

Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/Resíduo de Borracha - Influência da Concentração, Granulometria e Método de Moldagem.

Edcleide M. Araújo, Laura H. Carvalho, Marcus Vinícius L. Fook e José Roberto M. D´Almeida

Resumo: Resíduos de borracha, provenientes de indústrias de calçados e de pneus, foram adicionados ao poliestireno visando tenacificá-lo. As misturas foram realizadas em extrusora dupla-rosca e a moldagem feita por compressão e por injeção. Os efeitos da concentração (5-25% em peso) e granulometria (1200 a 180 μ m) dos resíduos nas propriedades mecânicas destas blendas, foram avaliados e as suas superfícies de fratura examinadas. Ficou evidenciado que a resistência à tração tende a diminuir e a resistência ao impacto aumentar conforme o teor de borracha aumenta e a granulometria diminui. A análise morfológica das superfícies de fratura confirma estes resultados. As amostras obtidas pelo processo de injeção apresentaram maior uniformidade e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas.

Palavras-chave: *Blendas PS/borracha, reciclagem, tenacificação*

Introdução

Atualmente vem-se dando grande importância à reciclagem de materiais plásticos. Programas governamentais visando promover a conscientização da população para os problemas associados ao descarte do lixo urbano, fizeram com que, hoje, as reciclagens de metais, vidros e termoplásticos sejam realizadas em diversas partes do mundo¹. O reaproveitamento de resíduos plásticos, sejam eles termoplásticos, termofixos ou elastoméricos, tem sido bastante explorado através de misturas com polímeros virgens, cargas e outros aditivos para gerar compostos utilizados em diversas aplicações²⁻⁴.

O reaproveitamento dos polímeros termofixos e das borrachas, é dificultado pelo fato destes materiais possuírem composição muito complexa e heterogênea² bem como apresentarem estrutura reticulada, o que torna o material infusível, dificultando ou até mesmo impedindo o seu reprocessamento. Uma das maneiras de se reaproveitar os resíduos de borrachas, é através de misturas com termoplásticos. Nestes casos, os resíduos infusíveis dispersam-se na matriz termoplástica durante o processamento, atuando como cargas flexíveis. Em geral, borrachas são adicionadas a termoplásticos ou termorrígidos com o objetivo de tenacificá-los e este efeito pode ser esperado independente da borracha ser reciclada ou não⁵.

Edcleide M. Araújo, Laura H. de Carvalho e Marcus V.L. Fook - DEMa/CCT/UFPb, C.P. 10034, 58109-970, Campina Grande, PB; José R.M. D'Almeida - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/RJ, C.P. 38008, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ

Os resíduos de borracha oriundos das indústrias de calçados e de pneus são fonte de poluição ambiental e desperdício de matéria-prima com boas propriedades e alto valor agregado. Sabe-se que estes materiais apresentam resistência relativamente alta a agentes biológicos e às intempéries, causando assim sérios problemas à comunidade em geral quando descartados. Tanto os aspectos econômicos quanto a poluição ambiental são justificativas para que também se envidem esforços no sentido de promover a reciclagem destes materiais poliméricos⁶.

O poliestireno (PS), é um termoplástico que apresenta boa processabilidade, baixo custo e boa estabilidade dimensional. Por ser um polímero muito frágil, muitas técnicas têm sido desenvolvidas para modificar seus produtos, de maneira a ampliar a sua faixa de utilização⁷. Estas técnicas incluem copolímeros de enxertia (graft copolymers), copolímeros em bloco, redes interpenetrantes de polímeros e as blendas poliméricas⁸. Embora a copolimerização e a formação de redes interpenetrantes tendam a gerar produtos com propriedades tênséis e de impacto superiores, blendas poliméricas também podem gerar produtos com boas propriedades mecânicas. Exemplos incluem: as blendas de PS/PEBD, PS/EVA, PS/SBR, entre outras⁹.

Blendas podem ser obtidas em processos de dissolução/evaporação ou, mais comumente, através de processamento em equipamentos convencionais de mistura, tais como: misturadores a seco, extrusoras, calandras ou moinho de rolos, misturador interno tipo Banbury, etc.¹⁰. O desenvolvimento de uma blenda polimérica pressupõe a obtenção de produtos macroscopicamente homogêneos com relativa compatibilidade entre seus componentes e a aditividade de propriedades. As características dos componentes individuais, especialmente no que se refere aos aspectos interfaciais, bem como o processo de obtenção da blenda determinam as propriedades físicas e mecânicas dos produtos finais.

