

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
TECNOLOGIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**PREPARAÇÃO E USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NA MISTURA DA  
BORRACHA EPDM CONTENDO RESÍDUO EPDM-r**

**VANESSA DE SOUZA FRANCISCO**

**2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**PREPARAÇÃO E USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NA MISTURA DA  
BORRACHA EPDM CONTENDO RESÍDUO EPDM-r**

**VANESSA DE SOUZA FRANCISCO**

*Sob a Orientação de*  
**Paulo Jansen de Oliveira**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ  
Janeiro de 2013

Código biblioteca

Código

T

Francisco, Vanessa de Sozua, 1985-  
Preparação e uso de agente  
compatibilizante na mistura da borracha  
EPDM contendo resíduo EPDM-r  
/ Vanessa de Souza Francisco - 2012.  
código. : il.

Orientador: Paulo Jansen de  
Oliveira.

Dissertação (mestrado) -  
Universidade Federal Rural do Rio  
de Janeiro, Curso de Pós-Graduação  
em Engenharia Química.

Bibliografia: código.

1. Borracha - Indústria - Teses.
  2. Borracha - Conservação - Teses.
  3. Indústria de reciclagem - Teses.
- I. Oliveira, Paulo Jansen de, 1965-  
. II. Universidade Federal Rural do  
Rio de Janeiro. Curso de Pós-  
Graduação em Engenharia Química.  
III. Título.

**Bibliotecário:** \_\_\_\_\_ **Data:** \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**VANESSA DE SOUZA FRANCISCO**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28/01/2013

---

Paulo Jansen de Oliveira, D.Sc., DEQ/UFRRJ  
(Orientador)

---

Dilma Alves Costa, D.Sc., DEQ/UFRRJ

---

Luciana Portal da Silva D.Sc.,UEZO

**A Deus e  
A meus pais.**

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente a aquele que sempre esteve e estará presente em minha vida, Deus, pela força, luz e paz a mim concedida.

A minha família, em especial a meus pais M<sup>a</sup> das Graças de Souza Francisco e Vilário Francisco Filho pelo carinho, atenção e compreensão e por terem me apoiado em todos os momentos de minha vida; a minha irmã Vania Souza pela amizade e companheirismo; a toda minha família pelo carinho, incentivo e por sempre torcerem por mim.

Ao meu orientador Paulo Jansen, pela amizade, confiança, orientação e apoio durante toda essa jornada.

Aos amigos de laboratório pela oportunidade de convivência e pela alegria de trabalharmos juntos em especial a Vivian e Bárbara.

A todos os meus amigos que com muita dedicação e carinho me incentivaram nessa etapa, sem vocês não seria possível; em especial a Danieli Martins do Carmo pela atenção e amizade e Sérgio Magalhães.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e ao Departamento de Química da UFRRJ.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho deixo registrada a minha eterna gratidão.

Parte deste trabalho foi publicado ou submetido para publicação nos seguintes periódicos:

- Efeito de EPDM Modificado nas Propriedades Mecânicas e no Processamento de Composições de EPDM Contendo Resíduo de EPDMR”, Danielli M. Carmo, Vanessa de S. Francisco, Carolina G. F. Rezende, Paulo J. Oliveira, Ademir J. Zattera, Márcia G. Oliveira. Revista Polímeros, 2012.

Parte deste trabalho foi apresentada nas seguintes reuniões científicas:

- VI Fórum da Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Seropédica, RJ. "Preparação e uso do agente compatibilizante EPDMAT como auxiliar de processamento da borracha EPDM contendo resíduo EPDMR". Vanessa de Souza Francisco, Paulo Jansen de Oliveira. Publicado nos anais do Fórum, 2011.
  
- 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Joinville, SC. “Reciclagem de resíduo de borracha EPDM (EPDMR): Efeito da adição de EPDMAT (EPDM modificado com 2-mercaptoetanol) no processamento e nas propriedades mecânicas de composições de EPDM”. Vanessa S. Francisco, Danieli M. do Carmo, Márcia G. Oliveira, Ademir J. Zattera, Paulo J. Oliveira. Publicado nos anais do congresso, 2012.

## RESUMO

FRANCISCO, Vanessa de Souza. Preparação e uso de agente compatibilizante na mistura da borracha EPDM contendo resíduo EPDM-r. 2013. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

Esta Dissertação teve como objetivo recuperar resíduo de borracha EPDM contendo negro de fumo (EPDM-r) e para esse propósito, foi utilizado o EPDM modificado com 2-mercaptoetanol (EPDMAT) como agente compatibilizante. Nesse trabalho foi avaliado o efeito da quantidade de agente compatibilizante (EPDMAT) 3,5,7 e 10 phr na mistura EPDM/EPDM-r/ EPDMAT, em dois sistemas de cura: enxofre e peróxido de dicumila. Para avaliar o efeito do EPDMAT e do sistema de cura foram realizados estudos sobre as propriedades reológicas, propriedades mecânicas de resistência à tração, deformação e ao rasgamento, densidade de ligação cruzada e morfologia das misturas EPDM/EPDM-r/EPDMAT. Os resultados indicaram um teor ótimo em 5phr de EPDMAT a ser utilizado; e que a adição de 10 phr de EPDMAT reduz as propriedades mecânicas devido à saturação da interface carga-polímero. Quanto ao efeito do sistema de cura, as misturas curadas com peróxido apresentaram valores de torque máximo e densidade de ligação cruzada inferiores ao das misturas curadas com enxofre, no entanto, as propriedades mecânicas dessas composições apresentaram valores superiores ao das misturas com enxofre. Esse comportamento foi atribuído à natureza das ligações formadas pelo sistema de cura com peróxido, que promove ligações (-C-C-) entre as cadeias poliméricas que são mais fortes e estáveis e do que as formadas pelo sistema com enxofre (-C-S<sub>x</sub>-C-). Em relação ao processamento das misturas utilizando o Analisador de Processamento de Borracha (RPA), verificou-se que à adição de EPDMAT não modificou o módulo complexo, elástico e viscoso, assim como a viscosidade das misturas. Dentre as misturas com teor de resíduo (EPDM-r) variando 0 a 80 phr, as melhores propriedades foram encontradas para mistura contendo 80 phr de EPDM-r e 5 phr de EPDMAT. Esse resultado indica que a ação interfacial do compatibilizante é mais eficiente para elevados teores de carga (acima de 60 phr). As morfologias das misturas obtidas por micrografia eletrônica de varredura indicaram que a adição de 5 phr de EPDMAT aumenta a dispersão do resíduo, principalmente nos teores de 60 e 80 phr de EPDM-r, em ambos sistemas de cura estudados.

**Palavras-chaves: Reciclagem, Resíduo, Compatibilização, Vulcanização, EPDM.**

## ABSTRACT

FRANCISCO, Vanessa de Souza. Preparation and use of compatibilizing agent in the blend of EPDM rubber containing EPDM-R residue. 2013. 120p. Dissertation (Masters in Chemical Engineering, Chemical Technology). Institute of Technology, Chemical Engineering Department Rio de Janeiro Rural Federal University, Seropédica, RJ, 2013.

This thesis aimed to recover rubber residue containing carbon black EPDM (EPDM-r) and for this purpose, modified EPDM with 2-mercaptoethanol (EPDMAT) as compatibilizing agent was used. In this study we evaluated the effect of the amount of compatibilizing agent (EPDMAT) 3,5,7 and 10 phr in the blend EPDM / EPDM-r / EPDMAT in two cure systems: sulfur and dicumyl peroxide. To evaluate the effect of EPDMAT and cure system studies were performed on the rheological and mechanical properties of tensile bond strength, creep and tear, crosslinking density and morphology of the blends EPDM / EPDM-r / EPDMAT. The results indicated a great content in 5phr EPDMAT to be used, and that the addition of 10 phr EPDMAT reduces the mechanical properties due to the saturation of charge-polymer interface. Regarding the effect of cure system, the mixtures cured with peroxide had lower values of maximum torque and crosslinking density than the mixtures cured with sulfur, however, the mechanical properties of these compositions showed higher values than the mixtures containing sulfur. This behavior was attributed to the nature of the bonds formed by the peroxide cure system which promotes linkages (-CC-) between the polymer chains that are stronger and more stable than those formed by the system with sulfur (-Sx-C-C-). In relation to the processing of the blends using the Rubber Processing Analyzer (RPA), it was found that the addition of EPDMAT did not change the complex modulus, elastic and viscous, and the viscosity of the mixtures. Among the mixtures with residue content (EPDM-r) ranging from 0 to 80 phr, the best properties were found for mixture containing 80 phr of EPDM-r and 5 phr EPDMAT. This result indicates that the interfacial action of the compatibilizer is more efficient for higher load levels (above 60 phr). The morphologies of mixtures obtained by scanning electron micrograph indicated that the addition of 5 phr EPDMAT increases the dispersion of the EPDM-r residue, especially the concentrations of 60 and 80 phr, both studied curing systems.

**Keywords: Recycling, Residue, Compatibility, vulcanization, EPDM.**

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Quantidade de artigos publicados referentes à reciclagem de borrachas, em pesquisa na base de dados <i>web of science</i> .....	4
<b>Figura 2-</b> Porcentagem de publicação mundial referente à reciclagem de borrachas, baseado na pesquisa realizada no banco de dados <i>web of science</i> .....	5
<b>Figura 3-</b> Resistência à tração versus alongamento de composições de Policloropreno (CR) com negro de fumo (NF) (MARTINS <i>et al.</i> , 2002). ....	9
<b>Figura 4-</b> Foto micrografia da composição desenvolvida em phr. a) SBR/ SBR-r (100/37). (b) SBR/SBR-r (100/41). Aumento 500 vezes (ZANCHET <i>et al.</i> , 2007). ....	10
<b>Figura 5-</b> NR vulcanizada. (a) Resistência à tração e (b) resistência ao rasgamento (RATTANASOM & PRASERTSRI, 2009). ....	11
<b>Figura 6-</b> Resistência à tração versus tamanho de partícula de celulose II em matriz de borracha natural (NR) (NAPOLITANO <i>et al.</i> , 2004). ....	12
<b>Figura 7-</b> Esquema de conformações de copolímeros (a) di-bloco; (b) tri-bloco; (c) multi- graftizado e (d) graftizado simples na interface de uma blenda polimérica heterogênea (COR <i>et al.</i> , 1998).....	15
<b>Figura 8-</b> Morfologia de uma blenda PP/HIPS (70:30). Aumento: 1000 X (MELO <i>et al.</i> , 2000). ....	16
<b>Figura 9-</b> Detalhe da morfologia de uma blenda PP/HIPS (70:30) com 5% de SEBS. Aumento: 5000 X (MELO <i>et al.</i> , 2000). ....	16
<b>Figura 10-</b> Esquema de ligações cruzadas entre cadeias por pontes de enxofre. (a) Elastômero não vulcanizado e (b) Vulcanizado. (CORAN, 1989). ....	18
<b>Figura 11-</b> Esquema do mecanismo de decomposição do peróxido de dicumila. (a) Decomposição do peróxido de dicumila e (b) Cisão beta do radical cumilox..... (PEDRINI,1999). ....	19
<b>Figura 12-</b> Cadeias poliméricas ligadas diretamente através de um átomo de carbono de cada cadeia de elastômero. ....	23
<b>Figura 13-</b> Esquema de reticulação de uma cadeia polimérica. (a) Único átomo de enxofre ligando as duas cadeias poliméricas. (b) Ligações múltiplas de enxofre ligando as cadeias poliméricas. ....	24
<b>Figura 14-</b> Relação entre a força de ligação versus número de átomos de enxofre em ligações (DLUZNESKI, 2011). ....	24

<b>Figura 15-</b> Micrografias do TPE-Vs ENR/PP (75/25) reticulados com (a) enxofre, (b) Peróxido de dicumila e (c) Sistema misto de enxofre e peróxido de dicumila. (NAKASON <i>et al.</i> , 2006).....	25
<b>Figura 16-</b> Monômeros diênicos mais utilizados para o EPDM (BRYDSON, 1995 APUD SIRQUEIRA, 2005). .....	26
<b>Figura 17-</b> Esquema da compatibilização não reativa (EPDMAT). .....	29
<b>Figura 18-</b> Etapas do procedimento experimental. ....	32
<b>Figura 19-</b> Resíduo de EPDM (EPDM-r) proveniente de perfis automotivo. ....	33
<b>Figura 20-</b> EPDMAT (EPDM funcionalizado com 2-mercaptoetanol). ....	34
<b>Figura 21-</b> Obtenção dos corpos de prova para tração e deformação. (b) Dispositivo de corte utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova. (a) Corpo-de-prova “tipo gravata” .....	39
<b>Figura 22-</b> Obtenção dos corpos de prova para rasgamento. (a) Dispositivo de corte utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova. (b) Corpo-de-prova.....	40
<b>Figura 23-</b> Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ do EPDM não modificado.....	44
<b>Figura 24-</b> Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ do reagente 2-mercaptoetanol. ....	44
<b>Figura 25-</b> Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ do EPDMAT.....	45
<b>Figura 26-</b> Resíduo de EPDM (EPDM-r). ....	46
<b>Figura 27-</b> Distribuição dos tamanhos de partícula do resíduo de EPDM (EPDM-r). ....	46
<b>Figura 28-</b> Espectro de infravermelho do resíduo de EPDM (EPDM-r). ....	47
<b>Figura 29-</b> Ilustração da superfície química do negro de fumo (LEBLANC, 2002). ....	48
<b>Figura 30-</b> Torque em função do tempo para misturas vulcanizadas com enxofre. ....	48
<b>Figura 31-</b> Torque em função do tempo para misturas curadas com peróxido de dicumila.....	49
<b>Figura 32-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r (100/80): (a) Tempo de segurança (ts1) e (b) Tempo ótimo de cura (t-90). ....	52
<b>Figura 33-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r (100/80): (a) Torque mínimo (S' mín), (b) Torque máximo (S' máx) e (c) Diferença entre o torque máximo e mínimo.....	54
<b>Figura 34-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-r (100/80): (a) Tempo de segurança (ts1) e (b) Tempo ótimo de cura (t-90).....	55

<b>Figura 35-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-r (100/80): (a) torque mínimo ( $S'_{\text{mín}}$ ), (b) Torque máximo ( $S'_{\text{máx}}$ ) e (c) Diferença entre o torque máximo e mínimo.....	57
<b>Figura 36-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-r (100/80 phr) para o sistema de reticulação com enxofre e peróxido de dicumila: (a) tempo de segurança ( $ts_1$ ), .....	58
<b>Figura 37-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-r (100/80 phr) para o sistema de reticulação com enxofre e peróxido de dicumila: (a) torque mínimo, (b) torque máximo e (c) diferença entre o torque máximo e mínimo.....	59
<b>Figura 38-</b> Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) vulcanizada com enxofre: (a) resistência à tração na ruptura e (b) deformação na ruptura. ....	61
<b>Figura 39-</b> Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) curada com peróxido de dicumila: (a) resistência à tração na ruptura e (b) deformação na ruptura. ....	63
<b>Figura 40-</b> Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) reticulada com enxofre e peróxido de dicumila: (a) Resistência à tração na ruptura e (b) Deformação na ruptura. ....	64
<b>Figura 41-</b> Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) vulcanizada com enxofre. ....	66
<b>Figura 42-</b> Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) curada com peróxido de dicumila. ....	67
<b>Figura 43-</b> Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) reticulada com enxofre e peróxido de dicumila. ....	68
<b>Figura 44-</b> Variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da deformação das amostras com diferentes teores de EPDMAT.....	73
<b>Figura 45-</b> Variação do módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) versus deformação para composições (EPDM/EPDM-r) com diferentes teores de compatibilizante (EPDMAT). ....	74
<b>Figura 46-</b> Viscosidade complexa versus taxa de cisalhamento para as misturas EPDM/EPDM-r (100/80) com diferentes teores de EPDMAT. ....	75

<b>Figura 47-</b> Morfologia das composições EPDM/EPDM-r com e sem EPDMAT vulcanizadas com enxofre. ....	77
<b>Figura 48-</b> Morfologia das composições EPDM/EPDM-r com e sem EPDMAT curadas com peróxido de dicumila. ....	78
<b>Figura 49-</b> Torque em função do tempo para mistura EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo (EPDM-r) vulcanizada com enxofre.(a) Sem compatibilizante. (b) Compatibilizada com 5 phr de EPDMAT. ....	81
<b>Figura 50-</b> Torque em função do tempo para mistura EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo curadas com peróxido de dicumila. (a) Sem compatibilizante. (b) Com 5 phr compatibilizante (EPDMAT). ....	81
<b>Figura 51-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo vulcanizada com enxofre: (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura. ....	82
<b>Figura 52-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo vulcanizada com enxofre: (a) torque mínimo, (b) torque máximo e (c) diferença entre o torque máximo e mínimo. ....	84
<b>Figura 53-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo curadas com peróxido de dicumila: (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura. ....	86
<b>Figura 54-</b> Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo curadas com peróxido de dicumila: (a) torque mínimo, (b) torque máximo e (c) diferença entre o torque máximo e mínimo. ....	88
<b>Figura 55-</b> Efeito do teor de resíduo na mistura (EPDM/EPDM-r) vulcanizada com enxofre com e sem EPDMAT: (a) Resistência à tração na ruptura e (b) Deformação na ruptura. ....	90
<b>Figura 56-</b> Efeito do teor de resíduo na mistura (EPDM/EPDM-r) curada com peróxido de dicumila com e sem compatibilizante: (a) Resistência à tração na ruptura e (b) Deformação na ruptura. ....	91
<b>Figura 57-</b> Efeito do teor de resíduo na mistura (EPDM/EPDM-r) vulcanizada com enxofre com e sem EPDMAT. ....	944
<b>Figura 58-</b> Efeito do teor de resíduo na mistura (EPDM/EPDM-r) curada com peróxido de dicumila com e sem compatibilizante. ....	94

<b>Figura 59-</b> Morfologia das composições EPDM/EPDM-r vulcanizadas com enxofre e compatibilizadas com 5 phr de EPDMAT.....	99
<b>Figura 60-</b> Morfologia das composições EPDM/EPDM-r curadas com peróxido de dicumila e compatibilizadas com 5 phr de EPDMAT.....	100

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Processos utilizados para reciclagem de borrachas.....	7
<b>Tabela 2-</b> Formulações dos compósitos SBR/SBR-r (ZANCHET <i>et al.</i> , 2007).....	10
<b>Tabela 3-</b> Propriedades físicas de diferentes tipos de Negro de fumo (CB) (RATTANASOM & PRASERTSRI, 2009). .....	11
<b>Tabela 4-</b> Propriedades de composições de policloropreno (CR) (NAPOLITANO <i>et al.</i> , 2004). .....	13
<b>Tabela 5-</b> Classificação dos grupos de aceleradores e velocidades relativas de cura (AKIBA & HASHIM, 1997). .....	21
<b>Tabela 6-</b> Composições dos sistemas de vulcanização CONV, SEV e EV em phr (partes por cem de borracha). (DIJKHUIS <i>et al.</i> , 2009).....	22
<b>Tabela 7-</b> Composição das misturas de EPDM com 80 phr de EPDM-r, com EPDMAT vulcanizadas com enxofre.....	36
<b>Tabela 8-</b> Composição das misturas de EPDM com diferentes teores de EPDM-r, sem EPDMAT e vulcanizadas com enxofre.....	36
<b>Tabela 9-</b> Composição das misturas de EPDM com diferentes teores de EPDM-r, com EPDMAT e vulcanizada com enxofre .....	37
<b>Tabela 10-</b> Composição das misturas de EPDM com 80 phr de EPDM-r, com EPDMAT curadas com peróxido de dicumila. ....	37
<b>Tabela 11-</b> Composição das misturas de EPDM com diferentes teores de EPDM-r, sem EPDMAT e curadas com peróxido de dicumila .....	37
<b>Tabela 12-</b> Composição das misturas de EPDM com diferentes teores de EPDM-r, com EPDMAT e curadas com peróxido de dicumila .....	38
<b>Tabela 13-</b> Resultados do teor de gel e densidade do resíduo de EPDM (EPDM-r). .....	46
<b>Tabela 14-</b> Índice de velocidade de cura (CRI) para as misturas com diferentes teores de compatibilizante (EPDMAT). .....	52
<b>Tabela 15-</b> Índice de velocidade de cura (CRI) para as misturas com diferentes teores de compatibilizante (EPDMAT). .....	55
<b>Tabela 16-</b> Valores de energia para ligações cruzadas em elastômeros (JÚNIOR, 1984). .....	64
<b>Tabela 17-</b> Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligação cruzada das misturas vulcanizadas com enxofre. ....	69

<b>Tabela 18-</b> Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligação cruzada das misturas curadas com peróxido de dicumila.....	70
<b>Tabela 19-</b> Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligação cruzada das misturas reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila.....	71
<b>Tabela 20-</b> Índice de velocidade de cura (CRI) para as misturas com diferentes teores de resíduo EPDM-r vulcanizadas com enxofre, com e sem EPDMAT.....	83
<b>Tabela 21-</b> Índice de velocidade de cura (CRI) para as misturas com diferentes teores de resíduo EPDM-r curadas com peróxido de dicumila, com e sem compatibilizante (EPDMAT).....	86
<b>Tabela 22-</b> Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligação cruzada das misturas EPDM/EPDM-r reticuladas com enxofre sem e com compatibilizante (EPDMAT).....	96
<b>Tabela 23-</b> Efeito do teor de resíduo na densidade de ligação cruzada das misturas EPDM/EPDM-r reticuladas com peróxido de dicumila sem e com compatibilizante (EPDMAT).....	97
<b>Tabela 24-</b> Efeito do teor resíduo (EPDM-r) na densidade de ligação cruzada das misturas reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila.....	98

## LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

<b>A<sub>0</sub></b>	Peso do solvente absorvido (g)
<b>AIBN</b>	Azo-bis-isobutironitrila
<b>BP</b>	Mistura de EPDM sem EPDM-r
<b>BR</b>	Mistura de EPDM contendo 80 phr de EPDM-r
<b>CR</b>	Policloropreno
<b>D</b>	Peso da amostra seca após inchamento (g)
<b>DCP</b>	Peróxido de dicumila
<b>DCPd</b>	Di-ciclo-pentadieno
<b>DLC</b>	Densidade de ligação cruzada (mol/cm <sup>3</sup> )
<b>EMIC</b>	Máquina Universal de Ensaio
<b>ENB</b>	5-etilideno-2-norboneno
<b>ENR</b>	Borracha natural epoxidada
<b>EP</b>	Resina epoxy
<b>EPDM</b>	Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno
<b>EPDMAT</b>	Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno modificado com 2-mercaptoetanol
<b>EPDM-R</b>	Resíduo de Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno
<b>EPDMSDD</b>	Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno modificado com 1-Esteárico
<b>f</b>	Fração de componentes insolúveis
<b>FTIR</b>	Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier
<b>G*</b>	Módulo complexo
<b>G*<sub>0</sub></b>	Maior valor do módulo complexo obtido na menor deformação
<b>G*<sub>∞</sub></b>	Menor valor do módulo complexo obtido na maior deformação
	Graxo (linolnico/linolico)
<b>HD</b>	1,4-hexadieno
<b>HIPS</b>	Poliestireno de alto impacto
<b>IBAMA</b>	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
<b>M<sub>0</sub></b>	Massa seca antes inchamento (g)
<b>ma</b>	Massa da amostra (g)

<b>MBTS</b>	2,2 – dissulfeto de mercaptobenzotiazila
<b>Mf</b>	Massa seca após inchamento (g)
<b>m<sub>fio</sub></b>	Massa do fio de cobre (g)
<b>NBR</b>	Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila
<b>NBR-oxa</b>	Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila modificado com grupos oxazolina
<b>NBR-R</b>	Resíduo de Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila
<b>NF</b>	Negro de fumo
<b>NR</b>	Borracha Natural
<b>NR</b>	Borracha natural
<b>PA6</b>	Poliamida 6
<b>PDMS</b>	Poli-dimetil siloxano
<b>PE</b>	Polietileno
<b>phr</b>	Partes por cem partes de borracha
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>ppm</b>	Parte por milhão
<b>PVI</b>	Inibidor de vulcanização pré-matura
<b>PVI</b>	N-(ciclo-hexil-tio)-ftalimida
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
<b>RPA</b>	Analizador de processamento de borracha
<b>S' <sub>máx</sub> - S' <sub>mín</sub></b>	Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo
<b>S' <sub>máx</sub></b>	Torque máximo (dNm)
<b>S' <sub>mín</sub></b>	Torque mínimo (dNm)
<b>SBR</b>	Copolímero de Butadieno-Estireno
<b>SBREP</b>	Copolímero de Butadieno-Estireno epoxidado
<b>SBR-r</b>	Resíduo de Copolímero de Butadieno-Estireno
<b>SBRSD</b>	Copolímero de Butadieno-Estireno modificado com 1-dodecanotiol
<b>SDD</b>	1-dodecanotiol
<b>SEBS</b>	Copolímero tribloco estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno
<b>T</b>	Temperatura (°C)
<b>t-90</b>	Tempo ótimo de cura (min)
<b>TMTD</b>	Dissulfeto de tetrametiltiuram

<b>ts1</b>	Tempo de pré cura (min)
<b>UCS</b>	Universidade de Caxias do Sul
<b>V<sub>0</sub></b>	Volume molar do solvente
<b>V<sub>r</sub></b>	Fração de borracha na rede inchada
<b>γ</b>	Taxa de cisalhamento
<b>η*</b>	Viscosidade complexa
<b>ρ</b>	Densidade da amostra (g/cm <sup>3</sup> )
<b>ρ<sub>álcool</sub></b>	Densidade do álcool (g/cm <sup>3</sup> )
<b>ρ<sub>r</sub></b>	Densidade da mistura (g/cm <sup>3</sup> )
<b>ρ<sub>s</sub></b>	Densidade do solvente (g/cm <sup>3</sup> )
<b>χ</b>	Parâmetro de interação polímero-solvente

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 Resíduos elastoméricos .....	3
2.2 Reciclagem de Polímeros .....	6
2.3 Utilização de cargas .....	7
2.3.1 Influência das cargas de reforço nas propriedades finais de misturas elastoméricas .....	8
2.4 Compatibilização .....	14
2.5 Tipos de reticulação .....	17
2.5.1 Reticulação com Peróxido de Dicumíla (DCP) .....	18
2.5.2 Vulcanização .....	20
2.5.3 Diferenças entre o sistema de reticulação com Peróxido de dicumila e Enxofre. ....	23
2.6 Etileno-propileno-norboneno (EPDM) .....	25
<b>3. OBJETIVO</b> .....	28
<b>4. HIPÓTESE CIENTÍFICA</b> .....	29
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
5.1 Materiais .....	30
5.2 Equipamentos utilizados .....	31
5.3 Métodos .....	32
5.3.1 Moagem do Resíduo .....	32
5.3.2 Caracterização do resíduo de EPDM (EPDM-r) .....	33
5.3.2.1 Análise Granulométrica .....	33
5.3.2.2 Determinação do teor de gel .....	33
5.3.2.3 Densidade do material reciclado .....	34
5.3.2.4 Espectrometria de absorção na Região do Infravermelho (FTIR) .....	34
5.3.3 Preparação dos agentes compatibilizantes .....	34
5.3.4 Caracterização do agente compatibilizante .....	35
5.3.4.1 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear ( <sup>1</sup> H RMN) .....	35
5.3.5 Preparação das misturas de EPDM .....	35
5.3.6 Caracterização do sistema elastomérico .....	38
5.3.6.1 Determinação dos parâmetros reométricos de vulcanização .....	38
5.3.6.2 Elaboração dos corpos de prova .....	39

5.3.6.3 Resistência à tração e deformação .....	39
5.3.6.4 Resistência ao rasgamento .....	39
5.3.6.5 Densidade.....	40
5.3.6.6 Determinação da fração de volume de borracha na rede inchada.....	41
5.3.6.7 Densidade de ligações cruzadas .....	41
5.3.6.8 Determinação das propriedades reológicas .....	42
5.3.6.9 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	42
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
6.1 Caracterização do agente compatibilizante (EPDMAT).....	43
6.2 Caracterização do resíduo de EPDM (EPDM-r).....	45
6.3 Avaliação da processabilidade da mistura .....	48
6.4 Efeito do teor de EPDMAT nos parâmetros reométricos de misturas vulcanizadas com enxofre.....	50
6.4.1 Misturas EPDM/EPDM-r (100/80) vulcanizadas com enxofre .....	50
6.4.2 Misturas EPDM/EPDM-r (100/80) curadas com peróxido de dicumila.....	54
6.4.3 Efeito do sistema de cura nos parâmetros reométricos .....	57
6.5 Propriedades mecânicas das misturas EPDM/EPDM-r compatibiliza com EPDMAT .....	60
6.5.1 Resistência à tração e a deformação na ruptura .....	60
6.5.1.1 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas vulcanizadas com enxofre .....	60
6.5.1.2 Efeito do teor de compatibilizante (EPDMAT) nas misturas curadas com peróxido de dicumila.....	62
6.5.1.3 Efeito do sistema de cura nas propriedades mecânicas (Tração e deformação na ruptura).....	63
6.5.2 Resistência ao rasgamento na ruptura das misturas EPDM/EPDM-r compatibilizadas com EPDMAT .....	65
6.5.2.1 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas vulcanizadas com enxofre .....	65
6.5.2.2 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas curadas com peróxido de dicumila.....	66
6.5.2.3 Efeito do sistema de cura na resistência ao rasgamento. ....	67
6.6 Estudo da densidade de ligação cruzada .....	68

6.6.1 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas vulcanizadas com enxofre.....	68
6.6.2 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas vulcanizadas com peróxido de dicumila.....	69
6.6.3 Efeito do sistema de cura na densidade de ligação cruzada.....	71
6.7 Propriedade Reológica.....	72
6.8. Estudo da morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	75
6.8.1 Efeito do teor de EPDMAT nas composições de EPDM contendo resíduo de EPDM (EPDM-r) vulcanizadas com enxofre.....	75
6.8.2 Efeito do teor de EPDMAT nas composições de EPDM contendo resíduo de EPDM (EPDM-r) curadas com peróxido de dicumila.....	77
6.8.3 Efeito do sistema de cura nas composições de EPDM contendo resíduo de EPDM (EPDM-r).....	79
6.9 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na mistura EPDM/EPDM-r.....	79
6.9.1 Efeito do teor de resíduo no torque durante o processamento em câmara de mistura.....	79
6.9.1.1 Misturas vulcanizadas com enxofre e peróxido de dicumila.....	79
6.9.2 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nos parâmetros reométricos.....	81
6.9.2.1 Misturas (EPDM/EPDM-r) vulcanizadas com enxofre.....	81
6.9.2.2 Misturas (EPDM/EPDM-r) curadas com peróxido de dicumila.....	85
6.9.2.3 Efeito do sistema de cura nos parâmetros reométricos.....	88
6.9.3 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na resistência à tração e a deformação na ruptura das misturas EPDM/EPDM-r.....	88
6.9.3.1. Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nas misturas vulcanizadas com enxofre.....	88
6.9.3.2 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nas misturas curadas com peróxido de dicumila.....	90
6.9.3.3 Efeito do sistema de cura na tração e deformação na ruptura das misturas EPDM/EPDM-r.....	91
6.9.4 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na resistência ao rasgamento na ruptura das misturas EPDM/EPDM-r.....	92
6.9.4.1 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nas misturas vulcanizadas com enxofre.....	92
6.9.4.2 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nas misturas curadas com peróxido de dicumila.....	94

6.9.4.3 Efeito do sistema de cura na resistência ao rasgamento das misturas EPDM/EPDM-r.....	95
6.9.5 Estudo da densidade de ligação cruzada .....	95
6.9.5.1 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na densidade de ligação cruzada das misturas vulcanizadas com enxofre .....	95
6.9.6 Estudo da morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	98
6.9.6.1 Efeito do teor de EPDM-r nas composições de EPDM vulcanizadas com enxofre.....	98
6.9.6.2 Efeito do teor de EPDM-r nas composições de EPDM curada com peróxido de dicumila.....	99
6.9.6.3 Efeito do sistema de cura nas composições de EPDM contendo resíduo de EPDM (EPDM-r) .....	100
<b>7. CONCLUSÃO .....</b>	<b>102</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS .....</b>	<b>104</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>105</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As borrachas, sob suas diversas formas fazem parte da composição de inúmeros produtos fabricados nas indústrias automobilística, hospitalar, brinquedos, vestuário, calçados e materiais isolantes entre outras (HOLST *et al.*, 1998).

Nos últimos anos, várias metodologias têm sido desenvolvidas e aprimoradas objetivando o reaproveitamento e a reciclagem desses materiais, considerando principalmente, aspectos relacionados à proteção ambiental e a conservação de energia.

O elastômero (borracha), quando vulcanizado, torna-se rígido, infusível e insolúvel, características que dificultam o seu reprocessamento (SCHUSTER, 1993), exigindo assim técnicas avançadas para que sua reciclagem seja possível.

Atualmente, os resíduos de borracha constituem um sério passivo ambiental devido ao descarte inadequado desses materiais, como principal exemplo têm-se os pneus inservíveis. Uma das principais soluções utilizadas é transformar a borracha em pó e adicioná-la como carga em novas formulações/composições de borrachas. Este processo, além de gerar soluções econômicas para o descarte, também traz algumas vantagens no desempenho mecânico da mistura. Tal solução vem sendo reportada na literatura desde a década de 1970.

Além do aspecto econômico, a utilização de borrachas em pó, como carga, pode alcançar outras finalidades tais como o ajuste de volume, densidade, cor, comportamento reológico, encolhimento, coeficiente de expansão, condutividade, permeabilidade e propriedades mecânicas (DROBANY, 2007).

NAPOLITANO *et al.*, 2004, mostrou que características da carga como, tamanho de partícula, estrutura e características superficiais exercem grande influência no desempenho mecânico de materiais elastoméricos, pois muitas vezes são responsáveis pela interação entre a carga e as cadeias poliméricas.

CALLISTER, 2002, comenta que, o efeito produzido pelo resíduo, como cargas de reforço, resulte em boas propriedades físico-mecânicas, se comparada a composições sem adição de resíduos, é necessário que haja uma boa interação entre a matriz polimérica e a carga de reforço, proporcionando a transferência de esforços mecânicos, uma vez que as propriedades do compósito dependem dessa interação.

OLIVEIRA, 1996, mostrou que para a incorporação de resíduos como carga resulte em boas propriedades mecânicas, é importante que haja algum tipo de interação entre as fases. Essas interações podem ser promovidas pela adição de um segundo componente à

mistura, capaz de atuar como uma ponte entre o resíduo e a matriz polimérica, reduzindo a tensão interfacial, melhorando as propriedades.

A diminuição da tensão interfacial pode ocorrer por meio de ligações químicas ou interações físicas, entre a carga e o polímero. Este processo é semelhante ao que acontece na compatibilização e o componente ativo é conhecido como agente compatibilizante. (CARMO, 2008). No processo de compatibilização são utilizados copolímeros bloco ou graftizados que atuam na interface entre os homopolímeros, reduzindo a tensão interfacial, melhorando a dispersão das fases. Quando a adesão interfacial é aumentada, obtêm-se boas propriedades mecânicas (SIQUEIRA, 1993).

Uma das grandes vantagens do uso de agentes interfaciais ou agentes compatibilizantes como são comumente chamados, é o seu uso em pequenas quantidades à mistura, tornando economicamente viável sua utilização, apesar do processo de síntese envolvido para sua obtenção. A escolha do compatibilizante que será usado na mistura depende das características dos componentes da mistura. (SIQUEIRA, 1993).

Nessa direção, este trabalho busca investigar a influência de EPDM funcionalizado com 2-mercaptoetanol (EPDMAT) como agente interfacial, na incorporação de resíduo de borracha EPDM (EPDM-r), contendo negro de fumo, em composições virgem de EPDM (EPDM/EPDM-r). Nesse estudo, também foram avaliados dois sistemas de vulcanização, com enxofre e com peróxido de dicumila, sistemas normalmente utilizados para reticulação de elastômeros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Resíduos elastoméricos

O processo de reciclagem de borracha é tão antigo quanto o próprio uso da borracha na indústria. Em 1909, a reciclagem total de produtos de borracha chegava a ser superior a 50%; em Heipizig na Alemanha, já se realizava a trituração e a separação da borracha de vários artefatos. Nesse período, a razão pela qual se reciclava elevadas quantidades de material, estava relacionada ao escasso fornecimento do material e ao alto custo do produto (RESCHNER, 2008).

Em 1960, a quantidade total de borracha reciclada caiu para 20%. Essa queda foi decorrente do baixo preço do petróleo no mercado mundial, difusão da borracha sintética e o desenvolvimento de pneus radiais. Na década de 60-70, com a introdução do aço na fabricação de pneus, tornaram-se cada vez mais difícil moer ou cortar pneus velhos. Como consequência, a antiga infraestrutura para a reafiação e reutilização de resíduos de pneus foi quase completamente perdida (RESCHNER, 2008).

A partir de 1995, a indústria da borracha reciclava somente 2% desse tipo de resíduo, o que já sinalizava para um acúmulo desses materiais, em sua destinação, pós-uso. (RESCHNER, 2008).

Segundo a Secretaria do Grupo Internacional de Estudo da Borracha (IRSG) a demanda mundial de borracha tem previsão para chegar a 26,8 milhões de toneladas em 2012. Por seguimento, a demanda por borracha sintética em 2012 deverá crescer 3,6% e a de borracha natural 3,4% se comparado ao ano de 2011 (<http://www.rubberstudy.com>).

Diante desse cenário, algumas tentativas de resolver o problema do lixo polimérico, principalmente aos relacionados a problemas ambientais, têm sido feitas, tais como: investimentos no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, melhorias no processo de incineração, novas tecnologias de reciclagem, alternativas e novas aplicações no reuso e reaproveitamento da borracha. A preocupação do governo, da sociedade e das indústrias com o desenvolvimento sustentável faz com que seja cada vez mais frequente a busca por métodos de reutilização de resíduos industriais (MOREIRA *et al.*, 2003).

Neste contexto, tem sido fundamental o desenvolvimento de pesquisas, de modo a aprimorar as metodologias existentes, visando o reaproveitamento e a reciclagem de resíduos de borrachas. Nos últimos 10 anos, verifica-se um aumento expressivo no número de

trabalhos publicados referente à reciclagem de borrachas em todo o mundo. A Figura 1 apresenta o resultado dessa pesquisa realizado no banco de dados *web of science*, em Agosto de 2012, sendo utilizado como palavra-chave *recycling rubber*.

