

UFRRJ

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TECNOLOGIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**Recuperação de Borracha EPDM Vulcanizada: Estudo da
Compatibilização e do Processamento**

Danieli Martins do Carmo

2008



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

**RECUPERAÇÃO DE BORRACHA EPDM VULCANIZADA: ESTUDO
DA COMPATIBILIZAÇÃO E DO PROCESSAMENTO**

DANIELI MARTINS DO CARMO

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
Agosto de 2008

678.29

C287r

T

Carmo, Danieli Martins do, 1982-
Recuperação de borracha EPDM
vulcanizada: estudo da
compatibilização e do processamento
/ Danieli Martins do Carmo - 2008.
107f. : il.

Orientador: Paulo Jansen de
Oliveira.

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

Bibliografia: f. 102-107.

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**

DANIELI MARTINS DO CARMO

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 19/08/2008

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

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

Marcia Gomes de Oliveira, D.Sc., INT

Ademir José Zattera, D.Sc., DEQ/UCS

**A Deus.
Aos meus pais e
A minha irmã que tanto amo.**

AGRADECIMENTOS

Ao iniciar o mestrado estava certa de que a partir daquele momento, mais do que nunca, estariam presentes no meu cotidiano: livros, artigos, congressos, e outras coisas mais que fazem parte da bagagem de um recente pesquisador. Embora todos estes conhecimentos adquiridos ao longo do tempo tenham sido válidos, foi necessária a colaboração de grandes amigos.

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Sueli Martins do Carmo e Daniel Pereira do Carmo, pela educação e incentivo ao estudo durante toda minha vida. A minha irmã, Isabeli Martins do Carmo, que junto da minha mãe souberam abdicar por muitas vezes de suas próprias vontades em prol de apoio, auxílio e muito carinho, durante a elaboração desta dissertação.

Aos grandes amigos de laboratório, Geovânio Lima de Oliveira, Hérlon Márcio Borges de Abreu, Thiago Gusmão Rohr, Genilson Caldeira dos Santos, Viviane Lima das Neves, Wanderson C. F. Patrão, Francisco B. Segundo, Maryana C.C. Lopes, Vanessa S. Francisco, Roberta de Almeida Carvalho, Romulo Vieira Leblanc, Cinthya H.S. Souza, Daniele Cristine Rocha e em especial à Daniele de Azevedo Baêta e ao Agustinho Amâncio da Silva Filho. Cada qual, de modo singular, contribuiu para realização deste trabalho, onde só me resta agradecer a Deus por ter conhecido pessoas tão maravilhosas.

Ao meu namorado Leonardo Leite Vidal, pelo carinho, atenção e principalmente paciência.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ, com menção especial para Dilma Alves Costa e Hélio Fernandes Machado Júnior.

Ao Geraldo de Azevedo Baêta da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e aos funcionários do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) com especial agradecimento a Marcia Gomes de Oliveira, Djanira Maria Rezende Costa, Fernanda Cristina Fernandes Braga e Marcelo Henório, pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos meus superiores da Marinha do Brasil, com menção especial ao Comandante Dauton Luis de Figueredo Menezes pela valorosa ajuda na confecção desta dissertação.

Gostaria de destacar meus sinceros agradecimentos ao professor e amigo Paulo Jansen de Oliveira, não só pela orientação profissional e confiança, mais por ter atuado em minha vida como um pai de maneira indescritível, me mostrando valores e conhecimentos que levarei para sempre.

De todas as conclusões que serão mencionadas neste trabalho, destaco como uma das mais valiosas, a de que uma dissertação necessita não só de aprofundamentos científicos, mas também deve ser aquecida com muita amizade, funcionalizada com doses de confiança e compreensão e armazenada com muito carinho. Sendo assim, gostaria de finalizar registrando mais uma vez meus agradecimentos a estes grandes amigos.

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

- ✓ "Efeito do Teor de Agente Compatibilizante e da Presença de Insaturações nos Parâmetros Reométricos e Propriedades Mecânicas das Composições de EPDM com resíduos vulcanizados", Danieli M. do Carmo, Paulo Jansen. Revista Polímeros Ciência e Tecnologia, 2008.

Parte deste trabalho foi apresentada nas seguintes reuniões científicas:

- ✓ I Fórum de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Seropédica, RJ. "Aplicação da técnica de compatibilização na recuperação de resíduos de EPDM através do processo de extrusão" - Danieli M. do Carmo, Paulo Jansen. Publicado nos anais do Fórum, 2006.

- ✓ VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - São Carlos, SP. "Aplicação da técnica de compatibilização na recuperação de resíduos de EPDM através do processo de extrusão" - Wanderson C.F. Patrão, Danieli M. do Carmo, Marcia G. Oliveira, Paulo Jansen. Publicado nos anais do congresso, 2007.

- ✓ II Fórum de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Seropédica, RJ. "Aplicação da técnica de compatibilização na recuperação de resíduos de EPDM" - Danieli M. do Carmo, Paulo Jansen. Publicado nos anais do Fórum, 2007.

- ✓ 9º Congresso Brasileiro de Polímeros - Campina Grande, PB. "Estudo da compatibilização não reativa na reciclagem de borracha EPDM" - Danieli M. do Carmo, Ademir J. Zattera, Marcia G. Oliveira, Paulo Jansen. Publicado nos anais do congresso, 2007.

RESUMO

DO CARMO, Danieli Martins. **Recuperação de Borracha EPDM Vulcanizada: Estudo da Compatibilização e do Processamento.** 2008. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

Esta Dissertação teve por finalidade estudar a recuperação de resíduos de borracha de copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM-R) usando agentes compatibilizantes. Nesse estudo foram preparados três agentes compatibilizantes: o EPDM funcionalizado com 1-dodecanotiol (EPDMSDD), o EPDM funcionalizado com ácido esteárico (EPDMAE) e o EPDM funcionalizado com ácido graxo (linolênico e linoléico) (EPDMAG). Foram analisados os efeitos das duplas ligações e do tamanho da cadeia do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas e de processamento das misturas. Além disso, foi também estudado o efeito da quantidade de agente compatibilizante 5 e 10 phr. O copolímero de etileno-octeno (Engage) foi utilizado na mistura para facilitar a dispersão dos resíduos (EPDM-R) e dos agentes compatibilizantes.

A compatibilização foi avaliada através das propriedades mecânicas de resistência à tração e deformação na ruptura, resistência ao rasgamento, ensaio de envelhecimento, ensaio de inchamento com solvente e ensaios da processabilidade da mistura.

O efeito dos compatibilizantes no processamento das misturas foi investigado através de ensaios reológicos, utilizando o analisador de processamento de borracha (RPA), e através de ensaios em misturador interno e em extrusora.

Os resultados mostraram que a presença de agente compatibilizante melhora as propriedades mecânicas das misturas e auxilia fortemente a incorporação dos resíduos durante o processamento por extrusão, uma vez que as misturas contendo apenas resíduo não eram processadas facilmente e não apresentavam boas propriedades mecânicas finais.

Além disso, os melhores resultados de propriedades mecânicas foram observados para as misturas contendo Engage associado a 5 phr de agente compatibilizante, apesar destas composições terem apresentado os menores valores de densidade de ligações cruzadas, indicando deste modo, que as melhorias observadas decorrem principalmente da efetiva compatibilização promovida pelos agentes compatibilizantes.

De um modo geral os melhores resultados foram obtidos usando Engage com 5 phr de EPDMSDD.

O aumento no teor de compatibilizante promoveu a formação de agregados de carga, que indicam a saturação na interface carga-polímero, conforme pode ser visualizado nos resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras-chaves: Reciclagem, Compatibilização, Processabilidade, Interação Interfacial.

ABSTRACT

DO CARMO, Danieli Martins. **Recycling of vulcanized EPDM Rubber: Study of compatibilization and Processability**. 2008.107p. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

This dissertation was intended to examine the reclamation of waste rubber, copolymer ethylene-propylene-diene (EPDM-R) using compatibilizing agents. In this study were prepared three compatibilizing agents: EPDM modified by 1-dodecanol (EPDMSDD), EPDM modified by stearic acid (EPDMAE) and EPDM modified by fatty acid linolenic and linoleic (EPDMAG). Were examined the effects of double-links and the size of the chain of compatibilizing agent in the mechanical properties and processing of mixtures. Moreover it was also studied the effect of the quantity of compatibilizing agent, 5 and 10 phr.

The ethylene-octene copolymer (Engage) was used in the mixture to facilitate the dispersal of waste (EPDM-R) and compatibilizing agents. The compatibilization was evaluated by the mechanical properties of tensile strength and deformation at break, tear resistance, aging test, tests of swelling with solvent and tests of the processability of the mixture.

The effect of compatibilization in the processing of mixtures was investigated by rheological analysis, using the analyzer processing of rubber (RPA), and through tests in a mill and internal extruder. The results showed that the presence of compatibilizing agent improves the mechanical properties of mixtures and strongly supports the incorporation of waste during processing by extrusion, as mixtures containing only residue were not processed easily and did not have good mechanical properties.

Moreover, the best resulted of mechanical properties had been observed for the mixtures contend associated Engage with the 5 phr of compatibilizing agent, although these compositions to have presented the lesser values of density of crosslinking, indicating that the observed improvements mainly elapse of the effective compatibilization promoted for the compatibilizing agents. In a general way, the best resulted had been gotten using Engage with 5 phr of EPDMSDD. The increase in the amount of the compatibilizing promoted the formation of aggregate of load, that indicates the saturation in the interface load-polymer, as can be visualized in the results of electronic microscopy of sweepings (MEV).

Keywords: Recycling, Compatibilization, Processing, Interfacial Interaction.

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

ρ	Densidade da amostra (g/cm ³)
$\rho_{\text{álcool}}$	Densidade do álcool (g/cm ³)
ρ_r	Densidade da amostra (g/cm ³)
ρ_s	Densidade do solvente (g/cm ³)
χ	Parâmetro de interação polímero-solvente
γ	Taxa de cisalhamento
υ	Densidade de ligação cruzada (mol/cm ³)
$\Delta\sigma$	Variação percentual de tensão na ruptura
$\Delta\varepsilon$	Variação percentual de alongamento na ruptura
η^*	Viscosidade complexa
η_0	Viscosidade a taxa de cisalhamento zero
η	Viscosidade
ABS	Terpolímero de Estireno – Butadieno – Acrilonitrila
A_0	Peso do solvente absorvido (g)
AIBN	Azo-bis-isobutironitrila
BR	Borracha Butílica
CR	Policloropreno
D	Peso da amostra seca após inchamento (g)
DCP	Peróxido de dicumila
D _{CPd}	Di-ciclo-pentadieno
D	Coefficiente de difusão (cm ² /s)
D_i	Diâmetro da matriz
D_0	Coefficiente de difusão referencial (25°C) (cm ² /s)
D_s	Diâmetro do extrusado
E_d	Energia de difusão (kJ/mol)
EGMA	Etileno-glicidil-metacrilato
EM 15	Composto de EPDM contendo 15 phr de negro de fumo
EM 25	Composto de EPDM contendo 25 phr de negro de fumo
EM 30	Composto de EPDM contendo 30 phr de negro de fumo
EM0	Composto de EPDM sem carga
EMIC	Máquina Universal de Ensaio
ENB	5-etilideno-2-norboneno
Engage	Copolímero de Etileno-Octeno
Engage-EPDMAE	5phr de Copolímero de Etileno-Octeno associado a 5 phr do Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno graftizado com Ácido Esteárico
Engage-EPDMAE 10	5phr de Copolímero de Etileno-Octeno associado a 10 phr do Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno graftizado com Ácido Esteárico
Engage-EPDMAG	5phr de Copolímero de Etileno-Octeno associado a 5 phr do Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno graftizado com Ácido Graxo (linolênico/linoléico)
Engage-EPDMAG 10	5phr de Copolímero de Etileno-Octeno associado a 10 phr do Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno graftizado com Ácido Graxo (linolênico/linoléico)

Engage-EPDMSDD	5phr de Copolímero de Etileno-Octeno associado a 5 phr do Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno graftizado com 1-dodecanotiol
Engage-EPDMSDD 10	5phr de Copolímero de Etileno-Octeno associado a 10 phr do Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno graftizado com 1-dodecanotiol
Ep	Energia de permeação (kJ/mol)
EPDM	Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno
EPDMAE	Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno graftizado com Ácido Esteárico
EPDMAG	Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno graftizado com Ácido Graxo (linolênico/linoléico)
EPDM-g-MA	Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno graftizado com anidrido maléico
EPDM-R	Resíduo de Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno
EPDMSDD	Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno modificado com 1-dodecanotiol
EVA	Poli(etino – <i>co</i> - acetado de vinila)
EVALSH	Poli(etino – <i>co</i> - acetado de vinila) modificado com grupos mercaptana
f	Fração de componentes insolúveis
FTIR	Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier
G^*	Módulo complexo
G_{∞}^*	Menor valor do módulo complexo obtido na maior deformação
G_0^*	Maior valor do módulo complexo obtido na menor deformação
HD	1,4-hexadieno
HDPE	Polietileno de alta densidade
K	constante que depende das características estruturais da borracha e de sua interação com o solvente
k	Índice de consistência
M_0	Massa seca antes inchamento (g)
m_a	Massa da amostra (g)
MBTS	2,2 – dissulfeto de mercaptobenzotiazila
MDR	Reômetro de cavidade oscilante
M_f	Massa seca após inchamento (g)
m_{fio}	Massa do fio de cobre (g)
M_H	Torque máximo (dNm)
M_H-M_L	Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo
M_i	Massa inchada (g)
M_L	Torque mínimo (dNm)
MR	Mistura de EPDM contendo 80 phr de EPDM-R
n	Índice de comportamento
n	Coefficiente difusional
NBR	Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila
NR	Borracha Natural
P	Coefficiente de permeação (cm ² /s)
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PCL	Poli(caprolactona)
PE	Polietileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)

phr	Partes por cem partes de borracha
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PMMA-g-NR	Poli(metacrilato de metila) graftizado com borracha natural
Po	Coefficiente de permeação referencial (25°C) (cm ² /s)
POE-g-MA	Elastômero poliolefinico graftizado com anidrido maléico
PP	Polipropileno
ppm	Parte por milhão
PVI	Inibidor de vulcanização pré-matura
Q _∞	Quantidade molar de solvente absorvida por peso de amostra no equilíbrio (gmol/g)
Q _t	Quantidade molar de solvente absorvida por peso de amostra em um determinado tempo (gmol/g)
R	Raio da matriz
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RPA	Analizador de processamento de borracha
S	Coefficiente de sorção (g/g)
S'	Torque elástico (dNm)
S''	Torque Viscoso (dNm)
SAN	Poli(estireno-co-acrilonitrila)
SBR	Copolímero de Butadieno-Estireno
SBREP	Copolímero de Butadieno-Estireno epoxidado
SBR-r	Resíduo de Copolímero de Butadieno-Estireno
SBRSDDD	Copolímero de Butadieno-Estireno modificado com 1-dodecanotiol
SDD	1-dodecanotiol
SEBS-g-MA	Poli[estireno-b-(etileno-co-butadieno)-b-estireno] graftizado com anidrido maléico
So	Coefficiente de sorção referencial (25°C) (g/g)
T	Temperatura (°C)
T	Peso da amostra (g)
t ₉₀	Tempo ótimo de cura (min)
tan δ	Tangente delta (diferença entre o módulo viscoso e o módulo elástico)
TMP	2,2,4-trimetilpentano
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
TPU	Poliuretano termoplástico
TPV	Termoplástico vulcanizado
t _{s1}	Tempo de pré cura (min)
UCS	Universidade de Caxias do Sul
V ₀	Volume molar do solvente
V _r	Fração de borracha na rede inchada
ΔH _s	Calor de sorção (kJ/mol)
γ _R	Deformação recuperável

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Panorama dos Resíduos Sólidos	3
2.2 Reciclagem de Borracha	6
2.2.1 Utilização de Borracha Vulcanizada como Carga em Misturas Poliméricas	7
2.3 Compatibilização	8
2.4 Avaliação da Processabilidade na Reciclagem	10
2.4.1 Estudo Reológico da Mistura	10
2.4.2 Analisador de Processamento de Borracha (RPA)	12
2.5 Conceitos sobre Mistura	16
2.6 Extrusão	17
2.7 Propriedades Físico-Químicas	20
2.7.1 Mecanismo de Difusão	21
2.7.2 – Modelos do Processo de Sorção	22
2.7.3 - Parâmetros Termodinâmicos	22
2.8 Morfologia	23
2.9 Terpolímero Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)	25
3 OBJETIVOS	28
4 HIPÓTESE CIENTÍFICA	29
5 MATERIAIS E MÉTODOS	30
5.1 Materiais	30
5.2 Equipamentos utilizados	31
5.3 Métodos	32
5.3.1 Moagem do resíduo	32
5.3.2 Preparação dos agentes compatibilizantes	32
5.3.2.1 Síntese do EPDM modificado com grupo epóxido (EPDMEP)	34
5.3.2.2 Funcionalização do EPDMEP com ácido esteárico (EPDMAE)	34
5.3.2.3 Obtenção do ácido graxo proveniente do óleo de Girassol	34
5.3.2.4 Funcionalização do EPDMEP com ácido graxo (EPDMAG)	35
5.3.2.5 Síntese do EPDM modificado com 1-dodecanotiol (EPDMSDD)	35
5.3.2.5.a Titulação	36
5.3.3 Caracterização dos agentes compatibilizantes	36
5.3.3.1 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	36
5.3.3.2 Espectrometria de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	36
5.3.4 Caracterização do resíduo de EPDM (EPDM-R)	36
5.3.4.1 Determinação do teor de gel	36
5.3.4.2 Distribuição granulométrica	37
5.3.5 Preparação das misturas de EPDM	37
5.3.6 Caracterização do sistema elastomérico	40
5.3.6.1 Determinação reométrica dos parâmetros de vulcanização das composições	40
5.3.6.2 Elaboração dos corpos de prova	40
5.3.6.3 Resistência à tração, módulo a 100 % e alongamento na ruptura	40
5.3.6.4 Resistência ao rasgamento	40
5.3.6.5 Ensaio de envelhecimento	40
5.3.6.6 Densidade	40
5.3.6.7 Determinação da fração de volume de borracha na rede inchada	41
5.3.6.8 Densidade de ligações cruzadas	41
5.3.6.9 Determinação das propriedades reológicas	41

5.3.6.10	Processamento por extrusão	42
5.3.6.11	Determinação dos parâmetros físico-químicos	42
5.3.6.12	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	44
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	41
6.1	Caracterização do resíduo EPDM	41
6.2	Caracterização dos agentes compatibilizante	42
6.3	Estudo dos parâmetros reométricos	48
6.3.1	Efeito do tipo de agente compatibilizante nos parâmetros reométricos	48
6.3.2	Efeito do teor de agente compatibilizante, 5 ou 10 phr, nos parâmetros reométricos	53
6.3.3	Efeito da presença do Engage nos parâmetros reométricos das misturas contendo 5 phr de agente compatibilizante	55
6.3.4	Efeito da presença do Engage nos parâmetros reométricos das misturas contendo 5 e 10 phr de agente compatibilizante	57
6.4	Propriedades mecânicas das misturas de EPDM/EPDM-R compatibilizadas com EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG com e sem a presença de Engage na composição	59
6.4.1	Resistência à tração e a deformação na ruptura	59
6.4.1.1	Efeito do tipo de agente compatibilizante	59
6.4.1.2	Efeito do teor de agente compatibilizante	60
6.4.1.3	Efeito da associação do Engage com diferentes tipos de agente compatibilizante	61
6.4.2	Resistência ao rasgamento na ruptura das misturas de EPDM/EPDM-R compatibilizadas com EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG	63
6.4.2.1	Efeito do tipo de agente compatibilizante	63
6.4.2.2	Efeito da associação do Engage com diferentes tipos de agente compatibilizante	65
6.4.3	Resistência à tração e a deformação na ruptura após ensaios de envelhecimento	65
6.5	Estudo da densidade de ligação cruzada	67
6.5.1	Efeito do tipo de agente compatibilizante	67
6.5.2	Efeito da associação do Engage com diferentes tipos de agente compatibilizante	69
6.5.3	Influência do processo de vulcanização, estático ou dinâmico, na densidade de ligações cruzadas das misturas contendo 5 phr de agente compatibilizante, com e sem Engage	70
6.6	Estudo da interação carga-polímero por ensaios cinéticos de inchamento com solventes	72
6.6.1	Estudo cinético	72
6.6.1.2	Efeito da associação do Engage com diferentes tipos de agente compatibilizante nas propriedades cinéticas de inchamento em diferentes temperaturas	75
6.6.2	Estudo termodinâmico	76
6.6.2.1	Efeito do teor de agente compatibilizante	77
6.6.2.2	Calor de sorção (ΔH_s)	80
6.7	Estudo do processamento e da reologia da mistura EPDM/EPDMR	82
6.7.1	Estudo do processamento no misturador interno HAAKE	82
6.7.2	Estudo do processamento por extrusão	83
6.7.3	Estudo do comportamento reológico da mistura EPDM/EPDMR por RPA	86
6.8	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	93
7	CONCLUSÃO	99

8 SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS	101
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

101
102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Produção de borracha sintética na América Latina no ano de 2006	4
Figura 2	Modelo molecular do processo de vulcanização	6
Figura 3	Resistência ao rasgamento em função do teor de EPDM-R	8
Figura 4	Variação da resistência à tração na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP	9
Figura 5	Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para um fluido pseudoplástico	10
Figura 6	Viscosidade versus Taxa de cisalhamento para compostos de EPDM sem carga (EM0) e compostos de EPDM usando negro de fumo como carga (EM ₁₅ , EM ₂₅ , EM ₃₀) à 190°C	12
Figura 7	Cavidade de teste do RPA	13
Figura 8	Modelo ilustrativo do comportamento do módulo em função da deformação	14
Figura 9	Módulo complexo (G*) dependente da deformação para SBR contendo negro de fumo N115 como carga: (a) mistura não vulcanizada; (b) mistura vulcanizada	15
Figura 10	Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo (G*) das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização	15
Figura 11	Rotas para misturar um polímero com aditivos: (a) rota 1, (b) rota 2 e (c) rota 3	16
Figura 12	Inchamento do extrusado	18
Figura 13	Variação do grau de inchamento com a composição da mistura NBR/EVA, em diferentes taxas de cisalhamento; (■) sem EVALSH e (□) com 5 phr de EVALSH	19
Figura 14	Efeito da reticulação na variação do inchamento do extrusado (die swell) com o teor de DCP	19
Figura 15	Difusão através de um sólido poroso	20
Figura 16	Difusão em uma matriz polimérica	21
Figura 17	Mecanismo de difusão de acordo com o expoente difusional	22
Figura 18	Mecanismo de sorção	22
Figura 19	Modelo ilustrativo das possíveis morfologias da mistura 50/50 de HDPE/ partículas de NBR vulcanizadas e não vulcanizadas	24
Figura 20	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das fraturas de superfície das misturas 80/20 de TPU/EPDM variando o teor de compatibilizante POE-g-MA em (a) 1%; (b) 3% e (c) 5%	25
Figura 21	Estrutura química do terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM)	25
Figura 22	Dienos responsáveis pela insaturação do EPDM	26
Figura 23	Compatibilização não reativa (EPDMSDD, EPDMAE)	29
Figura 24	Compatibilização reativa (EPDMAG)	29
Figura 25	Estrutura do compatibilizante EPDMSDD	32
Figura 26	Estrutura dos compatibilizantes EPDMAE e EPDMAG	32
Figura 27	Resumo dos procedimentos da síntese dos agentes compatibilizantes	33

