **Morphology and Mechanical Properties of Blends of Isotactic or Syndiotactic Polypropylene with SEBS Block Copolymers**. Journal of Applied Polymer Science, 59, p. 117-1128, 1997.
- [59] Reincke, K.; Grellmann, W.; Friedel, J.; **Influence of Process Oils on the Mechanical Properties of Elastomers**. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 10, pp. 506-514, 2009.
- [60] Nunes, L. R.; **Tecnologia do PVC**, 2ª Ed, PróEditores, 448 p, 2006.

- [61] http://www.borrachaatual.com.br/materiatecnica/23/materia_tecnica_23b.pdf , acesso em 10 de fevereiro de 2012
- [62] Faria, P. M.; Dalle Rosa, H. V.; **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs): uma revisão de seus aspectos toxicológicos**. Revista Brasileira de Toxicologia, 17(2), pp. 61-70, 2004.
- [63] Brochura: Naphthenic Plasticizers for Rubber and Plastics Applications. Nynas Petroleum (2008).
- [64] American Society for Testing and Materials. **ASTM D2501 – 11**, Standard Test Method for Calculation of Viscosity-Gravity Constant (VGC) of Petroleum Oils, 2011.
- [65] Xanthos, M.; **Functional Fillers for Plastics**, WILEY-VCH, 2ª ed, 207 p, Weinheim, 2010.
- [66] Sahebian, S.; Zebarjad, S. M.; Khaki, J. V.; Sajjadi, S. A.; **The Effect of Nano-sized Calcium Carbonate on Thermodynamic Parameters of HDPE**, Journal of Materials Processing Technology, 209, pp. 1310-1317, 2009.
- [67] Oliveira, F. V.; Martins, A. H.; **Precipitação de Carbonato de Cálcio para Aplicação Industrial**. Metalurgia & Materiais, 62 (2), pp.175-183, 2009.
- [68] Osman, M. A.; Atallah, A.; Suther, U. W.; **Influence of Excessive Filler on the Tensile Properties of LDPE-Caucium Carbonate Composites**, Polymer, 45, pp. 1177-1183, 2003.
- [69] Tiggemann, H. M. **Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz Elastomérica**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [70] Müller, A. H.E; Matyjaszewski, k.; **Controlled and Living Polymerizations**, WILEY-VCH Verlag, 615 p, Weinheim, 2009.
- [71] American Society for Testing and Materials. **ASTM D 1238 -10**, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, 2010.
- [72] Manrich, S.; **Processamento de Termoplásticos**, Artiber Editora, 431 p, São Paulo, 2005.
- [73] American Society for Testing and Materials. **ASTM D412 - 06ae2**, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers –Tension, 2012.
- [74] American Society for Testing and Materials. **ASTM D395-03**, Standard Test Methods for Rubber Property - Compression Set, 2008.

- [75] Lovison, V.M.H.; Brio, K.J.S; Pacheco, G. S ; **Metrologia e Ensaio Básicos na Industria da Borracha**, Centro Tecnológicos de Polímeros SENAI, São Leopoldo, 332 p, 2003.
- [76] <http://www.albright1.com>, acessado em 03 de maio de 2012.
- [77] American Society for Testing and Materials. **ASTM D2240-05**, Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness, 2010.
- [78] American Society for Testing and Materials. **ASTM D792 – 08**, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, 2008.
- [79] American Society for Testing and Materials. **ASTM D3418-08**, Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2008.
- [80] Sengupta, P.; Noordermeer, J. W. M.; **Effects of Composition and Processing Conditions on Morphology and Properties of Thermoplastic Elastomer Blends of SEBS-PP-oil and Dynamically Vulcanized EPDM-PP-Oil**. Journal of Elastomers and Plastics, 36, pp. 307-331, 2004.
- [81] DIN - German Institute for Standardization. **DIN 75201-11**, Determination of the Fogging Characteristics of Trim Materials in the Interior of Automobiles, 2011.
- [82] Carvalho, A. **Caracterização de géis termorreversíveis de SEBS**, Polímeros Ciência e Tecnologia, 10, 1, 1-7, 2000.
- [83] Levin, M.; Karlsson, C.; **The Effect of Molecular Composition of Naphthenic Mineral Oil on the Glass Transition Temperature**, Thermochemica Acta, 499, 171-173, 2010.
- [84] Cruz, S. A.; Farah, M.; Zanin.; Bretas, R. E. S.; **Avaliação das Propriedades Reológicas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2,144-151, 2008.
- [85] Ohlsson, B.; Törnell, B.; **Blends and Interpenetrating Polymer Networks of Polypropilene and Polystyrene–block-Poly(Ethilene-start-Butylene)-block-Polystyrene. 2: Melt Flow and Injection Molding Properties**. Polymer Engineering and Science, 38, 1, 108-118, 1998.
- [86] Barbe, A.; Bökamp, K.; Kummerlöwe, C.; Solimann, H.; Vennemann, N.; **Investigation of Modified SEBS-Based Thermoplastic Elastomers by Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements**. Polymer Engineering and Science,45,11, 1498-1507, 2005.

[87] Rand, S. J.; **Significance of Tests for Petroleum Products**, ASTM International, 229 p., West Conshohocken, 2003.

[88] Veenstra, H. **A study on co-continuous morphologies in polymer blends**. Tese (Doutorado), Delft University of Technology, Delft (Holanda), 1999.

[89] [http:// www.cmdmc.com.br](http://www.cmdmc.com.br), acesso em 04 de maio de 2012.

[90] Scharnesky, C. C.; Santana, R. M.C.; **Estudo da Degradação de Artefatos de Borracha Natural**. In: Anais do 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves, 2012.

[91] Santos, J. C. O; Lima, L. N; Santos, I. M. G; Souza, A. G.; Thermal, spectroscopic and Rheological Study of Mineral Base Lubricating Oils, *J. Thermal Anal. and Calorimetry*, **87**, 3, 639-643, 2007.

[92] Sircar, A.K., **Analysis of elastomer vulcanizate composition by TG-DTG techniques**. Disponível em: <http://www.tainstruments.com>, acessado em 02 de julho de 2011.

[93] Menczel, J. D.; Prime, R. B.; **Thermal Analysis of Polymers**, John Wiley & Sons, 688 p, Hoboken, 2009.

[94] Abreu, F. O. M.S.; Forte, M. M.C.; Liberman, S.A.; **Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Blendas de Polipropileno com TPEs**, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **16**, 1, 71-78, 2006.

[95] Speight, J. G.; **Handbook of Petroleum Product Analysis**, John Wiley & Sons, 454 p, Hoboken, 2002.

[96] Reid, G.; Cai, K. G.; Tran, H.; **Polyolefin TPV for Automotive Interior Applications**, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 57,5, 227-234, 2004.

[97] Lima, A. B. T. **Aplicações de Cargas Minerai s em Polímeros**. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

[98] Jancar, J., **Structure-Property Relationships in Thermoplastic Matrices**, em: *Advances Polymer Science: Mineral Fillers in Thermoplastics I*, Vol. 139, Springer, Berlim, pp. 1-66, 1999.

[99] Dalpiaz, G.; **Estudo do Efeito de Cargas Minerai s em Compósitos Poliméricos Particulados em Matriz de Polipropileno**. Tese (Doutorado), Programa de Pós Graduação em– Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

[100] Barrow, M. G.; **Físico-Química**, Editora Reverte LTDA, 969p, Rio de Janeiro, 1982.