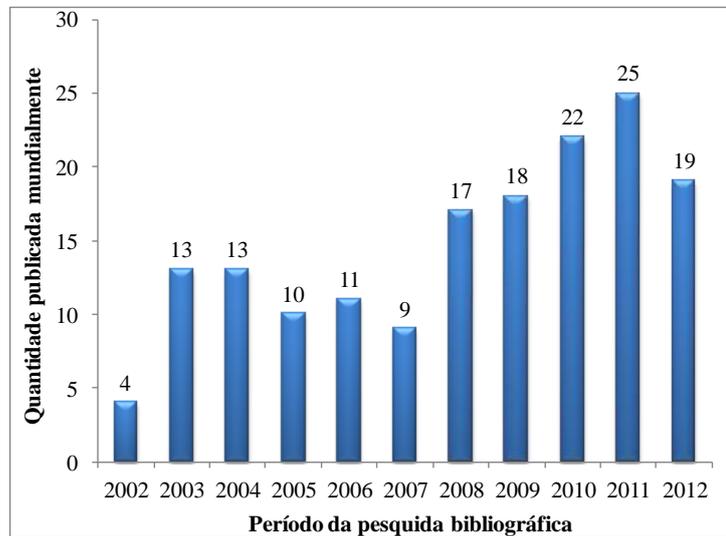


Figura 1- Quantidade de artigos publicados referentes à reciclagem de borrachas, em pesquisa na base de dados *web of science*.

Neste ano de 2012 o IBAMA apresentou um relatório sobre prevenção à degradação ambiental causada por pneus inservíveis. Os dados revelam que a meta global calculada para o ano de 2011 atingiu aproximadamente 85% da destinação adequada prevista para fabricantes nacionais e importadores de pneus. Foram consolidadas as informações de 17 empresas fabricantes e 436 importadoras declarantes do Cadastro Técnico Federal (CTF). A meta foi fixada em 545.810,67 toneladas e o saldo de destinação atingiu 462.457,19 toneladas (<http://www.ibama.gov.br>).

De modo geral, nas últimas décadas, a ciência e a tecnologia de reciclagem de borrachas tem evoluído consideravelmente, e o Brasil tem acompanhado esta evolução, através de incentivo a pesquisa, implementação de legislações específicas voltadas para a reciclagem desse tipo de material dentre outros. A Figura 2 mostra a publicação mundial, por país, referente à reciclagem de borrachas realizado no banco de dados *web of science*, em Agosto de 2012, sendo utilizado como palavra-chave *recycling rubber*.

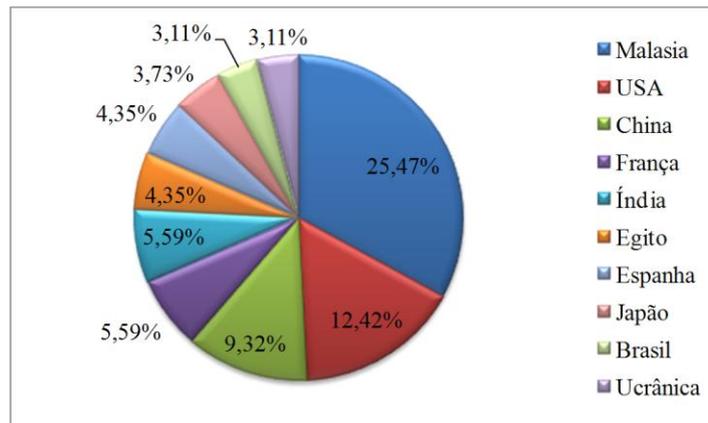


Figura 2- Porcentagem de publicação mundial referente à reciclagem de borrachas, baseado na pesquisa realizada no banco de dados *web of science*.

Em 2009, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) instituiu a Resolução nº 416, que determina aos fabricantes e importadores de pneus novos, com peso unitário superior a dois quilos, a coletarem e destinarem adequadamente os pneus inservíveis existentes no território nacional. Além disso, a resolução estabelece que sejam criados pontos de coleta desses pneus em todos os municípios com população superior a cem mil habitantes. Para cada pneu novo comercializado, fabricantes e importadores deverão dar destinação adequada a um pneu inservível (<http://www.ibama.gov.br>).

As tecnologias de destinação praticadas pelas empresas que declararam no Relatório em 2011 elaborado pelo IBAMA foram: utilização dos pneus em fornos de clínquer como substituto parcial de combustíveis e como fonte de elementos metálicos; laminação, que é o processo de fabricação de artefatos de borracha; a reciclagem por meio de fabricação de borracha moída, em diferentes granulagens, com separação e aproveitamento do aço; desvulcanização da borracha para sua regeneração e o coprocessamento do pneu com o xisto betuminoso, uma tecnologia desenvolvida pela Petrobras, usada ainda exclusivamente pelo Brasil como substituto parcial de combustível para obtenção de óleo de xisto (<http://www.ibama.gov.br>).

Diante do exposto fica claro que existe um cenário favorável para investimentos nesta área. No entanto, a implantação um sistema de reciclagem satisfatório para borrachas, ainda requer um grande esforço, não só por parte de pesquisadores, como também pelo governo com adoção de uma política de investimentos no setor.

## 2.2 Reciclagem de Polímeros

Vários aspectos motivam a reciclagem dos resíduos poliméricos contidos nos resíduos sólidos urbanos, dentre eles, a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria prima, a redução de custos com disposição final do resíduo, a economia com a recuperação de áreas impactadas pelo acondicionamento inadequado dos resíduos, o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a redução de gastos com a limpeza e a saúde pública e a geração de emprego e renda (SPINACÉ & DE PAOLI, 2005).

Conforme comentado anteriormente, o reaproveitamento dos polímeros termofixos e das borrachas, é dificultado pelo fato destes materiais possuírem composição muito complexa e heterogênea, bem como apresentarem estrutura reticulada, o que torna o material infusível, dificultando ou até mesmo impedindo o seu reprocessamento (SCHUSTER, 1993). Outro aspecto de extrema importância associado à reciclagem de borracha é que esses resíduos possuem em sua composição: negro de fumo, óleo, aditivos, e podem apresentar uma mistura de diferentes tipos de borrachas o que dificulta ainda mais o processo de reciclagem. Entretanto, esses componentes apresentam um valor agregado interessante e que deve ser considerado na reciclagem.

Um dos principais processos para a reciclagem de borracha é a desvulcanização (regeneração), esse processo provoca a clivagem das ligações cruzadas através de tratamentos químicos, por microondas e ultra-sônica. Nenhum desses métodos é dominante na reciclagem de borracha devido a aplicabilidade de cada tratamento para borrachas específicas, alto consumo de energia, e o mais importante, a grave degradação da borracha durante a desvulcanização (BILGILI *et al.*, 2001).

Outro processo, anteriormente comentado, é através do processo de recuperação, nesse processo esses resíduos são transformados em pó, e utilizados como carga em novas formulações. Este procedimento traz como vantagem o baixo custo, mas, segundo a literatura, apenas pequenas quantidades podem ser adicionadas à borracha virgem sem causar perda de propriedades, devido à fraca interação borracha vulcanizada-borracha virgem (ADHIKARI, 2000). A Tabela 1 apresenta alguns processos utilizados para reciclagem de borrachas.

Tabela 1- Processos utilizados para reciclagem de borrachas.

<b>PROCESSOS</b>			<b>REFERÊNCIAS</b>
<b>REGENERAÇÃO</b>	Processos Químicos	- Processo De-Link - Processo Biotecnológico	ISHIAKU <i>et al.</i> , 1999; KIM <i>et al.</i> , 1999;
	Processos Físicos	- Processo Mecânico - Processo Termo-Mecânico - Processo Crio-Mecânico - Microondas - Ultra-Sônica	TYLER & CERNY, 1984; LEVIN <i>et al.</i> , 1996 MAGALHÃES & FEITOSA, 1999 FUKUMORI <i>et al.</i> , 2002;
<b>RECUPERAÇÃO</b>	Processo mecânico	- Moagem	KIM & BURFORD, 1997 MOREIRA & SOARES, 2003 COSTA <i>et al.</i> , 2005

Considerando que este trabalho envolve a utilização de cargas obtidas através do processo mecânico de recuperação, logo será dada uma atenção especial a esse tipo de processo.

### 2.3 Utilização de cargas

Cargas são substâncias sólidas adicionadas em grande quantidade, com a finalidade de: ajuste de volume, densidade, custo, cor, comportamento reológico, encolhimento, coeficiente de expansão, condutividade, permeabilidade e propriedades mecânicas (DROBNY, 2007).

As cargas podem ser classificadas, de acordo com seu desempenho no elastômero, em reforço ou enchimento. O reforço no elastômero, proveniente da carga, se reflete na melhoria das propriedades mecânicas como: resistência à tração, ao rasgamento e à abrasão, quando as

propriedades são comparadas com formulação semelhante, porém sem carga (OLIPHANT & BAKER, 1993). Além das cargas particuladas de reforço, existem aquelas usadas para modificar as propriedades da matriz polimérica e/ou reduzir custos. As cargas de enchimento são muito utilizadas para diminuir os custos dos produtos, uma vez que exercem pouca influencia nas demais propriedades dos compósitos, podendo conferir, dependendo da natureza destas, principalmente um aumento no módulo do compósito (KELLY & ZWEBEN, 2002).

### **2.3.1 Influência das cargas de reforço nas propriedades finais de misturas elastoméricas**

Para que o efeito produzido pelas cargas de reforço em composições elastoméricas produza boas propriedades finais se comparada a composições sem adição de resíduos, é necessário haver uma boa interação entre a matriz polimérica e a carga de reforço, proporcionando a transferência de esforços mecânicos, uma vez que as propriedades do compósito dependem dessa interação. As propriedades dos compósitos são, também, função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (CALLISTER, 2002).

Alguns fatores são fundamentais para que haja uma boa interação entre a matriz polimérica e a carga de reforço a ser utilizada, dentre eles destacam-se:

➤ Dispersão e a distribuição das cargas.

Há uma tendência natural das cargas em formarem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz, o que pode gerar a concentração de tensões, e conseqüentemente redução das propriedades mecânicas da matriz polimérica. É importante, então que as partículas da carga estejam bem dispersas e bem distribuídas na matriz polimérica (ROSATO, 1997).

MARTINS e colaboradores (2002), estudaram composições de policloropreno (CR) com negro de fumo (NF), com teor da carga negra entre 0 e 45 phr. O efeito da carga e de seu teor foi avaliado através de propriedades mecânicas. A Figura 3 apresenta os resultados de resistência à tração das composições de CR estudadas. Os autores observaram que a incorporação de negro de fumo ao policloropreno promove o aumento na resistência à tração, indicativo de reforço, e menor alongamento na ruptura das composições estudadas, conforme

esperado. O maior grau de reforço foi obtido pela composição com teor de negro de fumo de 40 phr. Segundo os autores a partir deste ponto, a redução nas propriedades mecânicas foi atribuída à dificuldade crescente em se obter uma boa dispersão da carga, o que resulta na formação de aglomerados, indicando que o limite de saturação já foi ultrapassado.

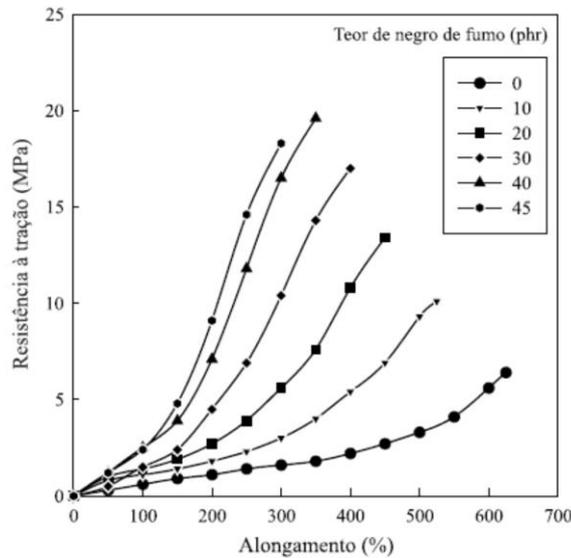


Figura 3- Resistência à tração versus alongamento de composições de Policloropreno (CR) com negro de fumo (NF) (MARTINS *et al.*, 2002).

ZANCHET e colaboradores (2007) prepararam compósitos a partir da incorporação de resíduos industriais de SBR, em formulação ASTM específica para esse tipo de elastômero. Foram avaliadas as propriedades mecânicas e morfológicas do compósito, as formulações desenvolvidas estão descritas na Tabela 2. Os autores verificaram que o melhor resultado de resistência à tração na ruptura, em relação à quantidade limite de resíduo incorporado, foi para formulação SBR/SBR-r (100/37). Segundo os autores, este compósito se caracteriza por apresentar homogeneidade na distribuição do resíduo na matriz elastomérica conforme apresentado na Figura 4.

Os resultados apresentados indicam que uma boa dispersão e afinidade da carga com a matriz polimérica promove uma melhoria nas propriedades mecânicas, esses resultados sugerem também que há um teor ótimo de carga a ser adicionado, de modo a conferir maior reforço ao material.

Tabela 2- Formulações dos compósitos SBR/SBR-r (ZANCHET *et al.*, 2007).

Componentes (phr)	Formulações					
SBR 1502 <sup>a</sup>	100	100	100	100	-	-
SBR-r	0	37	83	141	-	-
EPDM 4770/4703 <sup>b</sup>	64/36	64/36	64/36	64/36	64/36	64/36
EPDM-r	0	51	115	196	305	458

<sup>a</sup>Formulação ASTM D 3185-99[13a], em phr: ZnO 3; ácido esteárico 1; TBBS (N-terc-butil-2 benzotiazol sulfenamida) 1; enxofre 1,75.

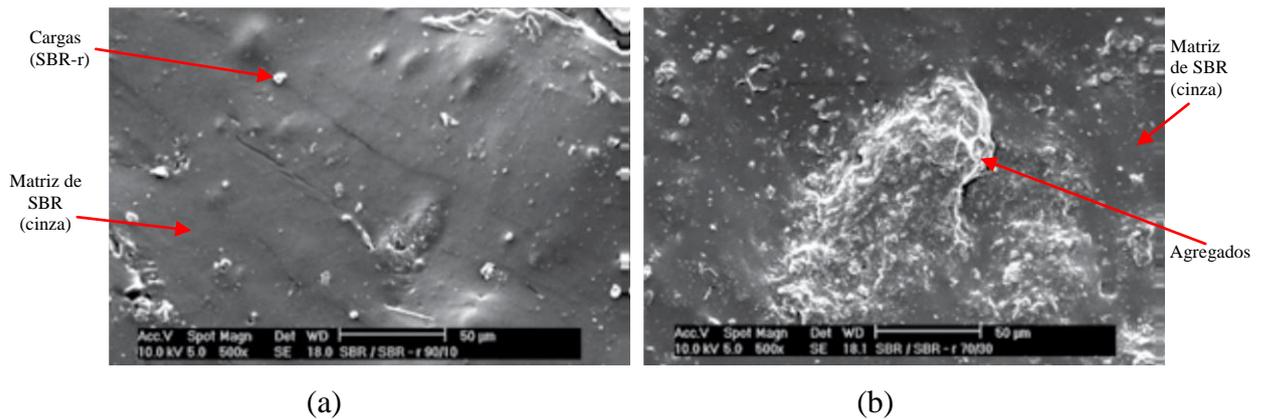


Figura 4- Foto micrografia da composição desenvolvida em phr. a) SBR/ SBR-r (100/37). (b) SBR/SBR-r (100/41). Aumento 500 vezes (ZANCHET *et al.*, 2007).

➤ Tamanho das partículas e estrutura química (área específica):

O tamanho da partícula ou aglomerado tem forte influência nas propriedades de polímeros modificados com cargas particuladas. De uma maneira geral, a resistência do compósito aumenta com a diminuição do tamanho de partícula e essa resistência é potencializada se a carga apresentar atividade superficial específica que favoreça uma interação dessas com a matriz polimérica.

RATTANASOM & PRASERTSRI (2009) utilizaram diferentes tipos de negro de fumo (CB) (N330, N550 e N 774), Tabela 3, para substituir parcialmente a argila calcinada em composição de borracha natural (NR). Os melhores resultados de resistência à tração e rasgamento foram observados para a composição contendo N330, conforme mostrado na Figura 5. Os autores atribuíram esse resultado as características dessa carga, como a N330 apresentou o menor tamanho de partícula, logo melhor a eficiência de reforço proporcionada por essa carga, devido a maior interação carga-polímero.

Tabela 3- Propriedades físicas de diferentes tipos de Negro de fumo (CB) (RATTANASOM & PRASERTSRI, 2009).

Especificação ASTM	Tamanho de partícula (nm)	N <sub>2</sub> área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	DBP absorção (ml/100g)
N330	26-30	76-80	102
N550	40-48	39-41	121
N774	61-100	28-32	72

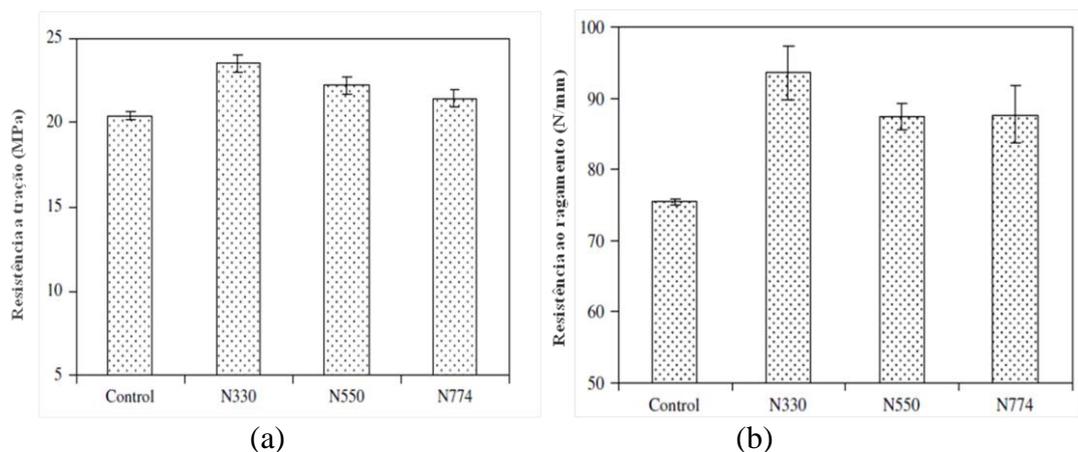


Figura 5- NR vulcanizada. (a) Resistência à tração e (b) resistência ao rasgamento (RATTANASOM & PRASERTSRI, 2009).

➤ Interação entre as fases:

As características da carga como, tamanho de partícula, estrutura e características superficiais têm grande influência no desempenho mecânico de materiais elastoméricos, sendo estas últimas as mais importantes por apresentarem sítios quimicamente ativos, responsáveis pela interação entre a carga e as cadeias poliméricas (NAPOLITANO *et al.*, 2004).

A transferência de tensões entre o polímero e a carga ocorre através da região de contato, denominada interface. Assim, a interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa aderência resulta em boas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e resistência mecânica (SANTOS, 2007).

NAPOLITANO (2004) e colaboradores avaliaram a influência da celulose II em pó, utilizada como carga, em matrizes de borracha natural (NR) e policloropreno (CR). Compósitos com 10 phr de celulose II com NR e CR, respectivamente, foram desenvolvidos

tendo como variável o tamanho de partícula da carga. Na Figura 6 é possível notar que a tensão na ruptura para NR apresenta queda acentuada quanto ao tamanho de partícula da carga, sendo mais marcante para a celulose II < 325 mesh. Comportamento similar pode ser observado para o alongamento na ruptura. À exceção do último ponto (Cel II < 325 mesh), o alongamento na ruptura apresentou uma redução menos significativa do que a tensão na ruptura. Segundo o autor esses resultados sugerem ausência de interação carga-matriz e uma forte interação carga-carga, o que pode ser explicado pela diferença de polaridade entre a matriz elastomérica de NR, apolar, e a celulose II, polar. Os resultados de tensão e alongamento na ruptura para o CR vulcanizado, com e sem celulose II, são apresentados na Tabela 4. Segundo o autor o aumento pronunciado da tensão na ruptura com a adição de 10 phr da carga celulósica, na matriz de CR, mostra claramente a excelente interação carga-matriz devido ao fato de ambos os materiais serem polares.

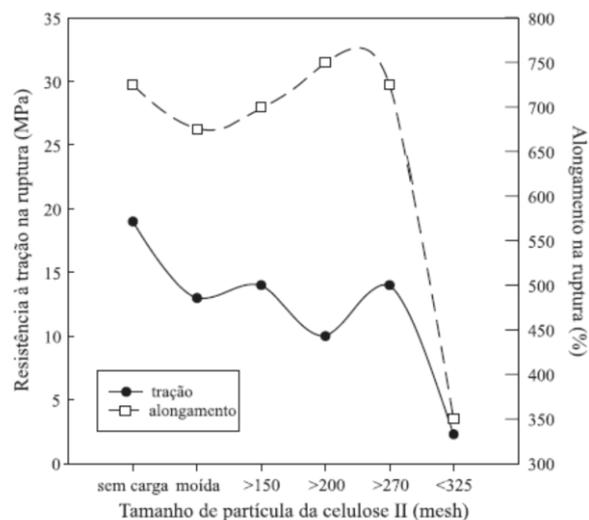


Figura 6- Resistência à tração versus tamanho de partícula de celulose II em matriz de borracha natural (NR) (NAPOLITANO *et al*, 2004).

Tabela 4- Propriedades de composições de policloropreno (CR) (NAPOLITANO *et al.*, 2004).

Propriedades	CR	CR/10 Cel II (< 325 mesh)
Torque mínimo, $M_L$ (dN.m)	11	13
Torque máximo, $M_H$ (dN.m)	65	74
Tensão na ruptura (MPa)	7	13
Alongamento na ruptura (%)	725	675

Essas interações dependem de interações químicas entre as superfícies das partículas da carga (carga-carga, carga-polímero), interações físicas (forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio), morfologia formada pelas cargas e da quantidade de cargas utilizada. A energia da superfície da carga influencia na sua compatibilidade com o polímero. Sílica, por exemplo, é altamente polar e não interage bem com um elastômero apolar como estireno-butadieno (SBR), mas tem boa interação com elastômeros polares, como poli-dimetil siloxano (PDMS). A estrutura da carga também determina sua compatibilidade com o polímero. Quanto maior a área superficial da carga, maior a probabilidade de interação com o polímero e outras cargas. A formação de estrutura altamente ramificada também favorece a interação com a matriz polimérica e com agregados (KOHLS & BEAUCAGE, 2002).

A capacidade de acoplamento de algumas cargas pode ser melhorada com agentes de acoplamento, como os silanos e compostos a base de titânio melhoram a adesão interfacial entre a carga e o polímero (FINK, 2012). Os agentes de acoplamento são moléculas bifuncionais onde uma de suas extremidades reage com compostos polares ou materiais inorgânicos e a outra reage com compostos orgânicos ou substratos apolares. Estes componentes funcionam como pontes entre a carga e o polímero (DROBNY, 2007).

A fim de uma promover maior interação entre as fases presentes, será utilizada nesta dissertação a técnica de compatibilização, o tópico a seguir abordará sobre essa técnica.

## 2.4 Compatibilização

Muitos sistemas poliméricos de interesse acadêmico e comercial são imiscíveis, ou seja, apresentam mais de uma fase. Assim, a interface nestes sistemas é de extrema importância no comportamento final do material. O melhor desempenho de misturas pode ser conseguido pela redução da tensão interfacial e pelo aumento da dispersão e da adesão entre as fases; fatores estes, que propiciam a estabilização da morfologia. Assim, a compatibilidade é uma característica que pode ser obtida por meio da modificação do sistema para a obtenção das propriedades desejadas, ou seja, a compatibilidade é um aspecto tecnológico (DESIDERÁ, 2007).

A imiscibilidade das misturas poliméricas normalmente resulta em propriedades mecânicas inferiores devido à baixa adesão interfacial (KONING, 1996). Para que tais misturas apresentem propriedades desejáveis, é importante que haja algum tipo de interação entre as fases. Essas interações são promovidas pela adição de substâncias capazes de atuar como uma ponte entre as duas fases poliméricas, reduzindo a tensão interfacial e permitindo a formação de domínios menores (JANSEN, 1996).

Misturas poliméricas compatibilizadas são caracterizadas pela boa adesão entre as diferentes fases, estabilidade quanto à coalescência, e por apresentarem propriedades tecnológicas desejáveis. A compatibilidade e a adesão das fases são promovidas pela adição de um compatibilizante adequado, em geral um copolímero em bloco ou graftizado, que atua na interface, podendo reagir ou não com os componentes da mistura. Este copolímero pode, em princípio, ser obtido separadamente e então adicionado à mistura polimérica (LIU & BAKER, 1992). A Figura 7 apresenta a conformação esquemática de algumas moléculas que podem atuar como compatibilizante na interface em uma blenda polimérica. Em uma mistura heterogênea, os polímeros A e B podem ser compatibilizados por um copolímero di-bloco C-b-D, desde que o bloco C seja miscível em A, ou seja, (o bloco C pode ser o próprio polímero A) e que o bloco D seja miscível em B, ou seja, (o bloco D pode ser o próprio polímero B). Além do compatibilizante ter que ser miscível entre as duas fases A e B, para que haja uma boa adesão interfacial é importante que os blocos da estrutura do compatibilizante penetrem nas fases correspondentes a uma profundidade suficiente para garantir o entrelaçamento das cadeias constituintes do polímero e do compatibilizante de maneira a garantir transferência eficiente de tensão de uma fase para a outra e para prevenir o crescimento das fraturas que iniciam na interface antes que ocorra o rompimento (COR *et al.*, 1998).

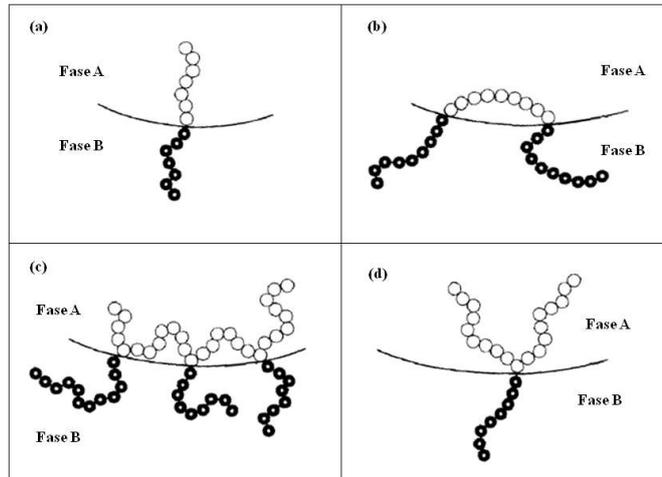


Figura 7- Esquema de conformações de copolímeros (a) di-bloco; (b) tri-bloco; (c) multi-graftizado e (d) graftizado simples na interface de uma blenda polimérica heterogênea (COR et al., 1998).

MELO e colaboradores (2000) investigaram o efeito da adição de 2 a 7% em peso de um copolímero tribloco estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno (SEBS) na mistura de polipropileno/poliestireno de alto impacto (PP/HIPS). A Figuras 8 mostra as superfícies de fratura de amostras de PP/HIPS (70:30) compatibilizadas com 2; 3,5 e 7 % em peso de SEBS, respectivamente. Os autores observaram claramente uma elevada redução no tamanho das partículas dispersas na matriz, principalmente com teores de SEBS entre 2-5% em peso. Esse efeito foi atribuído à difusão e habilidade do compatibilizante em permanecer na interface entre as fases dos constituintes, promovendo uma redução da energia interfacial, evitando o coalescimento das partículas.

Segundo os autores a adição do compatibilizante promoveu uma alteração na morfologia melhorando a adesão interfacial, elevando a resistência mecânica da blenda (resistência à tração, alongamento), os resultados otimizados foram obtidos para a composição contendo 5% de SEBS, esse resultado foi atribuído a uma maior compatibilidade entre as fases conforme apresentado na Figura 9.



Figura 8- Morfologia de uma blenda PP/HIPS (70:30). Aumento: 1000 X (MELO *et al.*, 2000).

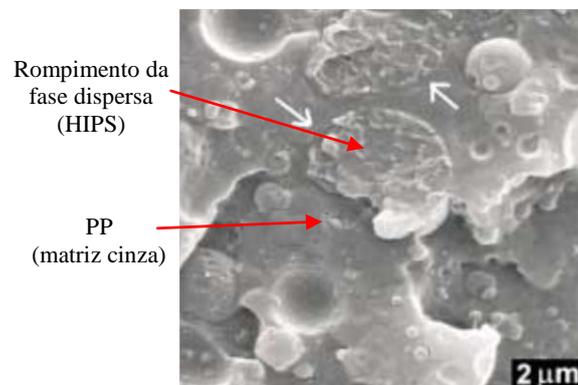


Figura 9- Detalhe da morfologia de uma blenda PP/HIPS (70:30) com 5% de SEBS. Aumento: 5000 X (MELO *et al.*, 2000).

BARRA (2003) e colaboradores avaliaram propriedades micro e macroscópicas de misturas físicas binárias de poliamida 6 [PA6] com EPDM em presença de pequenas quantidades de EPDM ou EPM enxertados com anidrido maleico, atuando como agentes compatibilizantes. Segundo os autores a adição de elastômero enxertado com anidrido maleico aumentou a homogeneidade da dispersão dos domínios de EPDM na matriz de PA6, com a redução do tamanho dos domínios e formação de um copolímero na interface. A compatibilização reativa resultante da reação do grupo amino da PA6 com o anidrido maleico do agente compatibilizante, induz mudanças na morfologia das blendas e na adesão interfacial matriz/domínios as quais influenciam positivamente nas propriedades mecânicas, ou seja, no comportamento tensão/ deformação.

CARMO (2008) investigou a compatibilização da mistura EPDM/EPDM-R, utilizando EPDM modificado com 1-dodecanotiol (EPDMSDD) como agente compatibilizante. Os resultados dessa pesquisa mostraram que a adição do agente

compatibilizante (EPDMSDD) melhorou o processamento dessa mistura. Segundo o autor esse melhoria pode ser atribuída à compatibilização promovida de EDPMSDD.

ISMAIL e colaboradores (2009) estudaram a adição da resina epóxi (EP) na compatibilização da mistura (PP)/(NBRr). Os resultados apresentados pelos autores evidenciaram a melhoria das propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura da mistura PP/NBRr/EP, esse resultado foi atribuído a melhoria na adesão interfacial entre as duas fases promovida pela EP.

GOMES *et al.* (2012) avaliaram o efeito do teor de compatibilizante 2, 5, 7 e 10 phr, NBR modificada com grupos oxazolina (NBR-oxa), no comportamento reológico da misturas de NBR e PA6. Os resultados mostraram que a compatibilização gera reações químicas entre os componentes da mistura, gerando um aumento da interação interfacial, afetando a viscosidade aparente das misturas e o inchamento do extrudado. De acordo com os autores, o melhor desempenho foi obtido para amostra 5phr de NBR-oxa.

## 2.5 Tipos de reticulação

As ligações cruzadas entre cadeias de um elastômero são responsáveis pela principal alteração na microestrutura do material (ARAVANIS, 2006). O processo de formação de ligações cruzadas em borrachas pode ser promovido por meio de várias substâncias químicas. Quando essa reticulação envolve a utilização de enxofre ou compostos de enxofre, o processo é denominado de vulcanização Figura 10. Através da vulcanização ou cura, a borracha passa do estado plástico ao estado predominantemente elástico, o que leva ao aumento das forças retrativas e à diminuição da deformação permanente, quando o material é submetido a uma tensão. As reações envolvidas nesse processo podem ser do tipo adição, substituição, eliminação, ou uma combinação destas. Inúmeros aditivos, além dos agentes de vulcanização ou de cura, os quais efetivamente participam do reticulado tridimensional, estão envolvidos no processo de reticulação, cada qual com uma função específica. A escolha dos componentes de um sistema de cura para uma borracha em particular, depende de suas características e das propriedades requeridas pelo produto final. (FURTADO *et al.*, 2001).

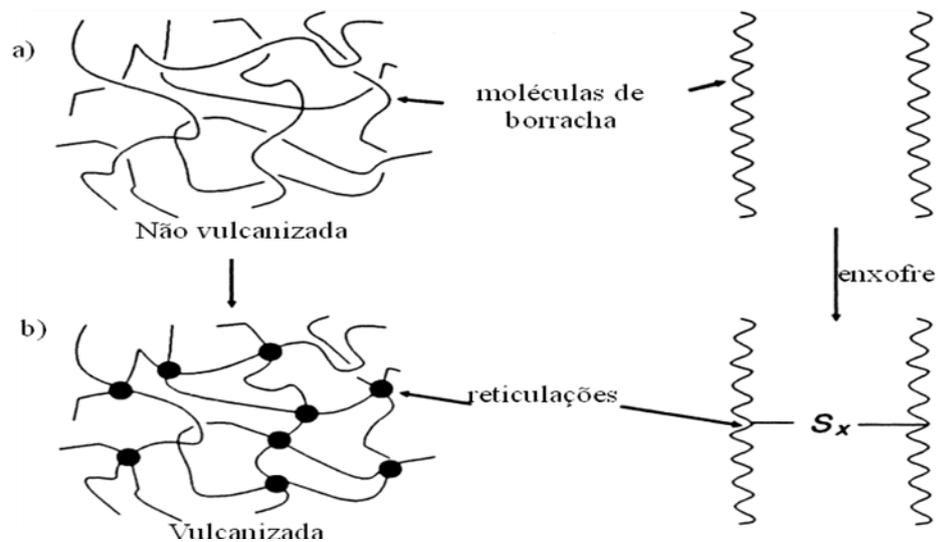


Figura 10- Esquema de ligações cruzadas entre cadeias por pontes de enxofre. (a) Elastômero não vulcanizado e (b) Vulcanizado. (CORAN, 1989).

### 2.5.1 Reticulação com Peróxido de Dicumíla (DCP)

Os peróxidos podem interagir com polímeros de diversas maneiras. Pode ser utilizado para obtenção de polímeros (iniciação), modificar as suas propriedades reológicas (viscorredução), alterar a polaridade ou inserir grupos funcionais (enxerto) e para melhorar o desempenho em alta temperatura (cura). O efeito que o peróxido tem sobre um polímero depende da natureza do polímero, do tipo e concentração do peróxido, e da reatividade dos outros componentes que podem estar presentes no sistema. (DLUZNESKI, 2001)

Reações de reticulação envolvendo peróxidos ocorrem através do mecanismo via radical livre. Este processo é constituído por três etapas:

- Primeira etapa: clivagem homolítica da ligação O—O do peróxido gerando dois radicais livres;
- Segunda etapa: estes radicais, em seguida, abstraem átomos de hidrogênio na posição alílica ou são adicionado às duplas ligações, formando radicais poliméricos;
- Terceira etapa: eventualmente os radicais do polímero se combinam para formar uma ligação covalente cruzada, interligando as cadeias poliméricas;

A decomposição do peróxido é uma reação de primeira ordem previsível que depende tanto do tempo quanto da temperatura do processo. Peróxidos são estáveis sob condições normais de armazenamento, mas reagem rapidamente quando exposto a temperatura adequada. A estabilidade dos peróxidos é determinada pelos grupos químicos ligados aos dois átomos de oxigênio da ligação peroxídica. A Figura 11 apresenta o mecanismo pelo qual o peróxido de dicumila decompõe-se na temperatura ótima para formar os radicais cumilox.

Devido à instabilidade do radical cumilox, logo após a clivagem homolítica do peróxido de dicumila, este sofrer clivagem beta para formar acetofenona e um radical metila.

Nesse caso, a energia do radical não é significativamente reduzida, de modo que não há alteração na eficiência da reação. Por outro lado, o radical metila não é tão estericamente impedido quanto o radical inicial cumilox, logo pode participar de reações onde o impedimento estérico é uma limitação (DLUZNESKI, 2001).

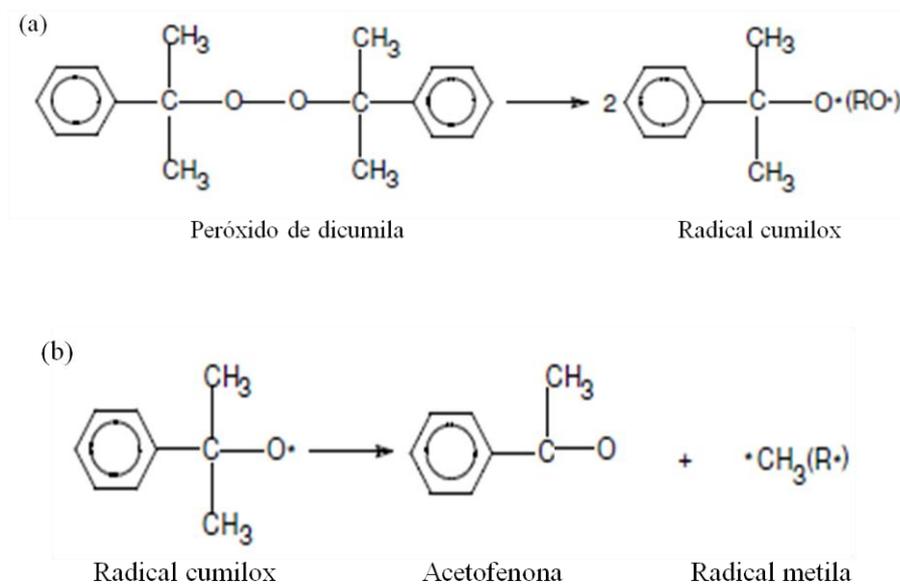


Figura 11- Esquema do mecanismo de decomposição do peróxido de dicumila. (a) Decomposição do peróxido de dicumila e (b) Cisão beta do radical cumilox (PEDRINI, 1999).

Embora estas três etapas da reação sejam relativamente simples e bem entendida, a reação de cura efetiva com peróxido é geralmente bastante complexa devido a reações secundárias que podem ocorrer. Surge então a questão, qual mecanismo predomina na reticulação de polímeros insaturados que contêm átomos de hidrogênio que podem ser

facilmente abstraídos (alílicos), e duplos ligações que poderiam atuar como sítios para as reações de adição.