Figura 28	Reação de obtenção do ácido graxo proveniente do óleo de girassol; (a) antes de adicionar a solução aquosa 1% KOH (b) logo após da adição	35
Figura 29	Resumo das análises experimentais	38
Figura 30	Dimensões da Matriz Garvey utilizada na extrusora HAAKE PolyLab OS	42
Figura 31	Variação da quantidade molar de solvente com o tempo	43
Figura 32	Linearização da curva de inchamento para obtenção dos parâmetros n e k	43
Figura 33	Perfil automotivo à base de EPDM	41
Figura 34	Resíduo de EPDM moído (EPDM-R)	41
Figura 35	Distribuição normal dos resíduos de EPDM (EPDM-R)	42
Figura 36	Caracterização do EPDM não modificado	44
Figura 37	Caracterização do EPDM epoxidado (EPDMEP)	44
Figura 38	Caracterização do EPDM funcionalizado com ácido graxo (EPDMAG)	46
Figura 39	Caracterização do EPDM funcionalizado com ácido esteárico (EPDMAE)	46
Figura 40a	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do EPDM não modificado	47
Figura 40b	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do EPDMSDD	47
Figura 41	Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-R (100/80) contendo 5 phr de agente compatibilizante: (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura, (c) torque mínimo, (d) torque máximo e (e) diferença entre o torque máximo e mínimo	52
Figura 42	Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-R (100/80) com 10 phr de agente compatibilizante: (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura, (c) torque mínimo, (d) torque máximo e (e) diferença entre o torque máximo e mínimo	56
Figura 43	Efeito do teor de compatibilizante nos parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-R (100/80): (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura, (c) torque mínimo, (d) torque máximo e (e) diferença entre o torque máximo e mínimo	58
Figura 44	Efeito do teor de agente compatibilizante associado ao Engage, nos parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-R (100/80): (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura, (c) torque mínimo, (d) diferença entre o torque máximo e mínimo	60
Figura 45	Efeito da adição de 5 phr de diferentes tipos de agente compatibilizante na resistência à tração na ruptura (a) e deformação na ruptura (b)	62
Figura 46	Efeito do teor de agente compatibilizante na resistência à tração na ruptura (a) e deformação na ruptura (b)	63
Figura 47	Efeito do teor de agente compatibilizante associado ao Engage, na resistência à tração na ruptura (a) e deformação na ruptura (b)	64
Figura 48	Efeito do tipo de agente compatibilizante na resistência ao rasgamento nos teores de 5 phr (a) e 10 phr (b)	66

Figura 49	Efeito da associação do Engage com diferentes tipos de agente compatibilizante nos teores de 5 phr (a) e 10 phr (b)	67
Figura 50	Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligações cruzadas	70
Figura 51	Efeito da presença de Engage na densidade de ligações cruzadas para as misturas contendo diferentes tipos de agente compatibilizante nos teores de 5 phr (a) e 10 phr (b)	72
Figura 52	Efeito do processo de vulcanização na densidade de ligações cruzadas para misturas contendo 5 phr dos agentes compatibilizantes, com e sem Engage (a) e (b) respectivamente	73
Figura 53	Efeito do tipo de agente compatibilizante e da temperatura no coeficiente de difusão: (a) misturas contendo 5 phr de compatibilizante e (b) misturas contendo 10 phr de compatibilizante	77
Figura 54	Efeito da presença do Engage nas propriedades cinéticas de inchamento em diferentes temperaturas: (a) misturas contendo 5 phr de compatibilizante e (b) misturas contendo 10 phr de compatibilizante	78
Figura 55	Efeito do tipo de agente compatibilizante nas energias de difusão (a) e permeação (b)	79
Figura 56	Efeito do teor de agente compatibilizante nas energias de difusão (a) e permeação (b)	80
Figura 57	Efeito da associação do Engage aos compatibilizantes nas energias de difusão (a) e permeação (b)	81
Figura 58	Efeito da quantidade de agente compatibilizante associado ao Engage, nas energias de difusão (a) e permeação (b)	82
Figura 59	Efeito do tipo de agente compatibilizante no calor de sorção das misturas contendo 5 phr de compatibilizante	83
Figura 60	Ilustração de permeação na presença de agregados e com cargas dispersas	83
Figura 61	Efeito do teor de agente compatibilizante no calor de sorção	84
Figura 62	Efeito do teor de agente compatibilizante associado ao Engage no calor de sorção	84
Figura 63	Estudo do processamento na HAAKE: (a) variação do torque com o tempo, (b) variação da energia com o tempo e (c) variação da temperatura com o tempo	85
Figura 64	Comportamento do Torque em função dos compostos na extrusão em matriz Gravey	87
Figura 65	Comportamento da Energia em função do tempo durante a extrusão dos compostos em matriz Garvey	87
Figura 66	Perfis de extrusados das amostras EPDM/EPDM-R contendo diferentes agentes compatibilizantes	88
Figura 67	Variação do módulo complexo em função da deformação para amostras compatibilizadas: (a) compatibilizante puro e (b) compatibilizante associado com Engage	89
Figura 68	Variação do módulo complexo em função da deformação para amostras compatibilizadas com e sem associação com Engage: (a) EPDMSDD, (b) EPDMAE e (c) EPDMAG	90
Figura 69	Variação do módulo elástico e viscoso em função da deformação para amostras contendo apenas Engage	91

Figura 70	Variação do módulo elástico e viscoso em função da deformação para amostras compatibilizadas (5 phr) com e sem associação com Engage: (a) EPDMSDD, (b) Eng/EPDMSDD, (c) EPDMAE, (d) Eng/EPDMAE, (e) EPDMAG e (f) Eng/EPDMAG	92
Figura 71	Efeito do Engage e do compatibilizante puros ou associados na variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento: (a) EPDMSDD, (b) EPDMAE e (c) EPDMAG	93
Figura 72	Efeito do Engage e do compatibilizante puros ou associados na variação do módulo elástico com a temperatura: (a) EPDMSDD, (b) EPDMAE e (c) EPDMAG	94
Figura 73	Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo resíduo e compatibilizante EPDMSDD, com e sem Engage	95
Figura 74	Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo resíduo e compatibilizante EPDMAE, com e sem Engage	97
Figura 75	Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo resíduos e compatibilizante EPDMAG, com e sem Engage	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Produção e consumo das borrachas natural e sintética, no Brasil e no Mundo	3
Tabela 2	Composição e tempo de degradação do lixo urbano	3
Tabela 3	Índice de reciclagem	6
Tabela 4	Composição das Misturas de EPDM com EPDM-R	38
Tabela 5	Composição das Misturas de EPDM com EPDM-R utilizando 5 phr de agente compatibilizante	39
Tabela 6	Composição das Misturas de EPDM com EPDM-R utilizando 10 phr de agente compatibilizante	39
Tabela 7	Dimensões da matriz Garvey de acordo com a ASTM 2230-96	42
Tabela 8	Distribuição dos tamanhos de partícula do resíduo de EPDM (EPDM-R)	46
Tabela 9	Resultados da caracterização do EPDM-R por teor de gel e densidade	46
Tabela 10	Titulação da reação de funcionalização com 1-dodecanotiol	51
Tabela 11	Índice de velocidade de cura para as misturas contendo 5 phr de compatibilizante	53
Tabela 12	Índice de velocidade de cura para as misturas contendo 10 phr de compatibilizante	55
Tabela 13	Efeito do teor de compatibilizante no índice de velocidade de cura	57
Tabela 14	Efeito da presença do Engage no índice de velocidade de cura	59
Tabela 15	Propriedades Mecânicas das misturas com e sem os diferentes tipos de agentes compatibilizantes estudados antes e após ensaio de envelhecimento	69
Tabela 16	Efeito da temperatura nos parâmetros característicos do sistema	75
Tabela 17	Efeito da temperatura nos coeficientes de difusão, sorção e permeação	76
Tabela 18	Parâmetros termodinâmicos das misturas de EPDM em tolueno	78
Tabela 19	Dados do processamento por extrusão	86
Tabela 20	Inchamento do extrusado (Die swell)	89

1 INTRODUÇÃO

Como ciência e tecnologia em construção a reciclagem de borracha enfrenta vários desafios de ordem prática, principalmente em escala macro-industrial. Por envolver características multi-tecnológicas: tratamento químico, síntese, processamento e acabamento, a reciclagem necessita do conhecimento e da participação efetiva de diversos campos do conhecimento.

No Brasil, como no mundo inteiro, o destino correto de resíduos sólidos e seus impactos no meio ambiente, são tão preocupantes que têm sido tratados como política pública de estado, acarretando uma mudança comportamental por parte das empresas e da sociedade (FUKUMORI *et al.*, 2002). Em alguns países, a reciclagem tem sido utilizada como um instrumento de geração de renda para comunidades mais pobres e sua popularização tem ajudado, não somente o antidesperdício de energia, como também a essas comunidades, na sua organização, no papel da educação ecológica e, em muitos casos, na superação da violência.

As pesquisas científicas voltadas para o aprimoramento e o desenvolvimento de novas metodologias de reciclagem têm forçado as empresas a buscarem produtos ecologicamente corretos. Nos últimos anos, materiais poliméricos biodegradáveis têm sido testados para confecção de artefatos como sacolas e garrafas, pois os materiais comumente utilizados na fabricação desses artefatos, como polietileno, polipropileno e outros, possuem decomposição extremamente lenta (HARPER, 1999; www.fundep.ufmg.br, 2007).

No que se refere às borrachas, objeto desse trabalho, sua decomposição natural é ainda muito mais lenta, devido suas estruturas apresentarem-se extremamente reticuladas, formando uma rede tridimensional, o que torna esse material insolúvel e infusível (CRESPO *et al.*, 2007). Além disso, esta estrutura tridimensional acarreta diversos problemas para a recuperação e o reprocessamento desse material (SCAFFARO *et al.*, 2005). Apenas 8 a 12% dos resíduos poliméricos são de polímeros termoplásticos, enquanto que os restantes são elastômeros, representados, principalmente, pelos pneus pós-consumo (SREEJA, 2003). É importante ressaltar que a reticulação é um processo indispensável para a utilização prática da borracha, esse processo é mundialmente conhecido como processo de vulcanização, descoberto pelo norte-americano Charles Goodyear.

Apesar dos vários processos já desenvolvidos e aplicados para reciclagem de borracha, a operação prática desses processos ainda apresenta vários desafios, sejam eles de ordem de escala ou em relação à qualidade do material recuperado, principalmente no que se refere ao comprometimento da estrutura principal da borracha, responsável pelas propriedades físico-mecânicas finais dos artefatos (ADHIKARI & MAITI, 2000).

A incorporação desses resíduos como carga em outras formulações de borracha tem sido uma prática bastante utilizada e estudada nas indústrias de reciclagem e centros de pesquisas (FANG *et al.*, 2001). No entanto, problemas associados ao tamanho de partícula, adesão, viscosidade e processabilidade ainda são os mais desafiadores na busca por uma metodologia adequada para recuperação total da borracha.

No que diz respeito aos problemas associados ao tamanho da partícula, trabalhos publicados na literatura mostraram que: a área, o tamanho e a natureza química da superfície da partícula exercem papel determinante na adesão e no processamento durante a reciclagem (FRÖHLICH *et al.*, 2005).

As partículas de borrachas vulcanizadas apresentam em sua composição vários tipos de ingredientes utilizados na formulação inicial, dentre eles os agentes de vulcanização e as cargas, sendo esse último o que se apresenta em maior quantidade. Quanto à natureza química das cargas, destacam-se as mais utilizadas como a sílica, o carbonato, a mica e o negro de fumo (HARPER, 1999). Diferentes cargas em diferentes proporções oferecem uma

multiplicidade de propriedades físico-mecânicas, essa complexidade de propriedades pode aumentar ainda mais, quando são utilizados mais de um tipo de carga na mistura. Se por um lado, essas possibilidades oferecem produtos cada vez mais atraentes e com propriedades inovadoras e diversas, por outro, tornam o processo de reciclagem desses materiais cada vez mais difícil.

Face às limitações encontradas no processo de reciclagem de borracha, a estratégia de compatibilização surge como uma ferramenta capaz de superar esses problemas, facilitando a incorporação, ajustando a viscosidade e melhorando a adesão dos resíduos na matriz virgem, através de uma maior afinidade entre a fase resíduo-polímero promovida pela presença de um agente interfacial. O agente interfacial tem a missão de reduzir a tensão interfacial, promovendo uma maior adesão, podendo esta ser de natureza química, compatibilidade reativa, ou de natureza física, compatibilidade não reativa (KONING *et al.*, 1998).

Com base no exposto acima, esse trabalho tem por motivação o crescente volume de material, borracha, descartado em aterros sanitários e as que são estocadas como refugos, como é o caso dos pneus, no decorrer desse último decênio, no estado do Rio de Janeiro e no município de Caxias do Sul - RS.

Dentro do projeto de pesquisa proposto será desenvolvida uma metodologia baseada na tecnologia dos agentes compatibilizantes associada aos processamentos comumente utilizados nas indústrias. Em particular serão estudados os processos por meio de um misturador interno e por meio de extrusão, visando à obtenção de novos perfis automotivos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Panorama dos Resíduos Sólidos

Nas últimas décadas, o avanço tecnológico contribuiu expressivamente para o aumento da quantidade de rejeitos no mundo, principalmente os provenientes dos processos industriais dos setores automotivos, de embalagens e alimentos, Tabela 1.

Tabela 1 – Produção e consumo das borrachas natural e sintética, no Brasil e no Mundo (www.global21.com.br, 2007)

Produção e consumo mundial e do Brasil de Borracha natural e sintética -2005-2006 (em milhares de tonelada)				
Borracha Natural	Mundo 2005	Brasil 2005	Mundo 2006	Brasil 2006
Produção	8.920	105	9.630	110
Participação do Brasil na produção mundial (%)		1,2		1,2
Consumo	9.000	295	8.920	310
Participação do Brasil no consumo mundial (%)		3,3		3,5
Borracha Sintética	Mundo 2005	Brasil 2005	Mundo 2006	Brasil 2006
Produção	12.060	385	12.580	445
Participação do Brasil na produção mundial (%)		3,2		3,5
Consumo	11.900	395	12.470	400
Participação do Brasil no consumo mundial (%)		3,3		3,2

A composição do lixo urbano é basicamente constituída de madeira, plásticos, borrachas, resinas e alimentos, conforme visualizado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição e tempo de degradação do lixo urbano (www.institutoaqualung.com.br, 2007)

Materiais	Tempo de Degradação
Restos orgânicos	1 a 12 meses
Tecidos de algodão	2 a 5 meses
Papel	3 a 6 meses
Outros tecidos	6 a 12 meses
Madeira	6 a 24 meses
Filtro de cigarro	5 anos
Chiclete	5 anos
Lata de ferro	10 anos
Madeira Pintada	13 anos
Corda de Nylon	30 anos
Saco plástico	35 anos
Copo de plástico	50 anos
Lata de aço	50 anos
Isopor	80 anos
Tetra Pak	100 anos
Lata de alumínio	200 anos
Garrafa de plástico	450 anos
Frauda descartável	450 anos
Pneu de borracha	600 anos
Garrafa de vidro	1 milhão de anos

Dentre eles, resíduos poliméricos, borrachas e plásticos, destacam-se por apresentarem degradação natural muito lenta, motivo pelo qual se observa um crescente aumento desses rejeitos nos aterros sanitários, contribuindo para diversos danos ao meio ambiente.

O avanço tecnológico na área dos polímeros biodegradáveis tem reduzido o tempo de decomposição destes artefatos. No caso dos plásticos biodegradáveis, por exemplo, estima-se um tempo de 20 anos para que ocorra sua completa degradação, ao invés de 450 anos, conforme mostrado na Tabela 2. No entanto, os polímeros biodegradáveis ainda não são capazes de competir com os polímeros tradicionais, especialmente devido ao custo elevado e desempenho inferior. Estes polímeros chegam a custar quatro vezes mais que os polímeros tradicionais. Em consequência, o interesse por estes materiais aliado à maior preocupação ambiental levou a um expressivo aumento nas investigações para o uso dos mesmos.

Os principais polímeros biodegradáveis são poliésteres baseados nos ácidos hidroxycarbônicos. Entre eles pode-se mencionar: PHB -poli(hidroxibutirato); PHBV - poli(hidroxibutirato-cohidroxivalerato); PLA - poli(ácido láctico); PCL - poli(ϵ - caprolactona) (FALCONE *et al.*, 2007). O recurso de se utilizar um aditivo natural degradável para as formulações de plásticos biodegradáveis não é recente, aditivos naturais tais como: o amido, a celulose, a lignina, entre outros, são usados em diversas formulações de plásticos convencionais (ROSA *et al.*, 2001). No que diz respeito as borrachas, pesquisas voltadas para biodegradabilidade ainda estão recentes, não sendo possível até o momento, aliar as diversas propriedades exigidas pelos artefatos elastoméricos à uma degradação rápida, fato que ainda gera grande preocupação com o descarte inadequado destes rejeitos.

No ano de 2006 foram produzidas no país 445 mil toneladas e consumidas 400 mil toneladas de borracha sintética. A borracha sintética produzida na América Latina representa 5,4% da produção mundial, no qual o principal produtor é o Brasil, com 59%, conforme ilustrado na Figura 1, (www.global21.com.br, 2007).

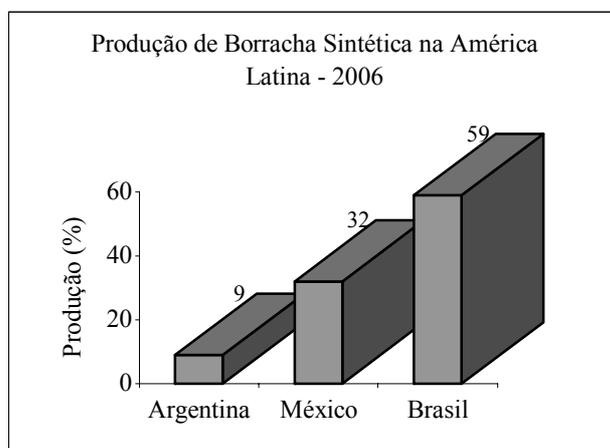


Figura 1 – Produção de borracha sintética na América Latina no ano de 2006 (www.global21.com.br, 2007)

Os resíduos de borrachas são, em maior escala, provenientes da indústria automotiva, oriundos principalmente da produção de pneus de aviões, carros e ônibus (ADHIKARI *et al.*, 2000; www.ambientebrasil.com.br, 2001). No Brasil, cerca de 45 milhões de pneus são produzidos por ano e estima-se que apenas 10% destes são reciclados.

Em 2001 a produção de borracha natural foi de 7 milhões de toneladas e a produção total de borracha sintética foi de 10 milhões de toneladas. As principais características que fazem da borracha, a matéria prima indispensável à fabricação dos diversos itens atualmente conhecidos são: a sua elasticidade, resistência à abrasão, flexibilidade, impermeabilidade,

resistência à corrosão provocada pela maioria dos produtos químicos e facilidade de adesão à tecidos e ao aço. Essas propriedades possibilitam a sua rápida recuperação quando submetida a grandes deformações.

A borracha, sob os seus diversos tipos, pode ser encontrada numa infinidade de produtos utilizados pela: indústria automobilística (pneus, câmaras de ar, retentores, etc.), hospitais (cateteres, garrotes, luvas cirúrgicas, próteses, etc.), brinquedos (balões, máscaras, bonecos moldados, etc.), vestuário (elásticos diversos, tecidos emborrachados, meias, etc.), calçados (solados, sandálias, adesivos, etc.) e serviços (luvas isolantes, luvas domésticas, isolantes diversos, etc.), (PAPAUTSKY, 2007).

Na indústria da borracha, devido ao alto preço da matéria prima, são enormes os prejuízos ocasionados por uma porcentagem elevada, de desperdício dos resíduos elastoméricos. O reaproveitamento dos artefatos de borracha, usados ou parcialmente gastos e sem mais serventia, e dos retalhos, aparas e rebarbas, como sobras normais da fabricação desses artefatos, aumentou gradativamente de importância bastando confrontar os preços da borracha natural e regenerada, para se avaliar a economia de uma indústria que convenientemente aproveita esses refugos.

Mas não é só o preço de custo que nos leva a incorporar em uma mistura, de boa qualidade, uma porcentagem do regenerado. São várias as opções que não só justificam como exigem o uso do regenerado, para uma melhoria no processamento.

Tapetes de automóveis são feitos praticamente à base de regenerados por causa de seu baixo custo e processamento barato. Economiza-se tempo nos equipamentos de mistura, no consumo de energia, na rapidez de produção e evitam-se bolhas e distorções nos artefatos, além de reduzir o encolhimento das peças, não variando as dimensões da mesma, fato este, importante para a garantia de qualidade do produto (PAPAUTSKY, 2007).

Na tentativa de minimizar os problemas ambientais gerados pela disposição inadequada destes rejeitos, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 1999), determinou por meio da Resolução 258, uma adequação gradativa entre o número de pneus produzidos ou importados pelo Brasil e o número que deverá ser reciclado ou destruído. De acordo com a resolução acima, as empresas fabricantes e importadoras de pneus devem ser responsáveis pela destinação final do resíduo, iniciando com um pneu inservível para cada quatro novos a partir de 1º/01/2002 e crescendo ano a ano a proporção, até chegar a cinco inservíveis para cada quatro novos a partir de 1º/01/2005.

A conscientização ambiental emergente da sociedade civil, nos últimos anos, associada às novas legislações jurídicas, as quais restringem a disposição inadequada de rejeitos sólidos, principalmente os artefatos de borracha, têm estimulado as indústrias e centros de pesquisas a buscarem alternativas tecnológicas para a destinação e reaproveitamento ecologicamente correto desses materiais (COSTA *et al.*, 2006).

Mesmo considerando todos os esforços tecnológicos e legais na direção da minimização da quantidade de borracha, seja em aterros sanitários, em processos de incineração ou em depósitos alugados, observa-se que a quantidade de borracha reciclada, por exemplo, o pneu, é bastante inferior a dos outros materiais. Isto ocorre devido à borracha ser um material vulcanizado, sendo nestas condições insolúvel e infusível, características que tornam seu processo de reciclagem bastante dificultoso, Tabela 3.

Tabela 3 – Índice de reciclagem (Compromisso empresarial para a reciclagem, www.cempre.org.br)

Material	O Brasil recicla	Curiosidades
Vidro	5 % das embalagens	O Japão recicla 55,5%
Papel/papelão	36 %	O Brasil importa apenas para reciclar
Plástico/filme (sacolas de supermercados)	15 %	Representa 3 % do lixo urbano nas capitais
PET (embalagens de refrigerantes)	15 %	O PET reciclado se transforma em fibras
Óleo	18 %	Apenas 1 % do óleo consumido no mundo é reciclado
Latas de aço	35 %	O Brasil importa latas usadas para a reciclagem
Pneu	10 %	O Brasil exporta pneu para a reciclagem
Embalagens longa-vida	Não há dados	A incineração é considerada excelente combustível

2.2 Reciclagem de Borracha

Os polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos: materiais termoplásticos (plásticos) e os elastômeros (borrachas). Os termoplásticos quando aquecidos tornam-se fluidos, sendo, portanto, facilmente moldados. Já os elastômeros, borrachas, por se tratarem de materiais já vulcanizados não permitem o reprocessamento e a remodelagem apenas por aquecimento.

Os elastômeros não vulcanizados não apresentam ligações químicas entre as cadeias poliméricas, Figura 2a, apresentando, portanto, alta mobilidade. Sendo assim, esses materiais possuem um expressivo caráter inelástico. Essas características permitem sua utilização para obtenção de artefatos em processos de injeção e extrusão. No entanto, após serem submetidas a processos de vulcanização, as borrachas passam a apresentar ligações cruzadas, que restringem o seu movimento, diminuindo a deformação plástica, Figura 2b. É importante destacar que a presença de reticulações na matriz polimérica dificulta o reprocessamento do material, pois o torna insolúvel e infusível (ANDRÉ & WRIGGERS, 2005).