Assim sendo, resolveu-se investigar a viabilidade da utilização de resíduos de borracha, oriundos de indústrias de calçados e de pneus da região, na tenacificação do poliestireno por blendagem mecânica. Num estudo preliminar, a influência do tipo de processamento nas propriedades mecânicas de blendas PS/resíduos de borracha foi avaliada utilizando-se três tipos de misturadores acoplados a um reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler: a) misturador interno, b) extrusora mono-rosca e c) extrusora dupla-rosca. Ambas as extrusoras utiliza-

das tinham uma relação L/D = 25. Nesta etapa, as blendas PS/resíduo de borracha (80:20 em peso) investigadas possuíam resíduo passante em peneira ABNT Nº 80 (D=180µm). Os resultados experimentais, como esperado, indicaram que melhores propriedades mecânicas eram obtidas para as blendas processadas em extrusora dupla-rosca ou em misturador interno¹¹⁻¹². Considerando que a extrusão é um processo contínuo e o processo de mistura em misturador interno é intermitente, elegeu-se a extrusão em extrusora dupla-rosca como método de mistura para os estudos subsequentes

Dando continuidade àqueles estudos, neste artigo são apresentados os resultados obtidos para estudos sobre a influência do tipo, concentração e granulometria dos resíduos bem como do tipo de moldagem empregado nas propriedades mecânicas e morfologia de blendas PS/resíduo de borracha.

Experimental

Materiais

Utilizou-se grânulos de poliestireno cristal (PS - 477), fornecidos pela EDN - Estireno do Nordeste - Camaçari/BA, com índice de fluidez de 20g/10min e resíduos de borracha provenientes de indústrias de calçados e de pneus da região de Campina Grande/PB. Estes resíduos são constituídos de uma mistura complexa de SBR (copolímero de butadieno-estireno), cargas, aditivos de processamento, agentes de cura e estabilizantes. Nas composições de borrachas para pneus pequenas concentrações de borracha natural podem estar presentes.

Metodologia

Visando avaliar o efeito do tipo (solado ou pneu) e concentração de resíduos (0-25% em peso) foram fabricadas blendas PS/resíduos de borracha empregando-se resíduos passantes em peneira ABNT Nº 50 (D=300µm). A mistura distributiva foi feita por tamboreamento à temperatura ambiente durante 45 minutos e a mistura dispersiva em extrusora dupla-rosca (Rheomex TW-100) acoplada ao reômetro de torque System-90 da Haake-Buchler operando a 100rpm e com perfil de temperatura de 150, 170, 190, 210 e 210 °C, nas zonas de 1 a 5, respectivamente. O

PS puro, usado como amostra de controle, foi sujeito ao mesmo procedimento. Os monofilamentos extrudados, foram resfriados à temperatura ambiente, triturados em moinho de facas e moldados por compressão na temperatura de 170 ± 10 °C, a uma pressão de 9,81 MPa.

Uma vez selecionado o teor de tenacificador (20% em peso) que oferecesse o melhor balanço de propriedades mecânicas (tração/impacto) e, visando determinar o tamanho ótimo de partículas, avaliou-se o efeito da granulometria dos resíduos nestas mesmas propriedades. Para tanto, peneiras foram colocadas em série e, as frações passantes em cada malha utilizadas na produção de blendas PS/resíduo de borracha. As peneiras utilizadas foram: ABNT N^{os} 16 (D=1200 μ m), 30 (D=600 μ m), 50 (D=300 μ m) e 80 (D=180 μ m)¹³. A escolha destas granulometrias grosseiras foi em função da obtenção de quantidades significativas de resíduos em tempos de moagem e peneiramento relativamente curtos, num procedimento simples e barato que pudesse ser utilizado em indústrias locais.

A influência do método de moldagem nas propriedades mecânicas à tração e ao impacto das blendas, foi avaliada comparando-se as propriedades mecânicas de corpos de prova moldados por compressão e por injeção. Neste caso, blendas processadas em extrusora dupla-rosca e com um teor de 20% em peso de resíduo passante em peneira N^o 50 foram utilizadas e as amostras foram moldadas por injeção em injetora Ferbate, operando a uma velocidade de 150 rpm e pressão de injeção de 8MPa.

Caracterização mecânica

Os testes de resistência à tração foram realizados em Máquina Universal de Ensaios Testometric Micro 350 operando segundo a norma ASTM D 638. Utilizou-se corpos de prova do tipo I (com dimensões nominais de 110mm de comprimento, 13mm de largura na secção estreita e 2mm de espessura), e velocidade de ensaio de 5mm/min.

Os testes de flexão foram realizados no mesmo equipamento, segundo a norma ASTM D 790, operando em modo compressão a uma velocidade de 2mm/min e separação entre os apoios de 30mm. Os corpos de prova utilizados tinham a mesma geometria dos utilizados para o teste tênsil.