Os dados da literatura indicam que ambos os mecanismos ocorrem simultaneamente na cura de elastômeros insaturados, embora na maioria dos casos a abstração de hidrogênio prevaleça. O equilíbrio da abstração e adição é influenciado pela estrutura do polímero, do tipo e concentração de peróxido e temperatura (DLUZNESKI, 2001).

Insaturação em borracha pode ser interna ou terminal (vinil). As diferenças de reatividade entre os dois tipos de duplas ligações são, principalmente, devido ao volume dos grupos químicos vizinhos. Ligações duplas terminais [ $> C=CH_2$ ] tem pouco impedimento estérico e são facilmente acessíveis aos radicais, enquanto duplas ligações internas [(R') HC=CH (R'')] são menos disponíveis, devido a grupos volumosos vizinhos. Estas diferenças mostram que a estrutura do polímero é um determinante importante na competição entre a abstração de hidrogênio e reações de adição. O tipo de peróxido também é um fator determinante para o equilíbrio entre as reações de adição e a abstração (DLUZNESKI, 2001).

Vale ressaltar que ambos os mecanismos concorrentes geralmente resultam na formação de ligações entre as cadeias poliméricas, mas há diferenças importantes no efeito que cada um fornece as propriedades finais do material curado.

### 2.5.2 Vulcanização

Historicamente o termo vulcanização é utilizado para descrever o processo de aquecimento da borracha com enxofre. No entanto, convencionou-se chamar de vulcanização todo o processo de reticulação à base de enxofre ou com componentes de enxofre, e cura a todo o processo de reticulação em geral, com ou sem enxofre (AKIBA & HASHIM, 1997; CORAN, 1995).

Muitos reagentes associados à vulcanização com enxofre têm sido desenvolvidos, esses reagentes são classificados como agentes de vulcanização, aceleradores, ativadores, retardadores, e inibidores de pré-vulcanização. Agentes de vulcanização incluem enxofre elementar (enxofre insolúvel, enxofre coloidal) ou um doador de enxofre orgânico, como por exemplo, o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD). As classes mais importantes de aceleradores são aqueles com base em sulfenamidas, benzotiazóis, guanidinas e ácido ditiocarbâmico. A classificação destes aceleradores, em termos da sua composição química e velocidade de vulcanização, são mostradas na Tabela 5. Os aceleradores reduzem o tempo de

vulcanização através do aumento da velocidade da reação entre o enxofre e a borracha (MORTON,1981 *Apud* FURTADO, 2001). Pode-se utilizar combinações de aceleradores, geralmente de classes diferentes, para obter sinergismo. Cada classe de acelerador promoverá modificações específicas nas propriedades finais do vulcanizado; então a escolha do acelerador estará condicionada à propriedade final desejada (SIRQUEIRA, 2005). Ativadores úteis incluem óxidos de metais (geralmente o óxido de zinco, magnésio, titânio), ácidos graxos. Retardadores e inibidores de pré-vulcanização são adicionados para obter tempos de processamento mais lentos evitando então a vulcanização prematura (*scorch time*). Retardadores incluem compostos ácidos (anidrido ftálico, salicílico e ácidos benzóicos) e compostos nitrosos (N-nitrosodifenilamina). O inibidor de pré-vulcanização mais utilizado é a N-(ciclo-hexil-tio)-ftalimida (CTP), comercializada como *Santogard PVI* (AKIBA & HASHIM, 1997).

Tabela 5- Classificação dos grupos de aceleradores e velocidades relativas de cura (AKIBA & HASHIM, 1997).

<b>Tipos</b>	<b>Abreviação</b>	<b>Tempo de cura relativo</b>
Guanidinas	DPC	Baixo
Ditiocarbamatos	ZDBC	Muito rápido
Tiurans	TMTD, TMTM, DPTTS	Muito rápido
Tiuréias	ETU	Rápido
Tiazóis	MBT, MBTS, ZMBT	Moderado
Sulfenamidas	CBS, MBS	Rápido

A reticulação em borrachas é realizada com sistema específico de vulcanização, resultando em propriedades variáveis (DIJKHUIS *et al.*, 2009). Basicamente, três tipos de ligações cruzadas com enxofre podem estar presentes em elastômeros:

- Monossulfídricas: (-C-S-C-) apenas um átomo de enxofre liga duas cadeias de carbono.
- Dissulfídricas: (-C-S<sub>2</sub>-C-) dois átomos de enxofre ligam duas cadeias de carbono.
- Polissulfídricas: (-C-S<sub>x</sub>-C-) quando mais de dois átomos de enxofre ligam duas cadeias de carbono.

A distribuição do comprimento da ligação ou classificação das ligações com enxofre (x) em vulcanizados dependerá principalmente:

- Acelerador, tipos de agente reticulante e concentrações;
- O tempo de cura e temperatura.

Os sistemas de vulcanização são classificados como convencional (CONV), Semi-eficiente (SEV) e eficiente (EV), com base no nível de enxofre e na proporção de acelerador/enxofre utilizado, como mostrados na Tabela 6. Um sistema de vulcanização convencional (CONV) é caracterizado por uma baixa relação acelerador/enxofre, o que resulta na formação de uma elevada percentagem de reticulações polissulfídicas e estruturas cíclicas. Um sistema de vulcanização com um elevado teor de acelerador/enxofre é denominado de um sistema de vulcanização eficiente (EV), esse sistema é rico em ligações monossulfídicas, possuindo menores quantidades de ligações poli e dissulfídicas. Já o sistema de vulcanização semi-eficiente (SEV) tem uma razão de acelerador/enxofre entre o sistema de vulcanização convencional (CONV) e sistema de vulcanização eficiente (EV), é caracterizado por apresenta maior quantidade de ligações mono e dissulfídicas e quantidades menores de ligações polissulfídicas (DIJKHUIS *et al.*, 2009).

Tabela 6- Composições dos sistemas de vulcanização CONV, SEV e EV em phr (partes por cem de borracha). (DIJKHUIS *et al.*, 2009).

<b>TIPO</b>	<b>Enxofre (phr)</b>	<b>Acelerador (phr)</b>	<b>Taxa de Acelerador/Enxofre</b>
Convencional (CONV)	2,0 - 3,5	1,2 - 0,4	0,1 - 0,6
Semi-eficiente (SEV)	1,0 – 1,7	2,5 – 1,2	0,7 – 2,5
Eficiente (EV)	0 – 0,8	5,0 – 2,0	> 2,5

Diante do exposto o tipo, densidade e distribuição das ligações cruzadas são muito importantes na determinação das propriedades que o composto de borracha irá assumir. A seguir serão abordadas algumas diferenças promovidas pelo tipo de ligação formada por cada sistema de reticulação em questão.

### 2.5.3 Diferenças entre o sistema de reticulação com Peróxido de dicumila e Enxofre.

As propriedades finais de misturas poliméricas dependem da estrutura química, do peso molecular e da conformação do elastômero, assim como do tipo de ligação cruzada predominante (OLIVEIRA, 2001).

As ligações (-C-C-), Figura 12, promovida pela cura com peróxidos são mais forte que as ligações promovidas pelo sistema de vulcanização com enxofre, Figura 13, essa característica dos compostos reticulados com peróxidos, fornecem melhores propriedades finais as misturas poliméricas, tais como deformação permanente à compressão (DPC), resistência ao envelhecimento, resistência a produtos químicos e a óleos, além de melhores propriedades elétricas. Os produtos da decomposição do peróxido não são incorporados na rede polimérica. Além disso, na cura com peróxido não ocorre reversão, como na cura com enxofre, e o processo de cura pode ocorrer em temperaturas mais elevadas. Outro aspecto a ser considerado é que o mecanismo de cura com peróxido permite a cura de ambos os polímeros (insaturados e saturados), diferentemente do sistema de cura com enxofre em que a reticulação só ocorre se houver insaturação na cadeia polimérica (DLUZNESKI, 2011).

As ligações polisulfídicas, por sua vez, apresentam melhor resistência à abrasão e ao rasgo a quente, também permitem larga extensão em óleo dos compostos, não são prejudicadas pela presença de oxigênio no ambiente da reticulação e, dependendo do tipo de acelerador utilizado, pode-se controlar os tempos de *scorch*, ou seja, o tempo necessário para evitar a ocorrência de reticulação prematura, agregando segurança na reticulação e no processamento (FAGUNDES, 2011).

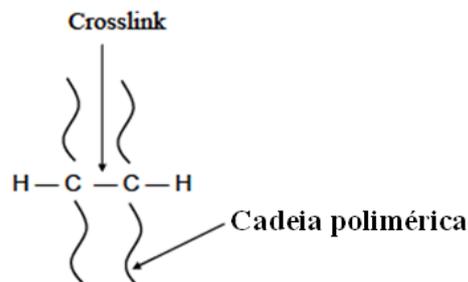


Figura 12- Cadeias poliméricas ligadas diretamente através de um átomo de carbono de cada cadeia de elastômero.

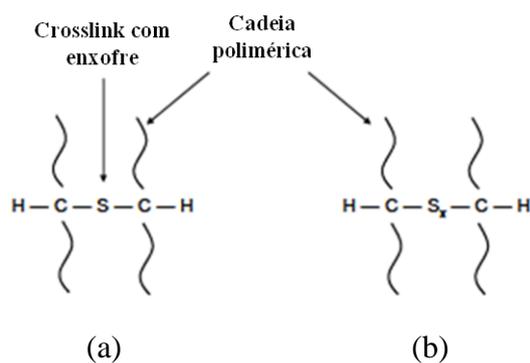


Figura 13- Esquema de reticulação de uma cadeia polimérica. (a) Único átomo de enxofre ligando as duas cadeias poliméricas. (b) Ligações múltiplas de enxofre ligando as cadeias poliméricas.

A Figura 14 apresenta a energia de dissociação das ligações carbono-carbono, assim como de várias ligações cruzadas polissulfídricas. Com o aumento no número de átomos de enxofre, a ligação cruzada resultante será mais facilmente quebrada pelo fornecimento de energia mecânica ou térmica. Esta é uma das causas de várias diferenças nas propriedades finais de vulcanizados com enxofre e peróxido (DLUZNESKI, 2011).

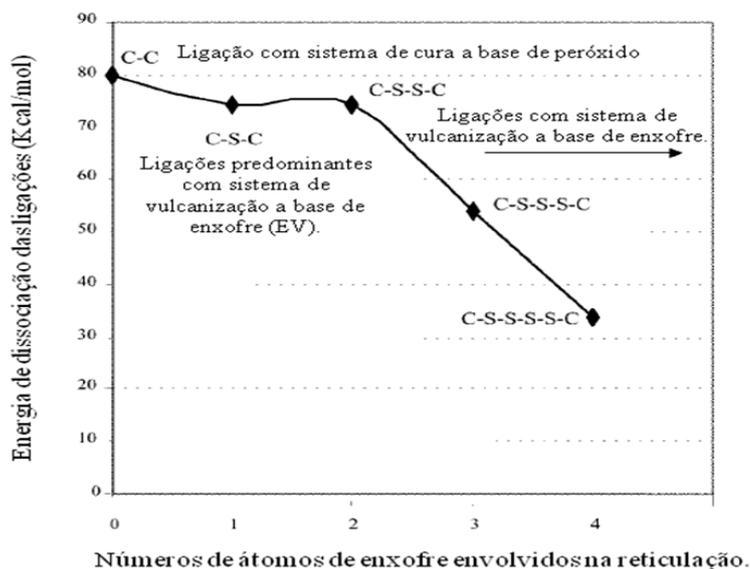


Figura 14- Relação entre a força de ligação versus número de átomos de enxofre em ligações (DLUZNESKI, 2011).

NAKASON *et al.*, 2006, avaliaram a influências de vários sistemas de cura (enxofre, peróxido e uma mistura dos sistemas de enxofre e peróxido) na morfologia da composição de borracha natural epoxidada ENR/PP (75/25). A Figura 15 apresenta a morfologia das

composições estudadas após extração de PP em xileno a quente. Os autores observaram que o TPV curado com peróxido desenvolveu uma morfologia contendo partículas de ENR menores, bem dispersas e aderida a matriz PP se comparado aos outros sistemas.

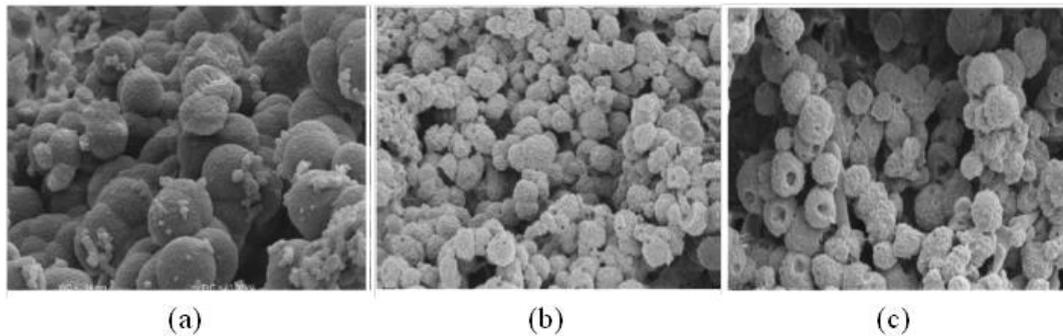


Figura 15- Micrografias do TPE-Vs ENR/PP (75/25) reticulados com (a) enxofre, (b) Peróxido de dicumila e (c) Sistema misto de enxofre e peróxido de dicumila. (NAKASON *et al.*, 2006).

Diante do exposto, fica claro que a combinação adequada entre a escolha do agente compatibilizante e o sistema de cura pode otimizar as propriedades finais de compostos poliméricos, no entanto, essa adequação requer maiores estudos.

## 2.6 Etileno- propileno- norboneno (EPDM)

A borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), uma das borrachas mais utilizadas atualmente, pertence ao grupo genérico das “borrachas de etileno-propileno”, grupo que engloba duas variedades de borrachas: os copolímeros e os terpolímeros. Os copolímeros são geralmente referidos como borrachas “EPM” ([www.rubberpedia.com](http://www.rubberpedia.com)).

Os elastômeros de etileno-propileno (EPDM) são terpolímeros oriundos da copolimerização dos monômeros de etileno, propileno, e um dieno não conjugado, ou seja, este último monômero está presente no copolímero, em menor quantidade, porém não participa da cadeia estrutural principal (AZEVEDO *et al.*, 2009). Os dienos são, portanto, estruturas em que somente uma das duplas irá polimerizar, enquanto a outra servirá de sítio para a vulcanização com enxofre. Esta última insaturação é também projetada para não tornar-se parte da cadeia principal e sim servir como um grupo lateral. Como consequência, o terpolímero retém a excelente resistência ao ozônio que o copolímero possui (SILVA, 2011).

Os monômeros diênicos mais utilizados para o EPDM são do tipo não conjugado, pois interferem menos nas reações de polimerização do que os conjugados. Dentre os dienos encontram-se o 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno (HD) e dicitlopentadieno (DCP) que conferem características peculiares ao elastômero, conforme pode ser observado pela Figura 16 (. BRYDSON, 1995; CHUNG & GENT, 1999 *APUD* SIRQUEIRA, 2005).

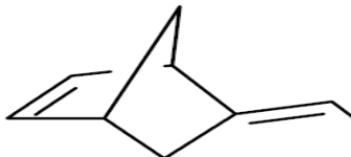
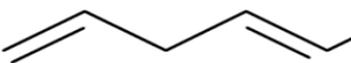
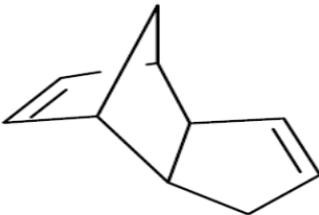
Monômeros diênicos	Estrutura	Características
5-etilideno-2-norborneno (ENB)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cura rápida</li> <li>• Boa resistência à tração</li> </ul>
1,4-hexadieno (HD)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Taxa de cura normal</li> <li>• Pré-vulcanização</li> </ul>
Di-ciclo-pentadieno (DCPd)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cura muito lenta</li> <li>• Baixo custo</li> </ul>

Figura 16- Monômeros diênicos mais utilizados para o EPDM (BRYDSON, 1995 *APUD* SIRQUEIRA, 2005).

O dieno tipo ENB (Etileno Norboneno) proporciona velocidade de vulcanização muito rápida e alta densidade de reticulação nos compostos vulcanizados por enxofre. Durante a polimerização dos copolímeros de EPDM, o dieno tipo ENB ainda promove significativa redução das ramificações estruturais, sendo atualmente o tipo de dieno mais largamente usado pelos produtores de EPDM. Os EPDMs desta categoria possuem excelentes propriedades de cura por meio de peróxidos orgânicos, sendo que com este sistema, não são produzidas as nitrozaminas (tóxicas) durante a vulcanização (MARTINS, 2006).

O agente de reticulação mais utilizado para o EPDM é o peróxido. Este agente tem como vantagens, em relação ao sistema com enxofre, a alta resistência térmica, baixa deformação permanente e aumento do isolamento elétrico. Sistemas vulcanizados com

enxofre necessitam da combinação de aceleradores, para poder compensar a baixa quantidade de insaturação do EPDM. Esta combinação é feita através da quantidade de dieno existente no EPDM (CORAN, 1995; MARKOVIS, 1999).

Dentre as principais propriedades da borracha EPDM destacam-se a resistência ao calor, ao oxigênio e ao ozônio, devido a sua estrutura que não possui insaturações na cadeia principal. A sua aplicação principal está voltada para indústria automotiva (MACHADO & VAN DUIN, 2005).

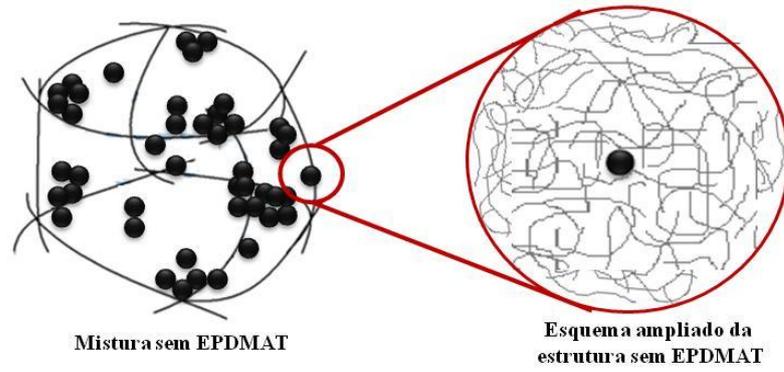
### **3. OBJETIVO**

Este trabalho teve como objetivo principal recuperar resíduo de borracha EPDM contendo negro de fumo (EPDM-r), utilizando como agente interfacial o EPDM modificado com 2-mercaptoetanol (EPDMAT), adicionado à composição de EPDM vulcanizável.

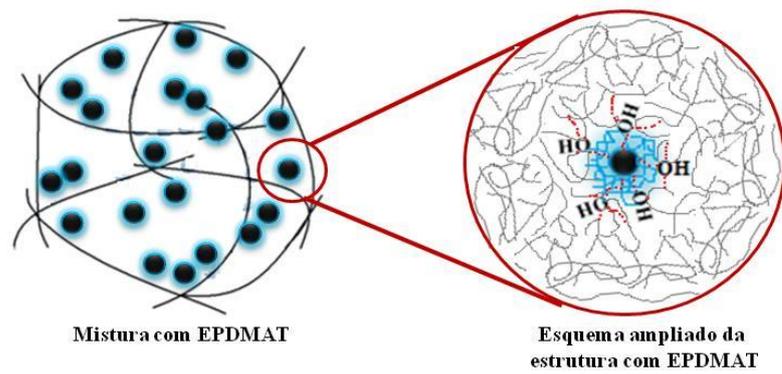
Para avaliar a eficiência da recuperação foram estudadas as propriedades reológicas e mecânicas, tais como a resistência à tração, deformação e ao rasgamento das composições, assim como a morfologia das misturas EPDM/EPDM-r/ EPDMAT.

Outro objetivo, dessa dissertação foi avaliar a influência de dois sistemas de cura: enxofre e peróxido de dicumila na recuperação do resíduo de borracha EPDM (EPDM-r), nos sistemas com e sem EPDMAT.

#### 4. HIPÓTESE CIENTÍFICA



(a)



(b)



Figura 17- Esquema da compatibilização não reativa (EPDMAT).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas as condições experimentais utilizadas nesta dissertação, incluindo:

- Materiais;
- Equipamentos utilizados;
- Métodos;
- Preparação das misturas e
- Caracterização das mesmas.

### 5.1 Materiais

Os principais produtos químicos utilizados na elaboração desta Dissertação foram:

- 2- Mercaptoetanol, Merck-Schuchardt Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- 2,2-dissulfeto de mercaptobenzotiazila (MBTS), Indústrias Monsanto S.A., São Paulo, SP, grau de pureza comercial, usado como recebido;
- Ácido esteárico, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Álcool etílico, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Azo-bis-isobutironitrila (AIBN); Sigma-Aldrich Ltda; São Paulo, SP, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD), Indústrias Monsanto S.A., São Paulo, SP, grau de pureza comercial, usado como recebido;
- Enxofre, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Hidróxido de sódio, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Óxido de zinco, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;

- Resíduo do terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM-R) na forma de pó, proveniente das indústrias de perfis automotivos de Caxias do Sul; cedido pela Ciaflex Ltda;
- Santogard PVI, Flexsys N.V./S.A.;
- Terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM 65) com 2,5% de 5-etilideno- 2-norborneno (dieno presente no terpolímero), procedência: brasileira, em fardo, cedido pela Ciaflex Ltda;
- Tolueno, Sigma-Aldrich Ltda; São Paulo, SP, grau de pureza P.A., usado como recebido.

## 5.2 Equipamentos utilizados

Além dos tradicionais aparelhos utilizados em laboratórios de pesquisa, foram também utilizados nesta Dissertação os seguintes equipamentos:

- Aglutinador para moagem de perfis Seibt (d);
- Analisador de partículas Malvern, Mastersizer 2000 (a);
- Analisador de Processamento de Borracha, Alpha Technologies, modelo RPA 2000, Akron, Ohio, USA (b);
- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001 g (a);
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Bruker, Vertex 70 (a);
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker DRX 200 (a);
- Extrator Soxhlet (a);
- Máquina Universal de Ensaio, Emic, Modelo DL 3000 (b);
- Microscópio eletrônico de varredura, Modelo JSM 6510 LV, JEOL (c);
- Misturador interno, HAAKE Polylab OS, Thermo Scientific (a);
- Paquímetro Mitutoyo Dial calipers, com sensibilidade de 0,05 mm (b);
- Placa de aquecimento com a agitação magnética, FALC (a) e
- Prensa hidráulica Marconi, com aquecimento elétrico, sem resfriamento automático (b).

Local onde foram realizadas as análises:

- (a) UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro;
- (b) INT – Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ;
- (c) Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias, Seropédica e
- (d) UCS - Universidade de Caxias do Sul, RS.

### 5.3 Métodos

A seguir serão abordados os métodos utilizados para caracterização do resíduo de EPDM (EPDM-r), compatibilizante, preparação das misturas e as análises envolvidas. A Figura 18 apresenta em diagrama de blocos às estratégias e as ações envolvidas no procedimento experimental para as misturas com e sem EPDMAT, com sistemas de cura com enxofre e peróxido de dicumila.

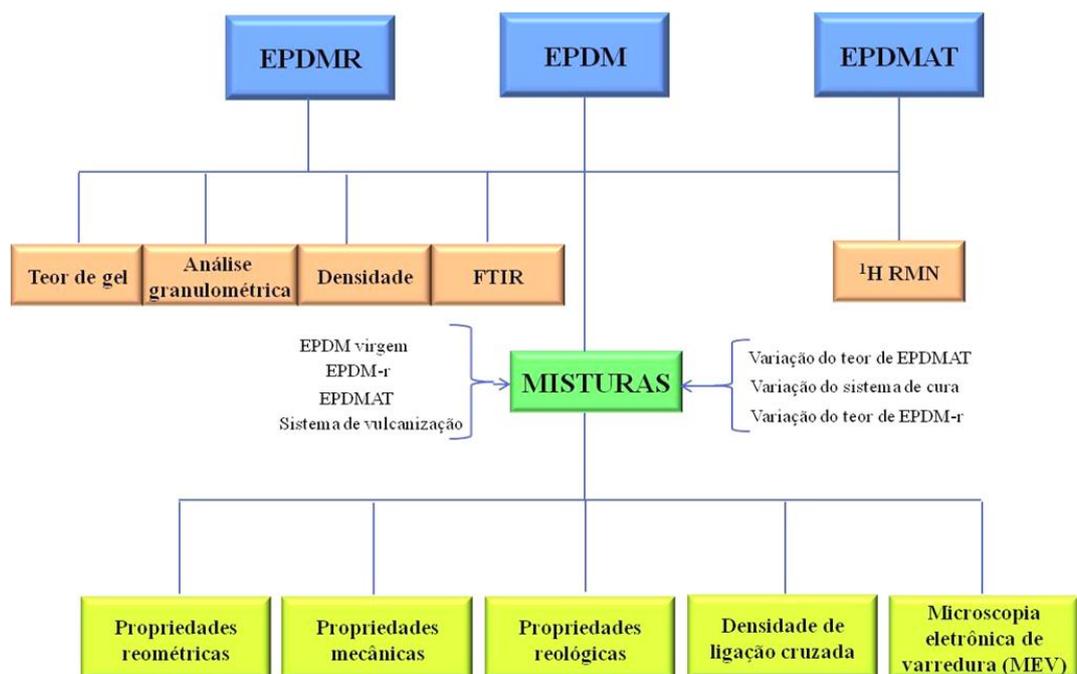


Figura 18- Etapas do procedimento experimental.

#### 5.3.1 Moagem do Resíduo

Os resíduos de borracha EPDM (EPDM-r), provenientes de perfis automotivos Figura 19, foram cedidos pela UCS. O material foi moído na Universidade de Caxias do Sul utilizando um aglutinador Seibt.

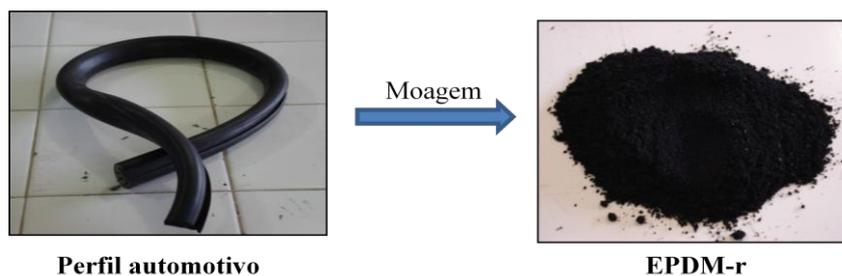


Figura 19- Resíduo de EPDM (EPDM-r) proveniente de perfis automotivo.

### 5.3.2 Caracterização do resíduo de EPDM (EPDM-r)

#### 5.3.2.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica do resíduo foi realizada no Hydro 2000MU (A), Mastersizer 2000, para obtenção da distribuição percentual dos tamanhos das partículas que constituem o material, ou seja, esta análise permite identificar o tamanho e a distribuição das partículas.

#### 5.3.2.2 Determinação do teor de gel

A medida do teor de gel, presente no material reciclado, foi realizada através da extração de 1 grama do respectivo material em extrator sohxlet, utilizando tolueno como solvente. O sistema foi mantido em ebulição por 24 horas, após este tempo o material extraído foi seco em dessecador sob vácuo até não ser mais observada variação significativa de massa. O teor de gel foi calculado utilizando a Equação 1.

$$\text{Teor de gel (\%)} = 100 \times \frac{M_{\text{insolúvel}}}{M_{\text{solúvel}}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$M_{\text{insolúvel}}$  = massa do resíduo de EPDM não solubilizada e

$M_{\text{solúvel}}$  = massa do resíduo de EPDM extraída.

### 5.3.2.3 Densidade do material reciclado

O método para determinação da densidade do EPDM-r foi ASTM D792-91, que corresponde ao método do picnômetro.

### 5.3.2.4 Espectrometria de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A Espectrometria de absorção na região do infravermelho FTIR conduzidas com o espectrômetro Bruker, Vertex 70, foi realizada para caracterizar o material reciclado (EPDM-r), para esta análise utilizou-se pastilhas de KBr.

### 5.3.3 Preparação dos agentes compatibilizantes

Em um balão de 500 ml de capacidade, equipado com condensador de refluxo e dispositivo para a entrada de nitrogênio foram adicionados 20 g de EPDM em 300 mL de tolueno sob agitação até total solubilização do elastômero. O meio reacional foi mantido sob atmosfera de nitrogênio por 15 minutos e com agitação mecânica constante. A temperatura da reação foi mantida a 80 °C. O fluxo de nitrogênio foi interrompido, deixando o sistema em pressão positiva e protegido por meio de selo. Após completa estabilização do sistema, adicionou-se AIBN, este foi empregado como promotor de radicais livres; logo em seguida foi adicionado 2-mercaptoetanol. Os cálculos das quantidades do AIBN e do 2-mercaptoetanol adicionados, foram feitos com base no grau de insaturação da borracha EPDM. Transcorrido o tempo de reação de 4 horas, a solução foi precipitada em etanol e o produto final, EPDMAT Figura 20, foi purificado com etanol e finalmente seco em dessecador a vácuo

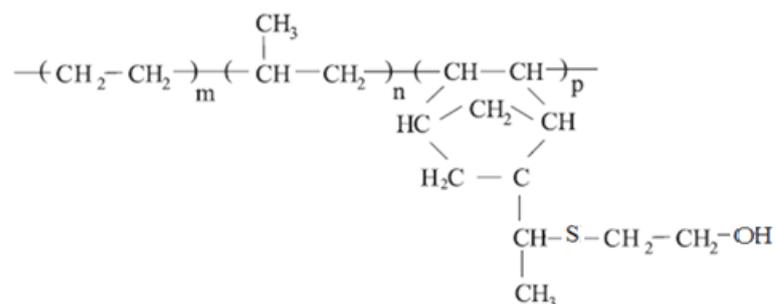


Figura 20- EPDMAT (EPDM funcionalizado com 2-mercaptoetanol).

### **5.3.4 Caracterização do agente compatibilizante**

#### **5.3.4.1 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ RMN)**

A caracterização do agente compatibilizante (EPDMAT) funcionalizado a partir do EPDM foi realizada por análise de espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ . As amostras foram solubilizadas em solução de clorofórmio deuterado, utilizando tetrametilsilano como marcador interno.

#### **5.3.5 Preparação das misturas de EPDM**

As misturas foram preparadas em misturador interno modelo Haake PolyLab OS, aquecido a  $100^\circ\text{C}$  com rotação igual a 30 rpm durante um intervalo de tempo médio de 21 minutos. As misturas estudadas encontram-se descritas nas Tabelas 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

Para o processo de obtenção das misturas EPDM/EPDM-r/compatibilizante/ agente de cura (enxofre) adicionou-se primeiramente o EPDM que foi processado por 7 minutos, após esse tempo adicionou-se o EPDM-r, sendo a mistura processada por mais 9 minutos. Em seguida, adicionou-se o agente compatibilizante, (EPDMAT), sendo a mistura processada por mais 2 minutos. Em seguida foi adicionado o ácido esteárico e óxido de zinco e, após 2 minutos de processamento foram adicionados, na forma de mistura em pó, o enxofre, os aceleradores (TMTD e MBTS) e o inibidor de vulcanização Santogard PVI processando-se a mistura por mais 1 minuto.

A obtenção das misturas não vulcanizadas EPDM/EPDM-r/compatibilizante/ agente de cura (DCP), iniciou-se com a adição da borracha EPDM, totalizando 7 minutos de mistura. Transcorrido esse tempo foi adicionado o resíduo EPDM-r sendo este processado por mais 9 minutos. Em seguida foi adicionado o compatibilizante (EPDMAT). Após 2 minutos de processamento adicionou-se na forma de “cristais” o agente de cura (peróxido de dicumila) processando-se por mais 3 minutos.

Após a obtenção de todas as composições, as misturas foram prensadas em uma prensa mecânica, a 15 KPa, de acordo com o tempo ótimo de cura obtido através dos ensaios de cura realizados previamente no Analisador de Processamento de Borracha (RPA) para cada composição.

Tabela 7- Composição das misturas de EPDM com 80 phr de EPDM-r, com EPDMAT vulcanizadas com enxofre.

<b>COMPOSIÇÃO</b>	<b>BP</b>	<b>BR</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>10</b>
EPDM (phr)	100	100	100	100	100	100
EPDM-r (phr)	X	80	80	80	80	80
EPDMAT (phr)	X	X	3	5	7	10
ZnO (phr)	5	5	5	5	5	5
ÁCIDO EST. (phr)	1	1	1	1	1	1
TMTD (phr)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
MBTS (phr)	1	1	1	1	1	1
S <sub>2</sub> (phr)	2	2	2	2	2	2
PVI (phr)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Tabela 8- Composição das misturas de EPDM com diferentes teores de EPDM-r, sem EPDMAT e vulcanizadas com enxofre.

<b>COMPOSIÇÃO</b>	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>80</b>
EPDM (phr)	100	100	100	100	100
EPDM-r (phr)	X	20	40	60	80
EPDMAT (phr)	X	X	X	X	X
ZnO (phr)	5	5	5	5	5
ÁCIDO EST. (phr)	1	1	1	1	1
TMTD (phr)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
MBTS (phr)	1	1	1	1	1
S <sub>2</sub> (phr)	2	2	2	2	2
PVI (phr)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Tabela 9- Composição das misturas de EPDM com diferentes teores de EPDM-r, com EPDMAT e vulcanizadas com enxofre.

<b>COMPOSIÇÃO</b>	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>80</b>
EPDM (phr)	100	100	100	100	100
EPDM-r (phr)	X	20	40	60	80
EPDMAT (phr)	X	5	5	5	5
ZnO (phr)	5	5	5	5	5
ÁCIDO EST. (phr)	1	1	1	1	1
TMTD (phr)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
MBTS (phr)	1	1	1	1	1
S <sub>2</sub> (phr)	2	2	2	2	2
PVI (phr)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Tabela 10- Composição das misturas de EPDM com 80 phr de EPDM-r, com EPDMAT curadas com peróxido de dicumila.

<b>COMPOSIÇÃO</b>	<b>BP</b>	<b>BR</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>10</b>
EPDM (phr)	100	100	100	100	100	100
EPDM-r (phr)	X	80	80	80	80	80
EPDMAT (phr)	X	X	3	5	7	10
DCP (phr) <sup>a</sup>	1	1	1	1	1	1

<sup>a</sup>DCP- Peróxido de dicumila.

Tabela 11- Composição das misturas de EPDM com diferentes teores de EPDM-r, sem EPDMAT e curadas com peróxido de dicumila.

<b>COMPOSIÇÃO</b>	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>80</b>
EPDM (phr)	100	100	100	100	100
EPDM-r (phr)	X	20	40	60	80
EPDMAT (phr)	X	X	X	X	X
DCP (phr) <sup>a</sup>	1	1	1	1	1

<sup>a</sup>DCP- Peróxido de dicumila.

Tabela 12-Composição das misturas de EPDM com diferentes teores de EPDM-r, com EPDMAT e curadas com peróxido de dicumila.

COMPOSIÇÃO	0	20	40	60	80
EPDM (phr)	100	100	100	100	100
EPDM-r (phr)	X	20	40	60	80
EPDMAT (phr)	X	5	5	5	5
DCP (phr) <sup>a</sup>	1	1	1	1	1

<sup>a</sup>DCP- Peróxido de dicumila.

### 5.3.6 Caracterização do sistema elastomérico

Os corpos-de-prova obtidos por compressão foram retirados do molde e cortadas em um cortador pneumático (CEAST). As composições foram avaliadas quanto às suas resistências à tração, à deformação, rasgamento na ruptura e a solventes. Além disso, as propriedades reológicas e a morfologia (MEV) também foram investigadas.

#### 5.3.6.1 Determinação dos parâmetros reométricos de vulcanização

Os parâmetros de vulcanização das composições avaliadas foram obtidos através de ensaios reométricos realizados em um Analisador de Processamento de Borracha (RPA), à temperatura de 160° C, com arco e frequência de oscilação, iguais a 1° e 1,667 Hz, respectivamente. A partir dos reogramas foram obtidos os valores de torque máximo ( $S_{m\acute{a}x}$ ), torque mínimo ( $S_{m\acute{i}n}$ ), tempo de pré-cura ( $t_{s1}$ ) e tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ). O índice de cura foi calculado conforme a Equação 2, norma ASTM D 2084-06.

$$CRI = \frac{100}{(t_{90} - t_{s1})} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$t_{90}$ = tempo ótimo de cura (min) e

$t_{s1}$ = tempo de segurança (min).

### 5.3.6.2 Elaboração dos corpos de prova

Para a obtenção dos corpos de prova específicos para cada ensaio, as amostras foram obtidas a partir da moldagem por compressão à temperatura de 160°C no tempo ótimo de cura de cada mistura, ou seja, temperatura em que o torque alcança 90% do seu valor máximo (valor fornecido pelo RPA) sob força de 15000 libras. Os corpos de prova foram cortados de acordo com os métodos específicos para cada ensaio.

### 5.3.6.3 Resistência à tração e deformação

Os ensaios de resistência à tração e deformação foram realizados segundo a norma DIN 53504, utilizando uma Máquina Universal de Ensaio (EMIC), modelo DL 3000. Os ensaios foram realizados sob as seguintes condições: célula de carga de 1 kN, velocidade de separação entre as garras de 200 mm/min e temperatura de 23° C. Os corpos-de-prova foram obtidos a partir do corte das placas moldadas com um dispositivo de corte confeccionado segundo a norma DIN 53504, conforme apresentado na Figura 21.



Figura 21- Obtenção dos corpos de prova para tração e deformação. (b) Dispositivo de corte utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova. (a) Corpo-de-prova “tipo gravata”.

A determinação dos valores de tração e deformação na ruptura foi realizada, calculando-se a média dos valores entre os cinco corpos-de-prova. Os desvios padrão entre os corpos-de-prova estão apresentados nesta dissertação.

### 5.3.6.4 Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento foi avaliada obedecendo a norma ASTM D 624 (2012), em Máquina Universal de Ensaio (EMIC), modelo DL 3000, com célula de carga de 1 kN e

com velocidade de separação entre as garras de 500 mm/min e temperatura de 23° C. Os corpos-de-prova foram obtidos a partir do corte das placas moldadas com um dispositivo de corte confeccionado segundo a norma descrita acima, utilizando corpo de prova modelo C, conforme apresentado na Figura 22.