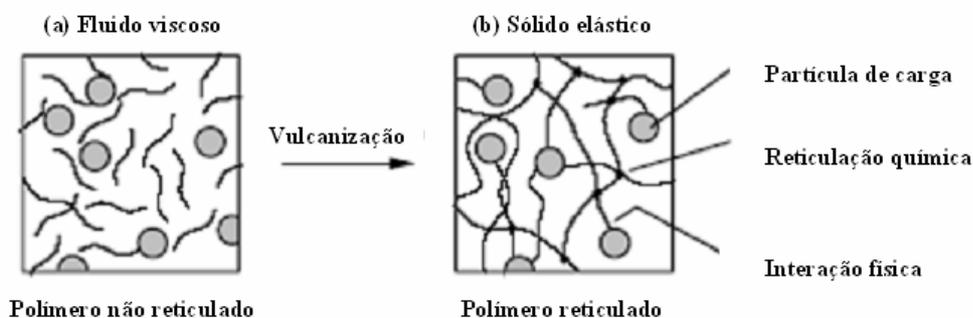


Figura 2 - Modelo molecular do processo de vulcanização (ANDRÉ & WRIGGERS, 2005)

Para alcançar as propriedades físico-mecânicas adequadas para a aplicação da borracha cargas, tais como: o negro de fumo, a sílica e os carbonatos são adicionados à

mistura durante o processamento. A presença dessas cargas altera o comportamento reológico do material, conferindo, na maioria das vezes, comportamento elástico superior ao viscoso. Fato este que contribui para dificultar o reprocessamento, recuperação, desses materiais pós-uso.

Do ponto de vista da reciclagem, diferentes processos de regeneração já foram testados para reaproveitar a borracha vulcanizada. De um modo geral, estes processos: mecânicos, físicos e químicos, apresentam elevados custos, pois demandam elevados gastos de energia ou uso de solventes, para desfazer a rede tridimensional proveniente da vulcanização. Esses processos se caracterizam por não apresentar qualquer tipo de seletividade para romper as ligações S-S e C-S, podendo acarretar também a ruptura das ligações C-C da cadeia principal do polímero. Sendo assim, o material nem sempre é capaz de conservar suas propriedades originais (WEBER, 2006; FUKUMORI *et al.*, 2002).

É neste contexto, que a recuperação, reciclagem, surge como uma estratégia promissora, pois utiliza o material pós-uso como carga na formulação dos compostos de borracha. Como não ocorre expressiva modificação química na estrutura do material a ser reciclado, o mesmo conserva suas características originais, podendo efetivamente contribuir com suas propriedades na mistura.

2.2.1 Utilização de Borracha Vulcanizada como Carga em Misturas Poliméricas

No processo de recuperação, os resíduos de borracha vulcanizada sofrem moagem obtendo-se grânulos ou refinando-se até se obter o pó, os quais serão incorporados aos compostos originais. Essa estratégia visa dentre muitos objetivos, a redução do preço de produção, a substituição das cargas minerais e a redução do impacto ambiental (FANG *et al.*, 2001).

Os produtos obtidos com o uso desses recuperados apresentam algumas características indesejáveis, tais como: baixa resistência ao desgaste, ao rasgamento e à decomposição biológica, além de, quase sempre apresentar sua aparência prejudicada pela rugosidade, motivada pelas partículas do recuperado no meio do composto. Na prática, esse processo de recuperação tem sido utilizado na fabricação de pisos, tapetes de automóvel, solados, sandálias, obras de aterramento, incorporação no asfalto, etc. (PAPAUTSKY, 2007; WEBER, 2006).

Uma das vantagens de se utilizar material reciclado é o seu papel de reforço na mistura. Um dos exemplos mais comuns é a produção dos termoplásticos vulcanizados (TPV) que consiste de resíduos de borracha vulcanizada dispersos em uma matriz termoplástica, geralmente com intuito de melhorar as propriedades mecânicas tais como a resistência ao impacto, rasgamento e deformação (ADHIKARI *et al.*, 2000).

O efeito de reforço produzido por esses materiais ocorre quando há uma boa interação entre o resíduo e a matriz polimérica virgem. Esta interação depende de vários fatores tais como: o tamanho de partícula, a morfologia, estrutura química e características superficiais (BOKOBZA & RAPOPORT, 2002).

MOREIRA e SOARES (2003) verificaram um aumento da resistência à tração da borracha nitrílica (NBR), com o aumento da quantidade de EVA reciclado em até 50 phr. Este resultado sugere que há um teor ótimo de carga a ser adicionado, de modo a conferir o reforço do material.

SANTOS (2006) estudou o efeito da adição de carga, EPDMR, em compostos de EPDM. O Autor verificou uma melhora da resistência ao rasgamento com o teor de EPDMR na mistura, indicando boa dispersão e afinidade da carga com a matriz polimérica, Figura 3.

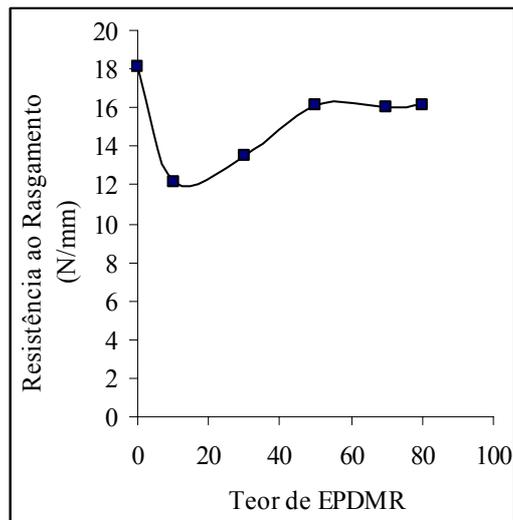


Figura 3 – Resistência ao rasgamento em função do teor de EPDM-R (SANTOS, 2006)

Outro fato observado por SANTOS (2006) foi um aumento da resistência à tração na ruptura com aumento do teor de cargas, para as misturas com e sem compatibilizante. Isto indica uma excelente aplicação do resíduo de EPDM, visto que, com a adição de elevados teores de carga, foi possível manter e até mesmo melhorar o comportamento mecânico.

Considerando que o efeito de reforço está diretamente ligado a interação carga-polímero, trabalhos relatados na literatura vêm dando destaque em metodologias capazes de melhorar a interação interfacial entre a carga e a matriz polimérica. Nesse contexto, o uso de agentes interfaciais tem se mostrado uma técnica eficiente para melhoria das propriedades físico-mecânicas das misturas contendo carga, uma vez que possibilita uma melhor interação da carga com a matriz (HEPBURN, 1994).

Como esta dissertação versa sobre a utilização de agentes compatibilizantes em misturas envolvendo polímeros, a seguir será abordado alguns aspectos relevantes sobre os tipos de compatibilização.

2.3 Compatibilização

Misturas poliméricas caracterizam-se, na sua maior parte, por formarem sistemas de misturas heterogêneos. Tais sistemas apresentam alta tensão interfacial, baixa entropia e calor de mistura, resultando na incompatibilidade entre as fases. Estas características resultam, na maioria das vezes, em propriedades inferiores as observadas com os compostos individualmente (SIRQUEIRA, 2000).

A diminuição da tensão interfacial pode ocorrer por meio de ligações químicas ou físicas, entre os polímeros. Este processo é conhecido como compatibilização e seu componente ativo como agente compatibilizante. Compatibilizantes são usualmente copolímeros em bloco ou graftizados, podendo também, ser polímeros modificados quimicamente para conter grupos funcionais e/ou reativos.

Os agentes compatibilizantes tendem a se localizar preferencialmente na interface, melhorando a adesão. Outro efeito observado quando da adição destes compatibilizantes é a estabilização do sistema, uma vez disperso os domínios de uma das fases, os agentes compatibilizantes evitam o processo de coalescência (PRITCHARD, 1998).

A eficiência da compatibilização depende, dentre outros fatores, da concentração dos agentes compatibilizantes. Quando estes são adicionados à mistura, tendem a reduzir o diâmetro das partículas (fase dispersa) até um tamanho constante. Este fato é observado até

um determinado teor de compatibilizante. Para muitos sistemas este teor encontra-se entre 15-25%, acima disso ocorre saturação da interface com prejuízos ao produto final (GRULKE *et al.*, 1999).

Quando as interações promovidas pelo agente compatibilizante são de natureza física, ligações dipolo-dipolo, van der Waals e ponte de hidrogênio, a compatibilização é denominada de compatibilização não reativa. Entretanto, quando as interações são de natureza química, ligação covalente ou iônica, a compatibilização denomina-se compatibilização reativa.

Neste contexto, a utilização do agente compatibilizante tem por finalidade diminuir a tensão interfacial, melhorando a interação entre as fases (PARK *et al.*, 2005). É importante destacar que o tipo de estrutura macromolecular do agente compatibilizante, seu peso molecular, e a presença de grupamentos funcionais têm um papel fundamental na adesão entre as fases (BARRA *et al.*, 1999).

THOMAS e colaboradores (1997) estudaram o efeito da adição de poli(metacrilato de metila) graftizado com borracha natural (PMMA-g-NR), no comportamento reológico da mistura PMMA/NR. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que a compatibilização não reativa produz uma melhor interação entre as fases, afetando a viscosidade da mistura.

JANSEN e colaboradores (2001) investigaram a utilização do EVA modificado com grupos mercaptanas (EVALSH), como compatibilizante das misturas de NBR/EVA. Os autores observaram que a presença de 5 phr de EVALSH promove um aumento da resistência à tração em quase toda faixa de composição estudada, exceto para EVA puro. Segundo o autor, o aumento na resistência à tração pode ser atribuído a compatibilização reativa, promovida pelo EVALSH.

BAËTA (2007) estudou o efeito da adição de SBR modificado com grupos epóxi na mistura NBR/SBR-r. Os resultados dessa pesquisa mostraram que a adição do agente compatibilizante melhorou a propriedade mecânica de resistência à tração na ruptura principalmente na faixa de baixos teores de borracha reciclada (SBR-r), Figura 4. Este resultado foi atribuído ao tipo de compatibilização, compatibilização reativa, que se mostrou mais eficiente quando o teor de material reciclado é baixo.

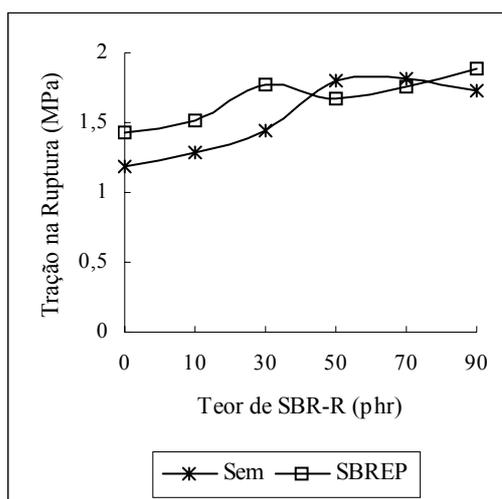


Figura 4 – Variação da resistência à tração na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP (BAËTA, 2007)

ZATTERA e colaboradores (2005) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos, preparados com resíduos de fibras têxteis poliméricas e de polímeros commodities. Os compósitos foram preparados a partir da mistura de polietileno de alta

densidade (HDPE) e resíduos de fibras têxteis, em teores crescentes de 10 a 40%, utilizando Surlyn 2601, Polybond 3009 e Polybond 1009 como agentes compatibilizantes. Os compósitos que utilizaram agentes compatibilizantes apresentaram os melhores resultados de resistência à tração e à flexão, principalmente com 5% do agente compatibilizante Polybond 3009 e 20 a 40% de resíduos de fibras têxteis.

PLUTA e colaboradores (2001) estudaram misturas com os polímeros reciclados PET e HDPE, variando a quantidade dos agentes compatibilizante, SEBS-g-MA e EGMA, na mistura. As análises reológica, microscópica e dinâmico-mecânica forneceram subsídios de interação entre as fases e compatibilização do sistema. Com base no resultado dinâmico-mecânico, os autores sugerem que a concentração ideal de compatibilizante é próxima a de 5% em massa.

2.4 Avaliação da Processabilidade na Reciclagem

Considerando as dificuldades de processamento decorrentes da presença de material reciclado, borracha vulcanizada, na mistura, torna-se fundamental elucidar alguns aspectos relevantes sobre o processamento dessas misturas. A literatura registra várias técnicas e procedimentos utilizados para investigar tanto o processamento de materiais vulcanizados, como também para caracterizar os efeitos nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.

Considerando que esse trabalho versa sobre o estudo da processabilidade de materiais vulcanizados, borrachas, e seus efeitos em termos de incorporação e propriedades físico-mecânicas, a seguir, serão apresentadas algumas técnicas que foram utilizadas nessa dissertação e que ajudaram a entender o processamento dessas misturas e a interação carga-polímero.

2.4.1 Estudo Reológico da Mistura

Os polímeros são materiais viscoelásticos e dentro do seu comportamento reológico são classificados como fluidos pseudoplásticos, ou seja, sua viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada (γ) ou da frequência de deformação (Hz).

No entanto, a diminuição da viscosidade de fluidos pseudoplásticos não ocorre imediatamente. Em baixas taxas de cisalhamento, as moléculas de polímero escoam enrolando-se aleatoriamente, não sendo observado variações na viscosidade com o aumento do cisalhamento, até uma determinada taxa, Figura 5. Este platô Newtoniano de viscosidade é conhecido como viscosidade a taxa de cisalhamento zero (η_0).

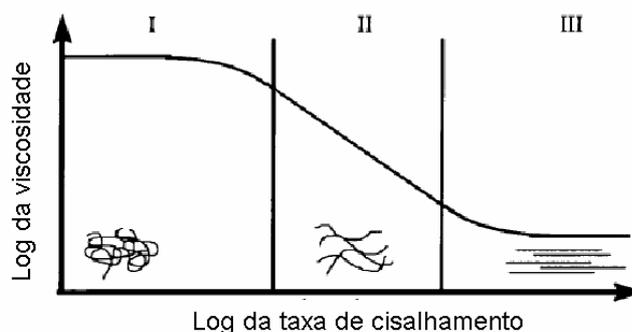


Figura 5 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para um fluido pseudoplástico (HARPER, 1999)

Com o aumento da taxa de cisalhamento as cadeias poliméricas iniciam o alinhamento, na direção do escoamento. Deste modo, uma força menor (tensão) é requerida para movimentar o polímero, diminuindo a viscosidade. Taxas de cisalhamento mais elevadas conferem um alinhamento adicional das cadeias poliméricas e menores viscosidades. A região não linear da curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento, pode ser representada pelo modelo da Lei das Potências, de acordo com a Equação 1 (HARPER, 1999):

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Equação 1}$$

Onde k é o índice de consistência e n é o índice de comportamento.

O alinhamento das cadeias poliméricas e a potencial redução de viscosidade podem ser afetados pela a adição de cargas e outros aditivos na composição das misturas, os quais exigirão diferentes forças, tensões, para iniciar o desenovelamento das cadeias poliméricas, reduzindo a viscosidade e conseqüentemente melhorando a processabilidade da mistura.

O estudo do comportamento reológico das misturas contendo cargas revela-se como uma ferramenta importante para o entendimento da interação carga-polímero, da dispersão da carga, da formação de agregados e também sobre os efeitos viscoelásticos decorrentes da presença desses materiais (LEBLANC, 2002).

Desde 1906 em trabalhos relevantes produzidos por Albert Einstein pesquisadores vem considerando esforços na direção de entender como a presença de cargas sejam elas partículas sólidas ou polímeros afetam a viscosidade. Nesses trabalhos Einstein e Newton (1911) formalizaram as primeiras equações que descrevem os efeitos da concentração na viscosidade e na tensão de cisalhamento baseados na mecânica do contínuo. Essas equações apesar de serem primeiramente desenvolvidas para sistemas diluídos serviram como base matemática na elaboração de modelos para descrever sistemas concentrados.

PAYNE (1962) mostrou os principais efeitos da adição de cargas, como o negro de fumo e a sílica, nas propriedades reológicas. Suas pesquisas possibilitaram compreender a participação e o papel dessas cargas na viscoelasticidade da mistura, bem como também compreender o efeito da distribuição e da dispersão dessas cargas na viscosidade das misturas.

FRÖHLICH e colaboradores (2005) têm utilizado a reologia em seus artigos, como ferramenta para compreender a interação polímero-carga e a formação de agregados através dos ensaios de viscoelasticidade, analisando os módulos elástico e viscoso.

KUMAR e colaboradores (2004) mostraram que viscoelasticidade é um comportamento ou resposta à deformação em que, ao mesmo tempo, observa-se comportamento viscoso e comportamento elástico. Estes comportamentos traduzem a resposta reológica do material polimérico, sendo sensíveis tanto às cisões das cadeias poliméricas quanto ao processo de reticulação.

GHOSH e CHAKRABARTI (2000) estudaram o efeito da adição de negro de fumo no comportamento reológico de composições de EPDM. Os autores observaram que a viscosidade dos compostos contendo negro de fumo (EM 15, EM 25 e EM 30) é superior à viscosidade da mistura sem carga (EM0). De acordo com os autores, a carga afeta a mobilidade da cadeia e o aumento no teor de carga faz diminuir esta mobilidade, além disso, acredita-se que ocorram ligações químicas entre a partícula e a matriz polimérica, Figura 6.

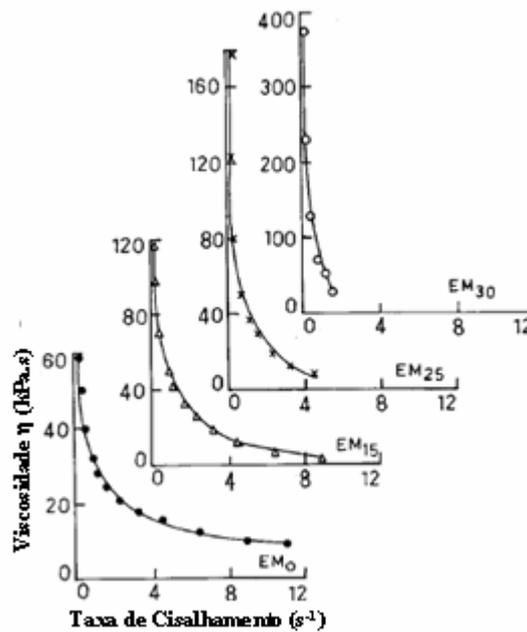


Figura 6 - Viscosidade versus Taxa de cisalhamento para compostos de EPDM sem carga (EM0) e compostos de EPDM usando negro de fumo como carga (EM₁₅, EM₂₅, EM₃₀) à 190°C (GHOSH & CHAKRABARTI, 2000)

O conhecimento das propriedades reológicas dos elastômeros, que podem ser fornecidas por equipamentos como o Reômetro Capilar, o Viscosímetro Mooney, o Reômetro sem rotor (MDR) e, mais recentemente, pelo RPA (Rubber Process Analyser), tornou-se muito importante, pois permite uma indicação do comportamento desses materiais durante o processo de transformação.

Neste trabalho, o estudo do comportamento reológico foi avaliado de acordo com os resultados obtido pelo Analisador de Processamento de Borracha (RPA), deste modo, será feito adiante uma abordagem deste equipamento e seus possíveis ensaios.

2.4.2 Analisador de Processamento de Borracha (RPA)

O Analisador de Processamento de Borracha (RPA) é um reômetro dinâmico torsional, cujo projeto da cavidade de teste é similar ao reômetro de cavidade oscilante (MDR).

A cavidade de amostra do RPA é constituída por dois blocos em formato cônico, com ranhuras para segurar a amostra, evitando, assim, o seu deslizamento. Os blocos são circundados por anéis de vedação que promovem a selagem na cavidade do teste. Existem ainda placas (de vedação) que cercam esses anéis, impedindo o escoamento da amostra, Figura 7.

A grande vantagem em se utilizar o RPA para avaliação das propriedades reológicas dos materiais, se baseia na sua capacidade de executar vários tipos de sub-testes, dentre eles destacam-se: (GUERRA *et al.*, 2004)

- Testes de cura e tempo: Frequência, deformação e temperatura são fixadas. O equipamento determina os torques elástico S' e viscoso S'' continuamente durante o tempo do teste, além de calcular os torques mínimo (S'_{\min}) e máximo (S'_{\max}), o tempo de pré-cura (t_{s1} ; scorch time) e o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}).

- Varredura de frequência: Deformação e temperatura permanecem constantes, enquanto a frequência varia em uma maneira pré-programada.
- Varredura de deformação: Frequência e temperatura permanecem constantes, enquanto a deformação varia em uma maneira pré-programada.
- Varredura de temperatura: Frequência e deformação permanecem constantes, enquanto a temperatura varia em uma maneira pré-programada.
- Relaxação de tensão: O instrumento mede a relaxação do torque após uma etapa de deformação.

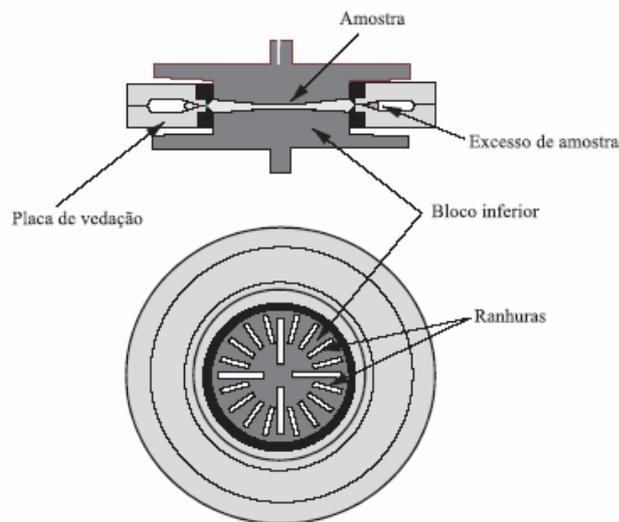


Figura 7 - Cavidade de teste do RPA (GUERRA *et al.*, 2004)

O estudo combinado destes testes permite uma caracterização reológica detalhada do material polimérico, sendo possível, portanto ajustar as condições de processo de modo a se obter as propriedades desejadas.

FRÖHLICH e colaboradores (2005) investigaram o efeito de reforço que as cargas conferem em um elastômero, utilizando RPA. Os autores concluíram que o efeito de reforço depende principalmente: do teor de carga adicionado a matriz polimérica, das propriedades do polímero, das propriedades da carga e do tipo de processamento. No que diz respeito à carga, os autores citaram três fatores determinantes para se conferir uma boa interação carga-matriz, conforme descrito abaixo:

- Tamanho ou área superficial da matriz: determina o contato efetivo entre a carga e a matriz polimérica.
- Estrutura ou grau de irregularidade: tem um papel importante na mobilidade das cadeias poliméricas quando as mesmas sofrem uma deformação.
- Atividade superficial: fator predominante para prever as interações carga-carga e carga-polímero.

Ainda neste mesmo estudo, o autor observou que nas borrachas reforçadas com carga, o módulo complexo (G^*) diminuiu com o aumento da deformação. Este comportamento já havia sido relatado anteriormente por Payne (PAYNE, 1962). Foi proposta uma figura

ilustrativa, similar ao modelo de Payne, que descreve o comportamento do módulo em função da deformação para borrachas contendo carga, Figura 8.