Os testes de resistência ao impacto Izod foram conduzidos em equipamento Zwick 5101/100 segundo a norma ASTM D 256. Os corpos de prova entalhados, em um entalhador Ceast 6525/000, com

dimensões nominais de 75x12x3mm e entalhe de 1mm de profundidade, foram submetidos à fratura (pêndulo de 4,0 J) e a energia absorvida por unidade de largura da amostra reportada.

Caracterização morfológica

A análise morfológica foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Zeiss DSM 960, operando no modo de elétrons secundários com aceleração do feixe entre 10 e 20kV. Analisou-se a superfície de fratura de corpos de prova, entalhados e submetidos ao impacto.

Os resultados obtidos foram utilizados na avaliação do efeito do método de moldagem e do tipo de resíduo na morfologia de blendas PS/resíduo de borracha.

Resultados e Discussão

Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo em flexão e resistência ao impacto) de blendas PS/resíduo de borracha com partículas passantes em peneira ABNT N^o 50 (D=300 μ m) foram avaliadas. Observou-se que, como previsto por diversas teorias¹⁴, a adição de um material tenaz e flexível (composto de borracha) à matriz rígida e amorfa (PS) provoca aumento na tenacidade e decréscimo na resistência à tração das blendas e que estas variações são maiores quanto maior for o teor de borracha incorporado.

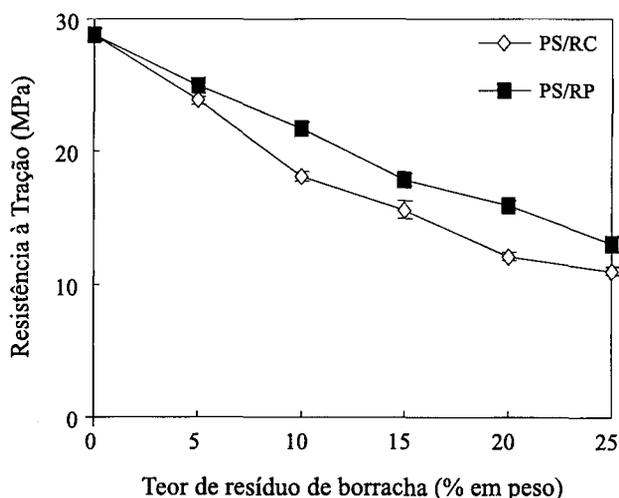


Figura 1. Resistência à tração na ruptura de blendas PS/resíduo de borracha

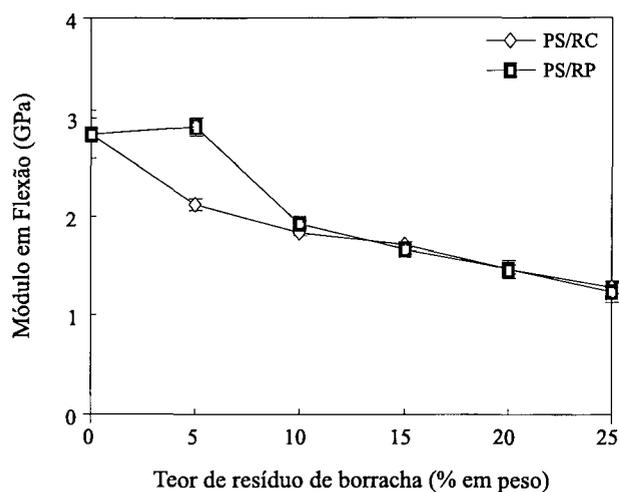


Figura 2. Módulo em flexão de blendas PS/resíduo de borracha.

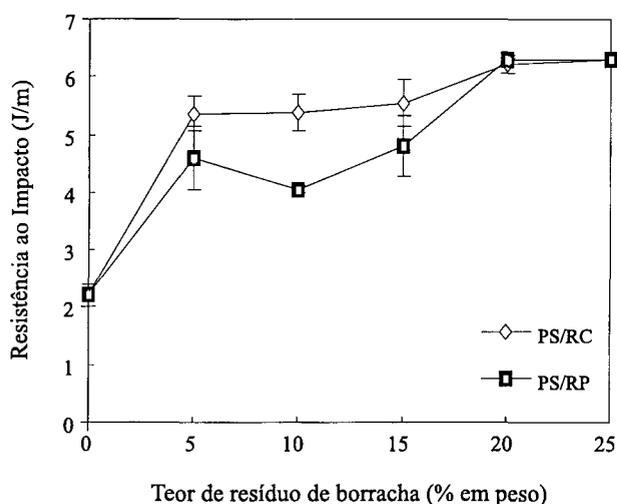


Figura 3. Resistência ao impacto de blendas PS/resíduo de borracha.

A Figura 1 evidencia que a resistência à tração na ruptura das blendas diminui com o teor de resíduo de borracha, independentemente da sua procedência (pneu-RP ou calçado-RC) e que resistências levemente maiores são obtidas para blendas tenacificadas por resíduo de pneus.