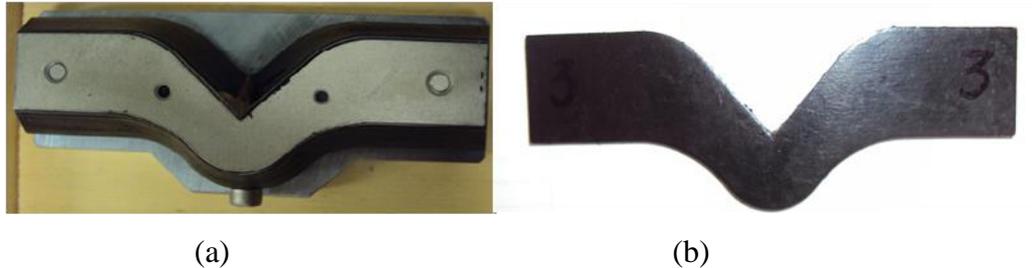


Figura 22- Obtenção dos corpos de prova para rasgamento. (a) Dispositivo de corte utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova. (b) Corpo-de-prova.

A determinação dos valores de resistência ao rasgamento foi realizada, calculando-se a média dos valores entre quatro corpos-de-prova. Os desvios padrão entre os corpos-de-prova se encontram ao longo desta dissertação.

### 5.3.6.5 Densidade

O método utilizado para a determinação da densidade do material reciclado foi ASTM D797-93, que consiste em determinar o peso da amostra no ar e no álcool etílico. O valor da densidade foi obtido utilizando a Equação 3.

$$\rho = \frac{(m_a - m_{fio})_{ar}}{(m_a - m_{fio})_{álcool}} \times \rho_{álcool} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$\rho$  = densidade da amostra ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$m_a$  = massa da amostra (g);

$m_{fio}$  = massa do fio de cobre (g) e

$\rho_{álcool}$  = densidade do álcool na temperatura de ensaio ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

### 5.3.6.6 Determinação da fração de volume de borracha na rede inchada

A técnica utilizada para a determinação da densidade de ligações cruzadas foi o inchamento no equilíbrio em solventes orgânicos. Corpos de prova retangulares de 20 x 10 x 2 mm, previamente pesados, foram imersos em tolueno até atingir peso constante (equilíbrio). A cada 24 horas os solventes foram trocados para evitar saturação do mesmo. Ao término do ensaio, os corpos de prova foram pesados e depois secos a vácuo até atingirem peso constante.

O volume de borracha presente na rede inchada ( $V_r$ ) para amostra contendo resíduos de EPDM-r foi calculado conforme a Equação 4 (GEORGE *et al.*, 2000).

$$V_r = \frac{(D - (f \times T)) \times \rho_r^{-1}}{(D - (f \times T)) \times \rho_r^{-1} + A_0 \times \rho_s^{-1}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$V_r$  = fração de borracha na rede inchada;

$D$  = peso da amostra seca após secagem (g);

$f$  = fração de componentes insolúveis;

$T$  = peso da amostra (g);

$A_0$  = peso do solvente absorvido (g);

$\rho_r$  = densidade da mistura ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e

$\rho_s$  = densidade do solvente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) (tolueno =  $0,867 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ ).

### 5.3.6.7 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas, ou número de cadeias que participam do retículo,  $\nu$  em  $\text{mol}/\text{cm}^3$ , foi calculada através da equação desenvolvida por Flory-Rehner (FLORY, 1953), Equação 5, tendo como base o inchamento no equilíbrio em solventes orgânicos.

$$(DLC) = \frac{[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi_c \frac{V_r^2}{V_r/2}]}{V_0 (V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

DLC= densidade de ligação cruzada ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );

$\chi$ = parâmetro de interação polímero-solvente ( $X_{\text{EPDM-TOLUENO}} = 0,49$ );

$V_0$  = volume molar do solvente ( $V_{0\text{tolueno}} = 106,2 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ ) e

$V_r$ = fração de borracha na rede inchada.

### **5.3.6.8 Determinação das propriedades reológicas**

As propriedades reológicas das composições não vulcanizadas foram realizadas em Analisador de Processamento de Borracha, RPA-2000. A influência da adição de resíduo e a eficiência dos compatibilizantes utilizados foram avaliadas através do Efeito Payne. As condições de análises foram:

- Variação da deformação realizada na temperatura de  $160^\circ\text{C}$  e frequência de  $1,0 \text{ Hz}$ .
- Variação da frequência realizada na temperatura de  $160^\circ\text{C}$  e deformação de  $6,98\%$ .

### **5.3.6.9 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A caracterização da morfologia das composições de EPDM/EPDM-r, com e sem agente compatibilizante (EPDMAT), foi realizada utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), através do detector de elétrons secundários (SEI).

As amostras previamente prensadas foram submetidas a uma fratura criogênica, usando nitrogênio líquido. As superfícies das amostras foram metalizadas com ouro e posteriormente, secas em dessecador e analisadas em microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 6510LV, JEOL.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização do agente compatibilizante (EPDMAT)

Após a síntese, o agente compatibilizante, EPDMAT (EPDM funcionalizado com 2-mercaptoetanol) foi caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  com o propósito de avaliar os sinais do deslocamento químico relativos aos hidrogênios do EPDM e aqueles modificados e/ou surgidos após a reação química, de modo a confirmar a ocorrência da reação. A modificação química do EPDM ocorrerá no dieno presente na borracha; sendo assim, o foco da investigação será voltado para o hidrogênio dessa estrutura. Vale ressaltar ainda, que EPDM utilizado neste trabalho contém apenas 2,5 % de norboneno, devido a esse fato a intensidade do sinal dos hidrogênios presentes nesta estrutura é baixa, dificultando, muitas vezes, a sua visualização no espectro.

A Figura 23, mostra o espectro do EPDM, este apresenta um pequeno sinal a 5,24 ppm (sinal a), que é atribuído ao hidrogênio ligado ao carbono da ligação dupla, trissubstituído. A Figura 24, apresenta o espectro do 2-mercaptoetanol, sendo os sinais 3,68, 2,88 e 1,79 ppm pertencentes aos hidrogênios ligados ao carbono ligado ao oxigênio (b), ao carbono ligado ao enxofre (c) e ao hidrogênio ligado ao enxofre (d) respectivamente. O espectro referente à funcionalização do EPDM com 2-mercaptoetanol (EPDMAT), Figura 25, mostra o aparecimento do sinal com deslocamento químico correspondente a 4,69 ppm (sinal b), sinal esse atribuído ao deslocamento químico do hidrogênio, agora ligado ao carbono que após a reação torna-se tetrassubstituído contendo uma molécula polar. Vale destacar que o sinal 5,24 ppm ainda está presente no espectro do EPDM funcionalizado com 2-mercaptoetanol (EPDMAT), Figura 25, sugerindo que nem todo norboneno, presente no EPDM, foi funcionalizado. Além disso, nota-se a presença dos sinais (3,41 e 2,71 ppm) referentes aos hidrogênios (b) e (c) respectivamente, ligados aos carbonos da molécula inserida no EPDMAT.

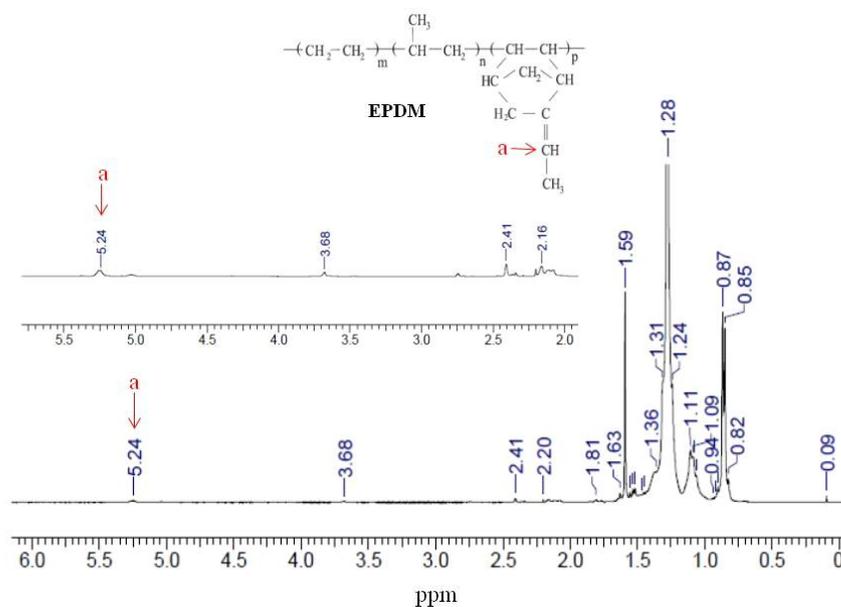


Figura 23- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  do EPDM não modificado.

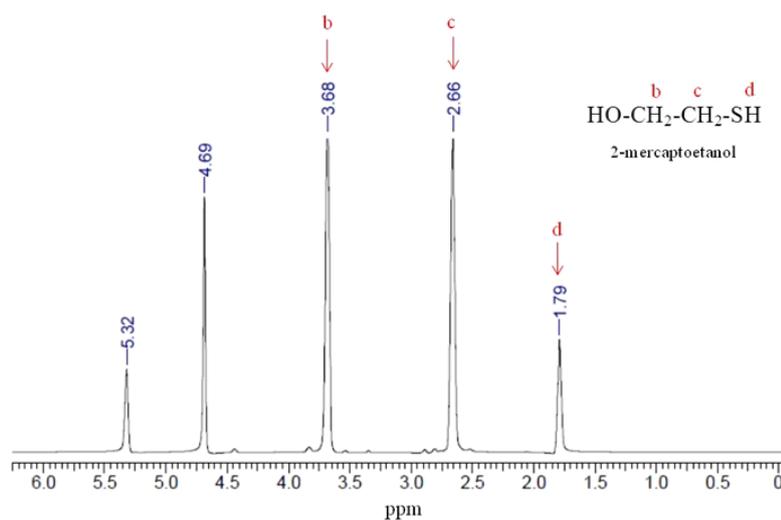


Figura 24- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  do reagente 2-mercaptoetanol.

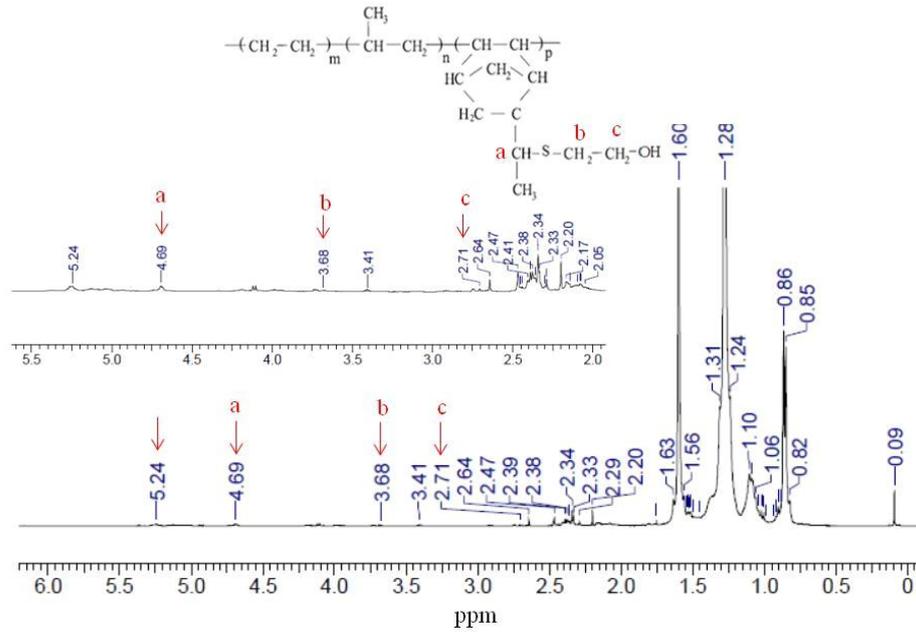


Figura 25- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  do EPDMAT.

## 6.2 Caracterização do resíduo de EPDM (EPDM-r)

O resíduo de EPDM (EPDM-r) foi previamente moído e cedido na forma de pó, Figura 26. O material recebido foi submetido à análise granulométrica com o intuito de identificar o tamanho e a distribuição das partículas. A distribuição do tamanho da partícula de EPDM-r é apresentada na Figura 27.

Verifica-se que a maior parte das partículas apresenta tamanho na faixa de 154,76  $\mu\text{m}$ . Embora saibamos que o tamanho das partículas exerce influência nas propriedades físico-mecânicas; nesse trabalho adotou-se a utilização do resíduo conforme moído, ou seja, sem seleção granulométrica, pois na indústria há um interesse maior em utilizar os resíduos, sem a necessidade de processos de separação. Além disso, trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa (SANTOS, 2006; BAETA, 2007, CARMO, 2008), mostraram que os resíduos nesse faixa de diâmetros de partículas pouco afetam as propriedades físico-mecânicas. Com base no exposto, optou-se em utilizar o resíduo conforme recebido do processo de moagem.

De acordo com a literatura (GIBALA & HAMED, 1994), o tamanho ideal de pó reciclado para a incorporação em novas formulações deve ser menor que 0,6 mm, portanto o EPDM-r apresentou dimensão adequada para a aplicação proposta.



Figura 26- Resíduo de EPDM (EPDM-r).

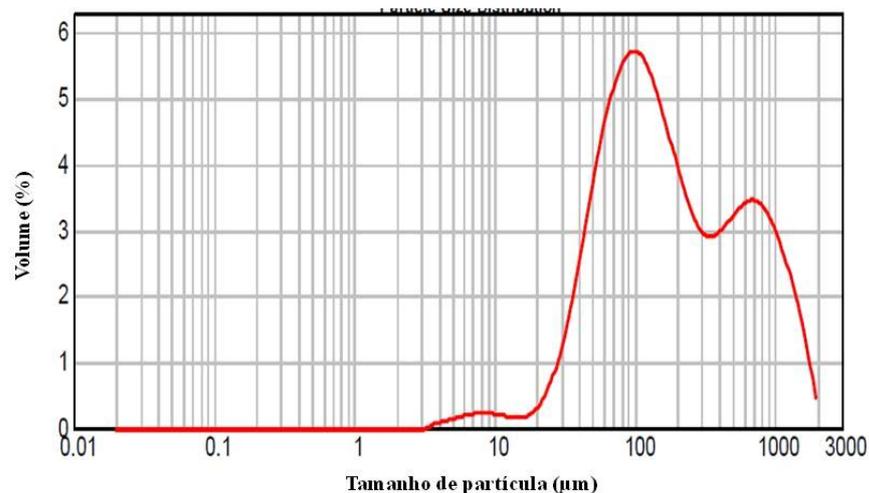


Figura 27- Distribuição dos tamanhos de partícula do resíduo de EPDM (EPDM-r).

O teor de gel e densidade do resíduo de EPDM (EPDM-r) foi realizado conforme está descrito nos itens 5.3.2.2 e 5.3.2.3. Na Tabela 13 estão apresentados os resultados destas caracterizações para o resíduo. O resultado de teor de gel do resíduo é inferior a 100%, indicando que parte do material foi extraído. Esse resultado pode ser justificado uma vez que esse resíduo contém borracha que pode não estar totalmente vulcanizada.

Tabela 13- Resultados do teor de gel e densidade do resíduo de EPDM (EPDM-r).

<b>Caracterização</b>	<b>Resultados</b>
Teor de Gel (%)	67,22
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,8732

#### ➤ **Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Considerando que os resíduos do setor automotivo, perfis, pneus, utilizam vários tipos de cargas em suas composições, foi realizada a análise de Espectroscopia no Infravermelho

com Transformada de Fourier (FTIR) tendo com objetivo identificar que tipos de cargas estão presentes no resíduo de EPDM (EPDM-r).

Analisando o espectro da Figura 28, nota-se que as bandas abaixo de  $950\text{ cm}^{-1}$  (1) são características das vibrações de deformações fora do plano de grupo C-H nas estruturas aromáticas (CARMO, 2008). Bandas entre  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  (2) são difíceis de ser identificadas por causa do grande número de bandas sobrepostas, não podendo ser então descritas como grupos funcionais ou ligações químicas. As bandas na região entre  $1400\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  (3) podem ser atribuídas à estrutura carboxil-carbonatos ou às ligações aromáticas C=C e a várias substituições nos anéis aromáticos e C-O. O espectro mostra também uma banda entre  $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  (4) devido ao estiramento ao anel aromático (C = C) aumentado por grupos funcionais polares. Bandas entre  $3000\text{-}2760\text{ cm}^{-1}$  (5) são atribuído ao estiramento grupo (C-H) aromático. As bandas na região de  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (6) são atribuídas à hidroxila de água adsorvida ou grupos carboxílicos e fenólicos. Essas características encontradas no resíduo de EPDM (EPDM-r) sugere a presença de cargas de negro de fumo na composição deste resíduo. A Figura 29 ilustra a estrutura química da superfície do negro de fumo (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

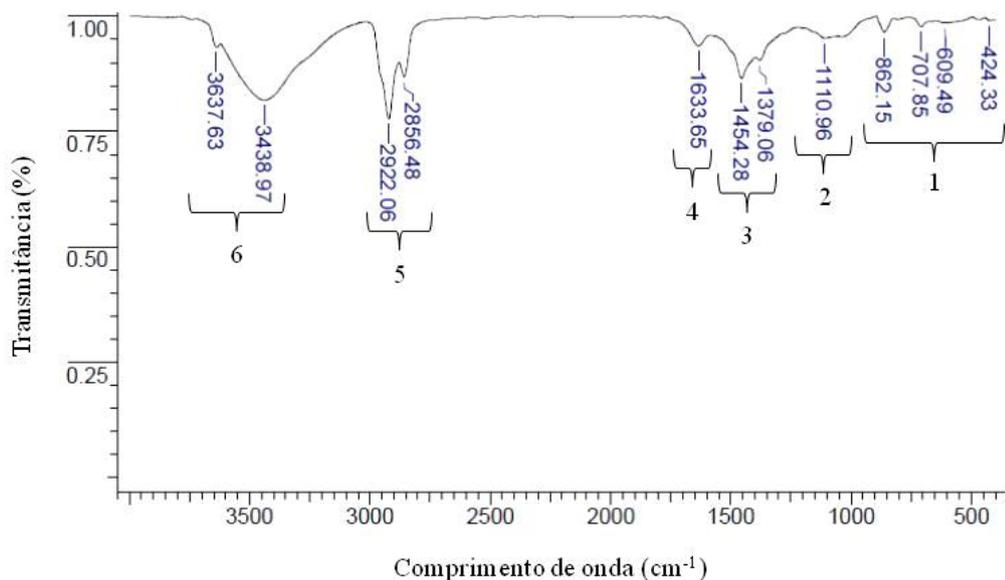


Figura 28- Espectro de infravermelho do resíduo de EPDM (EPDM-r).

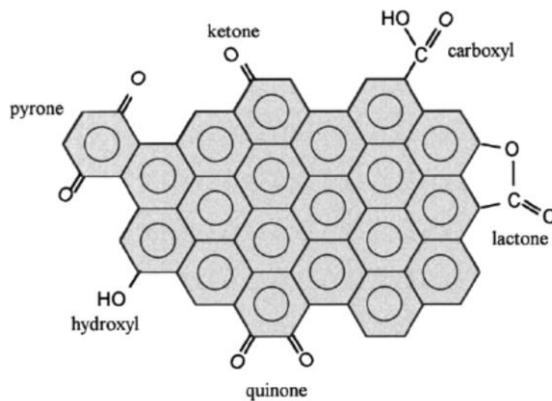


Figura 29- Ilustração da superfície química do negro de fumo (LEBLANC, 2002).

### 6.3 Avaliação da processabilidade da mistura

O torque é uma medida da energia necessária para o material processar, sendo função da viscosidade do material. O perfil do torque durante o processo de mistura pode indicar diferentes interações, reações e dispersão que ocorre durante o processamento (FAGUNDES, 2011). A Figura 30 e 31 apresenta a evolução do torque em função do tempo, para as composições reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila respectivamente.

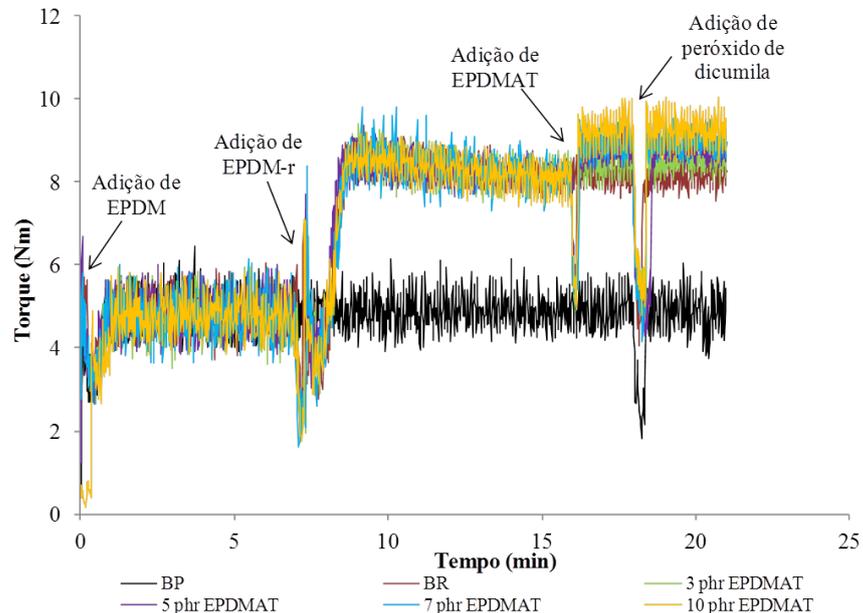


Figura 30- Torque em função do tempo para misturas vulcanizadas com enxofre.

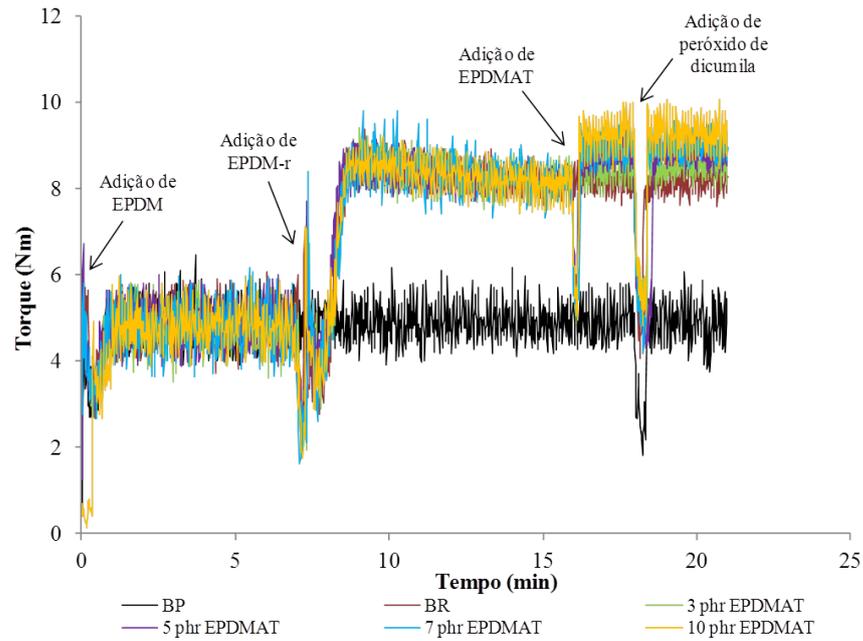


Figura 31- Torque em função do tempo para misturas curadas com peróxido de dicumila.

Entre 0 e 7 minutos de processamento observa-se uma elevação do torque, Figura 30 e 31, provocada pelo trabalho mecânico necessário para o processamento do EPDM. Ao final desse tempo, pode-se verificar a redução do torque devido à abertura da câmara para a adição de EPDM-r, para as misturas contendo essa carga. Após a adição completa do EPDM-r o torque sobe abruptamente, esse comportamento pode ser atribuído à natureza desse resíduo, uma vez que este é vulcanizado e ainda contém cargas orgânicas como negro de fumo em sua composição, afetando então o seu processamento, devido a estes fatores um trabalho mecânico maior será requerido para processar esse material. Após 9 minutos de processamento do resíduo o torque cai novamente devido a abertura da câmara de mistura para adição de compatibilizante, pode-se verificar que após a estabilização do torque, este apresenta valores diferentes para cada mistura, isso porque cada composição contém um teor diferente de compatibilizante, ou seja, o aumento de torque é proporcional ao aumento do teor de compatibilizante, sugerindo que o mesmo não reduz a viscosidade durante o processamento, ou seja, não atua como agente de processamento.

No tempo igual a 18 minutos a câmara foi aberta novamente para a adição de ZnO e ácido esteárico, Figura 30, após a adição destes componentes, observa-se uma redução no torque das misturas, essa redução pode ser atribuída a formação do estearato de zinco, que nessa fase atuará como um sabão auxiliando no processamento conforme. No minuto final foi adicionado enxofre e dos aceleradores.

Para as misturas curadas com peróxido, Figura 31, no tempo igual a 18 foi adicionado o DCP, sendo processado por mais 3 minutos, vale ressaltar que não foi observado alterações significativas do torque até o final do processamento.

Vale ressaltar, que o processamento das misturas estudadas foi realizado a 100 °C, abaixo da temperatura ótima de cura, logo nessa etapa não ocorre à cura do material. Ao final dos 21 minutos a mistura é interrompida e a câmara é aberta para retirada da composição finalizada, ocorrendo posterior reticulação na prensa segundo os valores de tempo ótimo de cura determinados pelo Analisador de Processamento de Borracha (RPA) para cada composição estudada.

## **6.4 Efeito do teor de EPDMAT nos parâmetros reométricos de misturas vulcanizadas com enxofre**

### **6.4.1 Misturas EPDM/EPDM-r (100/80) vulcanizadas com enxofre**

A Figura 32 e 33 apresentam os parâmetros de vulcanização: tempo de pré-vulcanização ( $t_{s1}$ ), tempo ótimo de cura ( $t_{-90}$ ), torque mínimo ( $S'_{Mín}$ ), torque máximo ( $S'_{Máx}$ ) e a diferença entre o torque máximo e mínimo ( $S'_{Máx} - S'_{Mín}$ ), obtidos a partir do Analisador de processamento de borracha (RPA).

O  $t_{s1}$  é um parâmetro importante, pois indica o tempo de segurança de processo, isto é, o tempo limite para o início da formação de ligações cruzadas. Outro parâmetro a se considerado é o tempo ótimo de cura ( $t_{-90}$  – tempo necessário para se atingir um grau de cura de 90%).

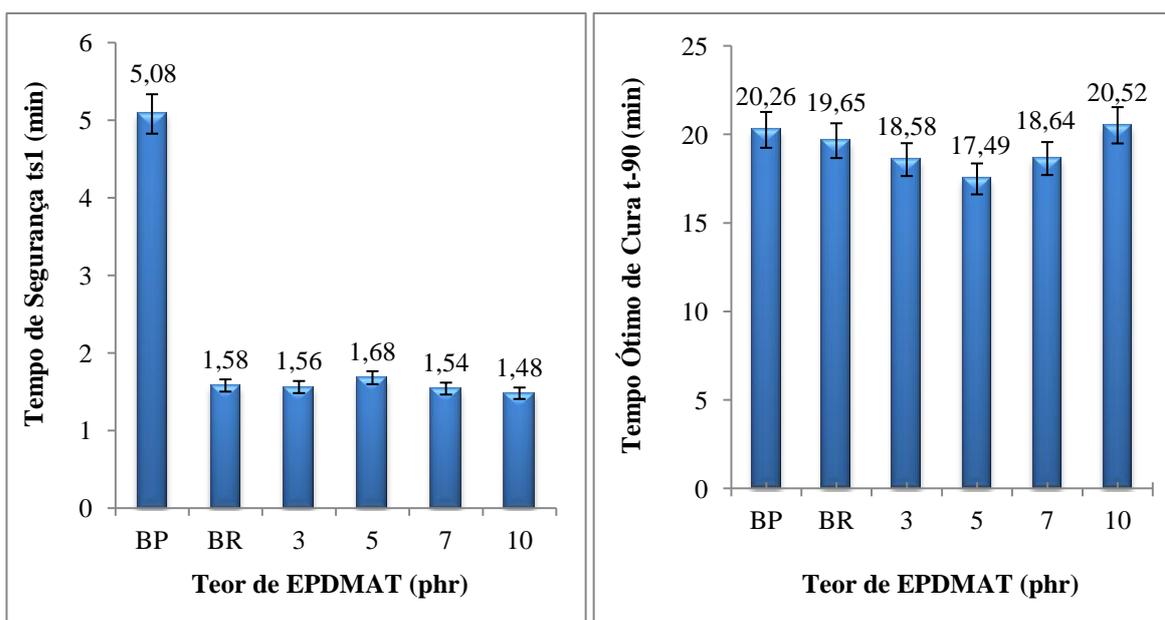
Nas Figuras 32 (a) e (b), observa-se que a adição de resíduo promoveu a redução do tempo de segurança e do tempo ótimo de cura. Esses resultados foram observados anteriormente (ISHIAKU *et al.*, 2000; ZANCHET *et al.*, 2007), e foram atribuídos a presença do sistema de aceleração residual no resíduo. Esses resultados, quando adequadamente controlados, permitem que os artefatos sejam obtidos em menor tempo, quando a comparação é feita com as formulações sem resíduo, acarretando dessa forma, em algumas situações, em uma economia no processo (ZANCHET *et al.*, 2007).

Analisando os resultados de  $t_{s1}$  obtidos para misturas com diferentes teores de EPDMAT e sem EPDMAT (BR), Figura 32 (a), nota-se que o tempo de segurança da mistura contendo 5 phr de compatibilizante é ligeiramente superior que as misturas com outras

composições de compatibilizante (3,7,10 phr) e misturas sem compatibilizante (BR), o que sugere que a adição de EPDMAT, neste teor, promove um discreto retardo no início das reações de cura.

Na Figura 32 (b), a adição de EPDMAT promoveu uma discreta redução no tempo ótimo de cura ( $t_{-90}$ ), para quase toda faixa de composição estudada, sendo a mistura contendo 5 phr de EPDMAT aquela que apresentou o menor valor de  $t_{-90}$ . Este resultado sugere que nesse teor haja uma melhor transferência de massa do sistema de aceleração do resíduo, devido à redução da tensão interfacial entre os componentes da mistura e a matriz de EPDM. É importante observar que essa aceleração não foi observada para mistura contendo 10 phr de EPDMAT. Este comportamento pode ser atribuído a uma saturação da interface decorrente da elevada quantidade de agente interfacial.

Com relação à taxa de vulcanização (CRI), Tabela 14, a mistura contendo 5 phr de EPDMAT apresentou a maior taxa de vulcanização se comparado as outras composições compatibilizadas e sem compatibilizante (BR), sendo esse valor 14,3 % superior que ao da composição sem compatibilizante (BR). Embora esse teor (5phr) tenha promovido um pequeno retardo no início do processo de cura, verifica-se que após o início das reações de vulcanização esse foi o que apresentou a maior taxa de vulcanização, corroborando os resultados encontrados para o tempo ótimo de cura ( $t_{-90}$ ), sugerindo que este teor favoreça o aumento da concentração de complexos ativados, substâncias intermediárias responsáveis pelas reações de vulcanização.



(a) (b)  
 Figura 32- Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r (100/80): (a) Tempo de segurança (ts1) e (b) Tempo ótimo de cura (t-90).

Tabela 14- Índice de velocidade de cura (CRI) para as misturas com diferentes teores de compatibilizante (EPDMAT).

AMOSTRA	CRI (min) <sup>-1</sup>
BP	6,59
BR	5,53
3	5,88
5	6,33
7	5,85
10	5,25

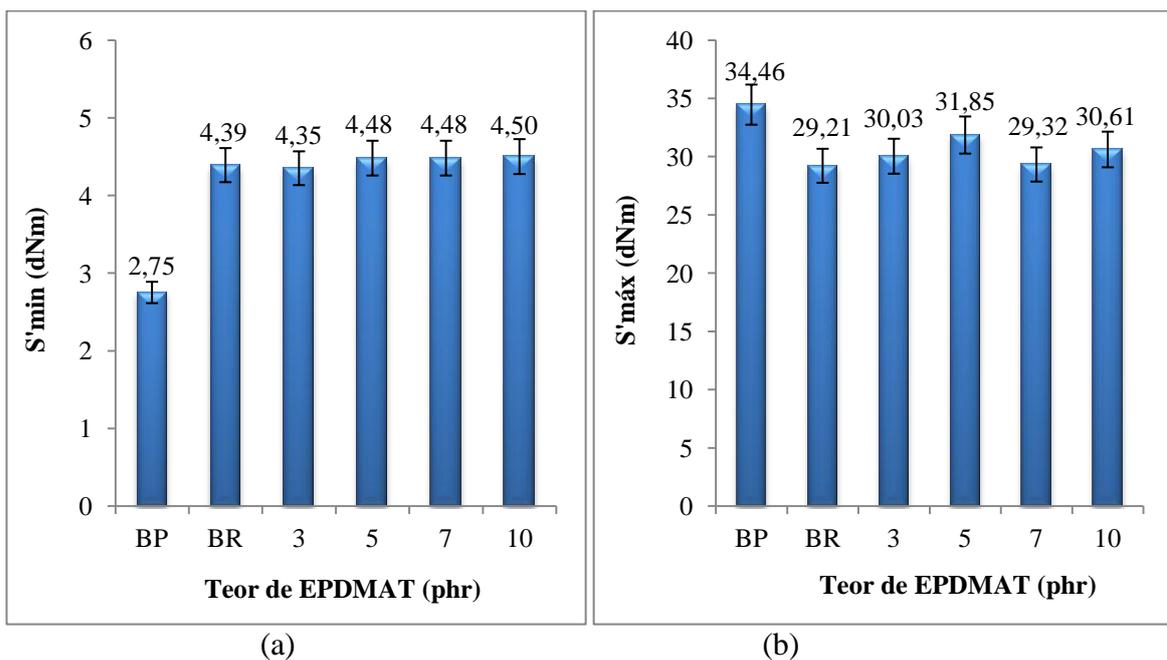
O torque mínimo ( $S'_{\text{mín}}$ ) está relacionado diretamente com a viscosidade dos compostos não vulcanizados durante o processamento (CASTRO *et al.*, 2003). A adição de cargas promove um aumento no torque mínimo ( $S'_{\text{mín}}$ ) se comparada à composição sem carga (BP), Figura 33 (a). Resultado semelhante foi observado por BAËTA, 2007. Segundo a autora, durante a determinação do torque mínimo, as cadeias se encontram em regime total de fluidez. Quando partículas sólidas estão presentes na mistura, essas exercem uma tensão de cisalhamento adicional impedindo o escoamento das cadeias poliméricas. O resultado do balaço de força nesse estado de fluidez traduz-se em um aumento do torque mínimo.

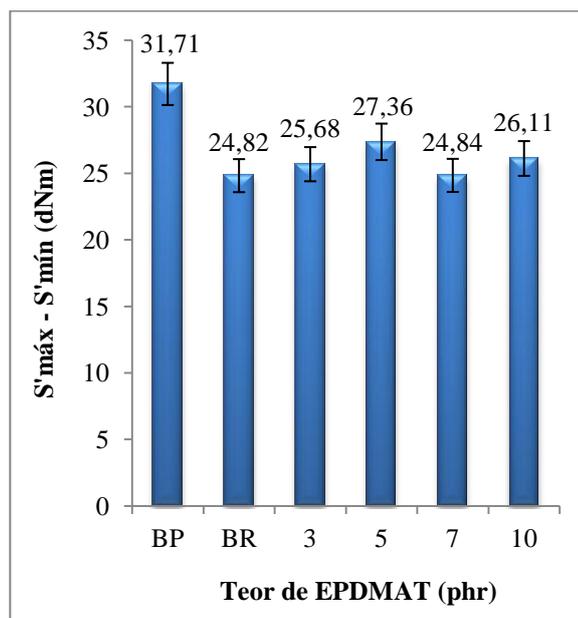
Na Figura 33 (a) observou-se que a adição de EPDMAT, nos diferentes teores investigados, não afetou significativamente o torque mínimo ( $S'_{\text{mín}}$ ), sugerindo que o mesmo não afetará a processabilidade das composições estudadas.

O torque máximo ( $S'_{\text{máx}}$ ) está relacionado com a rigidez macromolecular sendo considerada uma medida da densidade das ligações cruzadas e da susceptibilidade da ocorrência de reticulação. Na Figura 33 (b) observa-se que a adição de resíduo, mistura (BR), promoveu a redução do torque máximo se comparada com a mistura sem resíduo (BP). Este resultado sugere que a presença do resíduo de EPDM (EPDM-r), contendo negro de fumo, contribui para uma redução da densidade de ligação cruzada. Essa redução da densidade de ligação cruzada pode estar associada à baixa eficiência das reações de cura devido à baixa dispersão da carga na matriz de EPDM. A formação de agregados ou domínios com maior concentração de cargas reduz a solubilidade dos reagentes na matriz de EPDM, matriz

predominantemente apolar, prejudicando a difusão dos reagentes, afetando as reações de cura. A adição de EPDMAT mostra uma tendência de aumento do torque máximo, destacando-se a mistura contendo 5 phr de EPDMAT, que apresentou valor de torque máximo 9,04% superior que o da mistura sem compatibilizante (BR). Embora represente um pequeno aumento, este resultado sugere a ação interfacial do EPDMAT, melhora na transferência de massa do sistema para a matriz polimérica, seja pela melhoria da solubilização dos componentes e/ou pela maior dispersão das cargas.

Os valores da diferença ( $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$ ), Figura 33 (c), fornecem uma ideia da extensão da formação de ligações cruzadas durante o processo de vulcanização. Observa-se uma redução desse parâmetro com a adição de resíduo, mistura (BR) e, dentre as misturas compatibilizadas aquela apresentou uma diferença significativa no valor de ( $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$ ) foi a mistura com 5 phr de EPDMAT, corroborando os resultados encontrados para o torque máximo, Figura 33 (b), dessa composição.