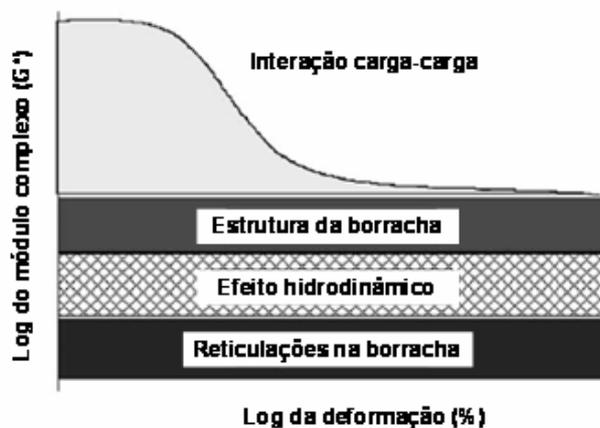


Figura 8 - Modelo ilustrativo do comportamento do módulo em função da deformação (FRÖHLICH *et al.*, 2005)

Observa-se que o módulo complexo independe da deformação quando estão presentes efeitos hidrodinâmicos, reticulação da fase borracha e estrutura da borracha.

A contribuição da reticulação do polímero depende da densidade de ligações cruzadas da matriz e da natureza do polímero, a presença de ligações cruzadas faz com que se tenha um aumento no módulo, para toda faixa de deformação. O efeito hidrodinâmico refere-se apenas a uma amplificação da tensão, pelo fato das cargas serem uma fase rígida, não sofrendo deformação significativa. O efeito de estrutura é atribuído à fase borracha, o qual pode ser entendido como uma combinação da estrutura da carga na fase borracha e da interação carga-polímero.

Nota-se, portanto, uma dependência do módulo complexo com a deformação, quando presentes interações carga-carga. Esse aumento expressivo no módulo para pequenas deformações caracteriza o efeito Payne, ou seja, G^*_0 (módulo a baixas deformações) é bem maior do que G^*_∞ (módulo para elevadas deformações), notando-se, portanto, uma relação não linear entre o módulo e a deformação.

Com base no estudo acima, FRÖHLICH e colaboradores (2005) avaliaram o efeito de reforço do negro de fumo na matriz do copolímero de estireno-butadieno (SBR). Para composições de borracha não vulcanizada e vulcanizada, Figura 9 a e b respectivamente, o aumento no teor de carga promoveu um aumento no efeito Payne. Este aumento foi atribuído às interações carga-carga. Segundo os autores, quando se tem um maior número de cargas, a distância entre os agregados diminui e, conseqüentemente, a probabilidade para a formação de interações carga-carga aumenta. Além disso, observou-se que nos compostos vulcanizados esse aumento é mais expressivo, a baixa viscosidade da matriz em altas temperaturas durante o processo de vulcanização favorece este efeito. Conforme visto na Figura 8, reticulações presentes na borracha deslocam as curvas para cima, evidenciando o efeito Payne. Com relação à área superficial da partícula de negro de fumo, os autores observaram que o aumento da área superficial da carga favorece o efeito Payne.

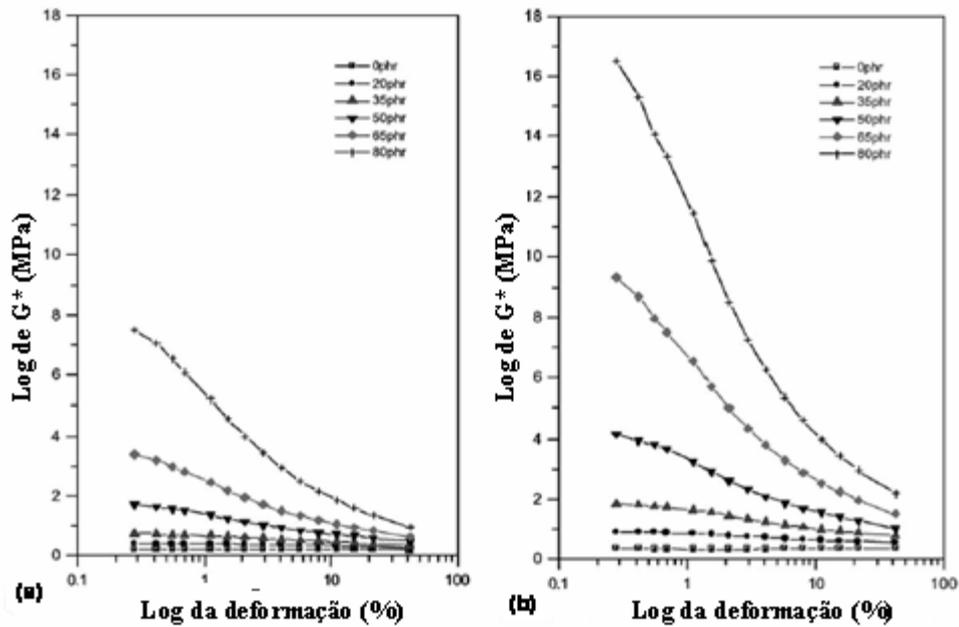


Figura 9 - Módulo complexo (G^*) dependente da deformação para SBR contendo negro de fumo N115 como carga: (a) mistura não vulcanizada; (b) mistura vulcanizada (FRÖHLICH *et al.*, 2005)

No estudo realizado por BAÊTA (2007), reportado anteriormente, foi avaliado o comportamento do módulo complexo (G^*) em função da deformação, para composições de NBR contendo 10 e 30 phr de SBR resíduo como carga, com e sem os compatibilizantes SBREP e SBRSD. Os resultados indicaram que as misturas contendo o agente compatibilizante SBREP possuem maior interação carga-polímero, isso foi atribuído ao menor efeito Payne obtido para esta composição, Figura 10.

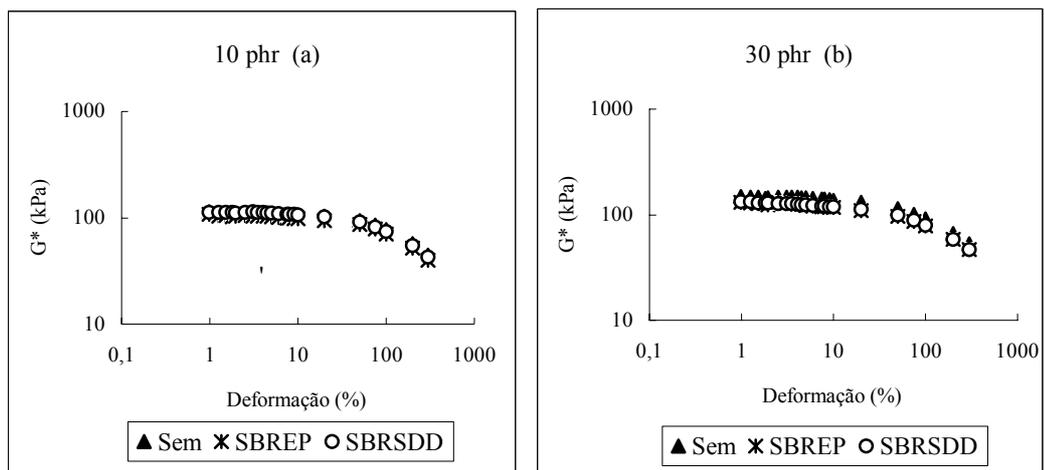


Figura 10 - Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo (G^*) das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização (BAÊTA, 2007)

2.5 Conceitos sobre Mistura

Misturas entre polímeros contendo cargas, pigmentos e aditivos, de um modo geral, requerem métodos de processamento específicos para cada situação. Os mesmos componentes presentes num compósito podem gerar distintas propriedades do produto final, dependendo da forma como foram misturados, ou seja, do tipo de processamento que deu origem ao produto. Os pigmentos, cargas ou fibras devem ser dispersos e distribuídos adequadamente.

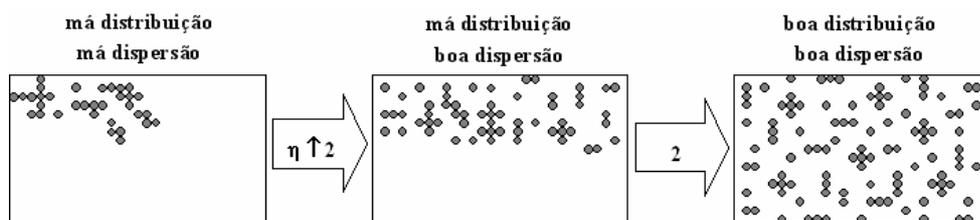
Dispersar significa desaglomerar estruturas de partículas que podem formar uma fase na matriz polimérica e terem baixa interação com esta, e, principalmente, terem baixa capacidade de transmissão de tensões através desses aglomerados. Se a dispersão dos aglomerados ocorrer totalmente, cada partícula terá interação absoluta com o polímero, possibilitando durante o uso do produto final, uma melhor transferência das tensões do polímero através da partícula isolada.

Durante a mistura são aplicadas forças “F”, geradas pelo cisalhamento ou outra tensão mecânica, sobre o fluido polimérico, o qual irá transferir esta tensão aos componentes do compósito (cargas, pigmentos, aditivos), fazendo com que os aglomerados de aditivos e cargas sejam desfeitos (MANRICH, 2005).

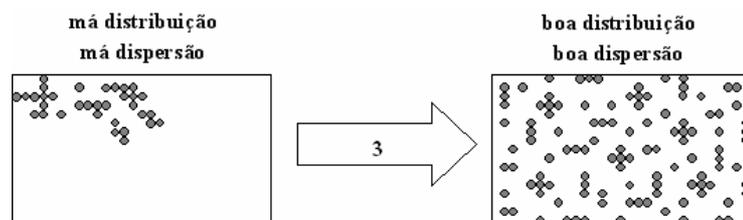
A intensidade destas forças transferidas através do meio depende da viscosidade da matriz polimérica, estando, portanto, ligada diretamente à eficácia da dispersão. Uma boa dispersão associada a uma adequada distribuição pode seguir diversas rotas, de acordo com a Figura 11.



(a) Rota 1



(b) Rota 2



(c) Rota 3

Figura 11 - Rotas para misturar um polímero com aditivos: (a) rota 1, (b) rota 2 e (c) rota 3 (MANRICH, 2005)

A primeira delas, rota 1, utiliza uma matriz polimérica de baixa viscosidade. Nesse caso, primeiramente são geradas uma boa distribuição e má dispersão e após longo tempo de cisalhamento nas mesmas condições, o estado final de boa dispersão é atingido. Outro caminho, rota 2, utiliza uma matriz polimérica de alta viscosidade, neste caso, atinge-se inicialmente boa dispersão e má distribuição. Somente após muito tempo de cisalhamento nestas condições é que se alcança o estado final adequado. Na terceira e última rota, inicia-se com uma matriz de alta viscosidade para ocorrer boa dispersão e logo em seguida uma matriz de baixa viscosidade para auxiliar na boa distribuição. Deste modo, rapidamente se consegue um bom nível de mistura (MANRICH, 2005).

Nessa dissertação foram avaliados dois tipos de processamento utilizados na incorporação dos resíduos na borracha, processamento utilizando misturador interno e por extrusão. Como será mostrado posteriormente, um dos focos desta dissertação será estudar o efeito do processamento por extrusão, por isso, serão destacados alguns aspectos importantes desse processamento no que tange suas avaliações reológicas.

2.6 Extrusão

O processo de moldagem por extrusão é o processo contínuo em que o material polimérico, puro ou contendo aditivos, tais como cargas de reforço, é fundido, homogeneizado e forçado a passar através de uma matriz de formato definido. Este processo é usado tanto para a confecção de produtos acabados (barras, fitas, mangueiras, tubos e perfilados) como também, para produção de semi-manufaturados, que devam sofrer novo processamento (BLASS, 1988).

Dentre todos os componentes de uma extrusora, a rosca é um dos mais importantes pelo fato de transportar, fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. É devido ao movimento, e conseqüente cisalhamento sobre o material que a rosca gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros. Outra parte da energia térmica é obtida de aquecedores externos (MANRICH, 2005).

No processo de extrusão, ao deixar a extrusora, o polímero é forçado a passar por uma matriz ou orifício que apresenta o diâmetro menor que o da extrusora, sofrendo assim, intensa deformação por cisalhamento. Nesse processo, as cadeias poliméricas são orientadas na direção do escoamento. Ainda dentro da extrusora, durante o processamento, a parte elástica do material tenta retornar a forma original, ou seja, tenta recuperar a deformação elástica. Porém, devido ao desequilíbrio entre a deformação e a recuperação, sempre permanece uma parcela da deformação que somente será recuperada fora da matriz. A quantidade de deformação recuperada depende do tempo de relaxação do polímero, que por sua vez, depende da temperatura, da taxa de cisalhamento, do coeficiente de fricção, do comprimento da matriz e seu diâmetro ou espessura. (MANRICH, 2005).

Ao sair da matriz, parte da extrusora responsável por modelar o artefato final, as moléculas se desorientam, recuperando o restante da deformação elástica. Devido a essa recuperação, o diâmetro ou espessura do extrusado aumenta Figura 12, sendo a razão entre o diâmetro do extrusado e o diâmetro da matriz (D_s/D_i), a medida do inchamento do extrusado, podendo ser calculado pelas Equações 2 e 3.

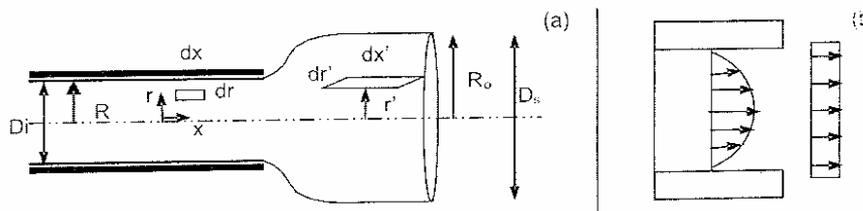


Figura 12 - Inchamento do extrusado (MANRICH, 2005)

$$D_s/D_i = \beta = \sqrt{[(2n+1)/(3n+1)]} - 1 + \int \sqrt{(1 + \gamma_R^2 R^2)} dx \quad \text{Equação 2}$$

$$IE_R = \frac{D_s}{D_i} = [(2/3)\gamma_R \{(1 + \gamma_R^{-2})^{3/2} - \gamma_R^{-3}\}]^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

onde n é o fator de potências, originado da lei das potências; γ_R é a deformação recuperável na direção do escoamento “x” e R é o raio da matriz.

MACHADO e VAN DUIN (2005) estudaram a vulcanização dinâmica da mistura EPDM/PE usando sistema resol/SnCl₂ em uma extrusora. Os autores relataram as seguintes conclusões: a fluidez do PE ocorre na primeira zona de aquecimento da extrusora e após total fusão do PE, a mistura atinge rapidamente a morfologia final; A reticulação da fase EPDM acontece antes mesmo do total estado de fluidez do PE; com o aumento no teor de EPDM foi observada uma maior dissipação viscosa, maior temperatura de fluidez e conseqüentemente, maior taxa de reticulação. De acordo com os autores, este estudo mostrou que a vulcanização dinâmica na extrusora ocorre diferentemente em relação aos outros equipamentos de mistura, tais como a calandras, os quais apresentam as etapas de fluidez, mistura e reticulação em tempos distintos. No processo de extrusão estas etapas acontecem de modo simultâneo.

KIM e colaboradores (2002) investigaram o efeito da velocidade do parafuso de extrusão para a mistura 70/30 de EPDM/PP. As velocidades foram 50, 70, 100 e 150 rpm. Os resultados obtidos indicaram 100 rpm como sendo a melhor velocidade. Os autores relataram que 50 e 70 rpm não promovem o cisalhamento necessário, já na velocidade de 150 rpm, o grande problema encontrado foi o curto tempo de residência na extrusora.

MUKHOPADHYAY e colaboradores (1999) investigaram o comportamento reológico da mistura entre borracha natural epoxidada e polietileno clorossulfonado. Nesse estudo, a viscosidade e o inchamento do extrusado (die swell) aumentaram com o teor de epóxido presente na NR. Este resultado foi atribuído à presença de reações de reticulação entre as fases.

O efeito da composição e da compatibilização no inchamento do extrusado para diferentes taxas de cisalhamento foi investigado por JANSEN (2001), no estudo relatado anteriormente, para diversas composições das misturas de NBR/EVA utilizando o EVALSH como compatibilizante, Figura 13. De acordo com o autor, o inchamento do extrusado diminui com o aumento do teor de NBR até a composição 40/60 NBR/EVA, a partir desta composição o aumento da fase NBR promove um aumento do inchamento devido à elasticidade da NBR. Além disso, esse fenômeno se mostrou mais pronunciado para altas taxas de cisalhamento. O autor também observou que a presença do agente compatibilizante EVALSH resultou numa substancial diminuição do grau de inchamento do extrusado.

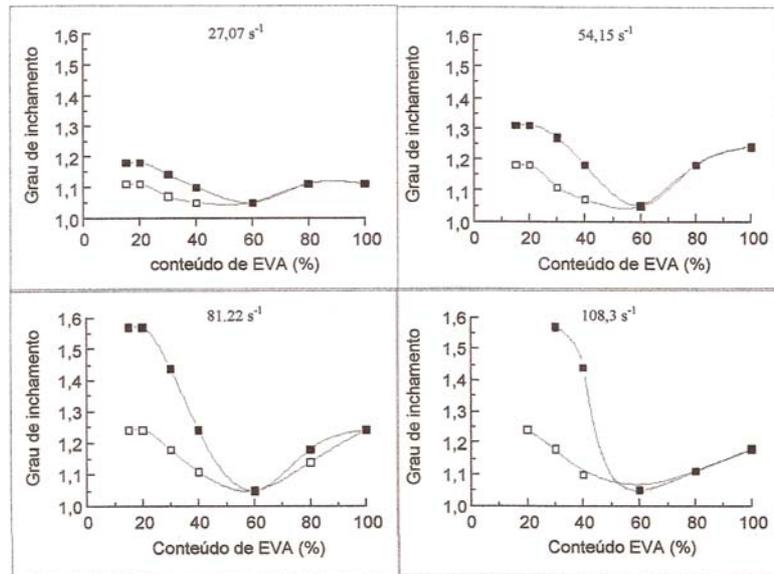


Figura 13 - Variação do grau de inchamento com a composição da mistura NBR/EVA, em diferentes taxas de cisalhamento; (■) sem EVALSH e (□) com 5 phr de EVALSH (JANSEN, 2001)

GEORGE e colaboradores (2000) estudaram o efeito da vulcanização dinâmica das misturas de borracha nitrílica e polietileno no inchamento do extrusado. A Figura 14 apresenta a variação do inchamento do extrusado com a concentração de peróxido de dicumila (DCP) para três taxas de cisalhamento. Em todas as taxas de cisalhamento estudadas, os autores observaram uma diminuição significativa do inchamento do extrusado mesmo com 1% DCP.

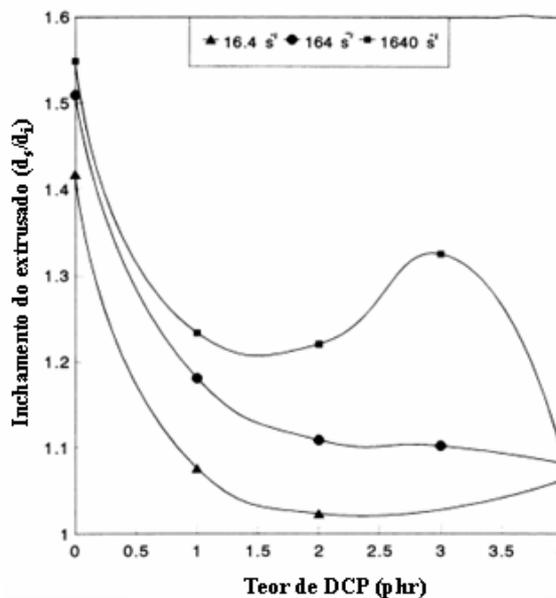


Figura 14 – Efeito da reticulação na variação do inchamento do extrusado (die swell) com o teor de DCP (GEORGE *et al.*, 2000)

Segundo os autores, o inchamento ocorre devido à relaxação molecular que acontece quando o material sai do capilar (matriz da extrusora). Os resultados obtidos revelaram que a vulcanização conduz à formação de ligações cruzadas, restringindo deste modo, o processo de relaxação. Em uma amostra vulcanizada, as moléculas não podem deslizar uma sobre as outras, como acontece no material não vulcanizado. Como esperado, o inchamento das amostras vulcanizadas aumenta com o aumento na taxa de cisalhamento.

Em se tratando de misturas poliméricas, o comportamento reológico depende da natureza dos polímeros, do peso molecular, da composição da mistura, das interações entre os componentes, incluindo tensão interfacial e também da morfologia da mistura (PHEWTHONGIN *et al.*, 2005).

2.7 Propriedades Físico-Químicas

Outra metodologia importante para avaliação da interação carga-polímero é o ensaio de inchamento com solventes. Esta técnica é amplamente utilizada para estudos em liberação controlada de drogas, propriedades de barreira e separação de solventes (RUTHERFORD *et al.*, 2005). A avaliação do coeficiente de difusão, da sorção e da permeação, bem como as energias de difusão, permeação e o calor de sorção possibilitam um melhor entendimento sobre a estrutura do material, interação entre as cadeias e no caso de materiais contendo cargas, a interação polímero-carga.

Nesse contexto, as características estruturais, a flexibilidade da cadeia polimérica e a densidade dos segmentos do polímero, são fatores importantes que alteram a transferência de massa e o transporte do solvente na matriz polimérica (SIDDARAMAIAH *et al.*, 1998).

HAROGOPPAD e AMINABHAVI (1991) mostraram que a presença de aditivos e cargas em matrizes poliméricas causa tortuosidade no caminho pelo qual a molécula de solvente terá que percorrer, alterando o mecanismo de transporte do solvente.

A Figura 15 ilustra a difusão de um gás através dos poros de um sólido. Os gases em geral, se difundem com pouca interação, sendo assim, as moléculas absorvidas passam com facilidade através dos poros, não havendo aumento significativo do volume do material, é o caso, por exemplo, da difusão de um gás através de uma partícula de catalisador.

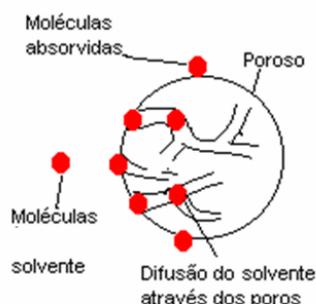


Figura 15 - Difusão através de um sólido poroso
(Fonte: Paulo Jansen, 1998; Seminário de Doutorado, UFRJ)

Em se tratando de um líquido, o qual se difunde com alta interação, o mecanismo de transporte depende de vários fatores, como por exemplo, dos movimentos das cadeias e da natureza do agente penetrante.

A interação promovida pela afinidade polímero-solvente permite com que as cadeias poliméricas se reorganizem de forma a facilitar a passagem da molécula de líquido, por

conseqüência, ocorre um aumento do volume do material, conforme pode ser observado na Figura 16.

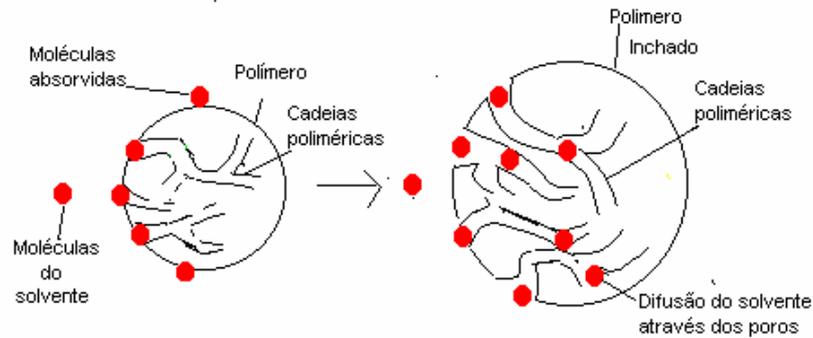


Figura 16 - Difusão em uma matriz polimérica
(Fonte: Paulo Jansen, 1998; Seminário de Doutorado, UFRJ)

Em muitas aplicações industriais, a estabilidade dimensional e a integridade do polímero após o inchamento em solventes orgânicos, são importantes para garantir suas propriedades (HAROGOPAD & INABHAVI, 1991).