A Figura 2 mostra o efeito da adição de resíduo de borracha passante em peneira ABNT N^o 50 no módulo em flexão de blendas PS/resíduo. Tal como observado para a resistência à tração, fica evidenciado um decréscimo nesta propriedade com o aumento no teor de resíduo, independentemente de sua procedência e que, para esta propriedade, a influência do tipo de resíduo não é tão evidente.

A Figura 3 mostra que, como esperado, a resistência ao impacto aumenta com o teor de resíduo. Isto pode ser atribuído à capacidade das partículas de borracha, embebidas em polímeros vítreos, de quando submetidas ao campo de tensões associados a uma

trinca que se propaga, de deformarem e cavitarem, absorvendo assim energia de deformação elástica e plástica durante o processo de fratura.^{5,15-17} Observa-se também que as blendas com resíduo de calçados (RC) apresentam resistência ao impacto superior às com resíduo de pneus (RP) para valores intermediários de teor de borracha (5-15%).

Os resultados mostrados nas Figuras 1 a 3 podem ser atribuídos às diferentes composições destes resíduos. As composições de calçados contêm além de outros aditivos, grande quantidade de cargas inativas (caulim, carbonato de cálcio) enquanto os resíduos de pneus contêm cargas ativas (negro de fumo) que os enrijecem, aumentando sua resistência tênsil e diminuindo sua resistência ao impacto¹⁸⁻²⁰.

As propriedades mecânicas das blendas PS/borracha com um teor de resíduo fixo em 20% em peso foram investigadas em função da granulometria do resíduo. Este efeito na resistência à tração de blendas PS/borracha (80:20) é ilustrada na Figura 4. Fica evidenciado que, para faixa de granulometria investigada, o tamanho das partículas dos resíduos praticamente não afetou a resistência à tração das blendas, pelo menos para partículas passantes em peneira ABNT N^{os} 30 a 80. A única alteração e inversão de comportamento ocorreu com as partículas maiores (passantes em peneira ABNT N^o16), onde o resíduo de calçados proporcionou uma resistência à tração maior do que a produzida pelo resíduo de pneus. A razão para a inversão não é clara, pois o esperado era que, independente do tamanho de partícula e pelos argumentos dados anteriormente, a resistência à tração das blendas com resíduo de pneus fosse sempre maior do que as com calçados. Observa-se ainda que as blendas apresentam resistência à tração inferior à do PS puro. Isto era esperado, haja visto que o PS é um polímero rígido e que os resíduos empregados são elastoméricos.

O comportamento do módulo em flexão, de misturas de PS/resíduo de borracha (80:20) em função do tipo e granulometria dos resíduos está mostrado na Figura 5. Essencialmente o mesmo comportamento obtido para a resistência à tração é observado. Nota-se que o módulo das blendas é menor do que o da matriz e que a granulometria do resíduo, na faixa de tamanhos investigada, exerce pouca ou nenhuma influência nesta propriedade. O módulo levemente superior apresentado para as misturas com resíduo de pneu é atribuído à maior rigidez deste resíduo quando comparado ao de calçados, tendo em vista a existência de cargas ativas (i.e., negro de fumo) no resíduo de pneu.

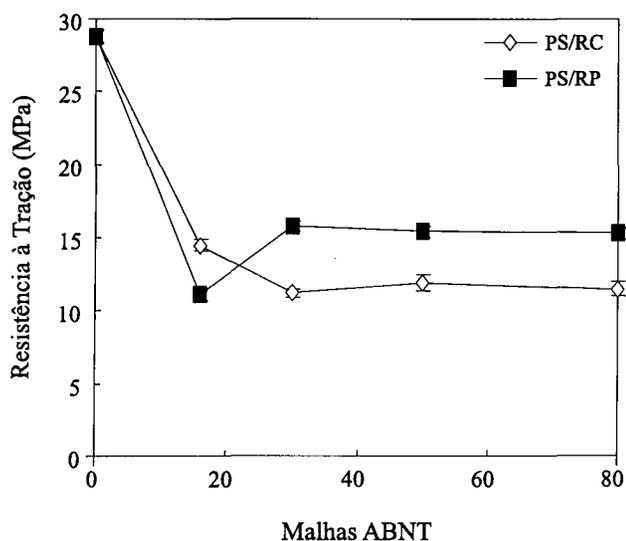


Figura 4. Resistência à tração na ruptura de blendas PS/resíduo de borracha.