(c)

Figura 33- Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r (100/80): (a) Torque mínimo ( $S'mín$ ), (b) Torque máximo ( $S'max$ ) e (c) Diferença entre o torque máximo e mínimo.

#### 6.4.2 Misturas EPDM/EPDM-r (100/80) curadas com peróxido de dicumila.

As Figuras 34 (a) e (b) apresentam o tempo de segurança ( $ts_1$ ) e o tempo ótimo de cura ( $t-90$ ) das composições estudadas. Observa-se que a adição de resíduo afeta o processo de reticulação da borracha estudada. Conforme apresentado no item 6.2, o resíduo utilizado neste trabalho apresenta negro de fumo como carga em sua composição. Acredita-se que os grupos funcionais de superfície do negro de fumo estejam ligados às bordas das camadas de grafite, sendo principalmente compostos de ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas e quinonas. De acordo com a literatura o negro de fumo pode atuar como absorvedor de radiação UV, capturador de radicais livres e desativador de estados excitados (ALLEN *et al.*, 2000; PEÑA *et al.* 2000 apud MAIA, 2006 )

A resistência à pré-cura, tempo de segurança ( $ts_1$ ), Figura 34 (a), aumenta drasticamente para mistura com resíduo (BR), no sistema de cura com DCP. No entanto, nenhuma alteração significativa foi observada nas misturas compatibilizadas.

Analisando o tempo ótimo de cura ( $t-90$ ), Figura 34 (b), a mistura contendo 5 phr de EPDMAT apresentou um discreto incremento desse parâmetro, se comparado as outras

composições compatibilizadas (3,7,10 phr), esse resultado indica que, nesse teor, ocorre um pequeno retardo no processo de cura do material.

De uma maneira geral, a adição de resíduo, mistura (BR), promove uma redução acentuada na taxa de cura, Tabela 15. Nota-se também que a adição de EPDMAT, para faixa estudada (3, 5, 7, 10 phr), não afeta de maneira significativa esse comportamento, esses resultados corroboram a hipótese de que o resíduo afeta o processo de cura destas composições.

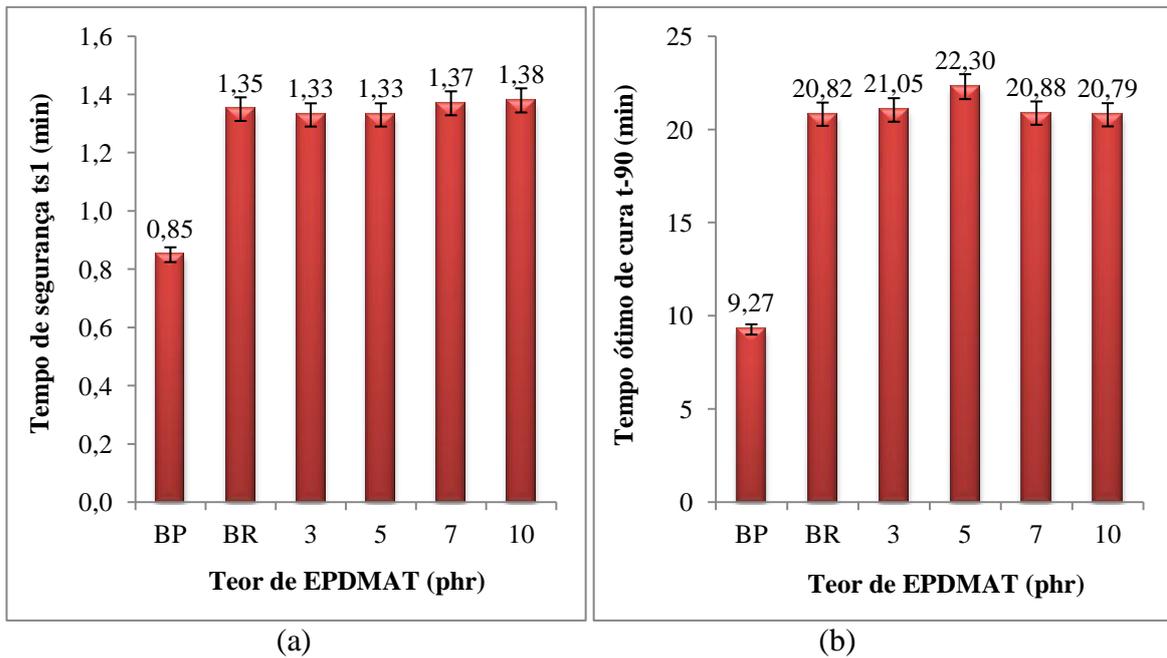


Figura 34- Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-r (100/80): (a) Tempo de segurança (ts1) e (b) Tempo ótimo de cura (t-90).

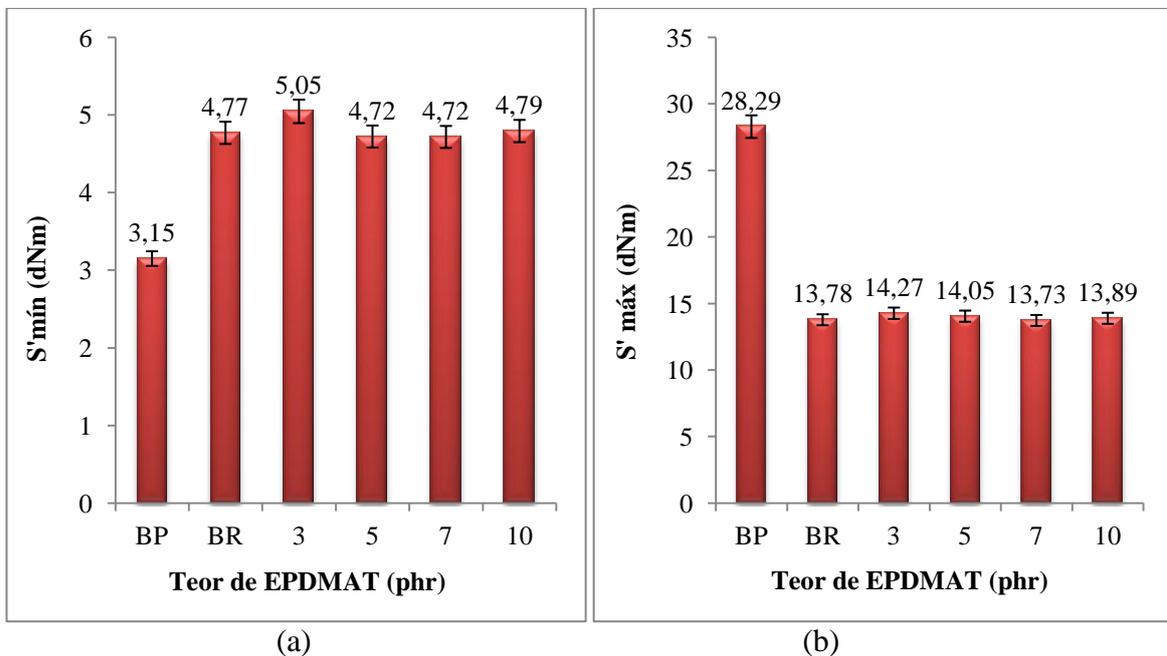
Tabela 15- Índice de velocidade de cura (CRI) para as misturas com diferentes teores de compatibilizante (EPDMAT).

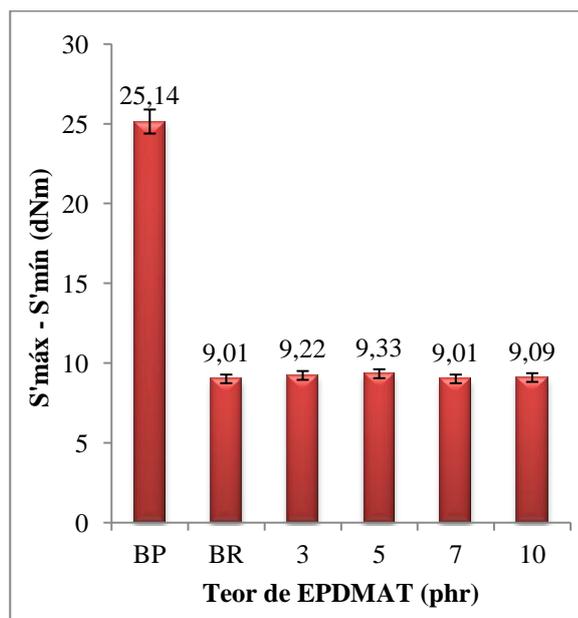
AMOSTRA	CRI (min) <sup>-1</sup>
BP	11,88
BR	5,14
3	5,07
5	4,77
7	5,13
10	5,15

A adição de resíduo (EPDM-r) promove um aumento do torque mínimo ( $S'_{\text{mín}}$ ), Figura 35 (a). Este comportamento já era esperado em decorrência da natureza reticulada do resíduo e da presença de cargas orgânicas no mesmo. A adição de EPDMAT não afetou de maneira significativa esse parâmetro.

Na Figura 35 (b), verifica-se que a adição de resíduo causa a redução do torque máximo ( $S'_{\text{máx}}$ ), indicando uma redução na quantidade de ligações cruzadas formada durante o processo de cura, uma vez que o negro de fumo pode está atuado como capturador de radicais livres, sendo assim a quantidade de radicais livres efetivamente disponíveis para o processo de reticulação da borracha seria reduzido, afetando o processo de cura desse material. A adição de EPDMAT não alterou de modo significativo os valores deste parâmetro, sendo observado um discreto incremento para as misturas com (3 e 5 phr) de compatibilizante.

Observa-se um decréscimo no ( $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$ ) com a adição de resíduo, Figura 35 (c), o que se deve, provavelmente, a redução das reações de cura. A presença de EPDMAT não afetou de maneira significativa esse parâmetro, sendo verificado um discreto incremento para as mistura com 3 e 5 phr de compatibilizante.





(c)

Figura 35- Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-r (100/80): (a) torque mínimo ( $S'mín$ ), (b) Torque máximo ( $S'max$ ) e (c) Diferença entre o torque máximo e mínimo.

#### 6.4.3 Efeito do sistema de cura nos parâmetros reométricos

Vários pesquisadores têm mostrado que o desenvolvimento de misturas vulcanizadas com boas propriedades finais, passa pela escolha do sistema de vulcanização mais adequado para misturas, dentre eles destacam-se: sistemas a base de enxofre, bismaleimida, dimetilol fenólico, e peróxidos dentre outros, nas propriedades mecânicas de várias misturas imiscíveis (KOSHY *et al*, 1993, CORAN *et al.*, 1998; NAKASON *et al.*, 2006).

A terpolimerização de etileno, propileno e monômeros de dieno produz produtos elastoméricos conhecidos como etileno etileno propileno dieno (EPDM), borrachas, em que a introdução do monômero de dieno permite a vulcanização com enxofre e peróxido (ZACHARY, 2008). No entanto, a reticulação com enxofre é fortemente dependente do monômero presente no EPDM, uma vez que a dupla ligação presente nessa estrutura servirá de sítio para a vulcanização com enxofre, já na reticulação com peróxido tanto a dupla quanto os hidrogênios alílicos podem ser utilizados como sítios para cura dessa borracha. Ambos os sistemas de cura são utilizados produzindo resultados satisfatórios para a reticulação da borracha EPDM (NICOLINI *et al.*, 2009; ZANCHET *et al.*, 2006).

A Figura 36 (a) apresenta, de modo comparativo, o tempo de segurança das misturas reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila. Observa-se nas composições com enxofre que as misturas com resíduo (BR), apresentam tempo de segurança menor que a mistura sem resíduo (BP), ou seja, o resíduo tende a acelerar o processo de vulcanização, resultado esse já observado anteriormente e, esperado uma vez que o resíduo de EPDM-r contém sistema de aceleração residual. Resultado contrário foi encontrado para as misturas curada com DCP, indicando que a adição de resíduo tende a retardar o processo de cura. A adição de EPDMAT, não afetou de maneira significativa esse parâmetro para ambos os sistemas.

O tempo ótimo de cura ( $t_{-90}$ ), Figura 36 (b), para as misturas vulcanizadas com enxofre sem resíduo (BP) é superior ao da mesma mistura contendo DCP. Observa-se que essa diferença é a maior diferença encontrada nas amostras, indicando que a adição de cargas, resíduo de EPDM-r, exerce grande influência. Comparando as misturas contendo carga, nota-se que as curadas com peróxido apresentaram um retardo no processo de cura.

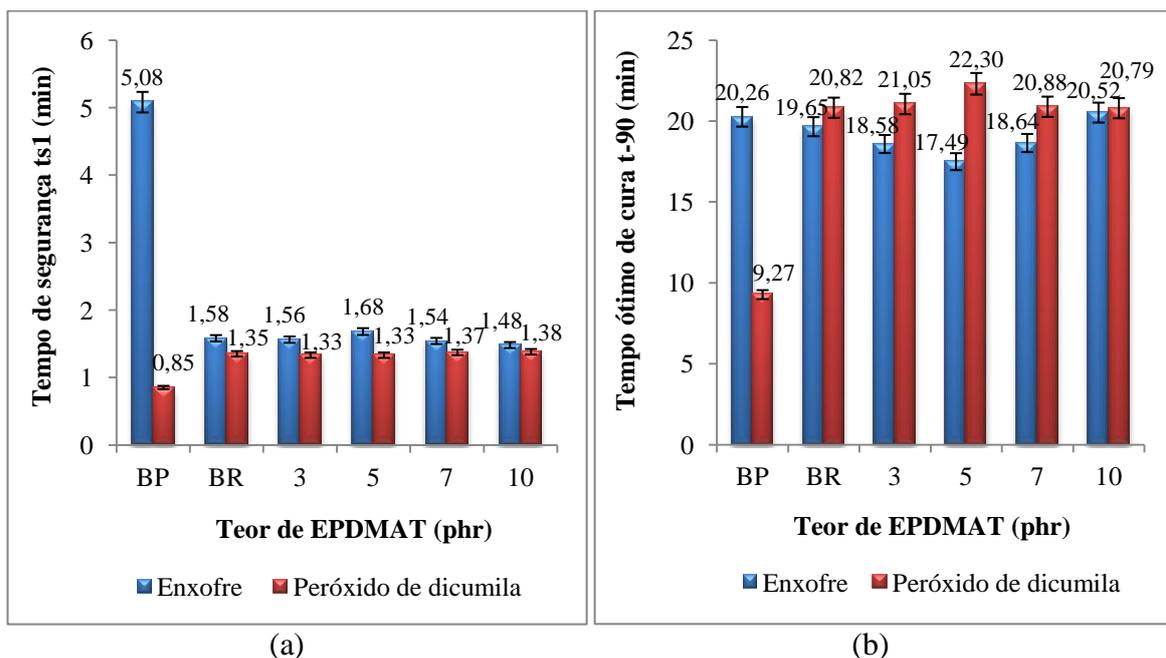
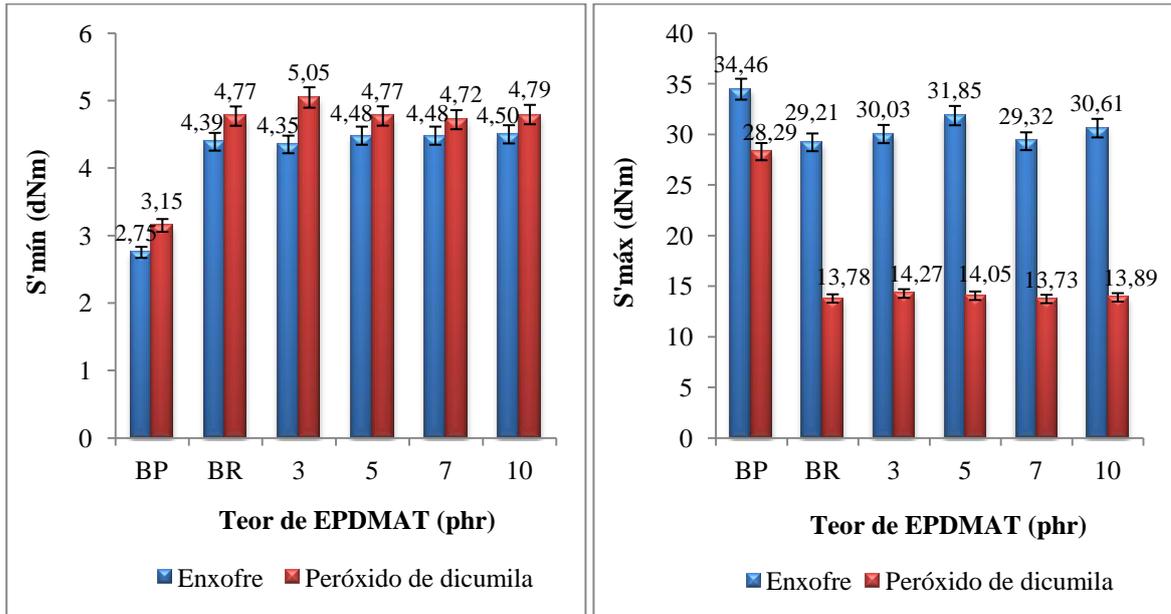
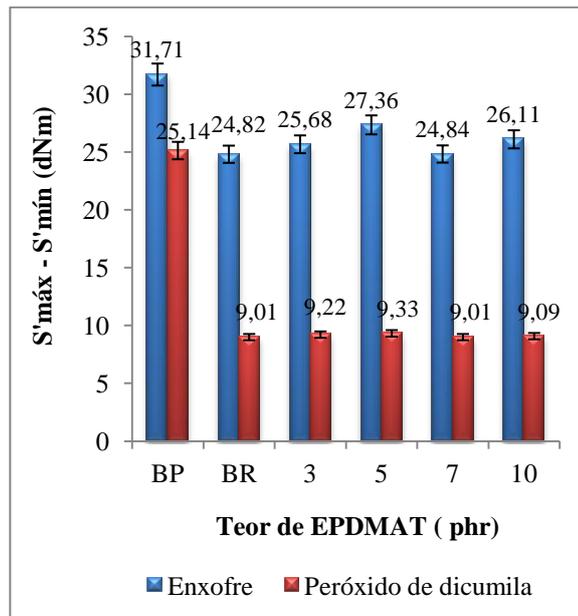


Figura 36- Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-r (100/80 phr) para o sistema de reticulação com enxofre e peróxido de dicumila: (a) tempo de segurança ( $t_{s1}$ ),



(a)

(b)



(c)

Figura 37- Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-r (100/80 phr) para o sistema de reticulação com enxofre e peróxido de dicumila: (a) torque mínimo, (b) torque máximo e (c) diferença entre o torque máximo e mínimo.

Na, Figura 37 (a), as misturas contendo DCP apresentaram valores de torque mínimo superiores aos das misturas curadas com enxofre. Considerando que nessa etapa as reações de cura ainda não começaram, essas diferenças podem ser atribuídas à dispersão das cargas na matriz EPDM no estado “melt”, de processamento. Os elementos experimentais até aqui

investigados não permitem tecer considerações mais profundas que permitam elucidar o aumento da viscosidade da mistura, frente aos dois sistemas estudados.

A Figura 37 (b) mostra que a adição de resíduo em ambas as misturas, com enxofre e peróxido de dicumila, apresentam valores inferiores de torque máximo se comparado a mistura sem resíduo (BP). Nas misturas contendo resíduo, curadas com DCP verifica-se que o torque máximo reduz drasticamente, sugerindo uma menor densidade de ligação cruzada. Essa redução também se observa nas misturas curadas com enxofre, porém em menor extensão. Este resultado pode indicar que a presença de negro de fumo atua como acceptor de radicais livres, reduzindo a reação de cura nas misturas com DPC.

Esse efeito pode ser bem visualizado, quando analisamos os valores da diferença entre os torques ( $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$ ), Figura 37 (c). Para as misturas com enxofre contendo resíduo (BR) o valor do ( $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$ ) é 21,73% menor que a mistura sem resíduo (BP), já as misturas com peróxido de dicumila contendo resíduo (BR) esse valor é 64,16% menor que o valor apresentado pela mistura sem resíduo (BP). Esses resultados mostram que o sistema de cura com enxofre é menos afetado com a presença do resíduo (EPDM-r), quando comparado com misturas curadas com peróxido de dicumila.

## **6.5 Propriedades mecânicas das misturas EPDM/EPDM-r compatibiliza com EPDMAT**

### **6.5.1 Resistência à tração e a deformação na ruptura**

#### **6.5.1.1 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas vulcanizadas com enxofre**

A Figura 38 (a) apresenta o resultado de resistência à tração na ruptura das composições estudadas. Nota-se que a adição de resíduo, mistura (BR), promove uma melhoria dessa propriedade, se comparado à mistura sem resíduo (BP), indicando um efeito de reforço do EPDM-r, pois este contém em sua composição o negro de fumo.

Analisando as misturas com e sem EPDMAT, Figura 38 (a), observa-se um incremento da tração na ruptura para quase toda composição. O melhor resultado observado foi para mistura com 5 phr de EPDMAT, esse resultado pode ser justificado considerando a natureza química do compatibilizante (EPDMAT). O EPDMAT apresenta um certo caráter polar devido a presença da cadeia modificada, esse caráter polar pode contribuir para melhor

dispersão da carga (resíduo), aumentando a interação carga-polímero. Este melhora na adesão interfacial, originado pelo aumento do número de interações entre as fases, possibilita às partículas de borracha suportarem parte da força aplicada, aumentando os valores de tração.

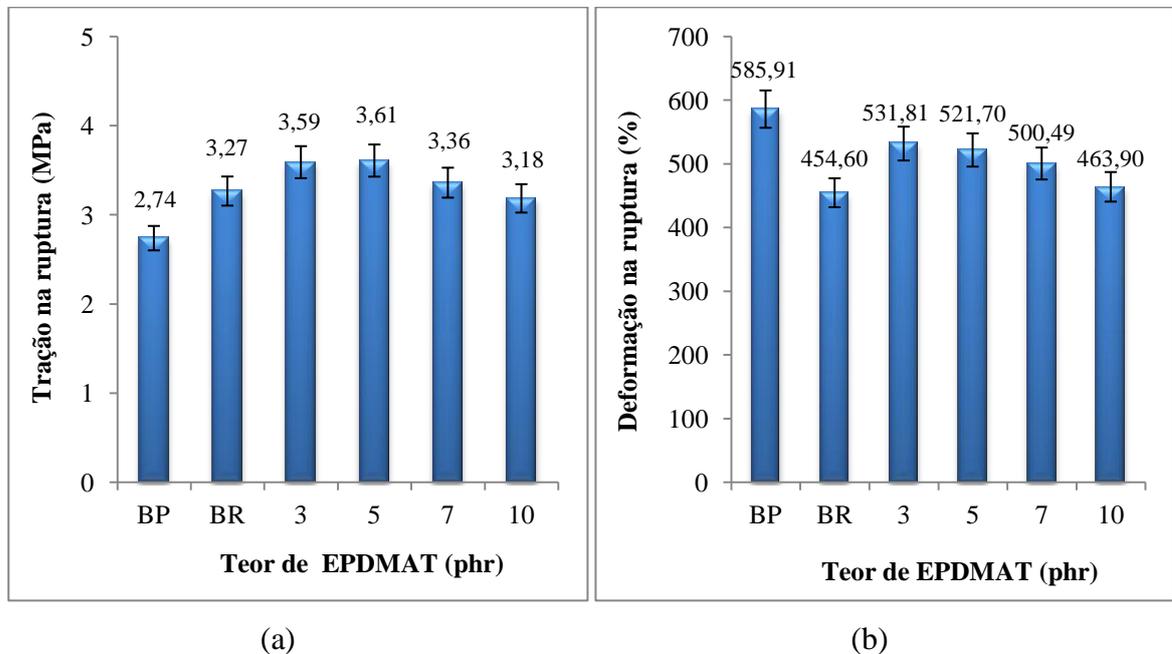


Figura 38- Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) vulcanizada com enxofre: (a) resistência à tração na ruptura e (b) deformação na ruptura.

Na Figura 38 (b), observa-se que a deformação na ruptura, de todas as misturas compatibilizadas (3, 5, 7 e 10 phr), foi superior ao da mistura sem compatibilizante (BR), sendo o melhor resultado observado para a mistura contendo 3 phr de EPDMAT. A adição de resíduo (EPDM-r) à mistura (BR) promove a redução na deformação na ruptura, quando comparado à composição sem resíduo (BP). Resultado semelhante foi encontrado por POH *et al.*, 2002, em estudo da adição de carga, negro de fumo, em misturas SMR/NR. Os autores atribuíram esse comportamento a dificuldade tanto de dispersão da carga quanto de deformação destas, afetando a transferência a energia entre as fases, causando rompimento prematuro do material.

Vale ressaltar que a adição de 10 phr de compatibilizante tanto para a tração na ruptura quanto para a resistência ao rasgamento foi a que apresentou o menor valor para esses parâmetros se comparado à mistura sem compatibilizante (BR), esse resultado sugere a saturação da interface carga-polímero. Resultado semelhante foi observado anteriormente por CARMO, (2008), em estudos da compatibilização com 5 e 10 phr da mistura de

EPDM/EPDM-R, utilizando EPDM modificado com 1-dodecanotiol (EPDMSDD) como agente compatibilizante. Nesse trabalho o autor atribuiu a redução dessas propriedades, com a adição de 10 phr de compatibilizante, à ocorrência de saturação da atividade interfacial entre o EPDM-R e a matriz, decorrente do excesso de agente compatibilizante.

#### **6.5.1.2 Efeito do teor de compatibilizante (EPDMAT) nas misturas curadas com peróxido de dicumila**

Na Figura 39 (a) e (b), nota-se um incremento tanto na tração quanto na deformação na ruptura nas misturas contendo de resíduo. Conforme comentado anteriormente a melhoria promovida na resistência à tração com adição de resíduo é um indicativo da atuação desse resíduo como carga de reforço, uma vez que apresenta negro de fumo em sua composição.

Analisando os valores de tração na ruptura das misturas compatibilizadas com EPDMAT, Figura 39 (a), observa-se uma melhoria para quase toda faixa estudada quando comparado a mistura sem compatibilizante (BP), sendo o melhor resultado obtido para a mistura contendo 5 phr de EPDMAT.

Na Figura 39 (b), nota-se uma melhoria da deformação na ruptura em toda faixa estudada quando compara mistura sem EPDMAT (BP). Entre as misturas compatibilizadas, o melhor resultado foi obtido quando 5 phr de EPDMAT estão presentes na mistura. A otimização destas propriedades para esse teor é tomado como um indicativo de que a adição de 5 phr é o teor ótimo para esse sistema de cura, esse promove uma melhoria na interação entre as fases, fortalecendo a interface do sistema; condição considerada fundamental para a transferência de tensões entre as fases presentes na mistura.

Analisando ainda as misturas compatibilizadas contendo 10 phr de EPDMAT, verifica-se que essa foi aquela que, novamente, apresentou a menor propriedade. Esse resultado pode ser atribuído, provavelmente, à saturação na interface.

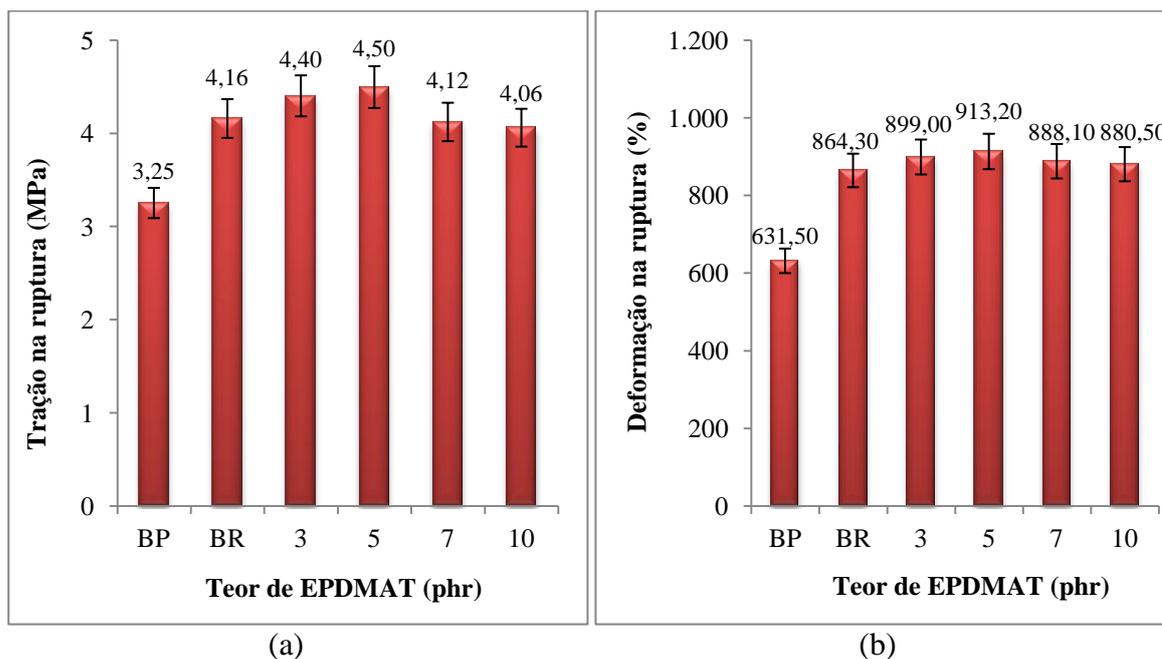


Figura 39- Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) curada com peróxido de dicumila: (a) resistência à tração na ruptura e (b) deformação na ruptura.

### 6.5.1.3 Efeito do sistema de cura nas propriedades mecânicas (Tração e deformação na ruptura)

Considerando que as composições contendo peróxido de dicumila como sistema de cura apresentaram valores de  $(S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}})$ , item 6.4.2, inferiores ao das composições contendo enxofre, e que esses resultados estão associados à densidade de ligação cruzada; era esperado que as propriedades mecânicas dessas composições fossem inferiores ao das composições vulcanizadas com enxofre. No entanto, notou-se um comportamento contrário, as composições contendo peróxido de dicumila apresentaram valores de tração e de deformação na ruptura superiores que aos observados nas composições contendo enxofre, Figura 40.

Essas diferenças observadas nesses resultados estão atreladas ao tipo de ligação envolvida no processo de reticulação dessa borracha. Nas composições curadas com peróxidos são formadas ligações carbono-carbono (-C-C-) que são mais fortes e estáveis que as formadas pela vulcanização com enxofre, (-C-S<sub>x</sub>-C-). A Tabela 16 apresenta os valores de energias de ligação conforme o tipo de ligação cruzada.

Tabela 16- Valores de energia para ligações cruzadas em elastômeros (JÚNIOR, 1984).

Tipo de Ligação Cruzada	Energia de Ligação (KJ mol <sup>-1</sup> )
-C-C-	351
-C-S-C-	285
-C-S-S-C-	265
-C-S <sub>x</sub> -C-	< 267

Além disso, a mobilidade das ligações cruzadas entre segmentos das cadeias do polímero diferem de acordo com o tipo da ligação cruzada formada. As ligações (-C-C-) possuem rotação limitada, as ligações do tipo (-C-S-C-) apresentam uma maior capacidade de rotação em virtude da ponte de enxofre, para as ligações (-C-S-S-C-) a rotação aumenta e os movimentos lineares tornam-se restringidos e por último, para as ligações (-C-S<sub>x</sub>-C-) a rotação e os movimentos lineares aumentam em virtude da formação de pontes polissulfídicas (JÚNIOR, 1984). Esse fato atrelado à energia de ligação justifica a elevada diferença observada para os valores encontrados de deformação na ruptura das composições estudadas.

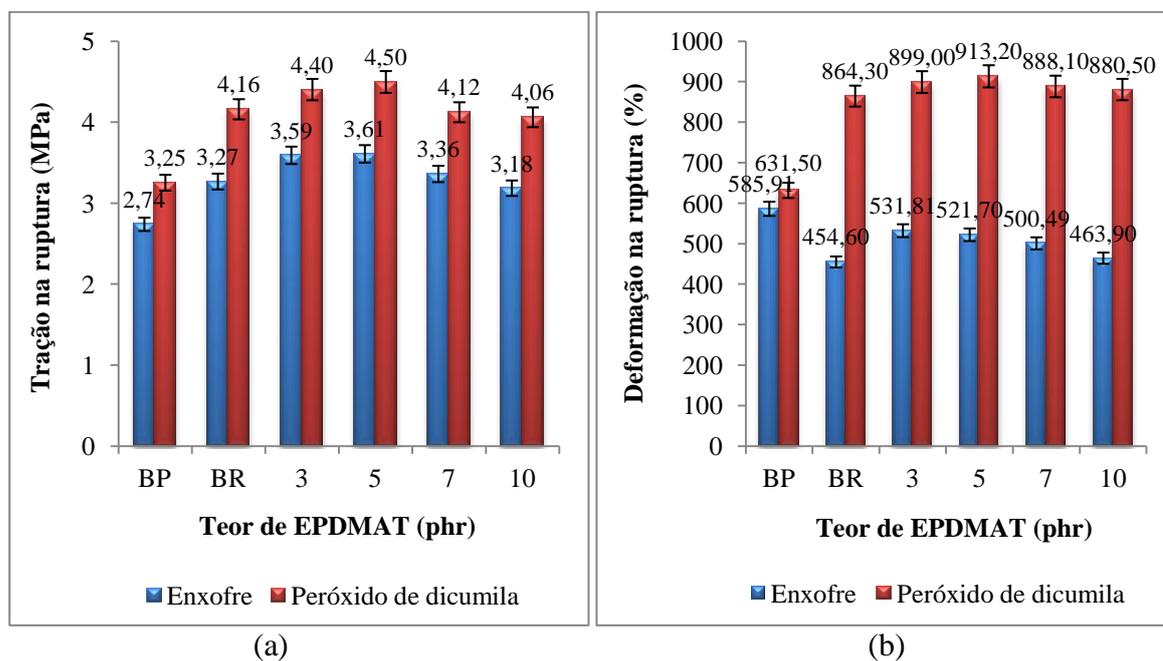


Figura 40- Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) reticulada com enxofre e peróxido de dicumila: (a) Resistência à tração na ruptura e (b) Deformação na ruptura.

## **6.5.2 Resistência ao rasgamento na ruptura das misturas EPDM/EPDM-r compatibilizadas com EPDMAT**

### **6.5.2.1 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas vulcanizadas com enxofre**

A Figura 41 apresenta a resistência ao rasgamento das composições vulcanizada com enxofre. Observou-se que a incorporação de cargas, contendo negro de fumo, causa um aumento na resistência ao rasgamento, indicativo de reforço, se comparado à mistura sem cargas (BP). Resultado semelhante foi encontrado por (ZANCHET *et al.*, 2007) em estudo da incorporação de resíduo industrial de EPDM em composições específica para esse elastômero. Tal comportamento foi atribuído a uma boa interação carga-polímero, o que favoreceu a transferência de tensão ao longo do material.

Na mistura compatibilizada com EPDMAT, verificou-se que apenas a composição com 5 phr de compatibilizante apresentou resultado satisfatório, Figura 41, valor superior ao da composição sem resíduo (BP), sugerindo que para esse sistema de vulcanização, este teor de compatibilizante maximiza a ação interfacial, melhorando essa propriedade. É interessante destacar que a mistura contendo 10 phr de EPDMAT, apresentou valor de tração na ruptura igual a 3,18 MPa e de resistência ao rasgamento igual a 19,55 N/mm, valores inferiores aos encontrados para mistura sem EPDMAT (BR), tração na ruptura e rasgamento iguais a 3,27 MPa e 21,5 N/mm, respectivamente. Confirmando a hipótese da saturação da atividade interfacial entre o EPDM-r e a matriz polimérica.

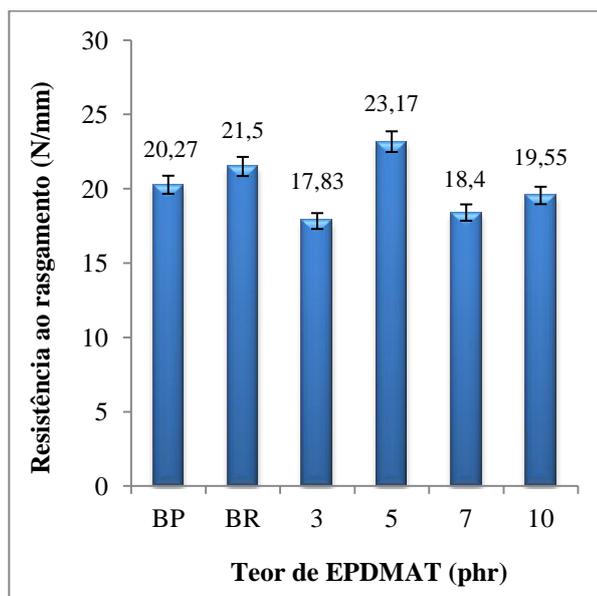


Figura 41- Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) vulcanizada com enxofre.

### 6.5.2.2 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas curadas com peróxido de dicumila

Analisando a resistência ao rasgamento, Figura 42, verifica-se que a adição de resíduo à mistura promove um incremento significativo dessa propriedade, se comparado a misturas sem resíduo (BP). Conforme discutido anteriormente, esse comportamento sugere que o resíduo (EPDM-r) esteja atuando como carga de reforço, melhorando a transferência de energia ao longo do material, resultando numa melhoria dessa propriedade. Verifica-se ainda que a adição de EPDMAT não promoveu uma alteração significativa na resistência ao rasgamento, para todos os teores de compatibilizante investigados, ou seja, na presença de DCP, o EPDMAT tem pouca influência em termos de compatibilização.

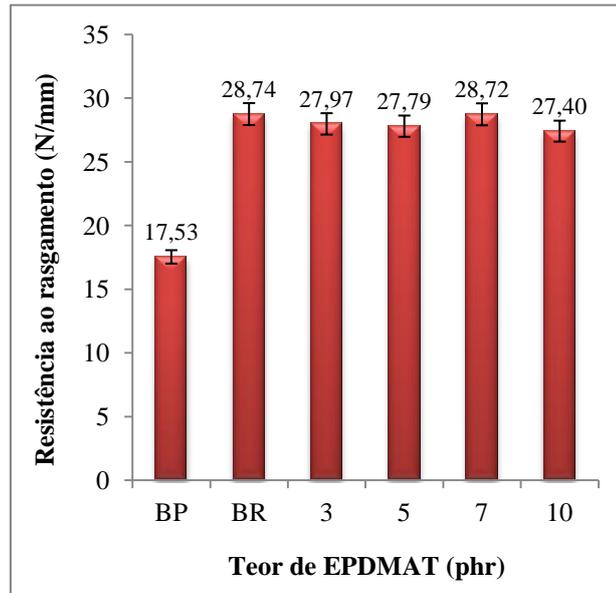


Figura 42- Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) curada com peróxido de dicumila.