2.7.1 Mecanismo de Difusão

Conhecendo o mecanismo de difusão é possível entender como a molécula se difunde na matriz polimérica, seja por diferença de concentração, relaxação das cadeias ou mesmo por ambos os casos. A expressão geral para cinética de transporte é descrita pela Equação 4:

$$Q_t / Q_\infty = k t^n \quad \text{Equação 4}$$

Onde Q_t é a quantidade molar de solvente absorvida por peso de amostra em um determinado tempo e Q_∞ é a quantidade de solvente absorvida por peso da amostra, quando já se atingiu um equilíbrio termodinâmico. k e n são constantes características do sistema, onde k é uma constante que depende das características estruturais da borracha e de sua interação com o solvente e n denominado coeficiente difusional, indica o tipo de mecanismo de transporte de difusão, que será comentado posteriormente (HAROGOPAD & AMINABHAVI, 1991).

A relação empírica, Equação 5, nos permite investigar o tipo de mecanismo de difusão, sendo possível obter os valores de k e n .

$$\log Q_t / Q_\infty = \log k + n \log t \quad \text{Equação 5}$$

Na prática, o procedimento para obtenção das constantes é por meio da linearização da curva de inchamento em que os coeficientes angulares e lineares da reta nos permitem obter os valores de n e k respectivamente (GOPAKUMAR e GOPINATHAN, 2005).

O mecanismo de difusão pode ser dividido em várias classes, conforme apresentado na Figura 17.

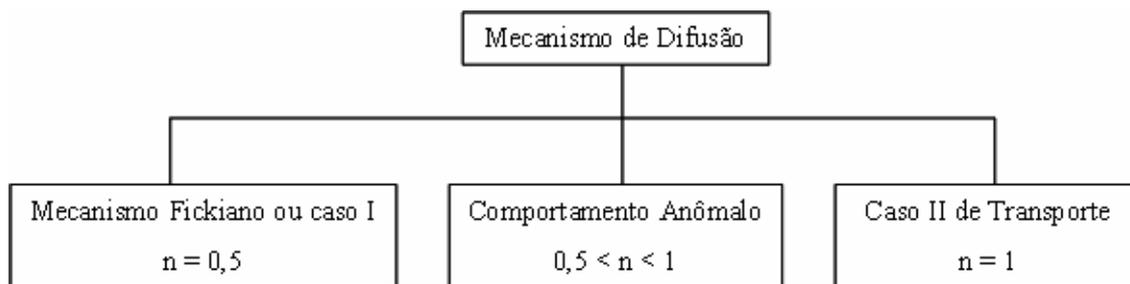


Figura 17 – Mecanismo de difusão de acordo com o expoente difusional

O comportamento anômalo é caracterizado pela difusão de solvente proveniente do processo de relaxação das cadeias poliméricas e também pela diferença de concentração entre o polímero e o solvente. Neste caso os valores do expoente difusional n encontram-se entre 0,5 e 1.

No caso II, onde $n = 1$ o mecanismo de difusão é controlado apenas pelo processo de relaxação das cadeias.

Para o mecanismo Fickiano, $n = 0,5$ a diferença de concentração é a responsável pela difusão. O modelo Fickiano estabelece uma proporcionalidade entre a quantidade de solvente absorvido e o coeficiente de difusão. Uma das formas de se obter esta relação é através do ensaio de inchamento.

2.7.2 – Modelos do Processo de Sorção

O calor de sorção (ΔH_s) fornece informações adicionais a respeito do processo de transporte na matriz polimérica, sendo descrito por dois modelos que estão correlacionados com a presença de sítios na matriz poliméricas, Figura 18.

O modelo de Henry's está relacionado com a formação de sítios vazios e a dissolução da espécie dentro destes sítios. A formação destes sítios envolve uma contribuição endotérmica para o processo ($\Delta H_s > 0$). No modelo de Langmuir, os sítios vazios já existem dentro da matriz polimérica e a sorção através destes caminhos envolve uma contribuição exotérmica para o processo ($\Delta H_s < 0$) (HAROGOPPAD & AMINABHAVI, 1991).

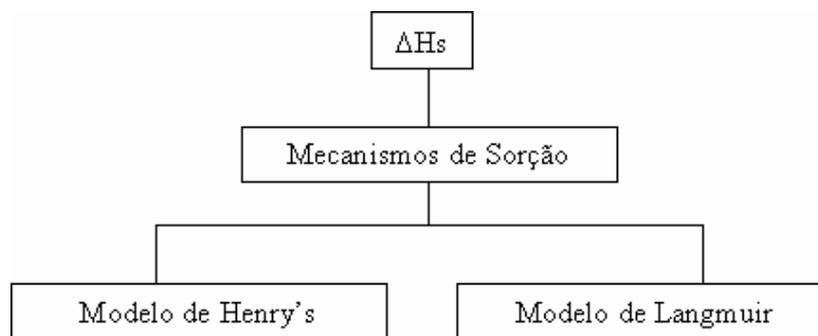


Figura 18 – Mecanismo de sorção

2.7.3 - Parâmetros Termodinâmicos

Os coeficientes de transporte (D , P e S) são dependentes da temperatura e essa dependência pode ser estimada pelos parâmetros de ativação (ΔH_s , E_d e E_p), descritos pelas relações de Van't Hoff e Arrhenius, conforme Equações 6, 7 e 8 respectivamente:

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT)$$

Equação 6

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT)$$

Equação 7

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT)$$

Equação 8

onde $E_d = E_p - \Delta H_s$

O coeficiente de permeação P recebe a contribuição dos efeitos de difusão e sorção, sendo obtido pelo produto dos coeficientes de difusão e sorção, conforme Equação 9:

$$P = D \times S$$

Equação 9

E_d é definida como a energia de ativação necessária para que uma molécula de solvente consiga penetrar entre as cadeias poliméricas. Deste modo, E_d é uma função das forças inter e intramoleculares, que devem ser vencidas para permitir a passagem do solvente. Nesses casos, quando há presença de cargas na matriz, esses valores podem fornecer informações a respeito da interação carga-polímero.

HAROGOPAD e AMINABHAVI (1991) estudaram a difusão, sorção e permeação de solventes em membranas poliméricas comerciais em diferentes temperaturas. Os solventes utilizados foram: 2,2,4-trimetilpentano (TMP), dodecano, tetradecano e hexadecano. As membranas empregadas foram neoprene (CR), copolímero de estireno-butadieno (SBR), terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e borracha natural (NR). Os autores observaram que as propriedades de transporte são influenciadas pela natureza do solvente e do polímero. A difusão é inversamente proporcional ao tamanho da molécula de agente penetrante. O aumento na temperatura de inchamento promove uma maior flexibilidade das cadeias poliméricas, aumentando o volume livre e conseqüentemente a difusividade. Para membrana de EPDM os valores de ΔH_s foram negativos para todos os solventes estudados, sugerindo que a sorção segue o modelo de Langmuir. A cristalinidade da matriz promove um aumento na energia de difusão (E_d), segundo os autores o aumento na energia segue a seqüência CR>SBR>EPDM>NR.

JOHNSON e THOMAS (2000) avaliaram o efeito da epoxidação nas propriedades mecânicas e de transporte da borracha natural (NR). Foi observado que o grupamento epóxi adicionado a NR promove uma interação maior entre as cadeias, contribuindo para uma flexibilidade menor das mesmas, tendo como conseqüência uma diminuição no inchamento. Além disso, observaram que o aumento da temperatura promove um aumento da taxa de difusão. Um aumento no nível de epoxidação promove uma maior resistência ao solvente, elevando os valores de E_d e E_p .

2.8 Morfologia

As propriedades físicas, mecânicas e reológicas das misturas poliméricas dependem não somente dos polímeros que as constituem, mas também das morfologias adquiridas de acordo com o processamento empregado (ARAVIND *et al.*, 2004).

Dentre os métodos de processamento mais utilizados, destacam-se o misturador de rolos e a extrusora. O misturador de rolos tem como vantagem ser um equipamento de fácil manipulação, permite a realização de misturas com vários tipos de cargas, tais como: peletizadas, não peletizadas, óleos e cargas em pó. Porém, não apresenta um elevado cisalhamento, quando comparado com a extrusora, sendo necessário um tempo maior de mistura para se adquirir uma morfologia homogênea (CORAN & PATEL, 1996).

A extrusora, por sua vez, possui uma interação/dispersão melhores, em função do cisalhamento promovido durante o processo de mistura, permitindo misturas com resultados

mais homogêneos, se comparado com as misturas realizadas no misturador de rolos. Entretanto, uma das desvantagens do processo de extrusão, é que muitas vezes não é possível adaptar o tempo de processamento das misturas dentro do equipamento, ao tempo de segurança obtido para mistura, de modo a evitar as reações de pré-cura (CORAN & PATEL, 1996).

Conforme discutido anteriormente, quando um polímero é extrusado, o mesmo é forçado a passar pela matriz de uma extrusora, que apresenta um diâmetro muito pequeno em relação ao diâmetro do canhão da extrusora, sendo assim, a amostra é sujeita a elevada força de cisalhamento. Dependendo da sua elasticidade ela pode ou não retomar sua morfologia original.

Baseando-se neste conceito, GEORGE e colaboradores (2000) propuseram um modelo ilustrativo para as mudanças morfológicas ocorridas durante o processo de extrusão, das misturas de HDPE e partículas de NBR não vulcanizadas e vulcanizadas Figura 19. Os autores observaram que no barril da extrusora, a mistura de HDPE e partículas de NBR não vulcanizada formavam um sistema incompatível, com partículas grandes de NBR na matriz do HDPE.

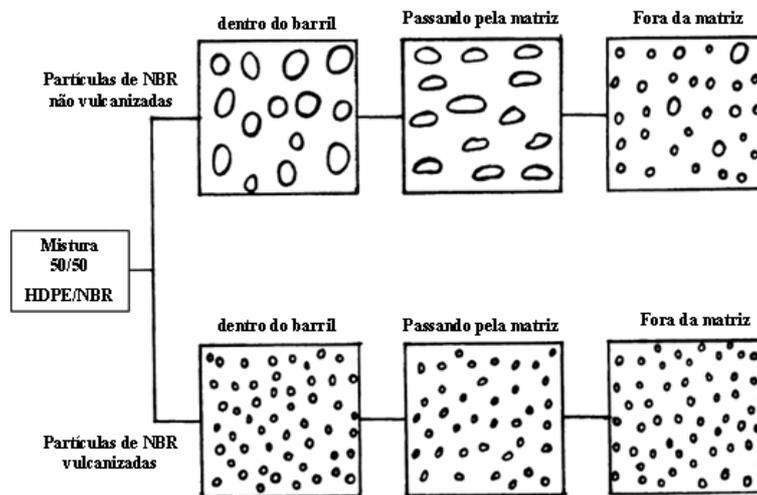


Figura 19 - Modelo ilustrativo das possíveis morfologias da mistura 50/50 de HDPE/partículas de NBR vulcanizadas e não vulcanizadas (GEORGE *et al.*, 2000)

Durante a extrusão, as partículas se rompem e se deformam devido ao elevado cisalhamento. Assim quando o material sai da extrusora sua fase dispersa muda drasticamente de forma, e esta mudança é proporcional à taxa de cisalhamento. A partícula inicialmente esférica (no barril) torna-se elíptica ao passar pela matriz (etapa de maior cisalhamento pelo fato do material ser forçado a passar numa área bem menor que a anterior), e ao sair do capilar da matriz, as partículas de NBR conseguem retomar a forma esférica, porém encontra-se com tamanho bem reduzido devido às cisões ocorridas no processamento. Para mistura vulcanizada, o tamanho da partícula e sua distribuição praticamente não se alteram com as etapas de processamento (GEORGE *et al.*, 2000).

WANG e LUO (2004) estudaram o efeito do teor de compatibilizante POE-g-MA na morfologia da mistura 80/20 de poliuretana (TPU) com EPDM. Os resultados mostraram que a adição do compatibilizante diminuiu o tamanho dos domínios de EPDM, aumentando a compatibilidade entre as fases. Entretanto, quando o teor de POE-g-MA é maior do que 3% observou-se uma saturação da superfície entre as partículas dispersas, refletindo numa menor interação entre as fases. O tamanho do domínio é freqüentemente usado para indicar a

compatibilidade entre as fases, acredita-se, que quanto menor o tamanho do domínio, mais compatíveis são os sistemas e melhores são as propriedades mecânicas, Figura 20.

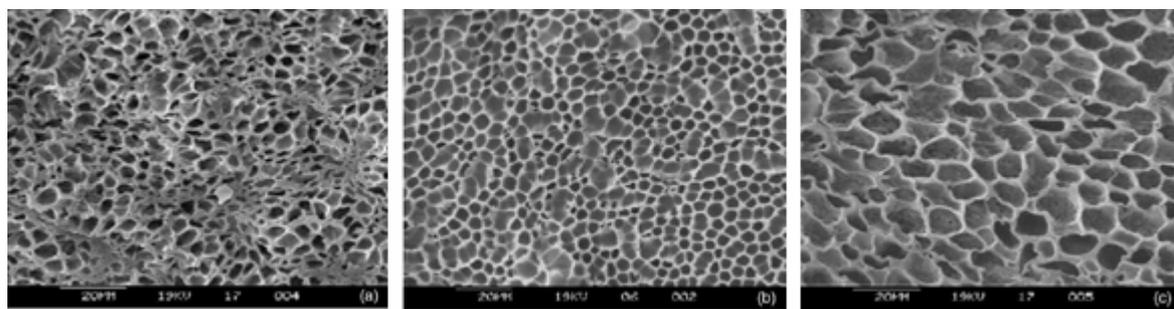


Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das fraturas de superfície das misturas 80/20 de TPU/EPDM variando o teor de compatibilizante POE-g-MA em (a) 1%; (b) 3% e (c) 5% (WANG & LUO, 2004)

ARAVIND e colaboradores (2004) estudaram a mistura de Sorona/EPDM com e sem o compatibilizante EPDM-g-MA. A adição do compatibilizante foi feita pelos autores, na tentativa de reduzir a tensão interfacial entre as misturas. Todas as misturas se mostraram incompatíveis, além disso, os autores relataram que para as misturas não compatibilizadas, o aumento no teor de EPDM provocou o efeito de coalescência. Para as misturas contendo EPDM-g-MA ocorreu uma diminuição dos domínios de EPDM, minimizando o efeito de coalescência, entretanto, existe um valor ótimo de 5% para adição do compatibilizante, um aumento na adição não promove resultados significativos devido à saturação interfacial.

Como essa dissertação versa sobre reciclagem de EPDM, é interessante tecer algumas informações sobre esse polímero.

2.9 Terpolímero Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)

Dentre as borrachas sintéticas, o terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM) destaca-se como a terceira borracha mais consumida depois do copolímero estireno-butadieno (SBR) e da borracha butílica (BR), as quais contribuem com aproximadamente 12% e 17% do consumo mundial respectivamente (SUTANTO *et al.*, 2006).

O EPDM (Figura 21) é um dos principais constituintes dos artefatos automotivos dentre eles podemos destacar pneus, mangueiras, friso de vedação, etc. A quantidade de EPDM em um veículo automotivo corresponde a aproximadamente 3% do peso total do veículo (FUKUMORI *et al.*, 2002).

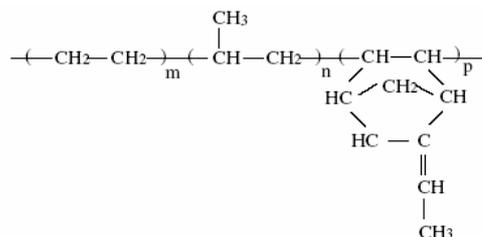


Figura 21 - Estrutura química do terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM)

O EPDM apresenta um comportamento semelhante ao das borrachas de etileno-propileno (EPM), ou seja, são resistentes à ação de solventes polares, mas em presença de solventes apolares dissolvem-se quando não estão vulcanizadas (SIRQUEIRA, 2000).

Outra característica é que, devido à baixa insaturação, elas apresentam boa resistência ao ozônio, oxigênio, ácidos, bases e a vapores (SUTANO *et al.*, 2006).

Os co-mônômeros utilizados na produção do EPDM são: 5-etilideno-2-norboneno (ENB), 1,4-hexadieno (HD) e Di-ciclo-pentadieno (DCPD), conforme visualizado na Figura 22. Estes monômeros introduzem na cadeia do EPDM, insaturações, as quais permitirão que o EPDM sofra o processo convencional de vulcanização. Dependendo de qual co-mônômero foi adicionado dando origem ao EPDM e em que quantidade ocorreu esta adição, o produto final poderá obter propriedades totalmente variadas.

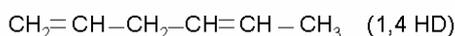
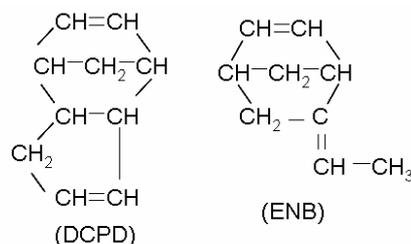


Figura 22 – Dienos responsáveis pela insaturação do EPDM

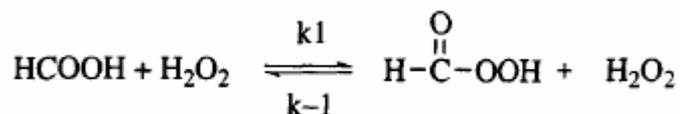
A título de esclarecimento, neste trabalho foi utilizado o EPDM contendo 2,5% do co-mônômero 5-etilideno-2-norboneno.

Conforme comentado anteriormente, diversos polímeros, dentre eles o EPDM, podem ser utilizados como agentes compatibilizantes, sendo muitas vezes necessário introduzir na cadeia polimérica um grupo ou cadeia, capaz de interagir com uma das fases.

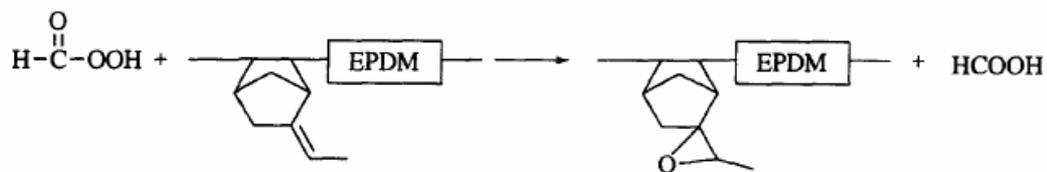
Dentre os diversos métodos de modificação química de poliolefina a epoxidação é uma técnica bastante vantajosa por ser uma metodologia simples e eficiente. Ela consiste em introduzir um grupo reativo na cadeia principal do polímero (WANG *et al.*, 1997).

Um dos métodos mais empregados na epoxidação de polidienos é a reação de peróxido de hidrogênio com ácido fórmico, formando um perácido *in situ* que reagirá com a dupla ligação (ROCHA *et al.*, 2004).

A primeira etapa da reação consiste na formação do perácido pela reação de H_2O_2 com o ácido carboxílico, reação lenta e endotérmica, **Esquema 1**, e a segunda etapa, na epoxidação propriamente dita, **Esquema 2**, é rápida e exotérmica (GNECCO *et al.*, 1996).



Esquema 1 – Reação de obtenção do perácido (WANG *et al.*, 1997)

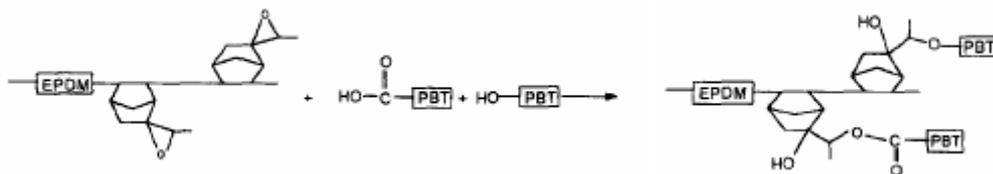


Esquema 2 – Reação de epoxidação do EPDM (WANG *et al.*, 1997)

A rápida adição de peróxido no meio reacional promove a liberação de oxigênio, devido à decomposição do peróxido em elevadas temperaturas, o que não é desejado. Por este motivo, o peróxido deve ser adicionado vagarosamente (WANG *et al.*, 1997).

Entre os diversos fatores que podem afetar a reação de epoxidação destacam-se: o agente de epoxidação, a concentração de reagentes, temperatura, tempo de reação, solvente, viscosidade do meio reacional, microestrutura do polímero e natureza do polímero (NETO, 1999).

WANG e colaboradores (1996) utilizaram o EPDM epoxidado como agente compatibilizante em misturas de EPDM/ poli(butileno-tereftalato) (PBT). De acordo com os autores, o anel epoxídico reage com grupamentos terminais presente no PBT, tais como carbonila e hidroxila, **Esquema 3**. Além disso, foi observada uma melhor interação entre as fases, por conta da compatibilização reativa.



Esquema 3 – Reação do anel epoxídico com grupos carbonila e hidroxila

3 OBJETIVOS

O objetivo principal dessa dissertação é estudar a ação de três diferentes tipos de agentes compatibilizantes, EPDMSDD, EPDMAE e o EPDMAG na recuperação de EPDM reciclado (EPDM-R), como carga em composição de EPDM. Para avaliar a ação desses compatibilizantes no processamento e nas propriedades finais dessas misturas será investigado o comportamento reológico da mistura EPDM/EPDM-R, suas propriedades mecânicas de resistência à tração, deformação e rasgamento e suas características morfológicas.

Como objetivos gerais serão analisados a presença de duplas-ligações na estrutura do agente compatibilizante e o tamanho da cadeia do polímero graftizado na compatibilização e no processamento.

4 HIPÓTESE CIENTÍFICA

Nossa hipótese científica é baseada na compatibilização não reativa entre as cadeias ramificadas do EPDMSDD e do EPDMAE com as partículas de resíduo do EPDM-R e uma possível compatibilização reativa promovida pelas insaturações presentes na cadeia ramificada do EPDMAG.