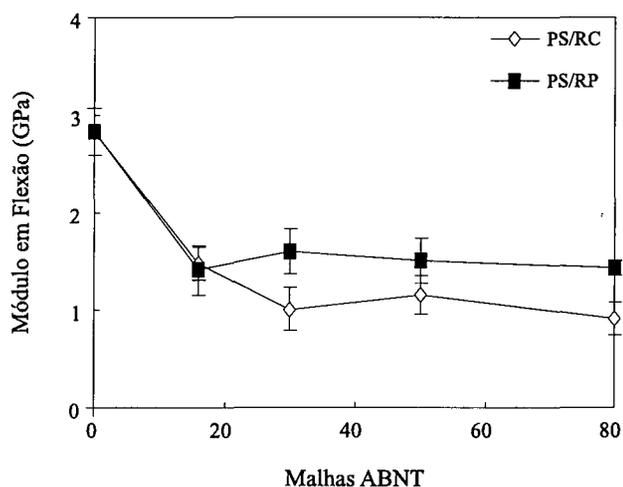


Figura 5. Módulo em flexão de blendas PS/resíduo de borracha.

A Figura 6 ilustra a influência da granulometria dos resíduos de borracha na resistência ao impacto das blendas a um teor de resíduo fixo em 20% em peso. Fica evidenciado que, na faixa de tamanho de partícula investigada, há pouca ou nenhuma influência da granulometria do resíduo na resistência ao impacto das blendas estudadas. Esperava-se um leve aumento na resistência ao impacto com a diminuição do tamanho de partícula, ou seja, que a tenacidade do produto final aumentasse com o decréscimo do tamanho dos resíduos como observado por Pittolo e Burford²¹ em sistemas afins e granulometria variando entre 300 a 1000 μ m. Segundo aqueles autores, há um decréscimo na energia na ruptura de blendas mecânicas de PS/resíduo de borracha com o aumento do tamanho de partícula. Entretanto, este efeito é mais acentuado para blendas com resíduos enxertados do que para blendas

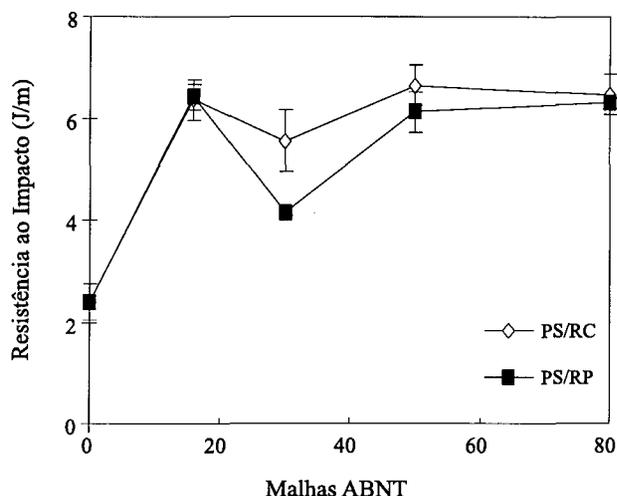


Figura 6. Resistência ao impacto de blendas PS/resíduo de borracha.

PS/resíduo não modificado. Este comportamento está relacionado a um aumento na adesão borracha/matriz²¹.

Visando verificar a influência do método de moldagem nas propriedades mecânicas das blendas, composições contendo 20% em peso de resíduo passante em peneira ABNT Nº 50, isto é, com tamanho de partícula inferior a 300 μ m, foram obtidas em extrusora dupla-rosca e moldadas pelos processos de compressão e de injeção. O teor e granulometria dos resíduos escolhidos basearam-se em rendimento do peneiramento e nas propriedades mecânicas que eram equivalentes às apresentadas em blendas com granulometria menor, conforme mostrado nas Figuras 4 a 6. Os valores das propriedades mecânicas obtidas em função do método de moldagem adotado estão reportados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades mecânicas de blendas PS/resíduo de borracha obtidas pelo processo de injeção ou compressão.

Moldagem	Amostras	RT (MPa)	RI (J/m)
Injeção	PS	34,0 \pm 1,24	5,5 \pm 1,16
	PS+20%RC	17,2 \pm 0,90	8,0 \pm 0,83
	PS+20%RP	18,7 \pm 0,77	9,9 \pm 0,30
	HIPS	21,3 \pm 0,13	50,0 \pm 0,80
Compressão	PS	28,8 \pm 0,47	2,4 \pm 0,35
	PS+20%RC	11,9 \pm 0,55	6,6 \pm 0,4
	PS+20%RP	15,4 \pm 0,35	6,1 \pm 0,41
	HIPS	19,2 \pm 0,42	37,9 \pm 0,4

Onde RT é a resistência à tração na ruptura e RI a resistência ao impacto das blendas.