### 6.5.2.3 Efeito do sistema de cura na resistência ao rasgamento.

Nota-se na Figura 43 que a resistência ao rasgamento da mistura sem resíduo (BP) vulcanizada com enxofre é superior ao da mistura curada com peróxido de dicumila. Analisando os valores de torque máximo ( $S'_{\text{máx}}$ ), item 6.4.3, verifica-se que esse valor para mistura sem resíduo (BP) curadas com peróxido é inferior que ao da mistura vulcanizada com enxofre sem resíduo (BP), sugerindo que a quantidade de ligações cruzadas para aquelas misturas seja menor, logo sua resistência será menor, o que está de acordo com os resultados encontrados.

No entanto, quando o resíduo está presente na mistura, em presença de peróxido (DCP) ocorre uma melhoria significativa dessa propriedade quando comparado a misturas sem resíduo (BP) e vulcanizadas com enxofre. Esse resultado sugere que o reforço promovido por esse resíduo é mais significativo para as misturas curadas com peróxido. Além disso, conforme comentado no item 6.5.1.3, a ligação carbono carbono(-C-C-) promovida pela cura peroxídica é menor que a ligações di e polissulfídricas formadas pela vulcanização com enxofre, logo o espaço intermolecular será menor e as cargas estarão, provavelmente, mais próximas das cadeias poliméricas, favorecendo a transferência de

energia ao longo do material, promovendo uma melhoria na resistência ao rasgamento, conforme apresentado na Figura 43.

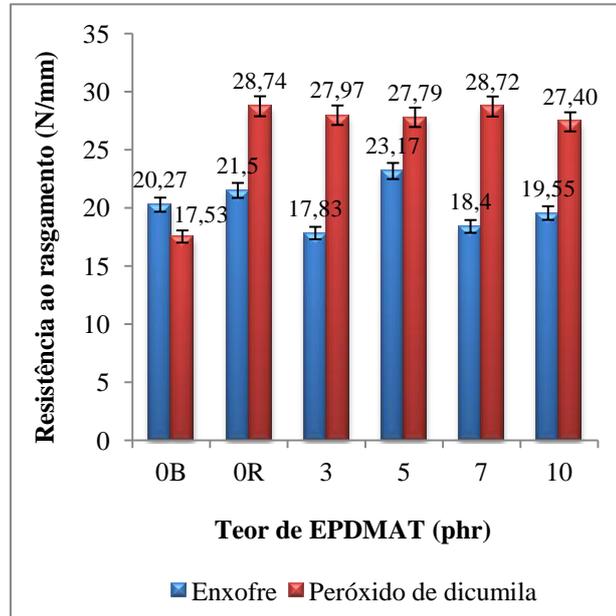


Figura 43- Efeito do teor de compatibilizante na mistura (EPDM/EPDM-r) reticulada com enxofre e peróxido de dicumila.

## 6.6 Estudo da densidade de ligação cruzada

### 6.6.1 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas vulcanizadas com enxofre

Os valores de densidade de ligações cruzadas podem ser determinados a partir dos ensaios de inchamento em solvente, medindo-se a fração em volume de borracha presente na rede inchada ( $V_r$ ) (OLIVEIRA & SOARES, 2002), os cálculos desses parâmetros estão descritos nos itens 5.3.6.7 e 5.3.6.6 respectivamente. Os ensaios de inchamento foram realizados em tolueno.

Os resultados apresentados na Tabela 17 mostram que a adição de resíduo promove uma redução significativa da densidade de ligação cruzada. Esses resultados estão de acordo com os resultados encontrados para a diferença entre os torques ( $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$ ), Figura 33(c). No entanto, ao analisar os resultados de resistência à tração e rasgamento Figura 38 (a) e Figura 41, verifica-se que a composição com resíduo (BR) apresenta valores para essas

propriedades superiores que ao da mistura sem resíduo (BP), indicando que o resíduo atua como uma carga de reforço nessa composição.

Analisando o efeito do teor de compatibilizante (EPDMAT) na mistura EPDM/EPDM-r, Tabela 17, verifica-se que a adição de EPDMAT promove uma redução no valor de densidade de ligação cruzada se comparado à mistura com resíduo e sem compatibilizante (BR). Entretanto, um comportamento inverso é observado para diferença entre os torques ( $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$ ), resistência à tração e rasgamento para essas misturas Figura 33 (c), Figura 38 (a) e Figura 41. Observa-se que as misturas compatibilizadas com EPDMAT apresentaram valores para esses parâmetros maiores que o da mistura com resíduo e sem compatibilizante (BR), observa-se ainda que a composição com 5 phr de EPDMAT foi aquela que apresentou o maior valor encontrado para essas propriedades. A melhoria dessas propriedades observada para essas composições evidenciam o efeito interfacial promovido pelo EPDMAT.

Tabela 17- Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligação cruzada das misturas vulcanizadas com enxofre.

Amostra (phr)	Densidade de ligação cruzada ( $\text{mol}/\text{cm}^3 \times 10^6$ )
BP	12,00
BR	5,12
3	4,06
5	3,57
7	3,83
10	3,31

### 6.6.2 Efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) nas misturas vulcanizadas com peróxido de dicumila

A Tabela 18 apresenta os valores de densidade de ligação cruzada das composições curadas com peróxido de dicumila. A adição de resíduo (EPDM-r) à mistura (BR) promoveu uma redução acentuada desse parâmetro. Esse resultado corrobora a hipótese de que o resíduo esteja afetando o processo de cura, consumindo parte dos radicais livres que seriam utilizados no processo de reticulação da matriz EPDM.

Observa-se que a adição de EPDMAT não alterou significativamente a densidade de ligação cruzada, Tabela 18, embora esses valores sejam ligeiramente inferiores que o da mistura sem compatibilizante (BR), para todas as composições estudadas. Esses resultados corroboram os encontrados para a diferença entre os torques ( $S'máx - S'mín$ ), Figura 35 (c), sugerindo que essas composições apresentam propriedades finais inferiores que o da composição sem compatibilizante (BR). Entretanto, ao analisar os resultados de resistência à tração daquelas composições, Figura 39 (a), nota-se que os teores 3 e 5 phr de EPDMAT, apresentam valores superiores ao da composição sem EPDMAT (BR), sugerindo que a melhoria para essa propriedade está atrelada a modificação na interação/adesão e/ou dispersão promovida pela compatibilização.

É interessante notar que a composição com teor 5 phr de EPDMAT foi a composição que apresentou o melhor resultado observado, sugerindo que há um teor ótimo de compatibilizante a ser adicionado que irá otimizar as propriedades finais das mistura EPDM/EPDM-r. Vale ressaltar ainda, que dentre as composição compatibilizadas a composição com 10 phr de EPDMAT foi a que apresentou o menor valor de densidade de ligação cruzada assim como o de tração na ruptura se comparado a composição sem compatibilizante (BR). Esse resultado corrobora a hipótese de saturação na interface.

Tabela 18- Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligação cruzada das misturas curadas com peróxido de dicumila.

<b>Amostra (phr)</b>	<b>Densidade de ligação cruzada-DLC (<math>\text{mol}/\text{cm}^3 \times 10^7</math>)</b>
BP	58,40
BR	2,87
3	2,77
5	2,70
7	2,35
10	2,21

### 6.6.3 Efeito do sistema de cura na densidade de ligação cruzada

Analisando os valores de densidade de ligação cruzada para as composições reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila, Tabela 19, observa-se que a adição de resíduo promoveu uma redução no valor de densidade de ligação cruzadas das composições com ambos os sistemas de reticulação, no entanto, essa redução é mais acentuada para a composição reticuladas com peróxido de dicumila, em que a composição contendo resíduo (BR) apresentou valor de densidade de ligação cruzada 95,08% inferior que ao da composição sem resíduo (BP).

Diante desse resultado, era esperado que as composições reticuladas com peróxido apresentassem propriedades mecânicas inferiores aos das composições reticuladas com enxofre. Porém, de uma maneira geral, nota-se que as composições reticuladas com peróxido apresentaram valores superiores que as reticuladas com enxofre. Essa diferença pode ser atribuída à natureza das ligações formadas pelo sistema de reticulação com peróxido, que promove ligações (-C-C-) entre as cadeias poliméricas que são mais estáveis e mais fortes do que as formadas pelo sistema com enxofre (-C-S<sub>x</sub>-C-), conforme já comentado anteriormente. Vale ressaltar que a adição adequada de compatibilizante as misturas com os sistemas de reticulação em questão promoveu uma melhoria nas propriedades finais das mesmas.

Tabela 19- Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligação cruzada das misturas reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila.

Amostra (phr)	Densidade de ligação	Densidade de ligação
	cruzada- DLC (mol/cm <sup>3</sup> x 10 <sup>6</sup> ) <sup>a</sup>	cruzada- DLC (mol/cm <sup>3</sup> x 10 <sup>7</sup> ) <sup>b</sup>
BP	12,0	58,4
BR	5,12	2,87
3	4,06	2,77
5	3,57	2,70
7	3,83	2,35
10	3,31	2,21

<sup>a</sup>Misturas vulcanizadas com enxofre; <sup>b</sup> Misturas curadas com peróxido de dicumila.

## 6.7 Propriedade Reológica.

O reforço em elastômeros ocasionados pela adição de partículas sólidas como negro de fumo e sílica foi extensivamente estudado na década de 1960 e 1970 (DONNET & CUSTODERO, 2005). A designação ativa ou reforçante se refere à influência da carga na, viscosidade, viscoelasticidade do composto e nas propriedades mecânicas, tal como a tensão na ruptura, dureza, abrasão e resistência ao rasgo (LEBLANC, 2002).

FRÖHLICH *et al.* (2005) avaliaram o efeito de reforço promovido por cargas em matriz elastômerica. Segundo os autores o efeito de reforço é extremamente dependente do teor de carga adicionado a matriz polimérica, das propriedades do polímero, das propriedades da carga e do tipo de processamento. Os resultados encontrados pelos autores mostraram uma redução do módulo complexo ( $G^*$ ) com o aumento da deformação, esse fenômeno é conhecido por efeito Payne.

Através do efeito Payne é possível avaliar o efeito da adição de cargas em matriz polimérica através da alteração no comportamento viscoelástico dessas composições frente a deformações aplicadas. Quando uma carga é adicionada à mistura, interações do tipo carga-carga e carga-polímero podem ocorrer, sendo que, a prevalência de uma em relação a outra depende de vários fatores inclusive quantidade de carga adicionada. Essas interações entre as cargas podem ser observadas pelo decaimento do valor do módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ) em função da deformação, fenômeno conhecido por efeito Payne. Essa queda do módulo pode ser atrelada ao colapso da rede de carga-carga presente no composto.

Com a finalidade de avaliar o efeito da adição da carga (EDPM-r) na matriz de EPDM, e o efeito interfacial promovido pelo agente EPDMAT, foram realizados ensaios reológicos das composições vulcanizadas com enxofre, utilizando o RPA.

A Figura 44, apresenta a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da deformação. Os resultados obtidos mostraram que as composições contendo 80 phr de resíduo (EPDM-r) apresentaram módulo complexo ( $G^*$ ), a baixa deformação, um pouco superior ao da composição sem resíduo (BP). Esse resultados está relacionado com a formação de agregados, ou seja, maior interações carga-carga; como consequência da grande quantidade de resíduo adicionada. Nota-se um decaimento do módulo complexo ( $G^*$ ) com o aumento da deformação, esse comportamento para as misturas com resíduo, está relacionado a quebra dos agregados, ou seja, quebra das interações carga-carga. Essa diferença entre os módulos ( $G^*$ ), a baixa e alta deformação, resulta em um comportamento não linear,

conhecido como Efeito Payne. No que se refere a adição de EPDMAT, observou-se que sua adição não promoveu alterações significativa no módulo complexo ( $G^*$ ) das composições avaliadas, em toda faixa de deformação estudada.

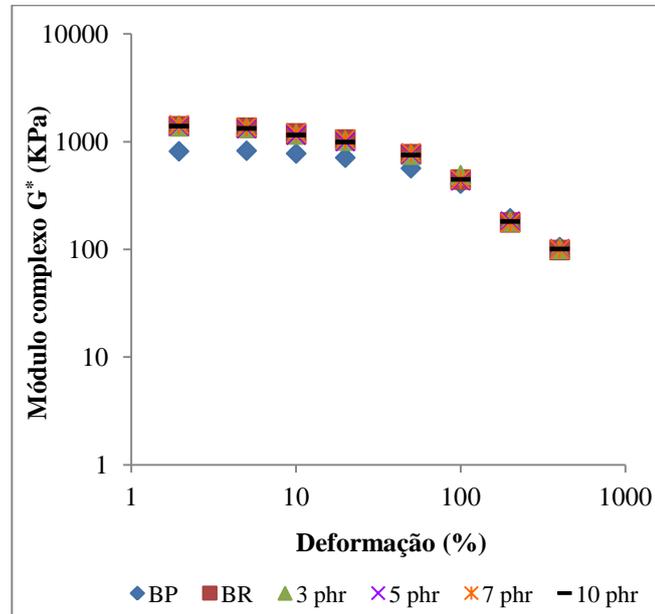


Figura 44- Variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da deformação das amostras com diferentes teores de EPDMAT.

A Figura 45, apresenta o comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função deformação, a uma frequência constante, para as composições com e sem resíduo (EPDM-r), variando o teor de EPDMAT. Observa-se que a baixa deformação, as composições contendo resíduo (EPDM-r) apresentaram valores dos módulos ( $G'$ ) e ( $G''$ ) superiores aos das composições sem EPDM-r (BP). Esse comportamento pode ser relacionado ao favorecimento das interações carga-carga conferindo maior elasticidade a essas composições. Nota-se uma redução do módulo complexo ( $G'$ ) com o aumento da deformação, essa alteração no comportamento dessas composições está atrelado a quebra dos agregados, ou seja, quebras das interações carga-carga, que conferem elasticidade ao material. Nota-se também que a alta deformação ocorre o cruzamento entre as curvas de  $G'$  e  $G''$ , devido a alteração no comportamento elástico/viscoso. Esse comportamento é um indicativo de que a elasticidade é fortemente dependente da taxa de deformação aplicada; a altas deformações ocorre uma redução na elasticidade por conta da quebra dos agregados, conforme comentado anteriormente.

Analisando o efeito da adição de EPDMAT, nota-se que as composições compatibilizadas apresentam comportamento semelhante ao das composições com resíduo e que para todo teor de EPDMAT estudado não foi observado uma alteração significativa dos módulos.

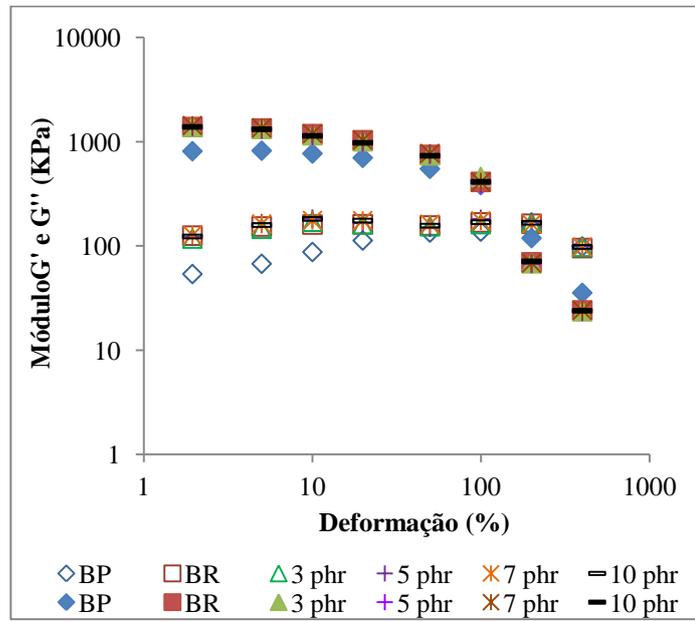


Figura 45- Variação do módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) versus deformação para composições (EPDM/EPDM-r) com diferentes teores de compatibilizante (EPDMAT).

A variação da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) com a taxa de cisalhamento das amostras com e sem EPDMAT é mostrada na Figura 46. Observa-se que a adição de cargas promove um aumento na resistência à deformação da borracha EPDM e, portanto aumenta a resistência ao fluxo, traduzido em aumento na viscosidade, esses resultados corroboram os encontrados para torque mínimo, Figura 33 (a). No entanto, esse aumento é mais pronunciado a baixas taxas de cisalhamento do que para as regiões com alta taxa de cisalhamento, onde ocorre a convergência das curvas de viscosidade. Para as misturas com EPDMAT não foi observado uma alteração significativa da viscosidade complexa, para todos os teores avaliados.

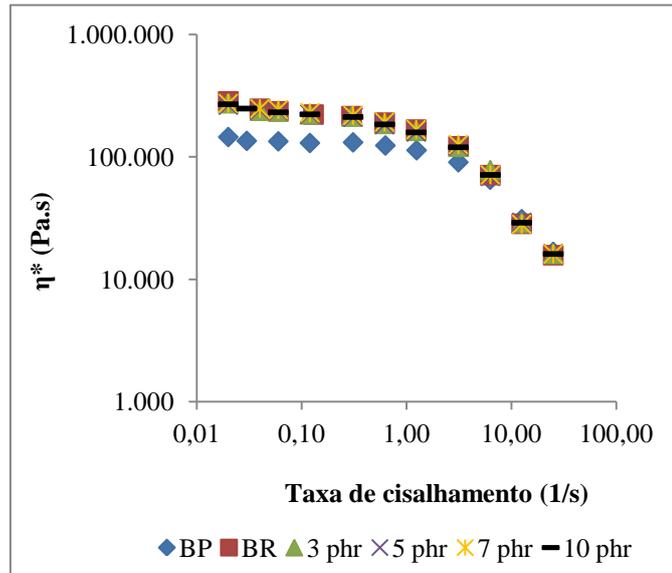


Figura 46- Viscosidade complexa versus taxa de cisalhamento para as misturas EPDM/EPDM-r (100/80) com diferentes teores de EPDMAT.

## 6.8. Estudo da morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV)

### 6.8.1 Efeito do teor de EPDMAT nas composições de EPDM contendo resíduo de EPDM (EPDM-r) vulcanizadas com enxofre

As Figuras 47 (a) a (e) mostram a superfície de fratura em nitrogênio líquido da mistura EPDM/EPDM-r (100/80) sem e com a adição de 3 a 10 phr do compatibilizante EPDMAT. Observa-se na Figura 47 (a), para a composição sem compatibilizante (BR) a formação de uma estrutura bifásica, uma região cinza atribuída a matriz de EPDM com partículas mais claras em sua superfície, sendo essas atribuídas ao resíduo (EPDM-r). Essas partículas possuem tamanhos diferentes e encontram-se muito próximas formando agregados, nota-se ainda que os agregados formados não se encontram distribuídos de maneira homogênea na superfície fraturada, sendo encontradas áreas escuras sem a presença desses, sugerindo a baixa dispersão dos mesmos.

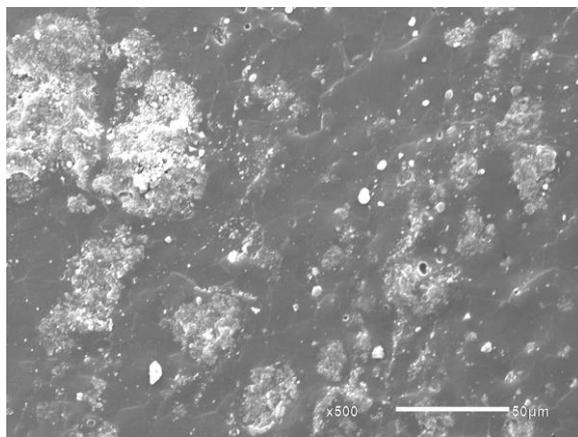
A Figura 47 (b) a (e) apresenta as superfícies de fratura das composições com 3,5,7 e 10 phr de EPDMAT, nota-se uma alteração na morfologia dessas composições. Nas Figuras 47 (b) e (c) observa-se a presença de uma superfície com aparência mais homogênea, sugerindo uma maior dispersão das partículas na matriz, devido à presença do EPDMAT.

Essa modificação pode se atribuída a difusão e habilidade do compatibilizante em permanecer na interface entre as fases dos constituintes, promovendo uma redução da energia interfacial, reduzindo a agregação das partículas (MELO *et al.*, 2000).

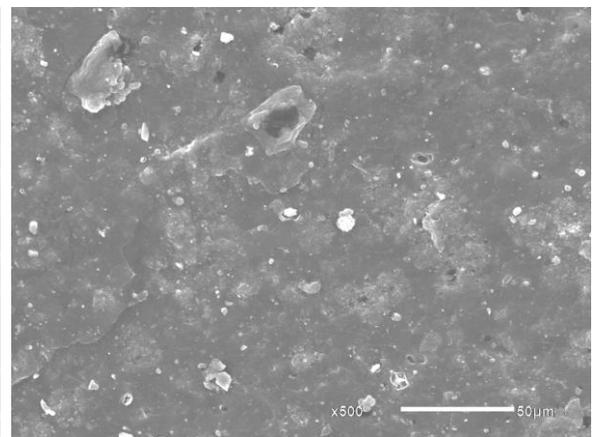
A maior dispersão das partículas na matriz de EPDM afetará as propriedades finais das misturas, pois maior será a interação entre as fases constituintes, contribuindo assim para uma maior resistência mecânica do material.

Nesta dissertação observou-se uma melhoria nas propriedades mecânicas, principalmente para a composição contendo 5 phr de EPDMAT.

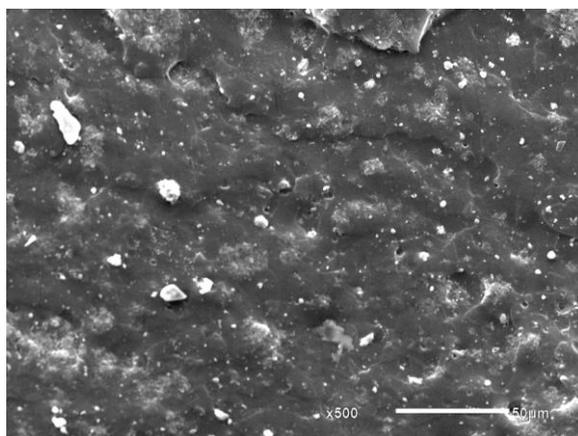
A composição contendo 10 phr de EPDMAT, Figura 47 (e), apresentou uma morfologia que sugere a presença de partículas de resíduo na sua superfície. Essas partículas apresentam-se na forma de domínios que sugere a formando agregados. Sendo assim, supõe-se a existência de um valor limite de concentração de agente compatibilizante (EDMAT) a ser adicionado ao sistema, o qual promova uma boa dispersão; acima desse valor a compatibilização deixa de ser eficiente. Nessa dissertação foi observado uma redução das propriedades mecânicas para as misturas contendo 10 phr de EPDMAT.



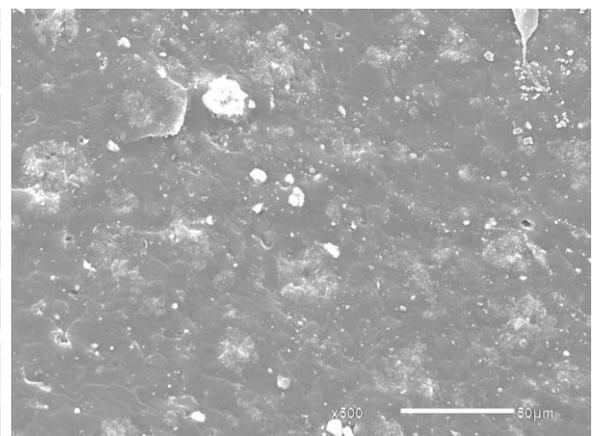
(a) Sem EPDMAT



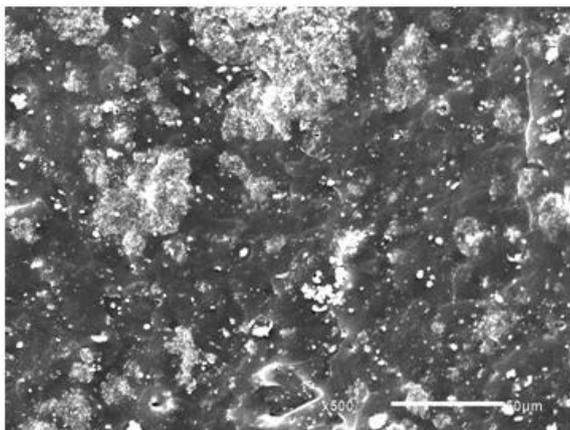
(a) 3 phr EPDMAT



(a) 5 phr EPDMAT



(a) 7 phr EPDMAT



(a) 10 phr EPDMAT

Figura 47- Morfologia das composições EPDM/EPDM-r com e sem EPDMAT vulcanizadas com enxofre.

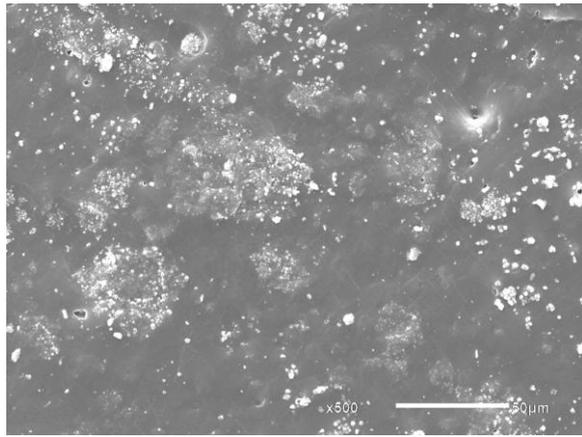
### 6.8.2 Efeito do teor de EPDMAT nas composições de EPDM contendo resíduo de EPDM (EPDM-r) curadas com peróxido de dicumila

O efeito do teor de agente compatibilizante (EPDMAT) na morfologia das composições de EPDM/EPDM-r (100/80) foi analisado utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme apresentado na Figura 48.

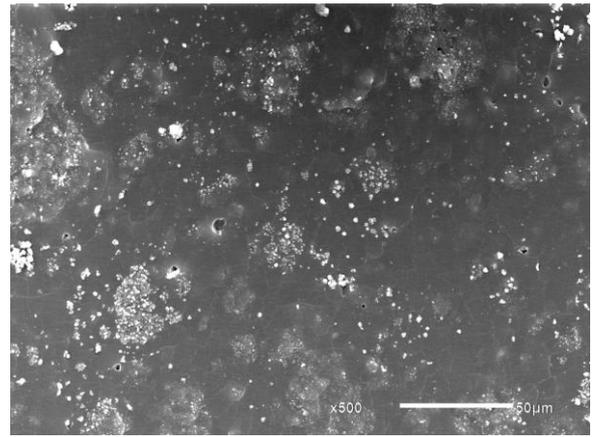
Na Figura 48 (a), composição sem EPDMAT, observa-se uma superfície com a presença de partículas de EPDM-r e a presença de agregados, indicando que esses não se encontram bem distribuída na superfície.

Para as misturas compatibilizadas com 3,5 e 7 phr de EPDMAT, Figura 48 (b) a (d), observa-se uma sutil modificação na morfologia, indicando uma melhor dispersão das cargas na matriz de EPDM, principalmente para as composições com 5 e 7 phr de EPDMAT. A melhoria da dispersão está diretamente relacionada ao aumento da interação entre as fases, o que reflete numa melhoria nas propriedades mecânicas.

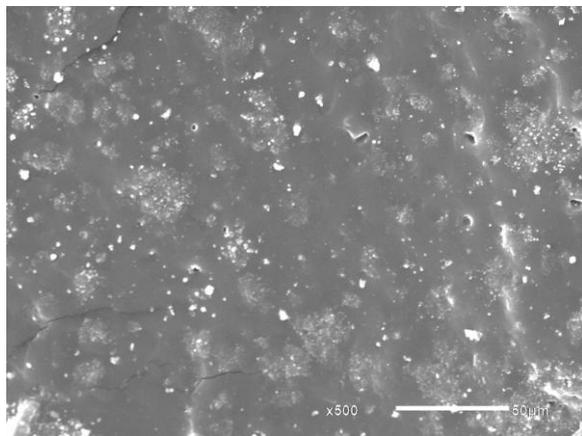
Assim como observado para as composições vulcanizadas com enxofre, na Figura 48 (e), mistura contendo 10 phr de EPDMAT, observa-se a formação de novos agregados, o que contribui negativamente para as propriedades mecânicas dessa composição.



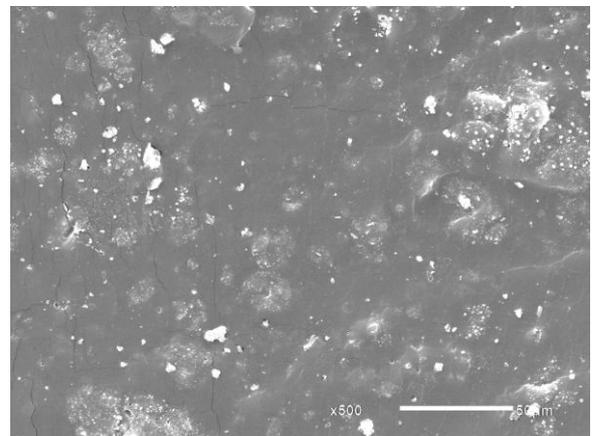
(a) Sem EPMAT



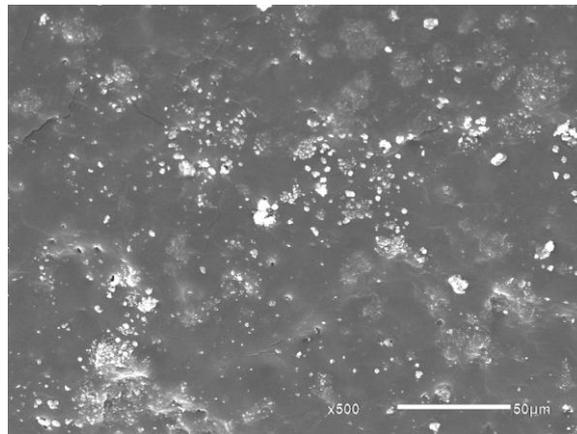
(b) 3 phr EPMAT



(c) 5 phr EPMAT



(d) 7 phr EPMAT



(e) 10 phr EPMAT

Figura 48- Morfologia das composições EPDM/EPDM-r com e sem EPDMAT curadas com peróxido de dicumila.

### **6.8.3 Efeito do sistema de cura nas composições de EPDM contendo resíduo de EPDM (EPDM-r)**

Analisado as morfologias apresentadas no sistema de vulcanização com enxofre e com DCP, Figuras 47 e 48, nota-se que as composições contendo agente compatibilizante apresentaram o mesmo comportamento no que se refere a dispersão da carga nos dois sistemas. As diferenças observadas quanto à forma dos agregados e a presença de relevos e deformações na superfície das amostras são características próprias de cada sistema de cura.

Nesta dissertação uma maior densidade de ligação cruzada foi obtida no sistema de cura com enxofre quando comparado com o sistema utilizando peróxido.

### **6.9 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na mistura EPDM/EPDM-r**

O objetivo principal desse estudo é avaliar a influência do teor de resíduo nas propriedades reométricas, mecânicas, dinâmica e morfológica dessas composições. As propriedades obtidas para cada sistema de cura foram comparadas. Para isso, foram preparadas misturas EPDM/EPDM-r contendo 0, 20, 40, 60 e 80 phr de resíduo (EPDM-r).

#### **6.9.1 Efeito do teor de resíduo no torque durante o processamento em câmara de mistura.**

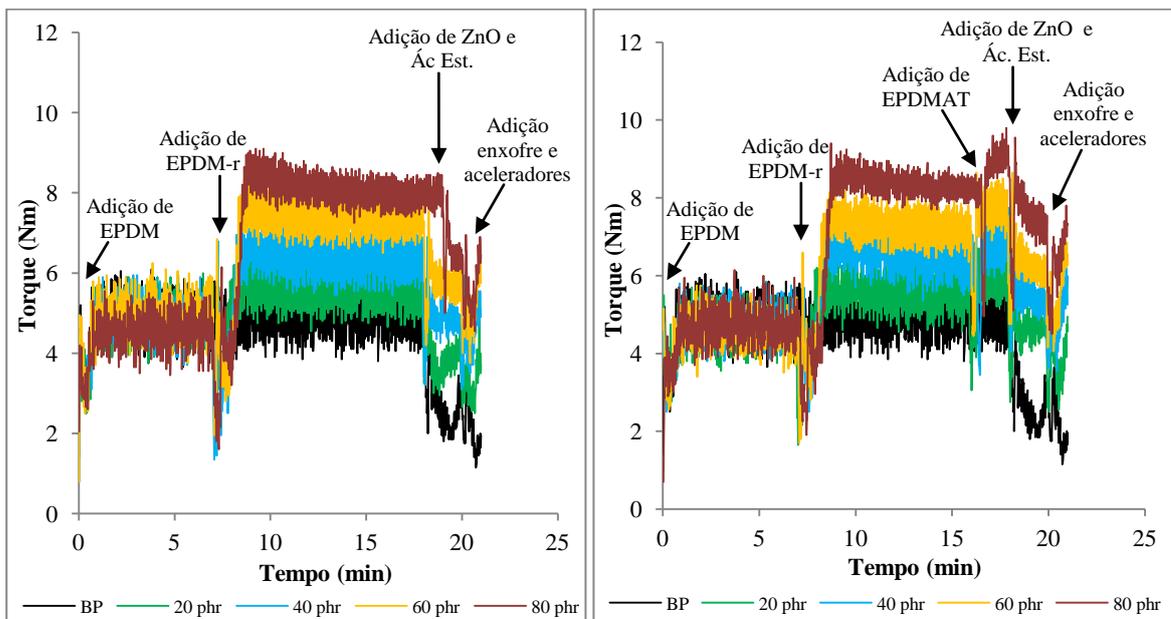
##### **6.9.1.1 Misturas vulcanizadas com enxofre e peróxido de dicumila**

A Figura 49 (a) e (b) e Figura 50 (a) e (b) apresenta a evolução do torque em função do tempo de processamento das composições contendo diferentes teores de resíduo com e sem 5 phr de EPDMAT, reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila, respectivamente. Inicialmente, nota-se um aumento do torque devido à adição de EPDM (100 phr), após alguns minutos de processamento o torque é estabilizado. Transcorrido 7 minutos de processamento dessa borracha, observa-se um incremento acentuado no torque, esse comportamento é atribuído à natureza desse resíduo, já que este é vulcanizado e ainda contém cargas como negro de fumo em sua composição. Além do aumento do torque, verifica-se após a adição do

resíduo uma sobreposição das curvas, essa diferença de torque observada é diretamente proporcional ao teor de resíduo contido em cada mistura.

Para as misturas compatibilizadas, Figura 49 (b) e 50 (b), após 9 minutos, verifica-se uma redução no torque devido a abertura da câmara para a adição de 5 phr de EPDMAT, após a estabilização do torque, observa-se um discreto aumento desse, sugerindo que a adição de compatibilizante não afeta o processamento dessas misturas. Para as misturas vulcanizadas com enxofre, Figura 49 (a) e (b), no tempo igual a 18 minutos a câmara é reaberta para a adição de ZnO e ácido esteárico, após a incorporação desses componentes, observa-se uma redução no torque, que é atribuída a formação de uma sabão (estearato de zinco) que atua nessa fase melhorando o processamento das misturas. No minuto final é adicionado o enxofre e os aceleradores (TMTD, MBTS) e PVI. Já para as misturas curadas com DCP, Figura 50 (a) e (b), no tempo igual a 18 minutos a câmara é reaberta para a adição do peróxido de dicumila, sendo processado até completar o tempo total de mistura, 21 minutos.

As misturas estudadas foram processadas a 100 °C, abaixo da temperatura ótima de cura. Ao final dos 21 minutos a mistura é interrompida e a câmara foi aberta para retirada das composições finalizada, sendo essas posteriormente reticuladas em prensa mecânica, segundo os valores de t-90 determinados pelo Analisador de Processamento de Borracha (RPA) para cada composição estudada.

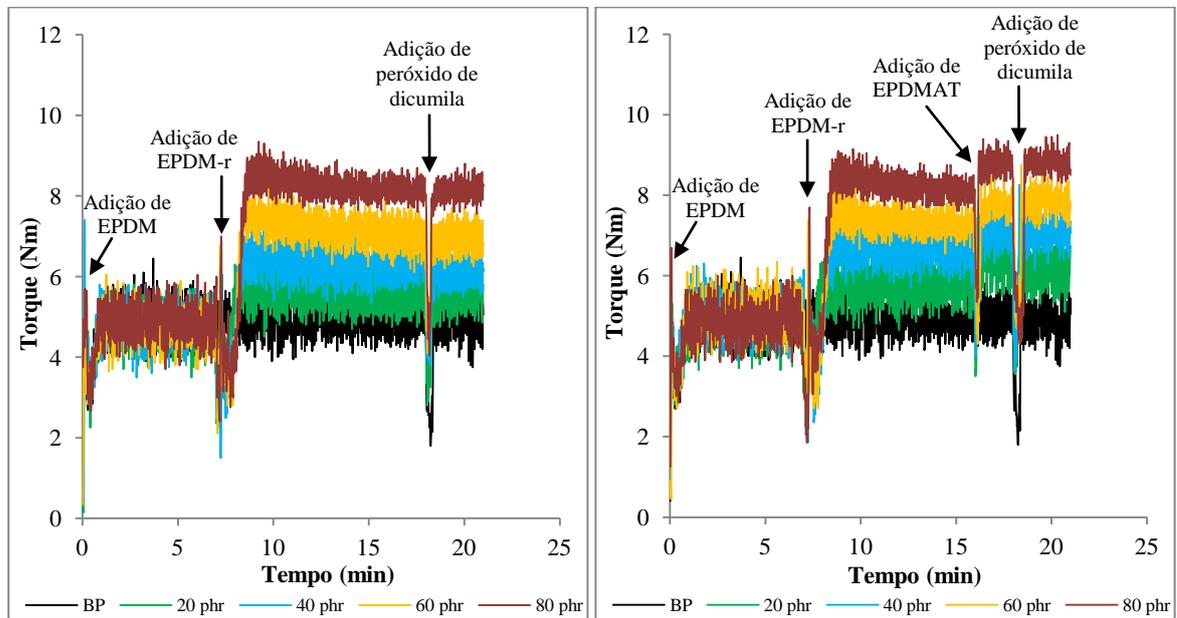


(a)

(b)

Figura 49- Torque em função do tempo para mistura EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo (EPDM-r) vulcanizada com enxofre.(a) Sem compatibilizante. (b)

Compatibilizada com 5 phr de EPDMAT.