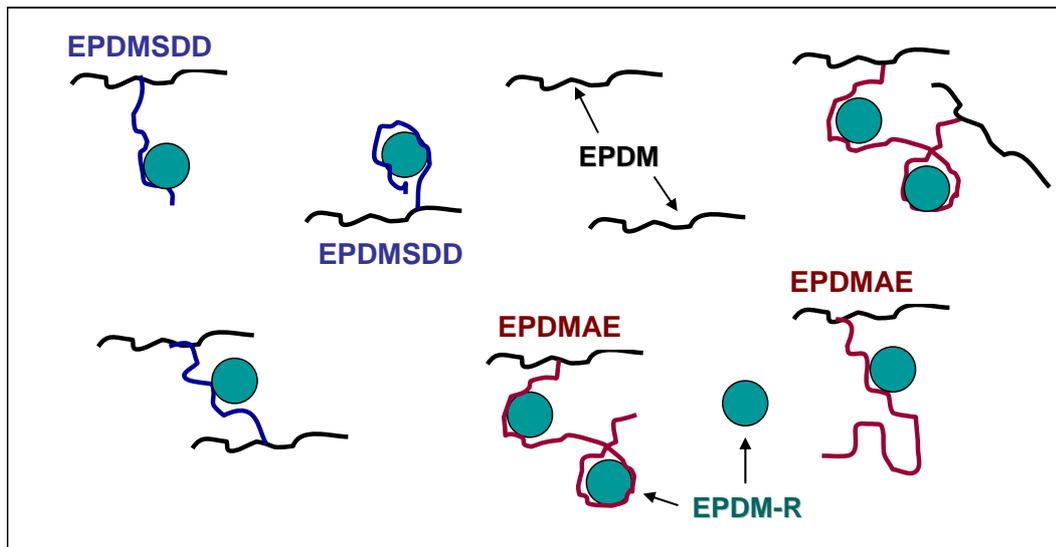


Figura 23 – Compatibilização não reativa (EPDMSDD e EPDMAE)

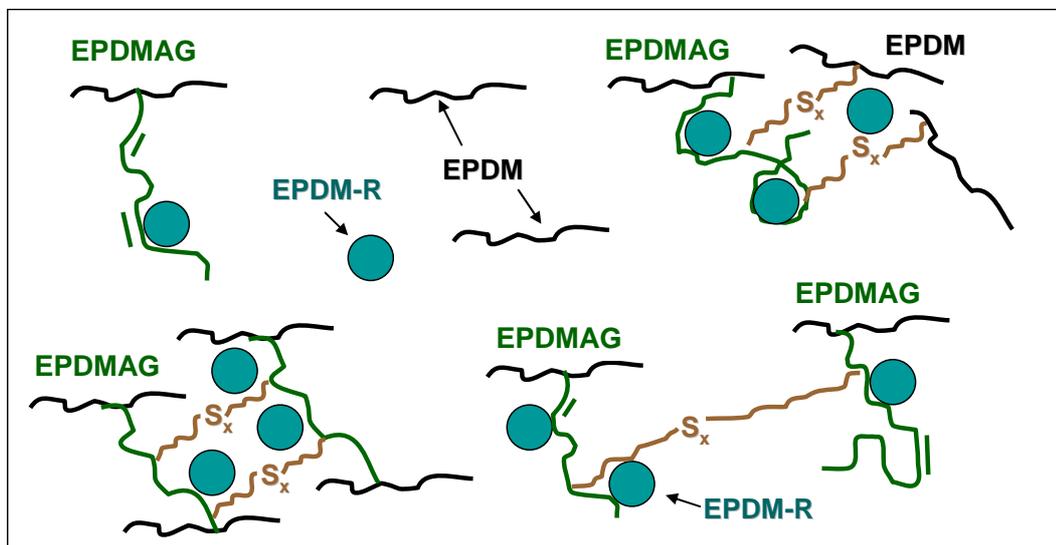


Figura 24 – Compatibilização reativa (EPDMAG)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Os produtos químicos utilizados na elaboração desta Dissertação encontram-se relacionados a seguir:

- 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;
- 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;
- Óxido de zinco, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Ácido esteárico, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Enxofre, Vetec Química Fina 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;
- Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), Indústrias Monsanto S.A., São Paulo, SP, grau de pureza comercial, usado como recebido;
- Tolueno, 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;
- 1-dodecanotiol 98%, Research Quemicals Ltda, Alemanha;
- Azo-bis-isobutironitrila (AIBN); recristalizado em Metanol;
- Peróxido de hidrogênio 30%, Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza PA, usado como recebido;
- Ácido fórmico 85%, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Iodeto de potássio, 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;
- Hidróxido de potássio, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Carbonato de sódio, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Fenoltaleína, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Biftalato de potássio, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Óleo de Girassol comercial da marca Óleos especiais Liza;
- Éter etílico, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;

- Acetona, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Santogard PVI, Flexsys N.V./S.A.;
- Engage 8100, densidade 0,870 (ASTM D792) e índice de fluidez 1,0g/10 min (190°C/2,16kg, ASTM D1238), Dow Chemical Company.

5.2 Equipamentos utilizados

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

- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001 g ^(a);
- Misturador interno, HAAKE PolyLab OS, Thermo Electron Corporation ^{(a), (b)};
- Analisador de Processamento de Borracha, Alpha Technologies, modelo RPA 2000, Akron, Ohio, USA ^(b);
- Prensa hidráulica Carver INC, com aquecimento elétrico, sem resfriamento automático ^(b);
- Moinho de facas ^(a);
- Máquina Universal de Ensaio, Emic, modelo DL 2000 ^(b);
- Paquímetro Mitutoyo Dial calipers, com sensibilidade de 0,05 mm ^(b);
- Jogos de Peneiras ABNT meshes 20, 28, 32, 35, 42, 48, 60, 80, 100, 150, 170 e 200 ^(a);
- Peneirador mecânico Retsh AS-2000 ^(a);
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker DRX 200 ^(a);
- Estufa de circulação forçada de ar, Fanem, modelo 320-E ^(b);
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Thermo (Electron Corporation) Nicolet, Modelo 6700 ^(a);
- Extrator Soxhlet ^(a);
- Agitador mecânico RW 20 Janke & Kunkell, IKA laborotechnik ^(a);
- Placa de aquecimento com agitação magnética, FALC ^(a);
- Banho termostático QUIMIS;
- Microscópio eletrônico de varredura STEREOSCAN 200, Cambridge Instruments LTD ^(c);
- Extrusora HAAKE PolyLab OS, Thermo Electron Corporation, matriz Garvey ^(d);
- Aglutinador para moagem de perfis Seibt ^(e).

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
- (d) CETEPO – Centro Tecnológico de Polímeros, São Leopoldo, RS
- (e) UCS - Universidade de Caxias do Sul, RS

5.3 Métodos

5.3.1 Moagem do Resíduo

Os resíduos de EPDM (EPDM-R) fornecidos pela Ciaflex Ltda., oriundos de perfis automotivos, foram moídos na Universidade de Caxias do Sul utilizando um aglutinador Seibt. Vale destacar, que as partículas apresentavam visualmente um formato irregular, sem geometria definida e que foram obtidas partículas de diversos meshes.

5.3.2 Preparação dos agentes compatibilizantes

Foram sintetizados três tipos de agentes compatibilizantes (EPDMSDD; EPDMAE; EPDMAG), cujas sínteses serão detalhadas posteriormente. O EPDMSDD possui estrutura similar a do EPDM virgem, diferindo apenas pelo fato de possuir graftização advinda do 1-dodecanotiol, sendo esta, uma cadeia saturada de 12 átomos de carbono, conforme visualizado na Figura 25.

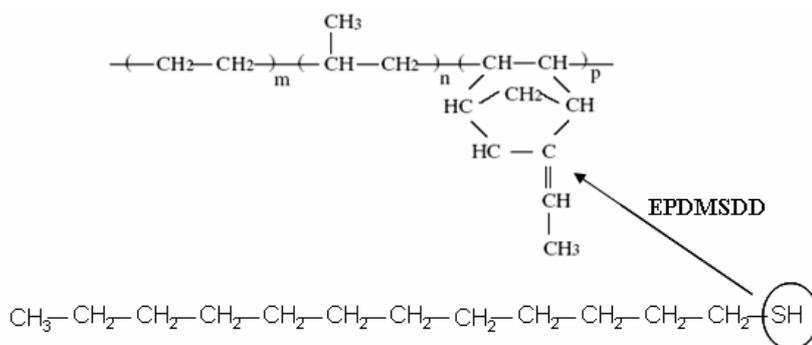


Figura 25 – Estrutura do compatibilizante EPDMSDD

Os compatibilizantes EPDMAE e EPDMAG também apresentam graftização na cadeia de EPDM, no entanto, as cadeias graftizadas apresentam 18 átomos de carbono, Figura 26. A síntese destes três compatibilizantes de estrutura diferentes nos permitiu avaliar o efeito do tamanho da cadeia graftizada e do grau de insaturação, no processo de compatibilização.

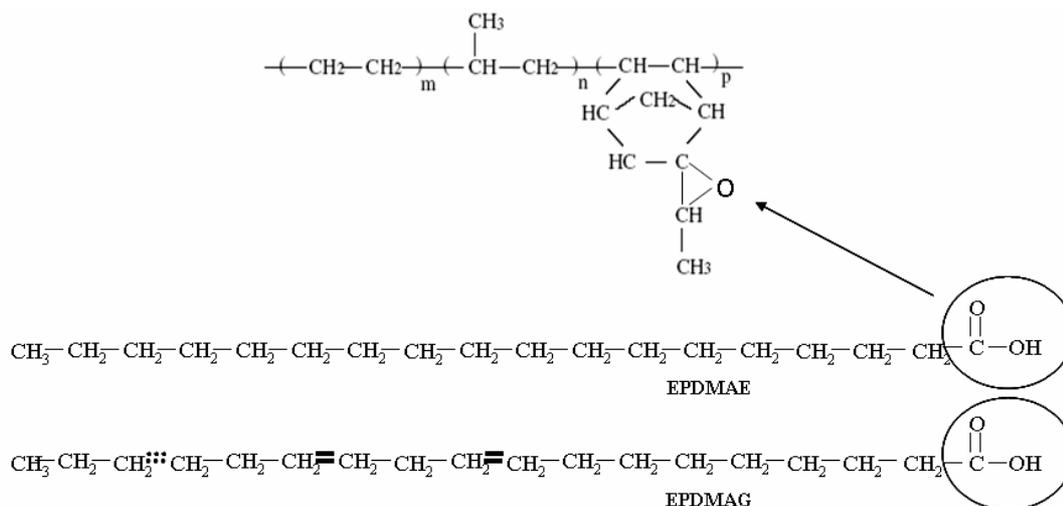


Figura 26 – Estrutura dos compatibilizantes EPDMAE e EPDMAG

O EPDMSDD e o EPDMAE possuem cadeia graftizada saturada, entretanto diferem no tamanho da cadeia graftizada, sendo estes 12 e 18 átomos de carbono respectivamente. Os resultados obtidos com o uso destes compatibilizantes permitem avaliar o efeito do tamanho da cadeia graftizada. Ao compararmos o EPDMAE com o EPDMAG, ambos possuem mesmo tamanho de cadeia graftizada, 18 átomos de carbono, diferindo apenas na insaturação, sendo o EPDMAE cadeia graftizada saturada e o EPDMAG cadeia graftizada insaturada. Deste modo, é possível avaliar a influência da dupla ligação no processo de compatibilização. Acredita-se, que neste caso, possa ocorrer compatibilização reativa e não reativa.

O grupamento mercaptan reage facilmente com a dupla ligação do 5-etilideno-2-norborneno, na presença do iniciador AIBN. Entretanto, o mesmo não ocorre para as carboxilas presentes no ácido graxo e no ácido esteárico, sendo necessário uma reação de epoxidação, para posterior graftização dos ácidos.

Vale ressaltar ainda, que a extração do ácido graxo do óleo de girassol foi realizada no laboratório do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ. Dentre os ácidos extraídos a maior concentração está sobre os ácidos linoléico e linolênico, contendo respectivamente 2 e 3 insaturações em sua cadeia.

A Figura 27 apresenta um resumo da síntese dos agentes compatibilizantes, que será detalhada nos próximos tópicos. Salvo reações preliminares de epoxidação do EPDM (EPDMEP) para síntese do EPDMAE e EPDMAG, todos seguiram o mesmo procedimento. Primeiramente a borracha EPDM virgem foi dissolvida em tolueno (no caso do EPDMAE e EPDMAG a borracha a ser dissolvida foi o EPDMEP), posteriormente a solução foi vertida para um balão, onde, transcorrido o tempo de reação o compatibilizante foi precipitado e seco a vácuo.

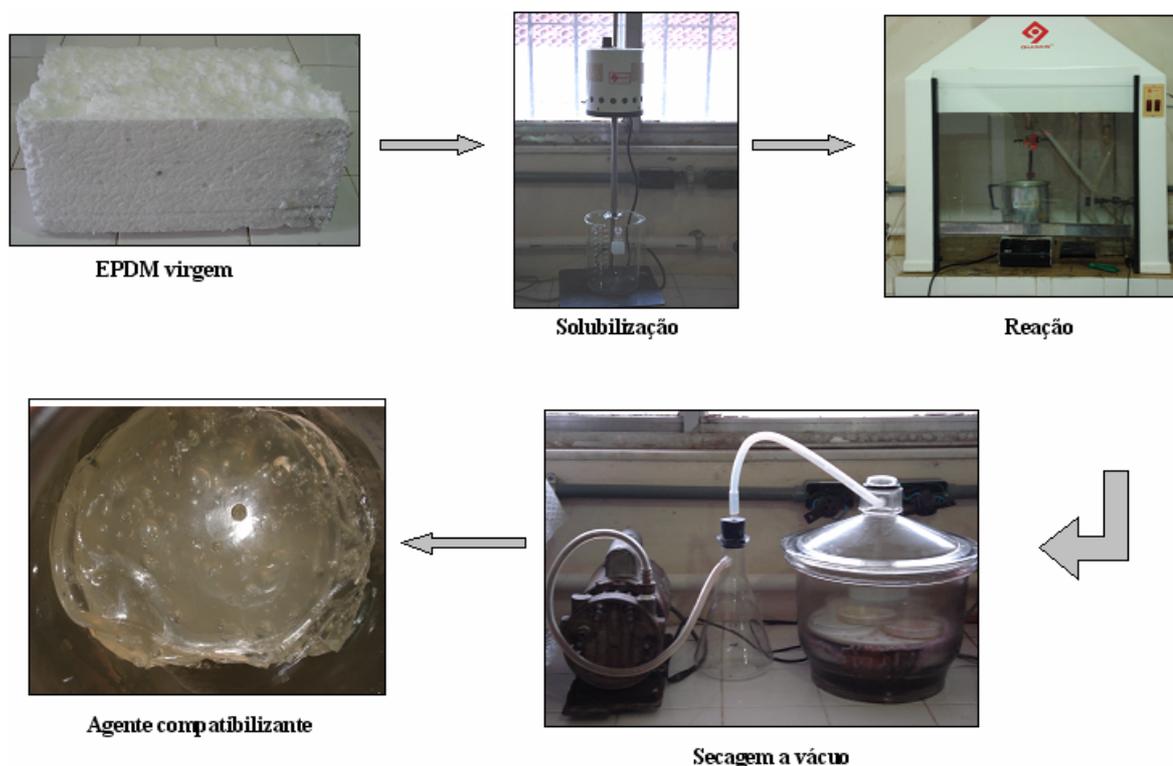


Figura 27 - Resumo dos procedimentos da síntese dos agentes compatibilizantes

5.3.2.1 Síntese do EPDM modificado com grupo epóxido (EPDMEP)

A reação de epoxidação do EPDM foi feita baseando-se na metodologia descrita na literatura (WANG *et al.*, 1997). As quantidades das soluções de peróxido de hidrogênio 30% e ácido fórmico 98%, tendo por base as proporções em mol de $H_2O_2/C=C/HCOOH$ 3/1/1, foram calculadas em função da massa de EPDM submetida a epoxidação.

A dupla ligação, passível de reação de epoxidação, encontra-se no norborneno, sendo assim, os cálculos reacionais foram feitos com base na massa de norborneno presente no polímero, que era de 2,5%, conforme verificado por meio da análise quantitativa usando Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C (RMN- ^{13}C).

O EPDM, previamente dissolvido em Tolueno (na proporção de 1g de polímero/15 ml de tolueno), foi vertido num balão de 500 ml de capacidade, equipado com condensador de refluxo, sob atmosfera inerte. A mistura foi aquecida até 50° C e após a estabilização do sistema, foi adicionado o ácido fórmico. Em seguida, uma quantidade predeterminada de peróxido de hidrogênio foi adicionada gota a gota, vagarosamente, por cerca de 10 minutos. A temperatura de 50°C foi mantida até o final da reação.

Transcorrido o tempo de reação, 4 horas, a solução polimérica contida no balão foi vertida para um becher contendo 300 ml de acetona. O material precipitado, EPDMEP, foi removido e lavado com água destilada. Após a lavagem, o material foi imerso em solução 1% de carbonato de sódio por 24h. Em seguida lavou-se novamente com água para garantir a eliminação de ácido fórmico e carbonato residual. O produto final foi seco em dessecador sob vácuo até atingir peso constante e foi armazenado sob condições de refrigeração. O material foi caracterizado por espectrometria de absorção na região do infravermelho (FTIR).

5.3.2.2 Funcionalização do EPDMEP com ácido esteárico (EPDMAE)

Para reação de funcionalização do EPDMEP, a massa de ácido esteárico adicionada foi calculada com base na quantidade em massa de grupamentos epóxi presentes no polímero, considerando que a reação de epoxidação seria de 100% de conversão, ou seja, toda dupla ligação do norborneno seria convertida em anel epóxi. O ácido esteárico foi dissolvido em 50 ml de tolueno para melhor homogeneização no meio reacional. O EPDM epoxidado (EPDMEP) foi solubilizado em tolueno (na proporção de 1g de polímero/15 ml de tolueno) e, em seguida, vertido num balão de 500 ml de capacidade equipado com condensador de refluxo.

A mistura foi aquecida até 75° C e após estabilização do polímero, adicionou-se o ácido esteárico (previamente solubilizado em tolueno). Imediatamente após, 4 gotas de ácido clorídrico foram adicionadas como catalisador. A temperatura de 75°C foi mantida até o final da reação.

Transcorrido o tempo de reação, 4 horas, a solução polimérica contida no balão foi precipitada em 300 ml de acetona. O material precipitado, EPDMAE, foi removido, seco em dessecador sob vácuo até atingir peso constante e armazenado sob condições de refrigeração. O material foi caracterizado por espectrometria de absorção no infravermelho (FTIR).

5.3.2.3 Obtenção do ácido graxo proveniente do óleo de Girassol

Num becher de 500 ml acoplado a um agitador mecânico e placa de aquecimento foi adicionado óleo de girassol comercial. O óleo, sob agitação contínua foi aquecido à 45°C (Figura 28-a), e após estabilização da temperatura foi adicionado solução aquosa 1% de hidróxido de potássio, Figura 28-b.

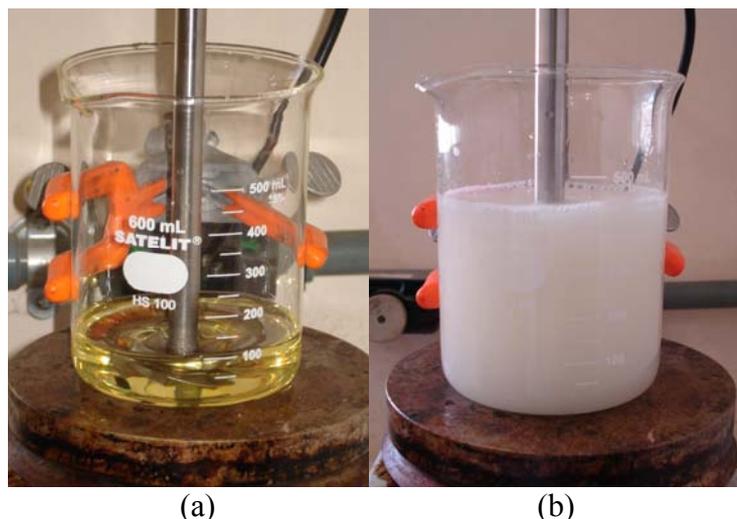


Figura 28 – Reação de obtenção do ácido graxo proveniente do óleo de girassol; (a) antes de adicionar a solução aquosa 1% KOH (b) logo após da adição

A reação procedeu por 30 minutos e em seguida, o conteúdo do becher foi vertido em um funil de separação de 1000 ml. A fase mais densa, observada no funil, corresponde ao glicerol formado, sendo recolhida e descartada. Já a fase superior, contendo uma emulsão de ácido carboxílico em água, foi recolhida e tratada com éter etílico de modo a quebrar a emulsão e separar o ácido da água. Para remoção do éter presente, a solução éter / ácido foi colocada em banho-maria até atingir peso constante, indicando a evaporação do éter no sistema. O ácido graxo obtido foi armazenado em ambiente refrigerado.

5.3.2.4 Funcionalização do EPDMEP com ácido graxo (EPDMAG)

Para reação de funcionalização do EPDMEP, o volume de ácido graxo adicionado foi calculado com base na quantidade em massa dos grupamentos epóxi presente no polímero, novamente considerando que a reação de epoxidação seria de 100% de conversão.

O EPDM epoxidado (EPDMEP) foi solubilizado em tolueno (na proporção de 1g de polímero/15 ml de tolueno) e em seguida vertido num balão de 500 ml de capacidade, equipado com condensador de refluxo.

A mistura foi aquecida até 75° C e após a estabilização do sistema, adicionou-se o ácido graxo e posteriormente 4 gotas de ácido clorídrico como catalisador. A temperatura de 75°C foi mantida até o final da reação.

Após ter transcorrido o tempo de reação de 4 horas, a solução polimérica contida no balão foi precipitada em 300 ml de acetona. O material precipitado, EPDMAG, foi removido, seco em dessecador a vácuo até atingir peso constante e armazenado sob refrigeração. O material foi caracterizado por espectrometria de absorção na região do infravermelho (FTIR).

5.3.2.5 Síntese do EPDM modificado com 1-dodecanotiol (EPDMSDD)

A modificação do EPDM com 1-dodecanotiol foi inicialmente desenvolvida por SANTOS (2006).

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 intensa agitação até total solubilização do elastômero. Em seguida, sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica, o sistema foi aquecido até 80° C. Após completa estabilização do sistema, adicionou-se o 1-dodecanotiol (SDD). Os cálculos do volume de

dodecanotiol a ser adicionado foram feitos com base na quantidade de norborneno presente no EPDM. O fluxo de nitrogênio foi interrompido, deixando o sistema em pressão positiva e protegido por meio de selo. Transcorrido o tempo de reação de 4 horas, a solução foi vertida em etanol e o produto final, EPDMSDD, foi purificado com etanol e seco em dessecador a vácuo. Pelo fato dos grupamentos mercaptans e seus derivados apresentarem banda de absorção fraca e na região de alta frequência do espectro de Infravermelho, optou-se em caracterizar o EPDMSDD por Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e por titulação.

5.3.2.5.a Titulação

De modo a determinar o grau de conversão obtido na funcionalização com 1-dodecanotiol foram feitas 7 titulações para cada reação. O resultado foi à média obtida, descartando o menor e maior valor. Como mencionado anteriormente, ao final da reação, a solução contendo o polímero modificado foi vertida em etanol, para precipitação e retirada do polímero modificado. A solução restante foi titulada com uma solução previamente padronizada de NaOH (0,00496 M) para quantificação do 1-dodecanotiol não reagido. A conversão foi determinada utilizando a Equação 10.

$$X = \frac{N^{\circ} \text{ moles inicial} - N^{\circ} \text{ moles final}}{N^{\circ} \text{ moles inicial de DDSH}} \quad \text{Equação 10}$$

5.3.3 Caracterização dos agentes compatibilizantes

5.3.3.1 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para caracterização dos copolímeros funcionalizados a partir do EPDM foi realizada a análise de espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C . As amostras foram solubilizadas em solução de clorofórmio deuterado, utilizando tetrametilsilano como marcador interno.

5.3.3.2 Espectrometria de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A Espectrometria de absorção na região do infravermelho foi realizada para caracterizar a obtenção do ácido graxo e a funcionalização do EPDM. De modo a verificar a funcionalização do EPDM com os agentes compatibilizantes, o polímero foi solubilizado em tolueno e colocado para secar, até evaporação total do solvente. O filme formado foi analisado no FTIR. A metodologia de filme foi escolhida devido a dificuldade em se obter pastilhas de KBr e polímero com espessura fina o suficiente para leitura no Infravermelho, devido o forte caráter elástico da borracha.