Ficou evidenciado que o processo de injeção gera produtos com propriedades mecânicas superiores às obtidas pelo processo de compressão. Este comportamento ocorre porque o processo de injeção opera a altas pressões, favorece a orientação molecular e promove melhor compactação das amostras levando, portanto, a produtos com melhores propriedades mecânicas²². Para efeitos comparativos, as propriedades mecânicas de um poliestireno de alto impacto (HIPS) comercial, processado e moldado em condições idênticas às das blendas investigadas foram determinadas e os valores incluídos na Tabela 1. Como esperado, verifica-se que as propriedades do HIPS, sobretudo as de impacto, são bastante superiores às das blendas mecânicas pois, neste caso, o tamanho de partícula da fase dispersa (borracha) é muito maior e a sua dispersão bem mais pobre do que as obtidas por métodos sintéticos. Nossos resultados indicam que a blendagem mecânica, apesar de gerar produtos com propriedades inferiores às obtidas por enxertia, é útil para a obtenção de produtos de médio impacto.

Caracterização morfológica

A análise das superfícies de fratura das blendas para as diferentes granulometrias estudadas é mostrada abaixo.

As características morfológicas observadas nas superfícies de fratura das blendas PS/RC com 20% de resíduo de borracha estão mostradas nas Figuras 7a e 7B. Na Figura 7A está mostrado o aspecto geral da superfície de fratura da blenda.

Observa-se que as partículas de borracha não estão homogeneamente distribuídas, ou seja, a distância média entre as partículas não é uniforme. Pode-se observar na Figura 7A que, em certas regiões da superfície de fratura, as partículas quase se tocam e que, em outras regiões, existe uma distância grande entre elas. A análise das blendas com as diferentes porcentagens de resíduo de borracha de calçado mostrou que a distribuição de partículas torna-se mais uniforme com a redução do diâmetro médio das partículas⁶. Na Figura 7A está mostrado, também, que a adesão partícula/matriz destas blendas foi boa, pois observam-se partículas de borracha rasgadas (→), bem como partículas parcialmente recobertas pela matriz. (→) Este último aspecto é particularmente importante porque é uma indicação que a trinca prosseguiu pela matriz e não pela interface, ou seja, uma boa adesão superficial foi obtida²³. Na Figura 7B pode-se

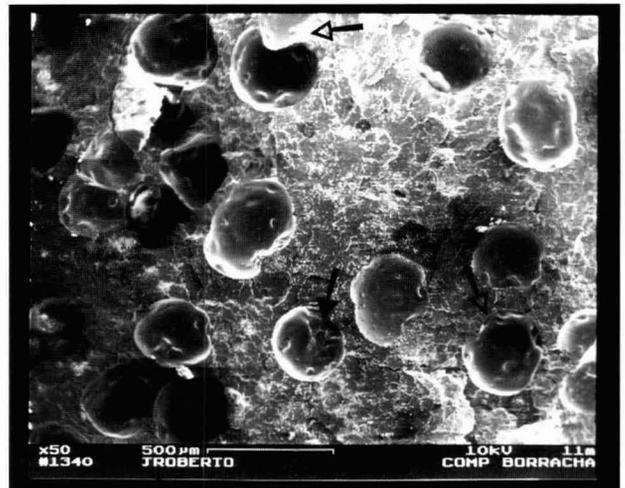


Figura 7A - Aspecto geral da superfície de fratura da blenda PS/RC. Pode-se observar também partículas rasgadas (→) e partículas parcialmente recobertas pela matriz (→).

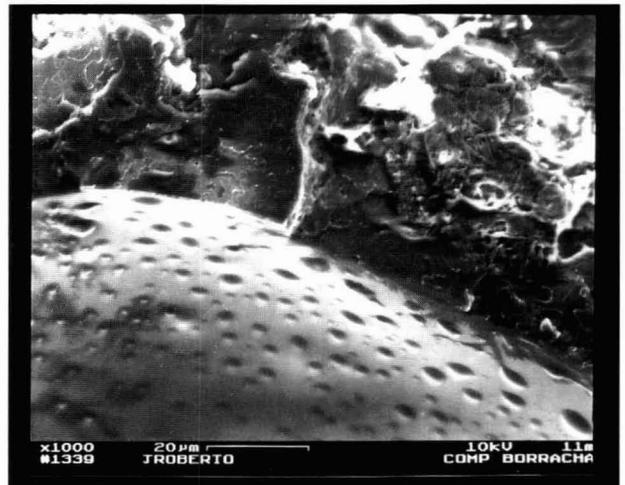


Figura 7B - Aspecto da interface partícula-matriz do composto PS/RC. Pode-se observar que após a fratura do composto, a interface não está rompida. Compare com o aspecto observado para o composto PS/RP, Figuras 8B e 8C.

observar com maior detalhe uma interface PS/RC íntegra, ou seja, uma interface onde está evidenciado que a interface não está rompida.