(a)

(b)

Figura 50- Torque em função do tempo para mistura EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo curadas com peróxido de dicumila. (a) Sem compatibilizante. (b) Com 5 phr compatibilizante (EPDMAT).

## 6.9.2 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nos parâmetros reométricos

### 6.9.2.1 Misturas (EPDM/EPDM-r) vulcanizadas com enxofre

Analisando os valores de tempo de segurança ( $ts_1$ ) para as misturas EPDM/EPDM-r com e sem EPDMAT, Figura 51 (a), verifica-se que o  $ts_1$  diminui à medida que o teor de EPDM-r aumenta para todas as composições estudadas. Esse mesmo comportamento foi observado por ISMAIL *et al.*(2002) em estudo do efeito na adição de resíduo reciclado em composição de NR. Segundo os autores, a aceleração do sistema pode ser associada à transferência de aceleradores presentes no resíduo para a NR. Nota-se ainda que a adição de 5 phr de EPDMAT não promove uma alteração significativa no tempo de pré-cura das mesmas.

Quanto ao tempo ótimo de cura ( $t_{-90}$ ), Figura 51 (b), nota-se que a adição de 20 e 60 phr de EPDM-r promove um incremento desse parâmetro se comparado à mistura sem resíduo (BP), já para as misturas contendo 40 e 80 phr de resíduo, nota-se uma discreta redução no  $t_{-90}$ . Em relação as misturas com e sem EDMAT, os resultados mostram que, para quase todas as misturas estudadas, a adição de EPDMAT não promoveu uma alteração significativa no  $t_{-90}$ , exceto para a mistura com 80 phr de resíduo. Nesta composição a adição de 5 phr de EPDMAT promoveu uma redução significativa no  $t_{-90}$ , indicando melhoria na transferência do sistema de aceleração do resíduo (EPDM-r) para a matriz EPDM, acelerando o processo de cura dessa mistura. Esse resultado é corroborado pelos resultados de taxa de vulcanização (CRI), que indica a velocidade de formação de ligações cruzadas, Tabela 20. Neste resultado, a mais elevada taxa de vulcanização foi observada para a mistura contendo 80 phr de resíduo e 5 phr de EPDMAT, o que está de acordo com os resultados encontrados acima.

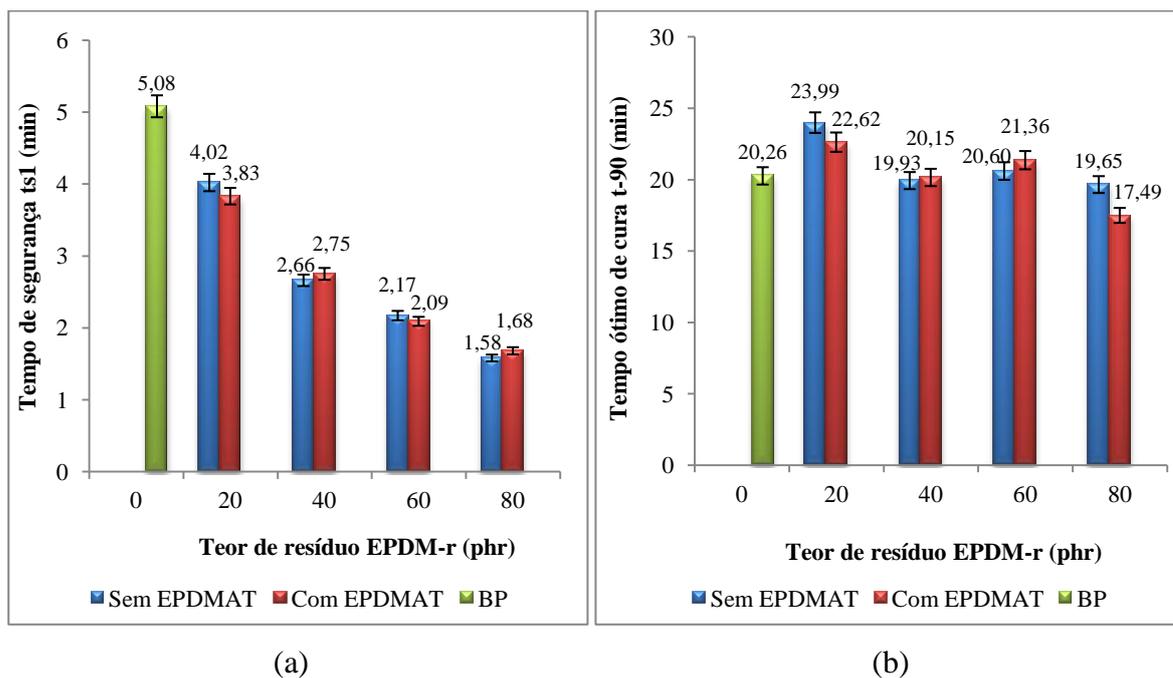


Figura 51- Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo vulcanizada com enxofre: (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura.

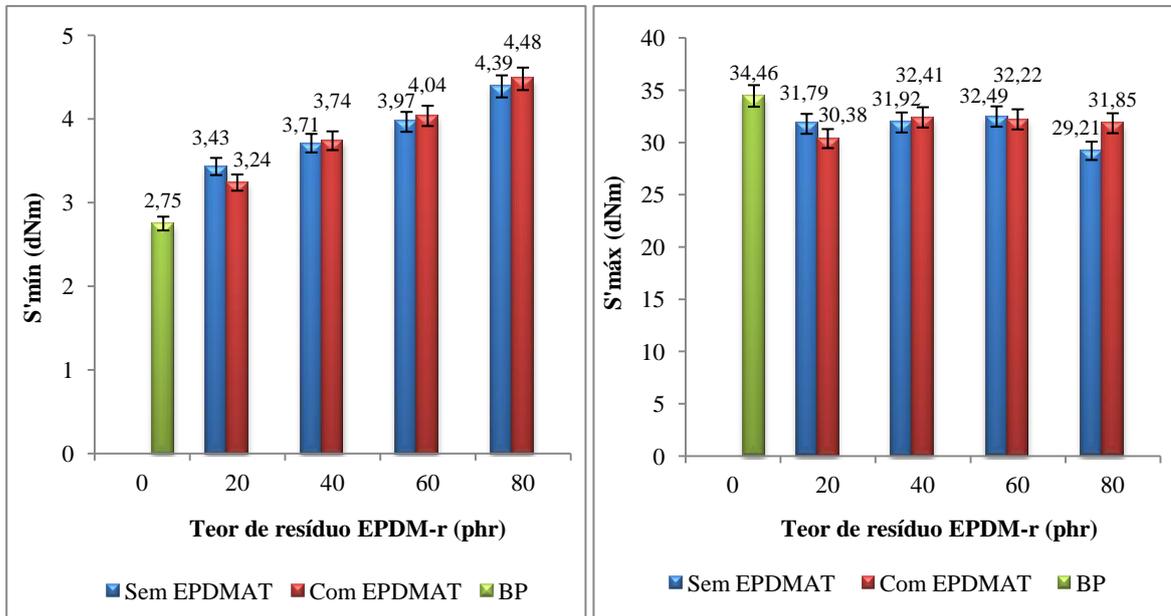
Tabela 20- Índice de velocidade de cura (CRI) para as misturas com diferentes teores de resíduo EPDM-r vulcanizadas com enxofre, com e sem EPDMAT.

AMOSTRA	CRI (min <sup>-1</sup> )	CRI (min <sup>-1</sup> )
	Misturas sem EPDMAT	Misturas com EPDMAT
0	6,59	6,59
20	5,01	5,32
40	5,79	5,75
60	5,43	5,19
80	5,53	6,33

A Figura 52 (a) apresenta os valores de torque mínimo ( $S'_{\text{mín}}$ ) em função do teor de resíduo (EPDM-r). O  $S'_{\text{mín}}$  está relacionado à viscosidade da mistura (ISMAIL *et al.*,2002). Observa-se na Figura 52 (a), que o torque mínimo  $S'_{\text{mín}}$  aumenta de acordo com a quantidade de resíduo e que todas as misturas contendo resíduo apresentam valores de  $S'_{\text{mín}}$  superior ao da mistura sem resíduo (BP). Comportamento semelhante foi observado por MOREIRA & SOARES (2003) no estudo da influência do resíduo de EVAR em matriz de NBR, sendo esse comportamento atribuído à natureza no resíduo, por ser um material reticulado, já era esperado que um aumento de sua quantidade na composição provocasse um acréscimo na viscosidade.

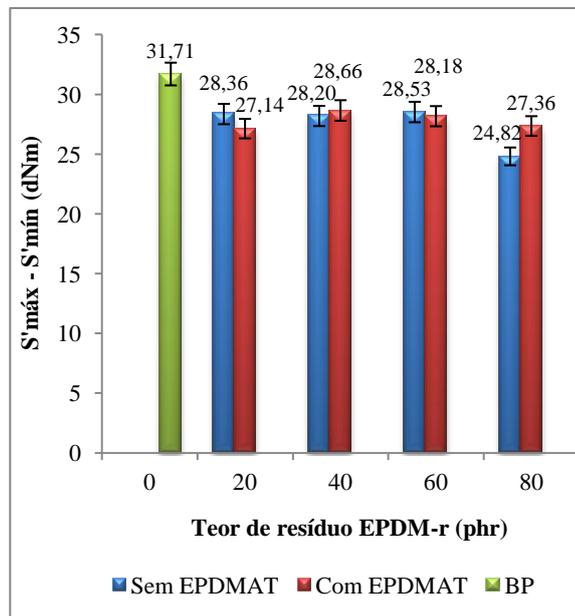
O torque máximo ( $S'_{\text{máx}}$ ) é um parâmetro reométrico associado ao grau reticulação. Nota-se que o aumento no teor de resíduo promoveu uma redução desse parâmetro se comparado ao da mistura sem resíduo (BP), Figura 52 (b), para toda faixa estudada. Este comportamento pode estar associado a uma redução proporcional da fase EPDM, uma vez que, a quantidade de resíduo aumenta e que somente essa fase pode sofrer reticulação. A adição de 5 phr de EPDMAT promoveu um incremento nos valores de  $S'_{\text{máx}}$  para as misturas contendo 40 e 80 phr de EPDM-r. Esse comportamento pode ser relacionado a uma maior interação carga-polímero e/ou maior dispersão das cargas na matriz EPDM, favorecendo o formação de ligação cruzada. No entanto, esse aumento é mais pronunciado para a mistura com 80 phr de resíduo. Resultado similar foi observado para diferença de torque ( $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$ ), apresentado na Figura 52 (c), que é uma indicação da extensão da formação de ligações cruzadas durante o processo de vulcanização. Este resultado mostra que há um teor ótimo de resíduo em que a ação do compatibilizante (EPDMAT) é otimizada. Nesse caso, foi

observado um melhora mais pronunciada no grau de reticulação para as misturas com 80 phr de resíduo compatibilizadas com 5 phr de EPDMAT.



(a)

(b)



(c)

Figura 52- Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo vulcanizada com enxofre: (a) torque mínimo, (b) torque máximo e (c) diferença entre o torque máximo e mínimo.

### 6.9.2.2 Misturas (EPDM/EPDM-r) curadas com peróxido de dicumila

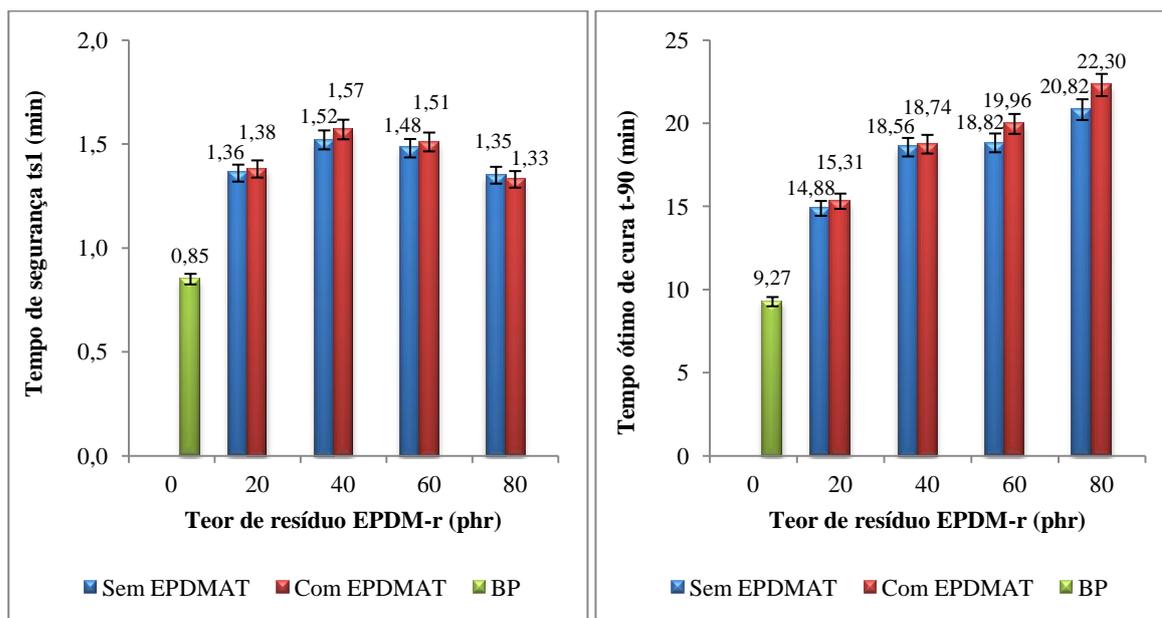
A Figura 53 (a) e (b) apresenta o tempo de segurança ( $t_{s1}$ ) e o tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) das misturas com diferentes teores de resíduo (EPDM-r) com e sem EPDMAT.

A adição de cargas as misturas promoveu um aumento no tempo de segurança quando comparado com a mistura sem resíduo (BP), Figura 53 (a), sendo mais pronunciado para as misturas contendo 20 e 40 phr de resíduo. Esse resultado mostra que a adição de EPDM-r provoca um retardo no início do processo de cura. Entretanto, a adição de 5 phr de EPDMAT não promoveu alterações significativas nos valores de  $t_{s1}$  quando comparada as respectivas misturas sem compatibilizante.

Na Figura 53 (b), o tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ), aumenta à medida que o teor de EPDM-r aumenta e todas as composições apresentam valores superiores que ao da mistura sem resíduo (BP). Esse comportamento é um indicativo de que a adição de resíduo afeta de maneira significativa o tempo ótimo de cura, provavelmente devido ao consumo de radicais livres que seriam destinados à cura da borracha.

Observa-se ainda que as composições compatibilizadas com 5 phr de EPDMAT, apresentaram valores discretamente superiores que aos das composições sem compatibilizante, sugerindo que o compatibilização promove um retardo no processo de cura das misturas em questão.

A Tabela 21 apresenta o índice de velocidade de cura (CRI) das composições estudadas, verifica-se que todas as misturas contendo EPDM-r, sem e com EPDMAT apresentaram taxa de cura inferior ao da mistura sem resíduo (BP), corroborando a hipótese de que o resíduo esteja afetando o processo de curas das composições estudadas.



(a)

(b)

Figura 53- Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo curadas com peróxido de dicumila: (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura.

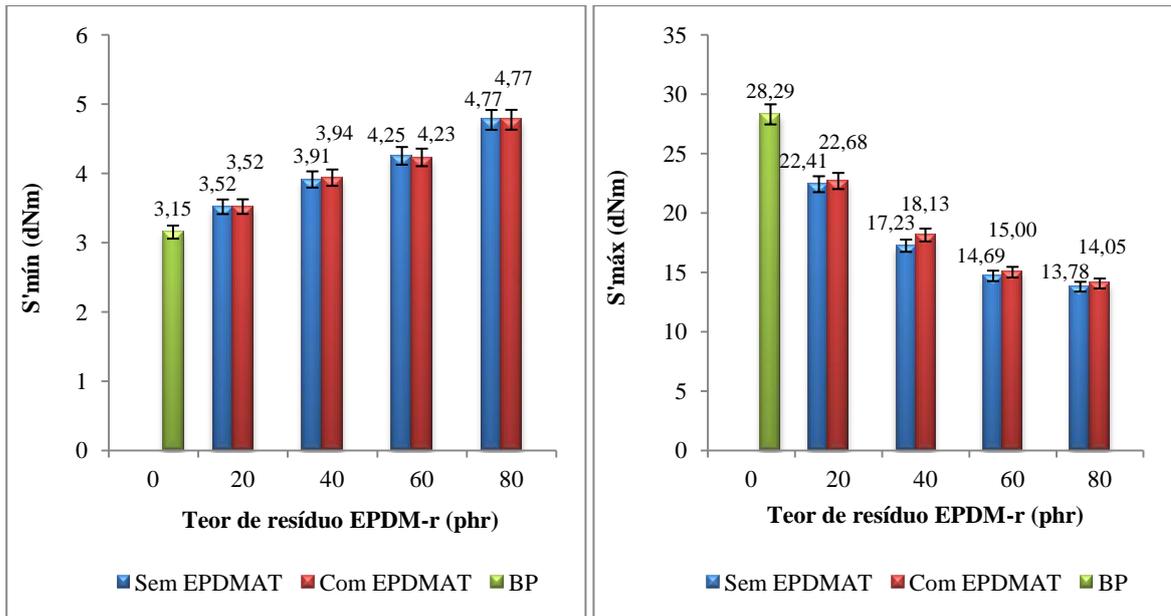
Tabela 21- Índice de velocidade de cura (CRI) para as misturas com diferentes teores de resíduo EPDM-r curadas com peróxido de dicumila, com e sem compatibilizante (EPDMAT).

AMOSTRA	CRI ( $\text{min}^{-1}$ )	
	Misturas sem EPDMAT	Misturas com EPDMAT
0	11,88	11,88
20	7,40	7,18
40	5,87	5,82
60	5,77	5,42
80	5,14	4,77

Quanto ao torque mínimo ( $S'_{\text{mín}}$ ), Figura 54 (a), nota-se que o aumento do teor de resíduo promoveu um aumento desse parâmetro, conforme esperado, uma vez que o resíduo é um material reticulado contendo negro de fumo em sua composição. Nota-se também que a adição de EPDMAT não promove uma alteração significativa desse parâmetro.

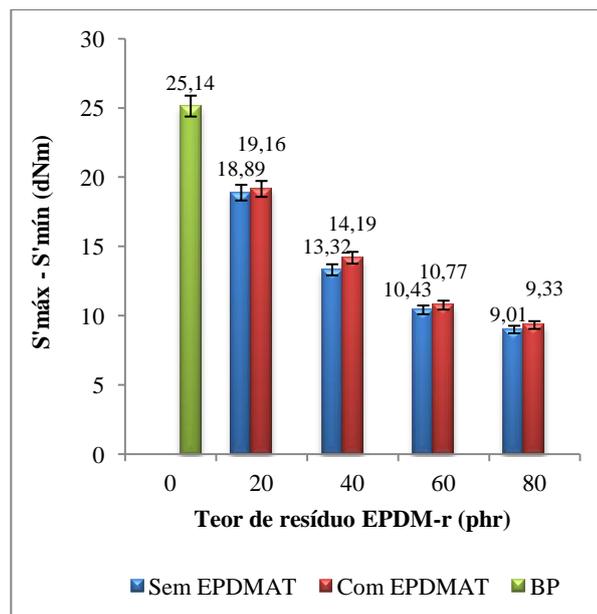
Analisando os valores de torque máximo ( $S'_{\text{máx}}$ ) em função do teor de resíduo, Figura 54 (b), verificou-se que o aumento do teor de EPDM-r promoveu uma redução significativa do  $S'_{\text{máx}}$ , para todas as composições estudadas, reforçando mais uma vez a hipótese de que a

adição de resíduo afeta a cura dessas composições. Quanto à compatibilização, nota-se que a adição de EPDMAT não altera de maneira significativa esse parâmetro, sendo observado um discreto aumento para as misturas compatibilizadas contendo 20 e 40 phr de resíduo. Resultado semelhante pode ser observado para a diferença entre os torques, Figura 54 (c), indicando que o aumento do teor de resíduo tanto para as misturas sem compatibilizante quanto para as compatibilizadas promove uma redução no grau de reticulação dessas misturas se comparado à mistura sem resíduo (BP).



(a)

(b)



(c)

Figura 54- Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM/EPDM-r com diferentes teores de resíduo curadas com peróxido de dicumila: (a) torque mínimo, (b) torque máximo e (c) diferença entre o torque máximo e mínimo.

### **6.9.2.3 Efeito do sistema de cura nos parâmetros reométricos**

Pode-se observar de uma maneira geral, que a adição de resíduo às misturas, para todo teor estudado, afeta tanto o tempo de segurança quanto o tempo ótimo de cura. Para as misturas vulcanizadas com enxofre a adição de resíduo promove uma aceleração no processo de reticulação das mesmas, no entanto, para as misturas curadas com peróxido de dicumila, nota-se um comportamento oposto, Figura 51 e 53. Essa diferença pode está relacionada ao mecanismo de reticulação promovido por cada sistema.

O torque mínimo das misturas para ambos os sistemas de reticulação também é afetado com a adição de cargas, devido à natureza reticulada, contendo carga orgânica como negro de fumo, entretanto, o torque máximo, assim com a diferença entre eles, não é afetado de maneira significativa com a adição de EPDM-r nas misturas reticuladas com enxofre, porém nas misturas reticuladas com DCP verifica-se que a adição de EPDM-r promove uma redução significativa desses parâmetros, sendo essa redução proporcional à quantidade de cargas adiciona.

Esses resultados mostram que dependo do sistema de reticulação escolhido uma alteração na composição das misturas, seja pela adição de cargas e/ou compatibilizante, pode afetar de maneira positiva ou não os parâmetros em questão.

### **6.9.3 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na resistência à tração e a deformação na ruptura das misturas EPDM/EPDM-r**

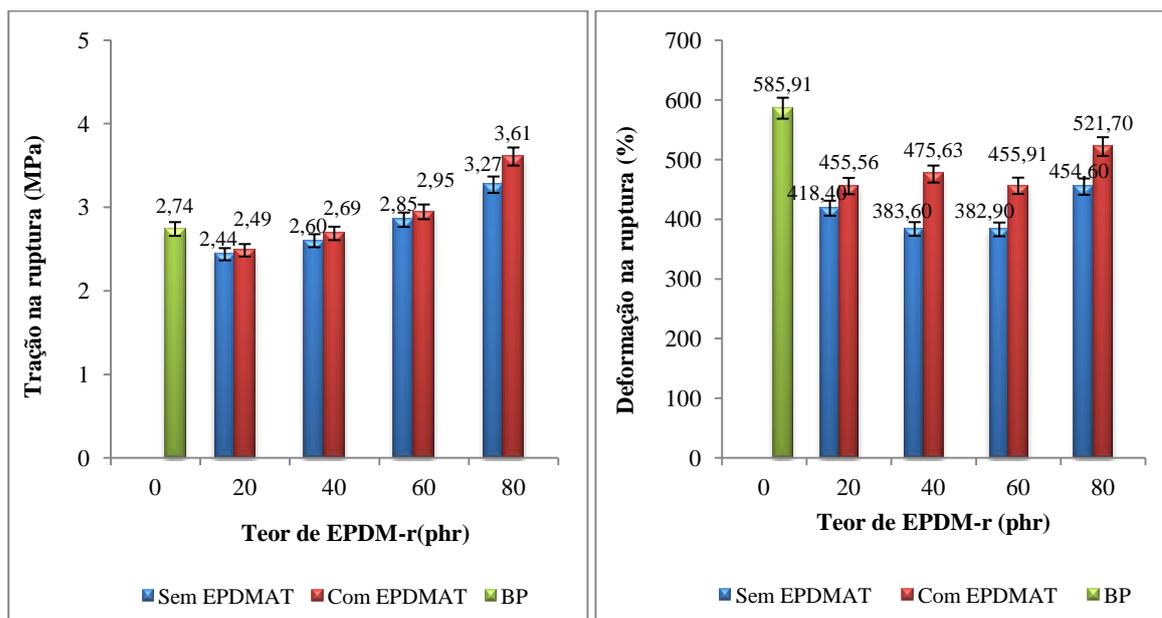
#### **6.9.3.1. Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nas misturas vulcanizadas com enxofre.**

A Figura 55 (a) apresenta o efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na resistência a tração dessas misturas com e sem EPDMAT. Nota-se que a adição de 20 e 40 phr de EPDM-r promoveu uma redução na tração na ruptura se comparado à mistura sem resíduo (BP), no

entanto, para as misturas com 60 e 80 phr de EPDM-r observa-se um incremento dessa propriedade, sendo superior ao da mistura sem resíduo (BP), indicando, nesses teores, o efeito de reforço dessa carga. Quanto a compatibilização, a adição de 5 phr de EPDMAT promoveu uma melhoria dessa propriedade, para todas as composições estudadas, sugerindo uma maior interação entre as fases presentes na mistura promovida pela compatibilização. Verifica-se ainda que a mistura contendo 80 phr de resíduo compatibilizada apresenta valor de tração na ruptura 31,75% superior que ao da mistura sem resíduo (BP), indicando que para altos teores de resíduo a compatibilização é mais efetiva.

NORIMAN *et al.* (2012), avaliaram a compatibilização da mistura SBR/NBRr contendo diferentes teores de resíduo (NBRr). Foi utilizado 5 phr de tras-poliocileno (TOR) como compatibilizante. Observou-se uma redução da resistência à tração com o aumento do teor de resíduo, no entanto, após adição do TOR, verificou-se uma melhoria dessa propriedade. Os autores atribuíram esse comportamento a uma melhoria promovida pela compatibilização na dispersão do NBRr na matriz SBR, evitando assim a coalescência das partículas, e na adesão entre as fase, favorecendo a transferência de tensão.

Analisando a deformação na ruptura, Figura 55 (b), observar-se que as misturas contendo resíduo EPDM-r apresentam valores de deformação inferiores que ao da mistura sem resíduo (BP). No entanto, a adição de 5 phr de EPDMAT promove uma melhoria nos valores encontrados para essa propriedade, para todas as composições analisadas, sendo mais pronunciado para a mistura compatibilizada contendo 80 phr de resíduo, a qual apresentou valores de deformação na ruptura 14,76% superior ao da mistura com o mesmo teor de resíduo, porém sem compatibilizante. Esse resultado sugere que o compatibilizante atua melhorando tanto a adesão entre as fases quanto a dispersão dessas cargas na matriz EPDM, favorecendo a transferência de energia, aumentando a resistência do material.



(a)

(b)

Figura 55- – Efeito do teor de resíduo na mistura (EPDM/EPDM-r) vulcanizada com enxofre com e sem EPDMAT: (a) Resistência à tração na ruptura e (b) Deformação na ruptura.

### 6.9.3.2 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nas misturas curadas com peróxido de dicumila.

A tração e deformação na ruptura em função do teor de resíduo (EPDM-r) para as misturas curadas com peróxido são apresentadas na Figura 56 (a) e (b), conforme observado à adição de resíduo as misturas em quase toda faixa estudada, apresenta valores dessas propriedades superiores que ao da mistura sem resíduo (BP), exceto para composição com 20 phr de EPDM-r. Esses resultados estão de acordo com os resultados anteriormente encontrados, indicando o reforço promovido por essa carga.

Observa-se que a adição de 5 phr de EPDMAT promove um aumento na resistência à tração na ruptura, Figura 56 (a), para todas as composições estudadas se comparada a composição sem resíduo (BP) e as respectivas composições sem compatibilizante, sendo observado um incremento significativo para a mistura contendo 80 phr de resíduo, a qual apresenta valor de resistência à tração na ruptura 38,46% superior ao da composição sem resíduo, sugerindo que o compatibilizante, nesse sistema de cura, atua também promovendo uma melhoria na interação entre as fases presentes, sendo mais pronunciado para as composições com altos teores de resíduo.

É interessante notar na deformação na ruptura que, dentre as misturas compatibilizadas, Figura 56 (b), quase todas as composições estudadas apresentaram valores maiores que o das respectivas misturas sem compatibilizante, exceto a composição contendo 40 phr de EPDM-r que apresentou valor superior ao da composição sem resíduo, porém menor que ao da respectiva composição sem compatibilizante. Dentre as misturas avaliadas a que apresentou o melhor resultado foi à mistura compatibilizada contendo 60 phr de EPDM-r, a qual apresentou valor de deformação 46,98% superior ao da mistura sem resíduo. Esses resultados indicam que a compatibilização promove uma melhoria na dispersão entre as fases, assim como na adesão entre elas, evitando a rompimento antecipado dessas composições.

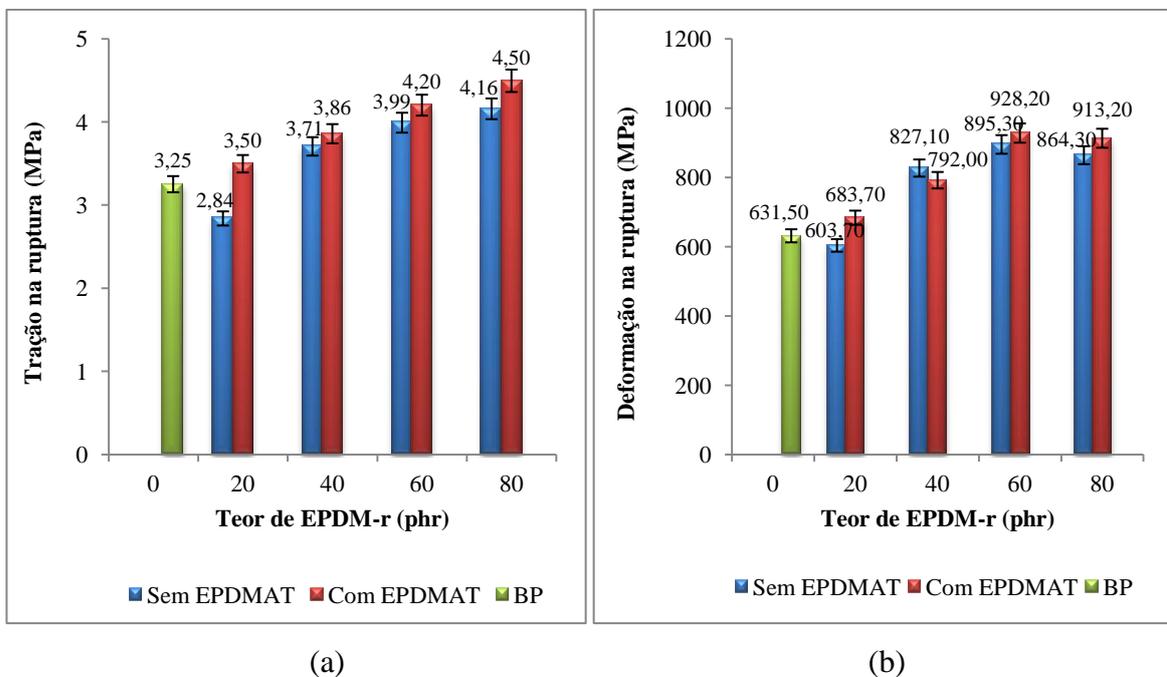


Figura 56- Efeito do teor de resíduo na mistura (EPDM/EPDM-r) curada com peróxido de dicumila com e sem compatibilizante: (a) Resistência à tração na ruptura e (b) Deformação na ruptura.

### 6.9.3.3 Efeito do sistema de cura na tração e deformação na ruptura das misturas EPDM/EPDM-r

Comparando os resultados de resistência à tração na ruptura das misturas reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila, Figura 55 (a) e 56 (a), verifica-se que a adição de

resíduo promoveu uma melhoria dessa propriedade para quase todas as composições estudadas, exceto para as composições contendo 20 e 40 phr de EPDM-r reticula com enxofre e a composição contendo 20 phr de EPDM-r reticuladas com peróxido. Quanto a compatibilização, verifica-se que as composições com 5 phr de EPDMAT apresentaram valores superiores quando comparada com as respectivas composições sem compatibilizante para os dois sistemas de reticulação avaliados. É interessante observar que todos os valores de tração, para as composições com peróxido, são ligeiramente superior aos das composições com enxofre. Essa diferença está relacionada com o tipo de ligação cruzada formada pelos sistemas. Sabe-se que a cura com peróxido promove ligações (-C-C) entre as cadeias poliméricas que são mais fortes do que as promovidas pela vulcanização com enxofre (-C-S<sub>x</sub>-C-); essa diferença de energia entre as ligações confere as composições diferente resistências.

Em relação à deformação na ruptura, Figura 55 (b) e 56 (b), para as misturas reticuladas com enxofre, nota-se que a adição de EPDM-r apresenta valores inferiores quando comparada com as composições sem resíduo (BP). Para as misturas reticuladas com peróxido, apenas a composição com 20 phr de EPDM-r apresentou resultado inferior quando comparada com as composições sem resíduo (BP). Observa-se ainda que, para os dois sistemas de reticulação estudados, a adição de 5 phr de EPDMAT promoveu uma melhoria na deformação na ruptura, exceto para mistura curada com peróxido contendo 20 phr de resíduo. As diferenças observadas para essa propriedade também estão atreladas ao tipo de ligação formada por cada sistema de reticulação, conforme discutido anteriormente.

#### **6.9.4 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na resistência ao rasgamento na ruptura das misturas EPDM/EPDM-r**

##### **6.9.4.1 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nas misturas vulcanizadas com enxofre**

A Figura 57 mostra a resistência ao rasgamento das composições com diferentes teores de resíduo com e sem EPDMAT. Observa-se que a adição de cargas promove uma melhoria na resistência ao rasgamento, sendo o melhor resultado encontrado para mistura com 40 phr de resíduo. Comportamento semelhante foi observado por MARTINS *et al.* (2002), em estudo das propriedades mecânicas de composições de policloropreno (CR) com negro de fumo (NF), variando o teor de NF entre 0 e 45 phr. O melhor resultado observado para a resistência a rasgamento foi para composição com 30 phr de NF. Segundo os autores a

resistências à tração e ao rasgamento apresentam valores limites da carga negra para seu melhor desempenho, acima desse limite há empobrecimento dessas propriedades.

A resistência ao rasgamento das composições poliméricas está diretamente relacionada à densidade de ligações cruzadas, porém é preciso considerar outros fatores tais como: distribuição e o tamanho da fase dispersa formada durante o processamento que pode influenciar diretamente nos mecanismos de ruptura das cadeias e, conseqüentemente, no desempenho mecânico dessas composições. Outro fator a ser considerado é a adesão entre as fases, se a adesão for eficiente, a energia aplicada à amostra será propagada de maneira homogênea ao longo do material, no entanto, se a adesão entre as fases não for eficiente, parte dessa energia pode ser dissipada na interface do material favorecendo o rompimento prematuro do mesmo.

Analisando o efeito da adição de 5 phr de EPDMAT, Figura 57, verifica-se uma melhoria apenas para a composição com 80 phr de resíduo, sendo essa composição aquela que apresentou o maior valor de resistência ao rasgamento se comparado a todas as composições estudadas. SANTOS e colaboradores (2011) avaliaram o efeito da adição de compatibilizante (EPDMSDD) na mistura EPDM/EPDMR com diferentes teores de resíduo (10 a 80 phr). Pode-se observar que para valores superiores, 70 a 80 phr de EPDMR na mistura, houve um aumento significativo da resistência ao rasgamento. De acordo com os autores a ação interfacial do EPDMDDSH depende da quantidade de EPDMR, presente na mistura.

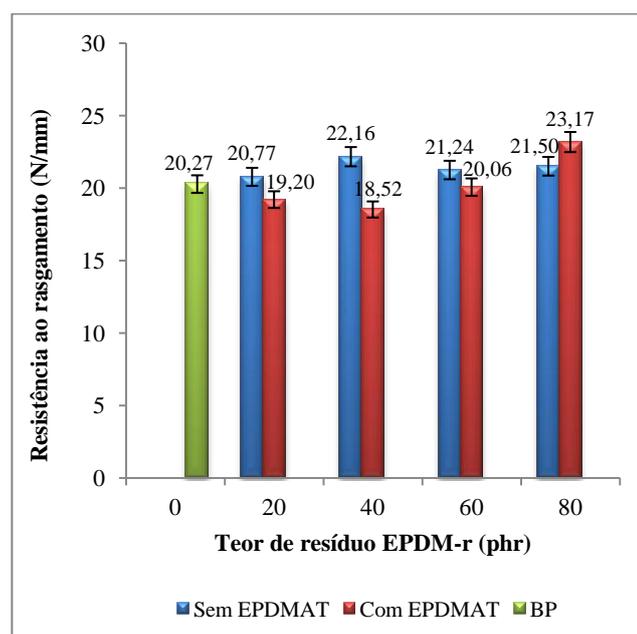


Figura 57- Efeito do teor de resíduo na mistura (EPDM/EPDM-r) vulcanizada com enxofre com e sem EPDMAT.

#### 6.9.4.2 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) nas misturas curadas com peróxido de dicumila

Verifica-se, Figura 58, um aumento da resistência ao rasgamento à medida que se aumenta o teor de resíduo adicionado a matriz EPDM, ou seja, a adição de resíduo às composições curadas com peróxido promove uma melhoria dessa propriedade, uma vez que todas as composições com resíduo apresentaram valores superiores aos da composição sem resíduo (BP). É interessante observar que a adição de compatibilizante (EPDMAT) promoveu uma melhoria na resistência ao rasgamento somente para as composições com 20 e 60 phr de resíduo. Diferentemente das misturas reticuladas com enxofre, nota-se que não há um comportamento padrão após a adição de EPDMAT nas misturas curadas com peróxido de dicumila.