5.3.4 Caracterização do resíduo de EPDM (EPDM-R)

5.3.4.1 Determinação do teor de gel

A medida do teor de gel contido no material reciclado foi realizada através da extração de 2 gramas do EPDM-R em extrator de sohxlet, utilizando tolueno como solvente, mantido em ebulição durante 24 horas. Após a extração 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 11.

$$\text{Teor de gel (\%)} = 100 \times (M_{\text{insolúvel}})/(M_{\text{solúvel}})$$

Equação 11

5.3.4.2 Distribuição granulométrica

Os resíduos de EPDM (EPDM-R), na forma de pó, foram submetidos à análise granulométrica em um peneirador mecânico Retsh AS-2000 de forma a caracterizar o tamanho das partículas, utilizando os seguintes jogos de peneira: 20-200 mesh.

5.3.5 Preparação das misturas de EPDM

Foi utilizado em todas as misturas sistema de vulcanização convencional à base de enxofre. Adicionou-se 0,3 phr do inibidor de vulcanização Santogard PVI, junto com o sistema de vulcanização, de modo a garantir a não ocorrência de vulcanização prematura durante o processamento das misturas.

As misturas foram preparadas em misturador interno, aquecido a 80° C durante um intervalo de tempo médio de 21 minutos.

Com a temperatura do misturador estabilizada, o EPDM foi processado durante 7 minutos, posteriormente adicionou-se o EPDM-R prosseguindo-se o processamento por mais 9 minutos para total incorporação da carga. O terceiro componente da mistura adicionado foi o Engage e/ou compatibilizante que foi processado por mais 2 minutos. Quando presentes na composição da mistura Engage e compatibilizante, foram estes adicionados juntos. Transcorrido os 2 minutos, adicionou-se os ativadores óxido de zinco e ácido esteárico e, por fim, aguardando mais 2 minutos, foram colocados na forma de mistura em pó, o enxofre, os aceleradores (TMTD e MBTS) e o inibidor de vulcanização Santogard PVI processando-se por mais 1 minuto. As misturas foram armazenadas em ambiente refrigerado para evitar a pré-vulcanização. Foram feitas análises no RPA, processamento na extrusora e avaliação das propriedades físico-mecânicas e morfológicas.

A Figura 29 apresenta um resumo das análises experimentais realizadas nesta dissertação cujas composições das misturas estudadas encontram-se descritas nas Tabelas 4, 5 e 6. Além desta dissertação versar sobre os efeitos do tamanho de cadeia e da presença de insaturações no agente compatibilizante, conforme dito anteriormente, foi verificado o efeito da quantidade de agente compatibilizante na mistura.

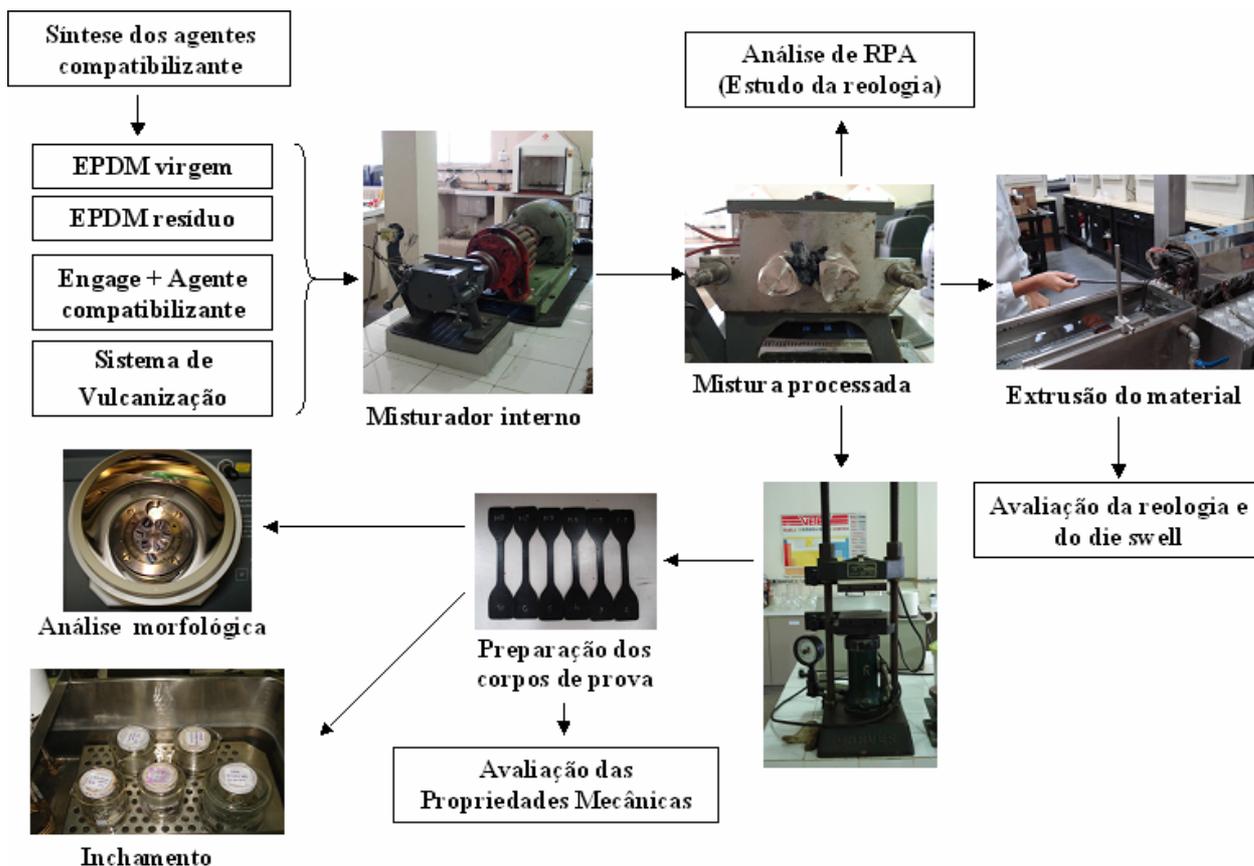


Figura 29 - Resumo das análises experimentais

Tabela 4 – Composição das Misturas de EPDM com EPDM-R

Composição	MO	MR	Engage
EPDM	100,0	100,0	100,0
EPDM-R	x	80,0	80,0
Engage 8100	x	x	5,0
EPDMSDD	x	x	x
EPDMAE	x	x	x
EPDMAG	x	x	x
ZnO	5,0	5,0	5,0
Ácido Est.	1,0	1,0	1,0
TMTD	0,2	0,2	0,2
MBTS	1,0	1,0	1,0
S ₂	2,0	2,0	2,0
PVI	0,03	0,03	0,03

5.3.6 Caracterização do sistema elastomérico

5.3.6.1 Determinação reométrica dos parâmetros de vulcanização das composições

Os parâmetros de vulcanização das composições 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.

5.3.6.2 Elaboração dos corpos de prova

Para obtenção dos corpos de prova as amostras com dimensões correspondentes a 100 x 90 x 2 mm foram obtidas a partir de moldagem por compressão à temperatura de 160° C no tempo ótimo de cura, ou seja, onde 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, módulo a 100 % e alongamento na ruptura

Os valores de resistência à tração, módulo a 100 % e alongamento na ruptura, foram determinados seguindo a norma ASTM D412-87, em Máquina Universal de Ensaio (EMIC), modelo DL 2000, com célula de carga de 1 kN e com velocidade de separação entre as garras de 50 mm/min e temperatura de 23° C. A incerteza das medidas da Máquina Universal de Ensaio (EMIC) é de 0,00001 u.m.a. de acordo com o extensômetro.

5.3.6.4 Resistência ao rasgamento

Os valores de resistência ao rasgamento foram determinados seguindo a norma ASTM D624-86, utilizando corpo de prova modelo C, em Máquina Universal de Ensaio (EMIC), modelo DL 2000, com célula de carga de 1 kN e com velocidade de separação entre as garras de 500 mm/min e temperatura de 23° C. A incerteza das medidas da Máquina Universal de Ensaio (EMIC) é de 0,00001 u.m.a.

5.3.6.5 Ensaio de envelhecimento

O ensaio de envelhecimento foi realizado segundo norma ASTM D573-81. As amostras cortadas para o ensaio de resistência a tração, foram colocadas em estufa com circulação forçada de ar, da marca Fanem, modelo 320-E, à temperatura de 70° C, por 72 horas, a seguir deixou-se repousar por 24 horas à temperatura ambiente. As misturas envelhecidas foram então avaliadas quanto à resistência à tração e dureza.

5.3.6.6 Densidade

O método utilizado para a determinação da densidade do material reciclado foi ASTM D792-93, que consiste em determinar o peso da amostra no ar e no álcool etílico. O valor da densidade foi obtido utilizando a Equação 12:

$$\rho = \frac{(m_a - m_{fio})_{ar}}{(m_a - m_{fio})_{ar} - (m_a - m_{fio})_{álcool}} \times \rho_{álcool} \quad \text{Equação 12}$$

Onde: ρ é a densidade da amostra (g/cm^3); m_a é a massa da amostra (g); m_{fio} é a massa do fio de cobre (g) e $\rho_{\text{álcool}}$ é a densidade do álcool na temperatura de ensaio.

5.3.6.7 Determinação da fração de volume de borracha na rede inchada

Os corpos de prova nas dimensões de 1,5 x 1,5 foram imersos em tolueno até o sistema alcançar o equilíbrio no inchamento, peso constante. Em seguida, utilizando o volume molar do solvente e a densidade da amostra antes do inchamento, foram determinados os valores da fração volumétrica da borracha na massa inchada.

Os corpos de prova previamente pesados foram imersos em tolueno até estabilização do peso (aproximadamente cinco dias). 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 peso constante.

O volume de borracha presente na rede inchada (V_r) para as amostras com resíduo de EPDM-R foi calculado utilizando a Equação 13 (GEORGE *et al.*, 2000):

$$V_r = \frac{(D - fT) * \rho_r^{-1}}{(D - fT) * \rho_r^{-1} + A_0 * \rho_s^{-1}} \quad \text{Equação 13}$$

Onde: V_r é a fração de borracha na rede inchada; D é o peso da amostra seca após secagem (g); f é a fração de componentes insolúveis; T é o peso da amostra (g); A_0 é o peso do solvente absorvido (g); ρ_r é a densidade da mistura (g/cm^3) e ρ_s é a densidade do solvente (g/cm^3) (tolueno = $0,867 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$).

5.3.6.8 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas, ou número de cadeias que participam do retículo, v em mol/cm^3 , foi calculada utilizando a equação desenvolvida por Flory-Rehner (FLORY, 1953), tendo como base o inchamento no equilíbrio em solventes orgânicos.

$$\text{Densidade de ligação cruzada} = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi * V_r}{\left(0,5 * V_r - V_r^{\frac{1}{3}}\right) * 2 V_0} \quad \text{Equação 14}$$

Onde: χ é o parâmetro de interação polímero-solvente ($\chi_{\text{EPDM-tolueno}} = 0,49$) e V_0 é o volume molar do solvente ($V_{0 \text{ tolueno}} = 106,2 \text{ cm}^3/\text{gmol}$)

5.3.6.9 Determinação das propriedades reológicas

As propriedades reológicas foram determinadas nas composições não-vulcanizadas em analisador de processamento de borracha (Rubber Process Analyzer) RPA-2000. A influência da adição de resíduo e a eficiência dos compatibilizantes utilizados foram avaliadas através do Efeito Payne. A influência no processamento foi avaliada por meio do módulo elástico, módulo viscoso, ângulo de perda e da viscosidade complexa.

Condições de análise:

- Variação da deformação realizada na temperatura de 100°C e frequência de 6 cpm.
- Variação da frequência realizada na temperatura de 100°C e deformação de 6,98%.

- Variação da temperatura de 100 a 40°C com deformação de 6,98% e frequência de 30 cpm.

5.3.6.10 Processamento por extrusão

As propriedades de processamento das misturas por extrusão foram estudadas numa extrusora com matriz Garvey, Figura 30, de geometria definida na Tabela 7 e descrito na ASTM 2230-96. As amostras forma extrusadas a 10 RPM com perfil de temperatura de 60°C em todas as zonas de aquecimento da extrusora.

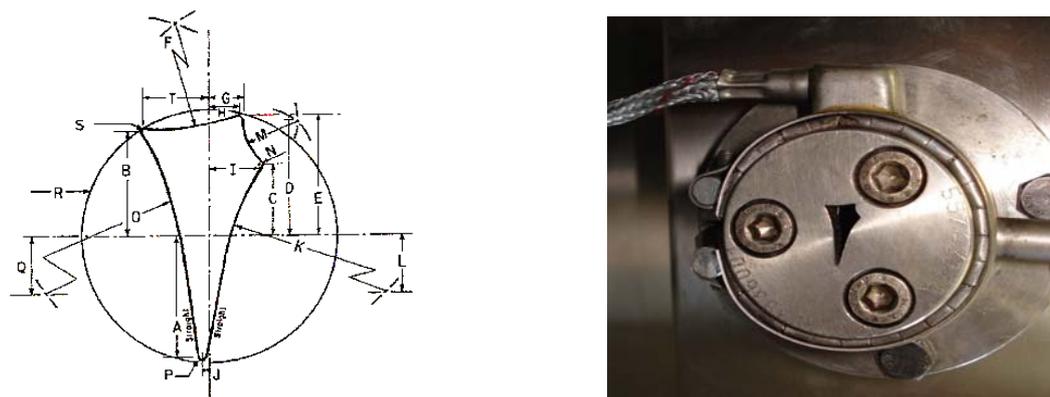


Figura 30 - Dimensões da Matriz Garvey utilizada na extrusora HAAKE PolyLab OS

Tabela 7- Dimensões da matriz Garvey de acordo com a ASTM 2230-96

Dimensão	mm	Dimensão	mm
A	7,62	K	13,33 R
B	6,60	L	3,56
C	4,44	M	3,301 R
D	7,24	N	0,32 R
E	7,26	O	20,32 R
F	13,97 R	P	0,25 R
G	2,16	Q	3,56
H	1,90	R	15,87 Dta
I	3,06	S	0,13
J	0,51	T	4,06

Tolerância da Medida: $\pm 0,025$ mm; Área: 50 mm²

5.3.6.11 Determinação dos parâmetros físico-químicos

Para análise dos coeficientes de difusão, sorção e permeação foram cortados corpos de prova nas dimensões 2 x 2 x 1 cm, os quais após pesados, foram imersos em tolueno. A amostra foi removida de cinco em cinco minutos, retirou-se o excesso de solvente com papel de filtro e pesou-se a amostra. Este procedimento se repetiu até que a amostra atingisse peso constante. Com os dados obtidos foi possível obter gráficos similares ao da Figura 31.

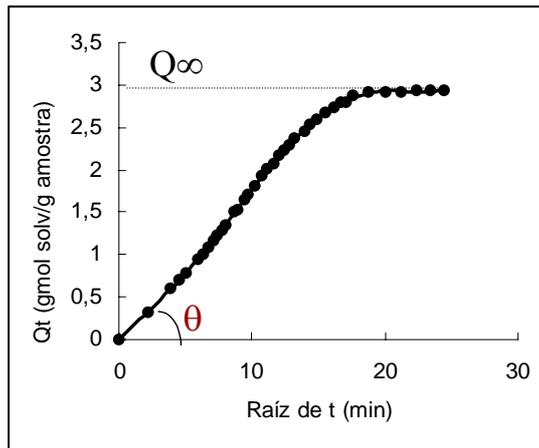


Figura 31 - Variação da quantidade molar de solvente com o tempo

Estes gráficos permitiram a determinação do coeficiente de difusão por meio da Equação 15. O coeficiente de sorção foi determinado pela Equação 16 e o de permeação foi obtido pela Equação 9, pg. 22, apresentada na seção 2.7.3.

$$D = \pi (h \cdot \theta / 4 Q_{\infty})^2 \quad \text{Equação 15}$$

Onde D é o coeficiente de difusão; θ é o ângulo de inclinação da curva de inchamento e h é a espessura da amostra.

$$S = \frac{\text{Massa de solvente absorvido no equilíbrio}}{\text{Massa inicial da amostra}} \quad \text{Equação 16}$$

O ângulo de inclinação da curva (θ) e a quantidade molar de solvente absorvida no equilíbrio (Q_{∞}) variam de acordo com o tipo de amostra e o mecanismo de difusão descrito por ela, alterando assim os valores do coeficiente de difusão.

O procedimento para obtenção das constantes, n e k, presentes na Equação 4, seção 2.7.1. foi por meio da linearização da curva de inchamento, Equação 5 da seção 2.7.1, Figura 32, onde os coeficientes angulares e lineares da reta permitem obter os valores de n e k respectivamente (GOPAKUMAR & GOPINATHAN, 2005).

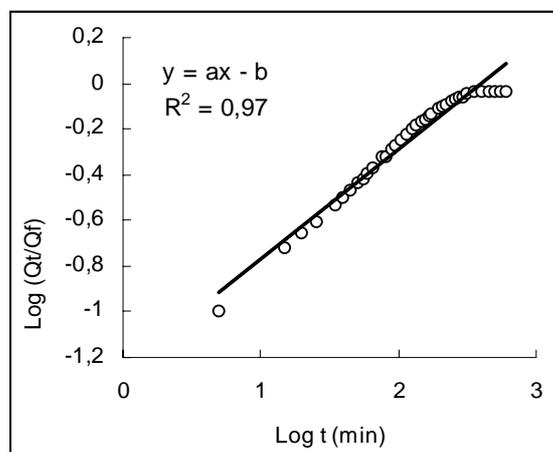


Figura 32 - Linearização da curva de inchamento para obtenção dos parâmetros n e k

Este procedimento foi feito para três temperaturas diferentes de inchamento, sendo elas 25°C, 40°C e 60°C. Utilizando as Equações 6,7 e 8 descritas na seção 2.7.3 foi possível obter as energias de difusão, permeação e o calor de sorção.

5.3.6.12 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A caracterização da morfologia das composições de EPDM/EPDM-R contendo, diferentes teores, dos diversos agentes compatibilizante foram feitas utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), através do detector de elétrons secundários (SEI).

As amostras prensadas foram submetidas a uma fratura criogênica, usando nitrogênio líquido. Posteriormente a superfície das amostras foi metalizada com ouro e, em seguida, as amostras foram secas em dessecador e analisadas em um microscópio da marca STEREOSCAN 200.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 Caracterização do resíduo EPDM

Os resíduos de EPDM (EPDM-R), utilizados nesta dissertação, são provenientes de perfis automotivos de uma indústria de Caxias do Sul, Figura 33. Estes resíduos passaram por moagem mecânica utilizando um aglutinador e foram cedidos na forma de pó pela Universidade de Caxias do Sul (UCS), Figura 34. Os diversos métodos de moagem sejam eles criogênicos ou não, usando moinhos de faca, de bola, ou outros equipamentos, nos permitem obter uma diversidade de formatos das partículas, tais como: partículas helicoidais, circulares, pontiagudas, etc. onde cada qual, terá uma interação específica com a matriz polimérica. As partículas de resíduo utilizadas nesta dissertação obtiveram formato visivelmente irregular, sem geometria definida.



Figura 33 – Perfil automotivo à base de EPDM



Figura 34 – Resíduo de EPDM moído (EPDM-R)

Conforme comentado na seção 2.2.1 o tamanho da partícula de carga exerce forte influência nas propriedades finais da mistura. Sabe-se que quanto menor o tamanho da partícula, maior sua área superficial capaz de interagir com a matriz polimérica, melhorando a adesão carga-polímero. Deste modo, com o intuito de caracterizar o tamanho das partículas de EPDM-R, o resíduo foi submetido à análise granulométrica, utilizando um conjunto de peneiras de 20-200 mesh, partindo de uma amostra de 100 gramas do material moído.

A distribuição dos tamanhos de partícula de EPDM-R consta na Tabela 8, sendo melhor visualizado na Figura 35, onde os resultados nos permitem concluir que a maior parte das partículas apresenta tamanho na faixa de 0,21 a 0,27mm. Com base em trabalhos anteriores (SANTOS, 2006; BAETA, 2007), não foi selecionado um mesh específico, sendo, portanto, adicionado resíduo à mistura sem seleção de um determinado tamanho.

Tabela 8 – Distribuição dos tamanhos de partícula do resíduo de EPDM (EPDM-R)

Tamanho de partícula (μm)	Fração mássica (%)
$x > 841$	12,9
$547 < x < 718$	16,6
$460 < x < 547$	5,4
$387 < x < 460$	4,3
$325 < x < 387$	4,6
$273 < x < 325$	14,5
$213 < x < 273$	18
$163 < x < 213$	16,7
$127 < x < 163$	1
$96 < x < 127$	0
$81 < x < 96$	0
$74 < x < 81$	0
$x < 74$	0

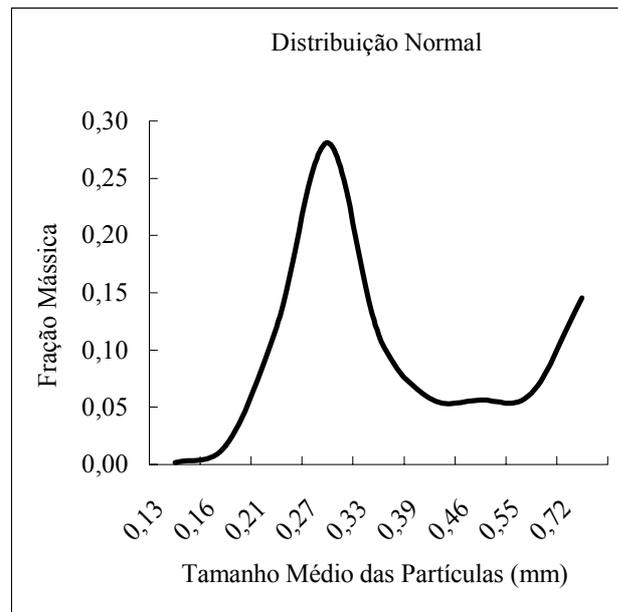


Figura 35 - Distribuição normal dos resíduos de EPDM (EPDM-R)

O teor de gel foi calculado de acordo com a Equação 11 do item 5.3.3.1 e a densidade do resíduo de EPDM-R foi obtida por meio de ensaio no picnômetro. Os resultados destas análises encontram-se na Tabela 9. No que diz respeito ao teor de gel, este teste em particular fornece uma noção a respeito da fase insolúvel, rede tridimensional, na partícula de resíduo.

Tabela 9 - Resultados da caracterização do EPDM-R por teor de gel e densidade

Ensaio de caracterização	Resultado
Teor de Gel (%)	$70,39 \pm 0,97$
Densidade (g/cm^3)	$1,3147 \pm 0,0128$

O elevado resultado encontrado para o teor de gel do EPDM-R sugere que o mesmo apresenta elevada reticulação, fato já esperado, pois se trata de um resíduo proveniente de um material que sofreu vulcanização durante as etapas de processamento, podendo efetivamente contribuir na mistura como carga de reforço, tendo especial destaque nas propriedades mecânicas, desde que estejam bem aderidos à matriz polimérica.

6.2 Caracterização dos agentes compatibilizante

O espectro referente à borracha EPDM não modificada, Figura 36, notam-se algumas bandas de interesse: em $808,04\text{ cm}^{-1}$ referente à dupla ligação do norboneno, banda de grande importância, pois, é na insaturação do norboneno que ocorrerão as demais funcionalizações.