Nas Figuras 8A a 8C pode-se observar os aspectos topográficos da superfície de fratura das blendas PS/RP. De um modo geral, a distribuição do resíduo nestas blendas também foi não-homogênea.

Conforme pode ser observado nas Figuras 8A a 8C, o resíduo de pneu apresenta ainda uma falha de uniformidade nas dimensões médias das partículas. A principal característica observada para este material, entretanto, foi a relativa falta de compatibilidade partícula/matriz. Observam-se partículas arrancadas da matriz, Figura 8B, e interfaces totalmente rompidas. Estes dois aspectos são evidência de uma baixa resistência interfacial²³.

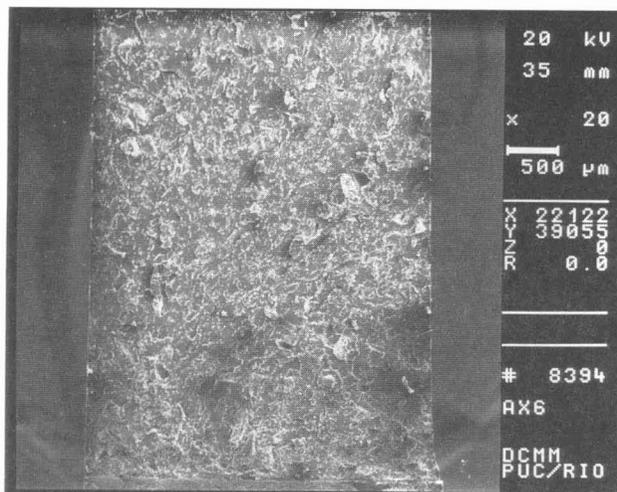


Figura 8A - Aspecto geral da superfície de fratura da blenda PS/RP.

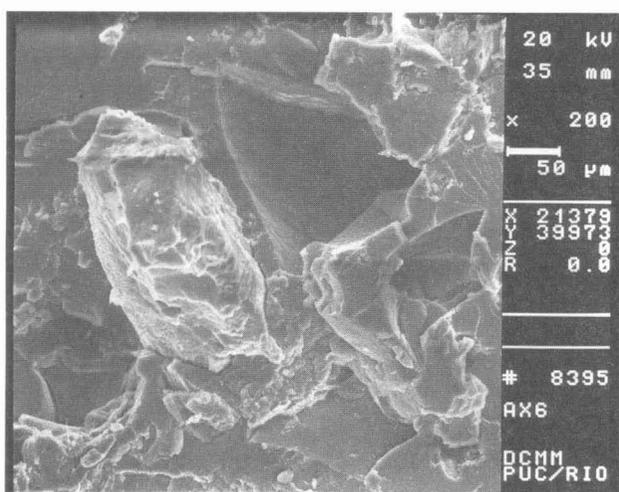


Figura 8B - Detalhe da superfície de fratura mostrando que partículas de pneu não apresentam uniformidade de dimensões. Pode-se observar também uma falta de compatibilidade interfacial partícula-matriz, que é ilustrada por dois aspectos básicos a saber: 1) interface totalmente rompida e 2) partículas saídas da matriz

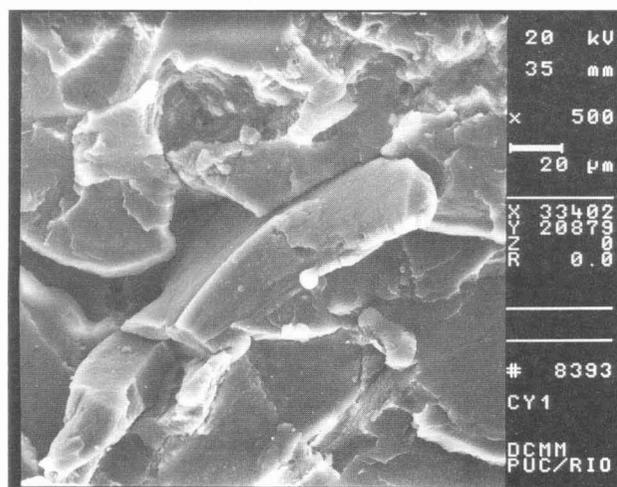


Figura 8C - Mesmos aspectos de falta de compatibilidade interfacial partícula-matriz discutidos na Figura 8B para blendas PS/RP.

Conclusões

A influência da adição de diferentes tipos de resíduos de borracha (solados e pneus), na tenacificação do poliestireno foi investigada. Observou-se que: 1) a incorporação de resíduos de borracha em poliestireno aumentou significativamente a sua resistência ao impacto, sendo os maiores valores obtidos a 25% em peso de resíduo; 2) a otimização das propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto), dentro da faixa de teores analisados, foi obtida com 20% em peso de resíduo; 3) a granulometria do resíduo, na faixa de tamanhos utilizada, provocou pouca ou nenhuma alteração nas propriedades mecânicas das blendas, o que foi atribuído ao fato das granulometrias utilizadas serem muito grosseiras; 4) a moldagem dos corpos de prova pelo processo de injeção gerou produtos com melhores propriedades mecânicas, o que foi atribuído à melhor compactação das amostras e 5) as propriedades mecânicas de um HIPS comercial, principalmente as de impacto são bastante superiores às obtidas pelo processo de blendagem mecânica.