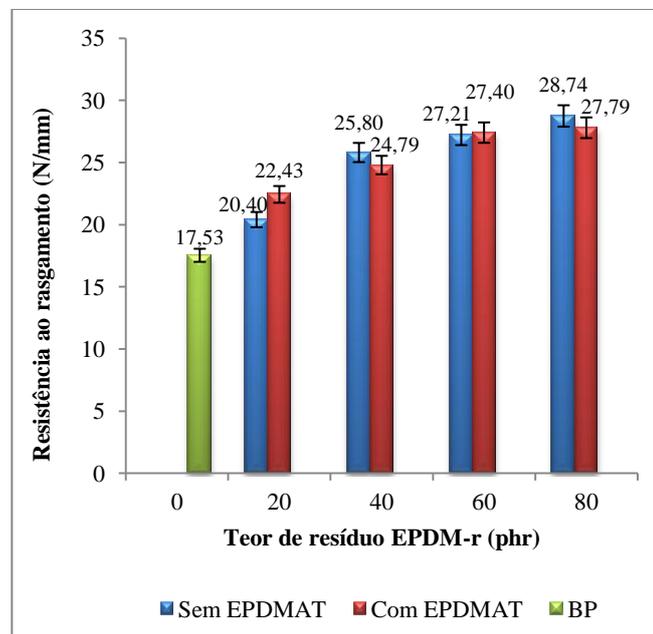


Figura 58- Efeito do teor de resíduo na mistura (EPDM/EPDM-r) curada com peróxido de dicumila com e sem compatibilizante.

### **6.9.4.3 Efeito do sistema de cura na resistência ao rasgamento das misturas EPDM/EPDM-r**

Comparando o efeito da adição de EPDM-r na resistência ao rasgamento das misturas reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila, Figura 57 e 58, nota-se que a adição de resíduo às misturas com enxofre, não promoveu uma melhoria significativa dessa propriedade. Por outro lado, observa-se que nas misturas com peróxido que a adição de resíduo promoveu uma melhoria significativa dessa propriedade. Além disso, nota-se também que essa melhoria está diretamente relacionada ao teor de resíduo adicionado. O efeito da compatibilização na resistência ao rasgamento das misturas reticuladas com enxofre só foi eficiente para misturas com alto teor de resíduo, já para as misturas reticuladas com peróxido não se observa um comportamento padrão.

Vale ressaltar que as misturas reticuladas com peróxido apresentaram menores valores de torque máximo, Figura 54 (b), se comparada com as misturas reticuladas com enxofre, Figura 52 (b), como a resistência ao rasgamento é fortemente dependente do grau de ligações cruzadas, e o  $S'_{\text{máx}}$  traduz o grau de ligação cruzada era esperado que os valores dessa propriedade fossem menores que o das composições vulcanizadas com enxofre. Porém, os valores encontrados foram semelhantes, esse comportamento é atribuído à natureza das ligações formadas pelo sistema com peróxido, essas são bem mais fortes que as formadas pelo sistema com enxofre compensando o menor grau de reticulação encontrados para as mesmas.

## **6.9.5 Estudo da densidade de ligação cruzada**

### **6.9.5.1 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na densidade de ligação cruzada das misturas vulcanizadas com enxofre**

A densidade de ligação cruzada (DLC) das misturas vulcanizadas estão apresentadas na Tabela 22. Verifica-se que a adição de resíduo às misturas promoveu um aumento na DLC quando comparado com a mistura sem resíduo (BP), exceto para as misturas contendo 80 phr de EPDM-r.

Comparando os valores de DLC das misturas com e sem EPDMAT, observa-se que as misturas compatibilizadas apresentaram valores menores do que as misturas sem EPDMAT, para todas as composições estudadas. Porém, ao analisar os resultados de resistência à tração e deformação na ruptura dessas composições, Figura 55, verifica-se que o melhor conjunto de propriedades para as composições compatibilizadas e a melhor combinação dos resultados observados foi para as composições com 80 phr de resíduo compatibilizada. Esses resultados indicam que a melhoria nas propriedades de tração e deformação na ruptura é devido ao efeito compatibilizante promovido pelo EDPMAT.

Tabela 22- Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligação cruzada das misturas EPDM/EPDM-r reticuladas com enxofre sem e com compatibilizante (EPDMAT).

Amostra (phr)	DLC <sup>a</sup>	DLC <sup>a</sup>
	sem EPDMAT	com 5 phr de EPDMAT
BP	1,20	1,20
20	11,5	7,85
40	5,99	4,20
60	2,25	1,31
80	0,51	0,36

<sup>a</sup> Densidade de ligação cruzada ( $\text{mol}/\text{cm}^3 \times 10^5$ ).

#### 6.9.5.2 Efeito do teor de resíduo (EPDM-r) na densidade de ligação cruzada das misturas curadas com peróxido de dicumila

Analisando a Tabela 23, observa-se que a adição de resíduo promoveu um aumento considerável na densidade de ligação cruzada (DLC) das composições com 20 e 40 phr de resíduo se comparada a composição sem resíduo (BP). No entanto, ao analisar as composições com 60 e 80 phr de EPDM-r, nota-se que os valores encontrados para DLC são inferiores que o da composição sem resíduo. Esses resultados sugerem que as composições estudadas não apresentam um comportamento padrão.

Quanto à compatibilização das misturas, Tabela 23, observa-se uma melhoria na DLC apenas para a mistura com 20 e 60 de phr resíduo, quando comparada com a mistura sem resíduo (BP) e as respectivas composições sem compatibilizante. As demais composições com resíduo compatibilizadas apresentaram valores de DLC inferiores que o da composição

sem resíduo (BP) e as respectivas composições sem compatibilizante. Entretanto, ao analisar os resultados de resistência à tração e deformação na ruptura dessas composições, Figura 56, nota-se que os valores dessas propriedades para as composições compatibilizadas foram superiores que o das respectivas composições sem compatibilizante esse resultado pode ser atribuído à melhoria na adesão/interação entre as fases promovida pelo EPDMAT.

Tabela 23- Efeito do teor de resíduo na densidade de ligação cruzada das misturas EPDM/EPDM-r reticuladas com peróxido de dicumila sem e com compatibilizante (EPDMAT).

Amostra (phr)	DLC <sup>a</sup>	
	sem EPDMAT	com 5 phr de EPDMAT
BP	5,84	5,84
20	46,2	53,60
40	11,2	4,96
60	1,18	2,84
80	0,29	0,27

<sup>a</sup>Densidade de ligação cruzada ( $\text{mol}/\text{cm}^3 \times 10^6$ ).

### 6.9.5.3 Efeito do sistema de vulcanização na densidade de ligação cruzada

Comparando os valores de densidade de ligação cruzada (DLC) das composições reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila, Tabela 24, nota-se que tanto as composições sem compatibilizante, quanto as composições compatibilizadas reticuladas com peróxido, apresentaram DLC menor que as composições reticuladas com enxofre. Logo, era esperado que as propriedades dessas composições fossem inferiores aos das composições reticuladas com enxofre.

No entanto, ao analisar as propriedades mecânicas (tração e deformação na ruptura) das composições reticuladas com peróxido, Figura 56, verifica-se que essas apresentam valores tanto de tração quanto de deformação na ruptura superiores que o das composições com enxofre, Figura 55. Essa diferença pode ser atribuída à natureza da ligação formada pelo sistema de cura com peróxido, ligação carbono-carbono entre as cadeias poliméricas, que são mais fortes que as promovidas pelo sistema com enxofre, Tabela 16, compensando então a redução das ligações cruzadas nas composições curadas com peróxido de dicumila.

Tabela 24- Efeito do teor resíduo (EPDM-r) na densidade de ligação cruzada das misturas reticuladas com enxofre e peróxido de dicumila.

Amostra (phr)	Enxofre		Peróxido de dicumila	
	DLC <sup>a</sup>	DLC <sup>a</sup> com 5 phr	DLC <sup>b</sup>	DLC <sup>b</sup> com 5 phr de
	sem EPDMAT	de EPDMAT	sem EPDMAT	EPDMAT
BP	1,20	1,20	5,84	5,84
20	11,5	7,85	46,2	53,60
40	5,99	4,20	11,2	4,96
60	2,25	1,31	1,18	2,84
80	0,51	0,36	0,29	0,27

<sup>a</sup>Densidade de ligação cruzada ( $\text{mol}/\text{cm}^3 \times 10^5$ ). <sup>b</sup>Densidade de ligação cruzada ( $\text{mol}/\text{cm}^3 \times 10^6$ ).

## 6.9.6 Estudo da morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV)

### 6.9.6.1 Efeito do teor de EPDM-r nas composições de EPDM vulcanizadas com enxofre

Analisando a morfologia as composições compatibilizadas com 5phr de EPDMAT contendo teores de resíduo com 20, 40, 60 e 80 phr de EPDM-r, Figura 59 (a) a (d), nota-se que com o aumento do teor de EPDM-r promoveu uma discreta modificação na morfologia das composições. Esse comportamento pode ser atribuído à compatibilização do sistema, uma vez que o compatibilizante atuará na interface reduzindo a tensão interfacial evitando assim a agregação das partículas presentes.

Porém ao analisar os resultados de propriedade mecânica encontrados para as composições avaliadas, Figura 55 e 57, verifica-se uma diferença considerável entre as misturas compatibilizadas, o melhor resultado encontrado foi para a composição compatibilizada com 80 phr de EPDM-r. Esse resultado sugere que a ação interfacial, ou seja, a eficiência da compatibilização depende também do teor de EPDM-r presente na mistura.

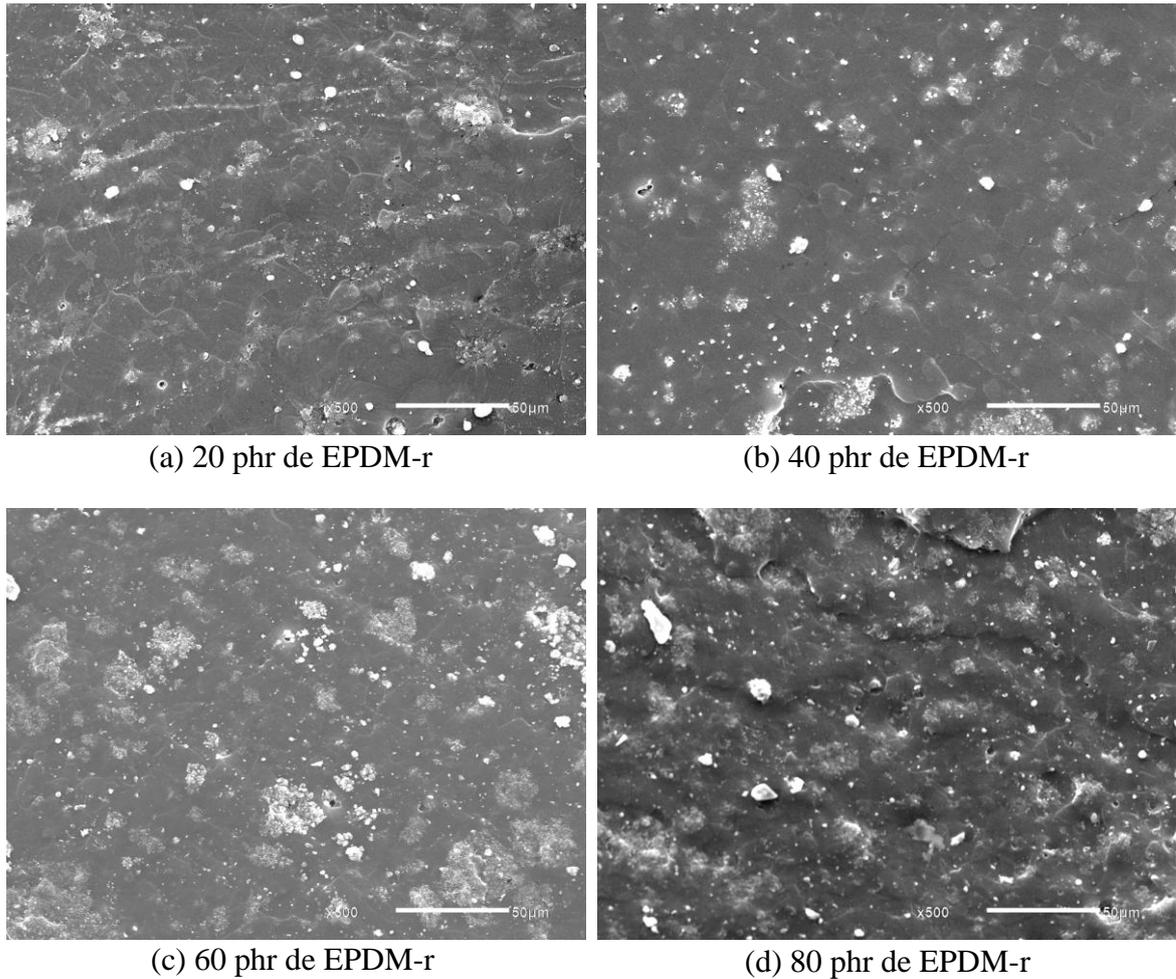


Figura 59- Morfologia das composições EPDM/EPDM-r vulcanizadas com enxofre e compatibilizadas com 5 phr de EPDMAT.

#### 6.9.6.2 Efeito do teor de EPDM-r nas composições de EPDM curada com peróxido de dicumila

A morfologia das composições curadas com peróxido, Figura 60, apresentou diferenças consideráveis, principalmente nas misturas contendo 20 e 40 phr de EPDM-r. Na primeira, o resíduo encontra-se bem disperso na matriz de EPDM, enquanto na segunda, observa-se uma baixa dispersão do resíduo, favorecendo a formação de agregados.

É interessante observar que com o aumento do teor de EPDM-r, 60 e 80 phr, as partículas encontram-se bem dispersas, com uma baixa quantidade de agregados, se comparados com a mistura contendo 40 phr de EPDM-r. Esse comportamento pode ser atribuído à característica do compatibilizante juntamente com o sistema de cura. Os

resultados sugerem que o EPDMAT é mais eficiente com altos teores de carga, dentro dos valores estudados.

Esses resultados corroboram os encontrados para propriedades mecânicas (tração de deformação na ruptura), Figura 56, onde os melhores resultados encontrados foram para as misturas compatibilizadas contendo 60 e 80 phr de resíduo.

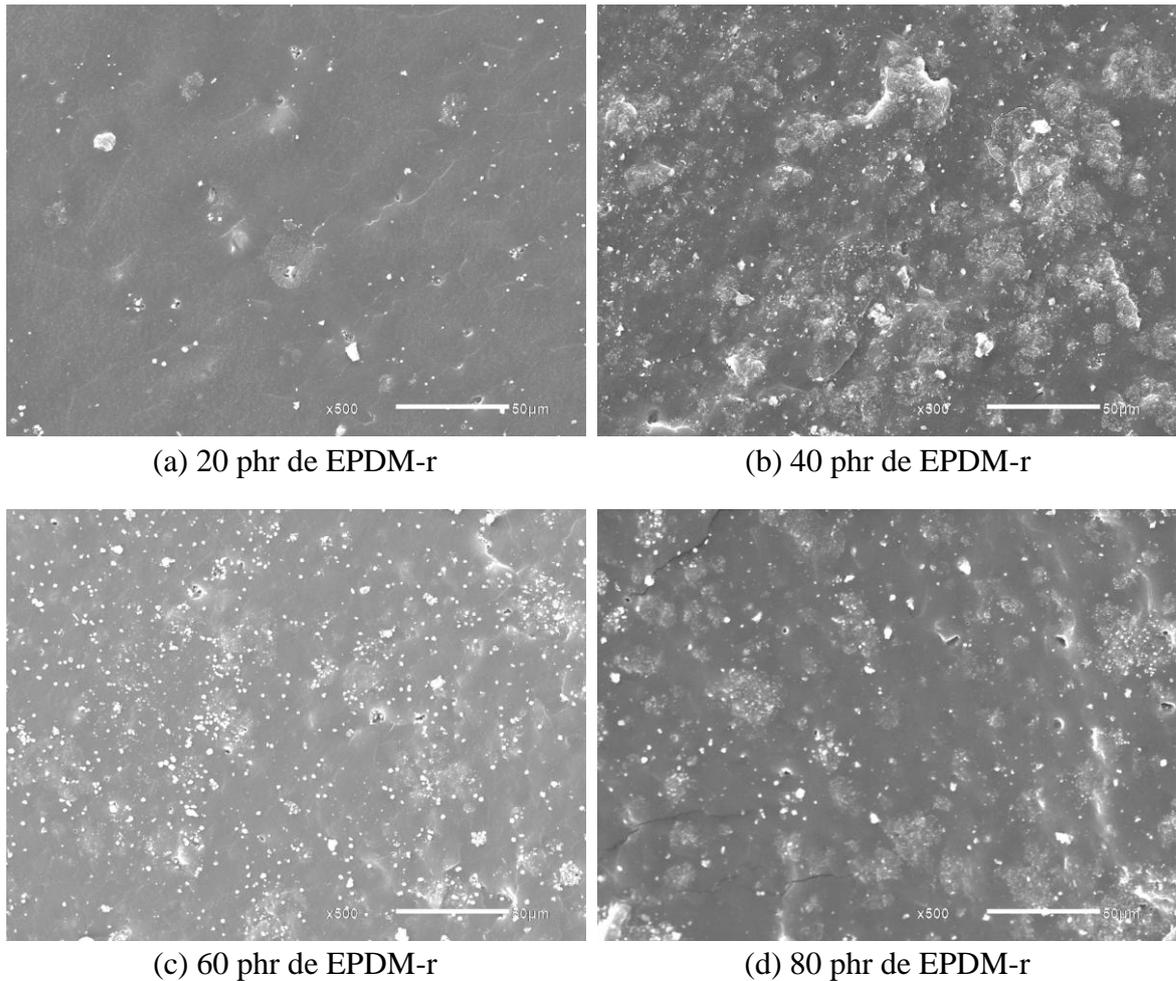


Figura 60- Morfologia das composições EPDM/EPDM-r curadas com peróxido de dicumila e compatibilizadas com 5 phr de EPDMAT.

#### 6.9.6.3 Efeito do sistema de cura nas composições de EPDM contendo resíduo de EPDM (EPDM-r)

Observa-se que o aumento no teor de resíduo nas misturas vulcanizadas com enxofre não promoveu modificação expressiva na morfologia nas misturas analisadas. Entretanto, ao

analisar as misturas curadas com peróxido de dicumila, pode-se verificar que houve uma melhoria na dispersão das cargas quando altos teores de resíduo estavam presentes.

Os resultados até aqui encontrados, não nos permite concluir se a alteração morfológica entre as misturas com os sistemas de cura estudados foi apenas por conta da ação compatibilizante ou por uma ação tanto da compatibilização quanto do sistema de cura. Estudos mais aprofundados são necessários para avaliar essa questão.

## 7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nessa dissertação permitiram extrair importantes conclusões a respeito da recuperação do resíduo de EPDM (EPDM-r), utilizando o uso do agente compatibilizante (EPDMAT), no que se refere ao efeito do teor de EPDMAT na mistura, sobre o sistema de cura empregado (peróxido de dicumila e enxofre), bem como sobre o efeito do teor de resíduo (EPDM-r) a ser utilizado na reciclagem.

No que tange a ação do teor de agente compatibilizante (EPDMAT), os resultados mostraram que, de uma maneira geral, as propriedades mecânicas de resistência à tração, deformação e ao rasgamento, das misturas EPDM/EPDM-r (100/80), melhoraram com a presença de 5 phr de EPDMAT em relação as demais teores 3, 7, e 10 phr de EPDMAT, sugerindo a ocorrência de uma concentração ótima a ser utilizada na mistura.

Os resultados de densidade de ligação cruzada, para os dois sistemas de cura, mostraram uma redução da mesma com o aumento do teor de EPDMAT. Logo, a melhoria nas propriedades mecânicas encontradas para os teores 3, 5 e 7 phr de EPDMAT foi atribuída à ação interfacial promovida pelo EPDMAT. Por outro lado, as misturas compatibilizadas com 10 phr de EPDMAT apresentaram uma redução dessas propriedades, sugerindo a ocorrência da saturação da interface carga-polímero.

Em relação às propriedades reológicas obtidas por RPA, não foram observadas modificações expressivas no que se refere ao efeito do teor de EPDMAT.

Comparando o sistema de cura empregado, enxofre e peróxido de dicumila, embora as composições curadas com peróxido de dicumila tenham apresentado menores valores de torque máximo e densidade de ligação cruzada, quando comparadas com as composições vulcanizadas com enxofre, essas apresentaram melhores propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura, e resistência ao rasgamento. Essa melhoria foi atribuída à natureza das ligações formadas pelo sistema de cura com peróxido, que promove ligações (-C-C-), que são mais fortes e estáveis e do que as formadas pelo sistema com enxofre (-C-S<sub>x</sub>-C-).

No que se refere ao efeito do teor de resíduo (20, 40, 60 e 80 phr de EPDM-r) na mistura. Observou-se uma melhoria significativa das propriedades mecânicas estudadas, principalmente para as misturas contendo elevados teores de resíduo (60 e 80 phr de EPDM-r) e compatibilizada com 5 phr de EPDMAT, indicando que a ação interfacial do compatibilizante é mais eficiente para elevados teores de carga (ex. acima de 60 phr). Esses

resultados foram corroborados através da análise morfológica dessas composições, sendo observada uma boa dispersão das cargas quando presentes altos teores de resíduo.

No contexto da reciclagem, esse trabalho propõe uma alternativa para o reaproveitamento dos resíduos de EPDM (EPDM-r), contendo negro de fumo, baseado na tecnologia de agente compatibilizante. Os resultados aqui apresentados mostraram que essa tecnologia apresenta um grande potencial, uma vez que se obtêm boas propriedades com o uso de uma pequena quantidade de agente compatibilizante. Entretanto a escolha adequada do agente compatibilizante, sua característica estrutural e quantidade, bem como o sistema de cura a ser empregado são fundamentais para o sucesso da tecnologia. Além disso, a rota apresentada para reciclagem contribui para contornar diversos problemas apresentados pelas tecnologias já existentes como, por exemplo: melhoria do processamento, elevadas temperaturas, uso de solventes químicos. Esses fatores contribuem com sinalizador positivo para vantagens econômica do uso dessa tecnologia. No entanto, um estudo mais aprofundado quanto ao custo, produção e processamento do EPDMAT é necessário para aprimorar essa técnica.

## 8. SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

- Avaliar a influência da granulometria das partículas de resíduo, nas propriedades físico-mecânicas.
- Avaliar a viabilidade econômica em se recuperar resíduos utilizando a técnica de compatibilização.
- Realizar um estudo mais aprofundado sobre o efeito do teor de compatibilizante (EPDMAT), sistema de cura e do EPDM-r, nas propriedades reológicas das misturas.
- Estudar o efeito da adição de agente compatibilizante, sistema de cura e do EPDM-r, em seus diferentes teores, na estabilidade térmica da mistura.
- Aprofundar o estudo a respeito do processamento das misturas por RPA.
- Realizar um estudo mais aprofundado da processabilidade da mistura em diferentes condições de temperatura e frequência, pelo processo de extrusão.
- Estudar as propriedades físicas mecânicas das misturas preparadas por extrusão.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, B.; MAITI, S.(2000); **“Reclamation and recycling of waste rubber”**; Progress in Polymer Science, 25, p.909-48.

AKIBA, M.; HASHIM, A.S., (1997); **“Vulcanization and Crosslinking in Elastomers”**; Progress in Polymer Science 22, 475-521.

ALLEN, N. S.; PEÑA, J. M.; EDGE, M.; LIAUW, C. M. (2000)., **Polym. Degrad. Stab.**, 67, 563, 2000.

ARAVANIS, A. E. (2006); **“Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo”**; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais; Porto Alegre; Brasil; 2006.

ASTM 2084-06, Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter.

ASTM D297-93, Standard Method for Rubber Products – Density.

ASTM D624 -12, Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers.

ASTM D624-12– American Society for Testing and Materials; **“Standard Test Method for Rubber Property – Tear resistance”**, section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.

ASTM D792-91 – American Society for Testing and Materials; **“Standart Test for Rubber Products – Chemical Analyses”**, section, 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.

AZEVEDO, J. B.; CHAVEZ, M. A.; RAINELDES A. C. JUNIOR; OLIVEIRA, R. G. P.; MARCELO S. RABELLO; M. S. (2009); **“Avaliação dos parâmetros cinéticos de**

**reticulação em espumas EVA/EPDM**"; Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.

BAETA, D. A. (2007); **“Uso da tecnologia da compatibilização reativa e não reativa no processo de reciclagem de borracha butadieno-estireno (SBR) vulcanizada em composições de borracha nitrílica (NBR)”**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

BARRA, G. M, O.; ROEDER, J.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. (2003); **“Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante”**, Polímeros Ciência e Tecnologia 13, 94-101.

BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. (2001); **“Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics”**; Powder Technology 115, 265–276.

BRYDSON; J. A. (1995); **“Rubbery Material and Their Compounds”**; Elsevier Applied Science, London & New York.

CALLISTER, W. D. Jr. (2002); **Ciencia e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro, LTC, 2002.

CARMO, D. M. (2008); **“Recuperação de Borracha EPDM Vulcanizada: Estudo da Compatibilização e do Processamento”**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

CARMO, M. (2008), **“Preparação, caracterização e avaliação de carbono aplicações funcionalizado para ôes em células a combustível tipo PEM”**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil.

CASTRO, D. F., SUAREZ J. C. M., NUNES R. C. R., VISCONTE L. L. Y. (2003); **“Effect of Mica Addition on the Properties of Natural Rubber and Polybutadiene Rubber Vulcanizates”**; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 2156–2162.

CHUNG, H. & GENT, A. N. (1999); **“Strength of Sulfur-Linked Elastomers”**; Rubb. Chem. Technol. 69, 577.

COR, K.; MARTIN, V. D.; CHRISTOPHE, P.; JEROME ROBERT, J. (1989); **“STRATEGIES FOR COMPATIBILIZATION OF POLYMER BLENDS”**; Progress in polymer science, vol. 23, iss. 4, 707-757, 1998.

CORAN, A. Y. (1989); **“Encyclopedia of Polymer an Engineering”**; 2ª Edição, 17, 1989.

CORAN, A. Y. (1995); **“Vulcanization: Conventional and Dynamic”**; Rubb. Chem. Technol. 68, 351-375.

CORAN, A. Y., CHUNG, O.; LAOKIJCHAROEN, P.; AKRON, O. H. (1998); **“The phase morphology of rubber/plastic blends”** – KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 51, Jahrgang, nr. 5, 342347.

DE PAOLI, 2008; **Degradação e Estabilização de Polímeros**, p217 e 216.

DESIDERÁ, C. (2007); **“Blendas de Poliamida Reciclada e Polietileno Proveniente da Recuperação de embalagens Multicamadas”**, Dissertação de Doutorado, Instituto de Química, Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2007.

DIJKHUIS K. A.J., NOORDERMEER J. W.M., DIERKES W. K. (2009); **“The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM”**; European Polymer Journal 45, 3302–3312.

DIN 53504 - Deutsches Institut Fur Normung E.V. (German National Standard); "Testing of rubber; determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test", 1994.

DLUZNESKI, P. R. (2011); "**Peroxide vulcanization of elastomers**"; Rubber Chemistry and Technology, vol. 74, p 452-490.

DROBNY, J. R. (2007); **Handbook of Thermoplastic Elastomers**, William Andrew Publishing, New York, 2007, p. 20.

**Economics**", New York, Hanser Publishers, 1997.

FAGUNDES, E. C. M. (2011); "**Elastômero termoplástico vulcanizado a base PA/NBR**"; Dissertação de Doutorado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Instituto de Química, Departamento de Engenharia de Materiais; Porto Alegre; Brasil; 2011.

FINK, J. K. (2012); "**A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers**", Willey, Austria, 2010, p.25.

FLORY, P. J. In: Principles of Polymer Chemistry, New York, Cornell University Press, 1953.

FROHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.D. (2005); "**The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement**"; Composites: Part A 36, 449-460.

FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K. (2002); "**Recycling technology of tire rubber**"; JSAE Review 23, 259-264.

FURTADO, M. A.; PERES, A. C. C.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L L. Y.; FURTADO, C. R. G. (2001); "**Avaliação do Processo de Cura da Borracha Nitrílica (NBR) pela Resina Fenólica através do Cálculo da Constate de Cura**"; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 1, p. 9-15.

GEORGE, J.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. (2000); **“Dynamically vulcanized thermoplastic elastomer blends of polyethylene and nitrile rubber”**; Polymer 41, 1507–1517.

GIBALA, D.; HAMED, G. R., **Rubber Chem. Technol.**, 67, p. 636, (1994).

GOMES, A. C. O.; SOARES, B. G.; OLIVEIRA; M. G.; PESSAN, L. A.; PARANHOS, C. M. (2012); **“Influence of Compatibilizer Content on PA/NBR Blends Properties: Unusual Characterization and Evaluation Methods”**; J. APPL. POLYM. SCI., 2012, DOI: 10.1002/APP.37792.

HOLST O.; STENBERG B.; CHRISTIANSSON M. (1998); Biotechnological possibilities for waste tire-rubber treatment. **Biodegradation**, v. 9, p. 301-310, 1998.

<http://www.ibama.gov.br>, acessado em 18/09/2012.

<http://www.rubberstudy.com/news-article.aspx?id=5037&b=default.aspx>, acessado em 01/08/2012.

ISHIAKU, U. S.; CHONG, C. S.; ISMAIL, H. (1998); **“Cure characteristics and vulcanize properties of rubber compound and its recycled De-Vulc”**; Polymers & Polymer Composites 6, 399-406.

ISHIAKU, U.S.; CHONG, C.S.; ISMAIL, H. (2000); **“Cure characteristics and vulcanize properties of a natural rubber compound extended with convoluted rubber powder”**; Polymer Testing 19, 507–521, 2000.

ISMAIL, H.; NORDIN, R.; NOOR, A.M. (2002); **“Cure characteristics, tensile properties and swelling behaviour of recycled rubber powder-filled natural rubber compounds”**; Polymer Testing 21 (2002) 565–569.

ISMAIL, H.; GALPAYA, D.; AHMAD, Z. (2009); **“The compatibilizing effect of epoxy resin (EP) on polypropylene (PP)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends”**; Polymer Testing 28, 363–370.

JANSEN, P.; GOMES, A. S.; SOARES, B. G., (1996); **“Compatibilização Reativa de Misturas Envolvendo Borracha Natural e Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)”**; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 43-48.

JÚNIOR, D.L.H.; **Theory & Practice of Vulcanization**. In: SEALS EASTERN INC., 1984, New Jersey. New Jersey: Publicação de Communication Chanel Inc., Red Bank 07701.

KELLY, A.; ZWEBEN C.; **Comprehensive Composite Materials**, Elsevier, Oxford, 1<sup>a</sup> ed, vol. 1, cap. 6, 2002.

KIM, J. K.; BURFORD, R.P. (1997); **“Study on powder utilization of waste tires as a filler in rubber compounding”**; Rubber Chem. Technol. 71, 1028-1041.

KIM, J. K.; PARK, J. W. (1999); **“The biological and chemical desulfurization of crumb rubber for the rubber compounding”**; J. Appl. Sci. 72, 1543-1549.

KONING, C.; VAN DUIN, M.; PAGNOULE, C.; JEROME, R. – Prog Polym Sci , 61, 591 (1996).

KOSHY, A. T., KURIAKOSE, B., THOMAS, S.; VARGHESE, S. (1993); **“Studies on the effect of blend ratio and crosslinking system on thermal, X-ray and dynamic mechanical properties of blends of natural rubber and ethylenevinyl acetate copolymer”**, Polymer, 34, n.16, 34283436.

LEBLANC, J.L. (2002); **“Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds”**; **Progress in Polymer Science** 27, 627-687.

LEVIN, V. Y.; KIM, S. H.; ISAYEV, A. I.; MASSEY, J.; VON MEERWALL, E. (1996); **“Ultrasound devulcanization of sulfur-vulcanized SBR: crosslink density and molecular mobility”**; Rubber Chem. Technol. 69, 104-144.

LIU, N. C.; BAKER, W.E (1992), Advances in Polymer Technology, v.11, p. 249-262, 1992.

MACHADO, A.V.; VAN DUIN, M. (2005); **“Dynamic vulcanisation of EPDM/PE-based thermoplastic vulcanisates studied along the extruder axis”**, Polymer, 46, 6575–6586, 2005.

MAIA, D. R. J. (2006); **“Pemediação do processo de embranquecimento de peças injetadas de poli(propileno-coetileno)”**, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química Brasil. P36, 38.

MARKOVIS, M. G. (1999); **“Cure Behaviour of EPDM Compounds”**.; Kaustschulk Gummi Kunststoffe 3/99, 2.

MARTINS, A.F.; NAPOLITANO, B.A.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R.; FURTADO, A.M., (2002); **“Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo”**; Polímeros Ciência e Tecnologia, vol. 12, n.3, p. 147152.

MARTINS, J. C.; VALIM, L. P.; RODRIGUES, R. D.; ROSELENA FAEZ, R. (2006); **“Influência de parâmetros de processo nas propriedades de um composto de borracha usado em perfil de acabamento”**.; X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, p. 368-371.

MELO, T. J. A.; CARVALHO, L. H. (2000); **“Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS”**; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 10, nº 2, p. 82-89.

MOREIRA, V. X.; SOARES, B. G. (2003); **“Avaliação da Incorporação de Resíduo de Poli(Etilenoco- Acetato de Vinila) em Borracha Nitrílica”**; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, 54-63.

MORTON, M. (1981); Van Nostrand Reinhold, Rubber Technology, 2nd Edition, New York.

NAKASON, C.; WANNAVILAI, P.; KAESAMAN, A. (2006); **“Effect of vulcanization system on properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends”**; Polymer Testing, 25, 2006, 34–41.

NAPOLITANO, B. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; SUAREZ, J. C. M. (2004); **“Compósitos de Borracha Natural ou Policloropreno e**

**Celulose II: Influência do Tamanho de Partícula**”; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 4, p. 223-229.

NICOLINI, A.; JACOBI, M. M., ROCHA, T. L. A. C. (2009); **“ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA MORFOLOGIA NA OBTENÇÃO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS PP/EPDM”**; Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009.

NORIMAN, N. Z.; ISMAIL H.; RASHID A. A. (2012); **“Properties of Styrene Butadiene Rubber/Recycled Acrylonitrile-Butadiene Rubber (SBR/NBRr) Blends: Effect of the Addition of Trans-Polyoctylene Rubber”**; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, E56–E63.

OLIPHANT, K.; BAKER, W.E.; *Polymer Engineering Science*, 33, p.166 (1993).

OLIVEIRA, M. G.; SOARES, B. G. (2002); **“Uso de EVA Modificado com Grupos Mercaptana na Compatibilização de Misturas NBR/EPDM”**; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 4, p. 301-310.

OLIVEIRA, P. J. (2001); **“Utilização de EVA modificado com grupos mercaptan na compatibilização de misturas NBR/EVA”**; Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

OLIVEIRA, P. J.; GOMES, A. S.; SOARES, B. G., (1996); **“Compatibilização Reativa de Misturas Envolvendo Borracha Natural e Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)”**; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 43-48.

PEDRINI NETO, C. (1999); **“EPOXIDAÇÃO DE BORRACHAS SBR OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES”**; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Instituto de Química, Porto Alegre; Brasil; 1999.

PEÑA, J. M.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; LIAUW, C. M.; ROBERTS, I.; VALANGE, B.; *Polym.Degrad. Stab.*, 70, 437 (2000).

POH, B. T.; ISMAIL, H.; TAN, K. S. (2002), **“Effect of filler loading on tenile and tear properties of SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends cured via a semiefficient vulcanization system”**, Polymer Testing, 21, 801806, 2002.

RATTANASOM, N.; PRASERTSRI, S. ( 2009), **“Relationship among mechanical properties, heat ageing resistance, cut growth behaviour and morphology in natural rubber: Partial replacement of clay with various types of carbon black at similar hardness level”**; Polymer Testing 28 (2009) 270–276.

RESCHNER, K. (2008); **“Scrap Tire Recycling”**; Langobardenallee, Berlin, Alemanha, 6,1-16.

ROSATO, D. V. (1997); **“Designing with Reinforced Composites – Tecnology-Performance”**

SANTOS, G. C. (2006); **“Recuperação de borracha EPDM utilizando EPDM modificado com 1- dodecanotiol como agente compatibilizante”**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

SANTOS, G. C.; CARMO, D. M.; REZENDE, C. G. F.; ZATTERA, A. J.; OLIVEIRA, M. G.; OLIVEIRA P. J. (2011); **“Use of EPDMSDD as Compatibilizer Agent for EPDM/EPDMR Blends: Rheologic, Mechanical, and Morphologic Properties”**, Journal of Applied Polymer Science, 939-955.

SCHUSTER, R. H.(1993); Anais do 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, vol.II, p. 1135-1143, São Paulo.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; KIEMKLE, D. J.; **“Spectrometric identification of organic compounds”**, 7° Edição, John Wiley & Sons, Inc.; US 2005.

SIQUEIRA, D. F.; BRUNS, R. E.; Suzana Pereira Nunes, S. P. (1993); **“Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas”**, Polímeros: Ciência e Tecnologia.

SIRQUEIRA, A. S. (2000); **“Compatibilização de misturas envolvendo borracha natural/EPDM através da utilização de EPDM modificado com grupos mercaptan”**, Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. (2005); **“A TECNOLOGIA DA RECICLAGEM DE POLÍMEROS”**; Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 65-72.

TYLER, K. A.; CERNY, G. L. (1984); US 4459450.

www.rubberpedia.com , acessado em 05/04/2012

ZACHARY, M., CAMARA, S., WHITWOOD, A. C., GILBERT, B. C., DUIN, M. V., MEIER, R. J., CHECHIK, V. (2008); **“EPR study of persistent free radicals in cross-linked EPDM rubbers”**; European Polymer Journal 44, 2099–2107.

ZANCHET, A., DAL' ACQUA, N, WEBER, T., BRANDALISE, R. N., NUNES, R. C. R., CRESPO, J. S. (2006), **“Resíduos industriais de SBR e de EPDM: desenvolvimento e caracterização de compósitos elastoméricos”**; 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 9196-9207.

ZANCHET, A.; DAL'ACQUA, N.; WEBER, T.; CRESPO, J. S.; BRANDALISE, R. N.; NUNES, R. C. R. (2007); **“Propriedades Reométricas e Mecânicas e Morfologia de Compósitos Desenvolvidos com Resíduos Elastoméricos Vulcanizados”**; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 1, p. 23-27.