Os resultados evidenciam que blendas de PS/resíduos de borracha obtidas por mistura mecânica podem ser adequadas à aplicações onde se necessite PS de médio impacto. Estes resultados indicam, também, uma boa perspectiva de aplicação destes rejeitos industriais, o que pode minimizar o efeito nocivo destes sobre o meio-ambiente da região e agregar valor a um material descartado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à São Paulo Alpargatas S.A. e Pneus Teixeira Ind. e Com. Ltda., pela concessão dos resíduos de borracha; à EDN-Estireno do Nordeste, pelo fornecimento de amostras de PS e à CANDE, pela realização dos ensaios de impacto.

Referências Bibliográficas

1. Ehrig, R.J. - "Plastics recycling. Products and processes", 1. ed., Hanser Publ., New York (1992).
2. Schuster, R. H. - Anais do II Congresso Brasileiro de Polímeros, vol.II, p. 1135-1143, São Paulo, 1993.
3. Mano, E.B.; Bonelli, C.M.C.; Gudagnini, M. AM - Anais do 12º Congresso Brasileiro de Ciên-

- cia e Engenharia de Materiais, Águas de Lindoia, SP, p. 1496-1499, dezembro de 1996.
4. Xantos, M., Dagli, S.S. - Polym. Eng. & Sci., vol. 31, p. 929-935, 1991.
 5. Correa, C.A. - Anais do 12º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, p. 1338-1341, Águas de Lindoia, SP, 1996
 6. Araújo, E. M. - Aproveitamento de resíduos de borracha na tenacificação do poliestireno. Dissertação de Mestrado, 99p., UFPB, 1995.
 7. Brydson, J. A. - "Plastics Materials", 4ed., Butterworth Scientific, 387-421, 1982.
 8. Olabisi, O.; Robeson, L.M. & Shaw, M.T. - Polymer-polymer Miscibility, Academic Press Inc., Londres, 1979.
 9. Rocha, A. M. C. Modificação de Poliestireno com Poliolefinas-Polietileno e Copolímero Etileno/Acetato de Vinila, Dissertação de Mestrado, 94p., UFBA, 1992.
 10. Utracki, L.A. - "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", Hanser Publ., New York, 1989.
 11. Araújo, E.M.; Carvalho, L.H.; Fook, M.V.L. - Anais do III Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 867-870, Rio de Janeiro, 1995.
 12. Araújo, E.M.; Carvalho, L.H.; Fook, M.V.L. - Anais do VII International Macromolecular Colloquium, p. 71, Gramado, RS, 1996.
 13. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Análise granulométrica por peneiramento, NBR-7181, 1984.
 14. Ahmed, S. & Jones, F.R., J. of Mater. Science, 25, 4933-4942, 1990.
 15. Bandyopadhyay, S. - Mater. Sci. & Eng., vol.A125, p. 157-184, 1990.
 16. Kunz-Douglas, S., Beaumont, P.W.R. & Ashby, M.F. - J. Mater. Sci., vol. 15, p. 1109-114, 1980.
 17. Pearson, R.A. & Yee, A.F. - Polymer, vol. 21, p. 2475-2481, 1986.
 18. Furtado, C.R.G., Nunes, R.C.R. & Siqueira, F. - Eur. Polym. J., vol. 30, p. 1151-1155, 1994.
 19. Furtado, C.R.G., Nunes, R.C.R. & Siqueira, F. - Polym. Bull., vol. 34, p. 627-633, 1995.
 20. Furtado, C.R.G., Leblanc, J.L. & Nunes, R.C.R. - Proceedings of the V SLAP, Mar del Plata, p. 31-32, 1996.
 21. Pittolo, M. & Burford, R. P. Rubber Chemistry And Technology, 58, 97-106, 1985.
 22. Araújo, E.M; Carvalho, L.H.; Fook, M.V.L.; D'Almeida, J.R.M. - Proceedings of the V Latin American Polymer Symposium, SLAP/96, p. 105-106, Mar del Plata, Argentina, 1996.
 23. Carvalho, L.H.; Araújo, E.M.; Fook, M.V.L.; D'Almeida, J.R.M. - Acta Microscopica, Proceedings of the 5th Brazilian Conference on Microscopy of Materials, vol. 5, supl. B, p. 334-335, 1996.