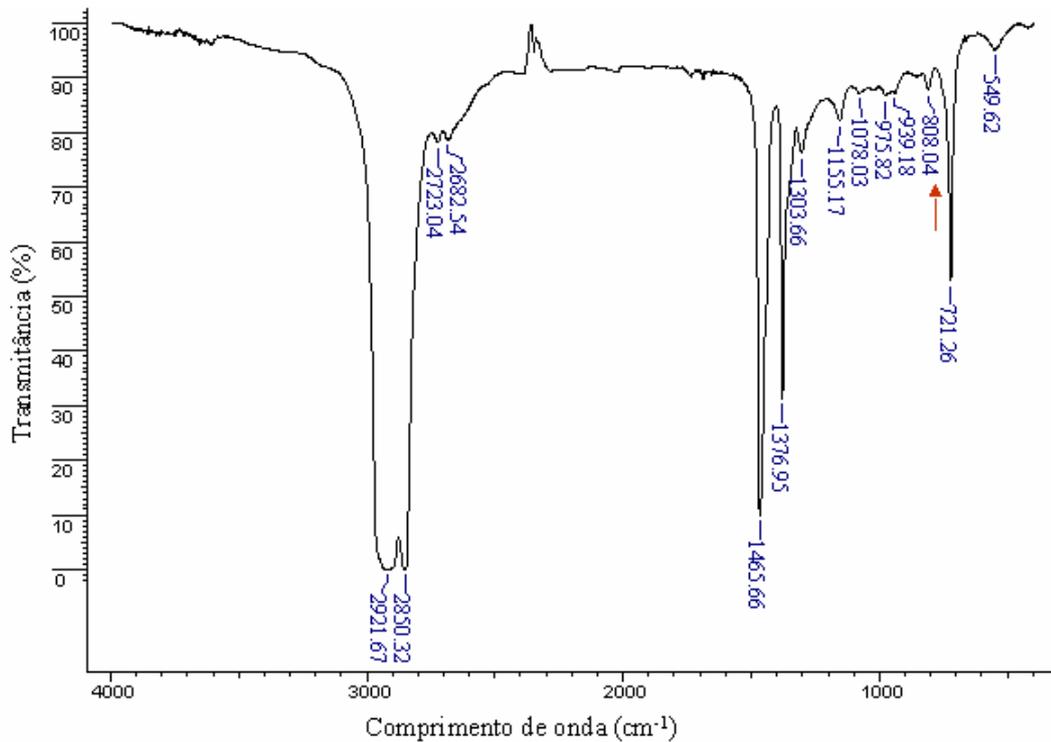


Figura 36 - Caracterização do EPDM não modificado

Observa-se na Figura 37 que após a epoxidação ocorreu o surgimento de uma banda em 871 cm^{-1} . Esta banda pode ser atribuída a deformação axial simétrica do anel epóxi, caracterizando a reação de epoxidação. No entanto, a banda referente ao norboneno não desapareceu totalmente, indicando que a funcionalização com grupos epóxi não foi 100 % efetiva.

WANG e colaboradores (1997) relataram que durante a epoxidação do EPDM, o pH do meio reacional deve estar ajustado em torno de 2-3, para que não ocorram reações secundárias, nas quais o grupamento epóxi é acidolizado dando origem a carbonila de éster, éter ou éter cíclico, cujas bandas são respectivamente 1730 , 1178 e $1100-1000\text{ cm}^{-1}$. Estas reações não foram observadas no EPDM epoxidado, Figura 37.

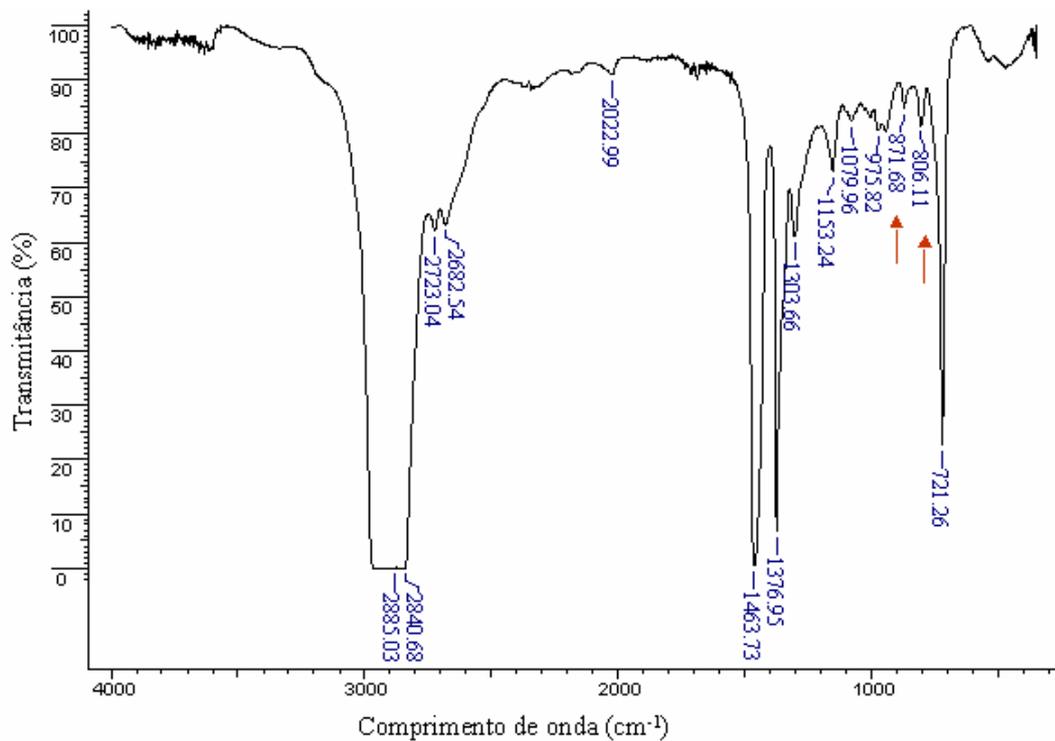


Figura 37 - Caracterização do EPDM epoxidado (EPDMEP)

Após a epoxidação do EPDM foram feitas funcionalizações com os ácidos graxo e esteárico, Figuras 38 e 39, respectivamente.

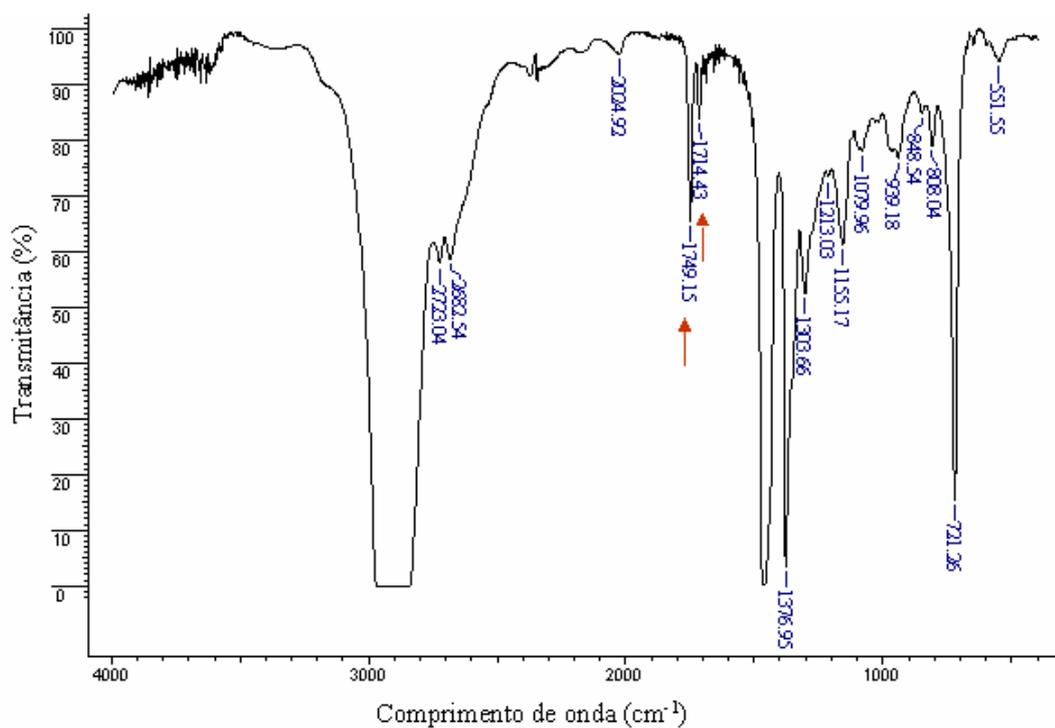


Figura 38 - Caracterização do EPDM funcionalizado com ácido graxo (EPDMAG)

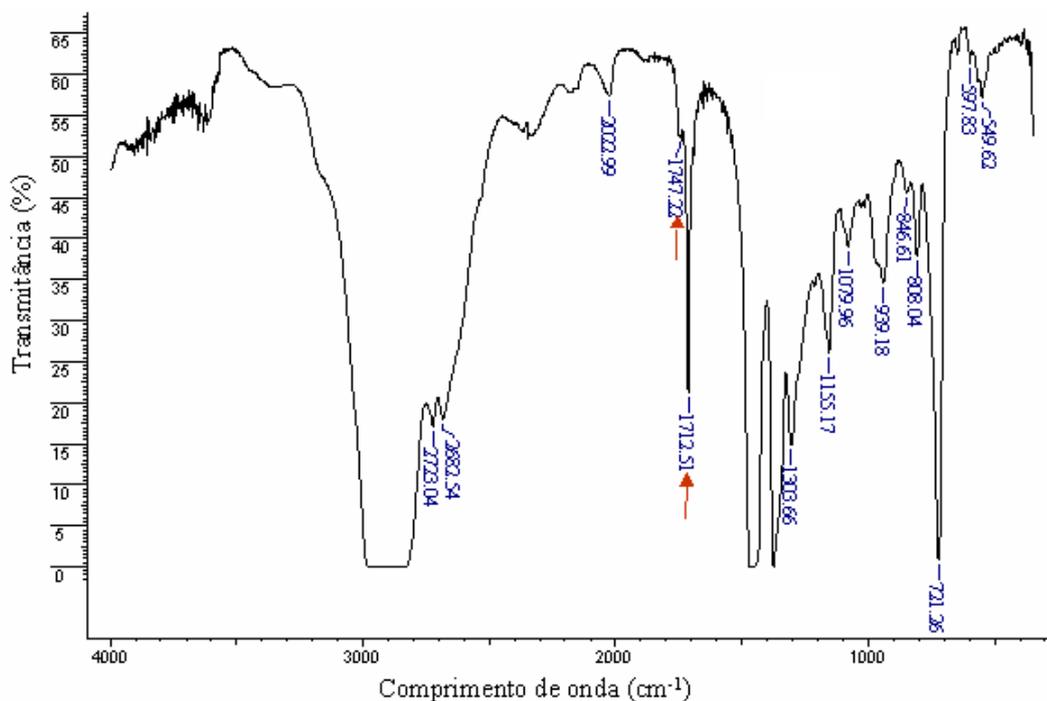


Figura 39 - Caracterização do EPDM funcionalizado com ácido esteárico (EPDMAE)

O grupo C=O dos ácidos carboxílicos apresentam bandas na região de 1760 cm^{-1} . Em se tratando dos ácidos alifáticos saturados, a deformação C=O pode aparecer na região de $1720 - 1706\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTAIN *et al.*, 1991).

Observa-se nas Figuras 38 e 39, o desaparecimento da banda que indica a epoxidação em 871 cm^{-1} e o surgimento das bandas referentes a funcionalização com ácidos; sendo eles $1714,43$ e $1749,15\text{ cm}^{-1}$ para funcionalização com ácido graxo e, $1712,51$ e $1747,22\text{ cm}^{-1}$ para funcionalização com ácido esteárico. Nota-se também, que a banda do norboneno continua presente, indicando que a epoxidação e a funcionalização não foram completas, ou seja, nem todas as duplas foram convertidas em anel epóxi para que posteriormente o ácido pudesse ser incorporado.

A borracha EPDM e os produtos obtidos após a reação de modificação com 1-dodecanotiol foram analisados por espectroscopia de RMN ^{13}C .

As Figuras 40-a e b apresentam os espectros de RMN ^{13}C do EPDM e do EPDM funcionalizado com 1-dodecanotiol (EPDMSDD).

Os sinais atribuídos aos sulfetos situam-se entre 10 e 80 ppm (SILVERSTEIN *et al.*, 1991). Comparando os espectros de RMN ^{13}C do EPDM e do EPDMSDD, observa-se o aparecimento de um pico referente ao carbono que se encontra na região próxima ao átomo de enxofre, o qual não é observado no espectro do EPDM não modificado (21,45 ppm), caracterizando a funcionalização com 1-dodecanotiol.

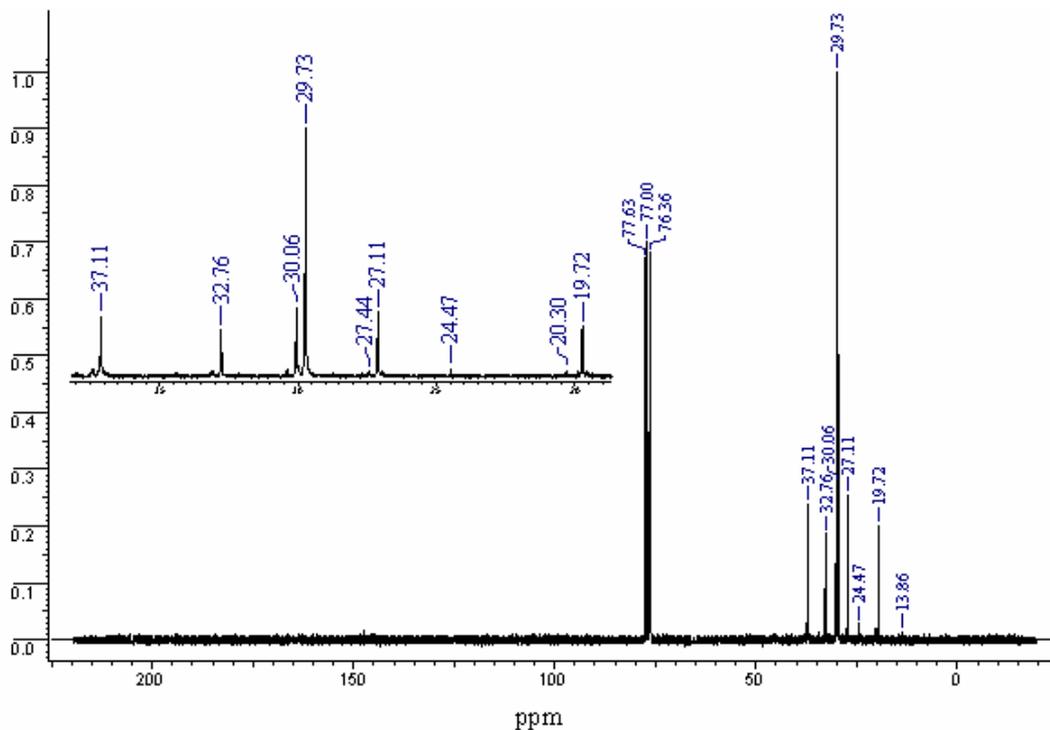


Figura 40a – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do EPDM não modificado

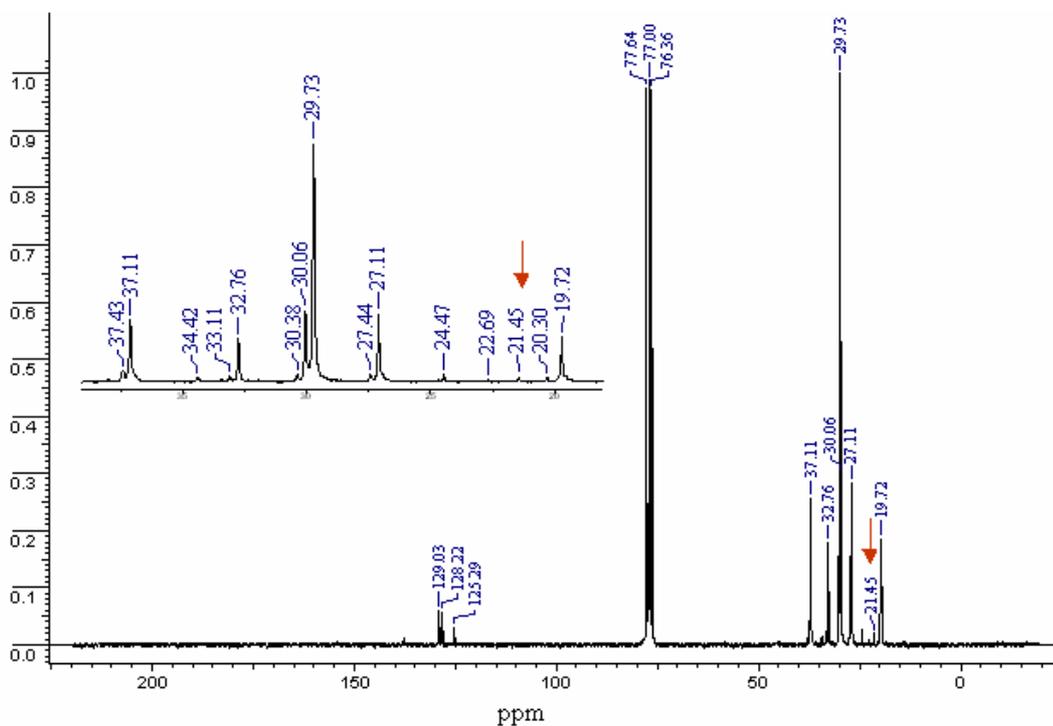


Figura 40b - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do EPDMSDD

Em virtude da quantidade de norboneno disponível para funcionalização ser de apenas 2,5 %, fica difícil caracterizar a funcionalização por meio de espectros, além disso, o enxofre é menos eletronegativo do que o oxigênio, presentes na reação de epoxidação, tendo, portanto,

um deslocamento químico menor. Sendo assim, para as reações de funcionalização com 1-dodecanotiol foi utilizado o método de titulação para confirmar a funcionalização e o grau de conversão obtido.

A determinação quantitativa do grau de conversão foi feita através da titulação com NaOH aplicando-se a Equação 10 do item 5.3.1.5.a. Os resultados das titulações apresentados na Tabela 10 mostraram uma conversão média de 93 %.

Tabela 10 - Titulação da reação de funcionalização com 1-dodecanotiol

Mols de dodecanotiol (DDSH) na reação		Conversão
Início	Final	(%)
0,003086 ± 0,001459	0,000265 ± 0,000052	91,38 ± 2,87
0,006250 ± 0,001459	0,000287 ± 0,000052	95,40 ± 2,87
0,006250 ± 0,001459	0,000360 ± 0,000052	94,23 ± 2,87
0,003145 ± 0,001459	0,000376 ± 0,000052	88,04 ± 2,87
0,006173 ± 0,001459	0,000287 ± 0,000052	95,33 ± 2,87
0,006173 ± 0,001459	0,000227 ± 0,000052	96,31 ± 2,87
		Conversão média de 93,45 %

6.3 Estudo dos parâmetros reométricos

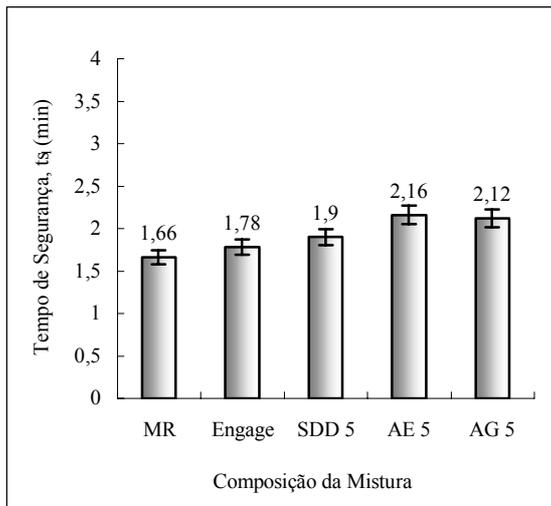
O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio de ligações cruzadas visando à formação de uma rede tridimensional elástica que confere ao material as propriedades desejadas. Embora este processo seja basicamente de natureza química, os testes para avaliação da vulcanização do material são baseados em mudanças físicas que ocorrem na borracha. Dentre os principais parâmetros a serem avaliados destacam-se o tempo de segurança (t_{s1}), o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), o torque mínimo (S' mín.) e o torque máximo (S' máx.) (GUERRA *et al.*, 2004).

O grau de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização do material depende da temperatura, do tipo de borracha e do sistema de cura empregado. A adição de um terceiro componente à mistura, um compatibilizante, por exemplo, pode afetar o mecanismo de cura, influenciando na quantidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, afetar nas características finais do material.

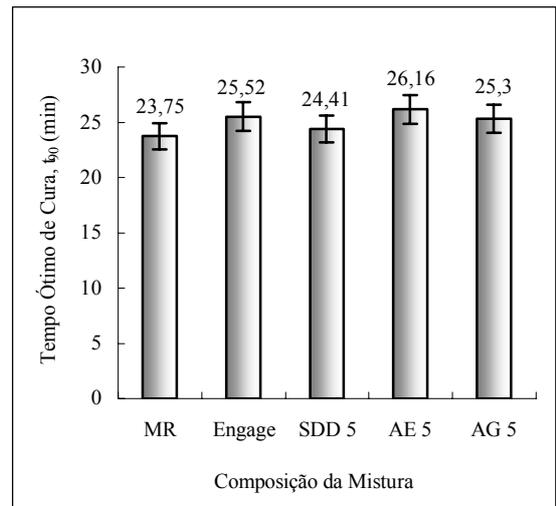
Neste contexto, o estudo do comportamento reométrico permite avaliar o efeito da adição de compatibilizante no estado de cura das misturas.

6.3.1 Efeito do tipo de agente compatibilizante nos parâmetros reométricos

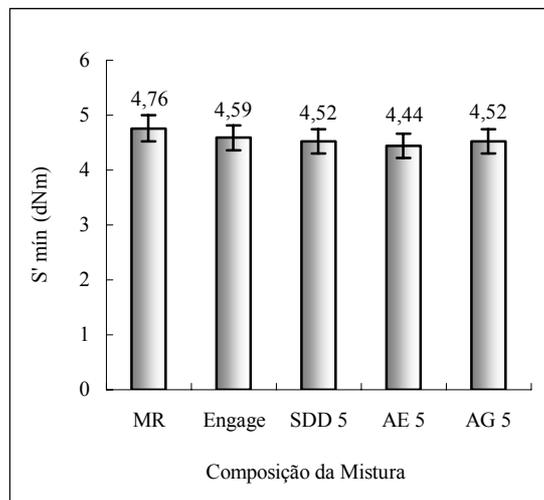
Tempos de seguranças mais longos permitem processamentos mais seguros, evitando vulcanização prematura. A Figura 41-a apresenta o tempo de segurança das misturas contendo 80 phr de resíduo. Os resultados mostraram que a adição de 5 phr dos compatibilizantes EPDMSDD (SDD 5), EPDMAE (AE 5) e EPDMAG (AG 5) promove um aumento de t_{s1} quando comparado com a mistura contendo apenas resíduo, MR, a qual apresentou um tempo de segurança de 1,66 minutos. É interessante notar que os valores mais elevados de t_{s1} foram apresentados nas misturas contendo compatibilizante de cadeia hidrocarbônica longa, o EPDMAG foi 2,16 min e o EPDMAE foi de 2,12 min. Esses agentes compatibilizantes se diferem apenas no grau de insaturação, tendo o EPDMAE uma cadeia graftizada saturada e o EPDMAG uma cadeia graftizada com cerca de três insaturações.



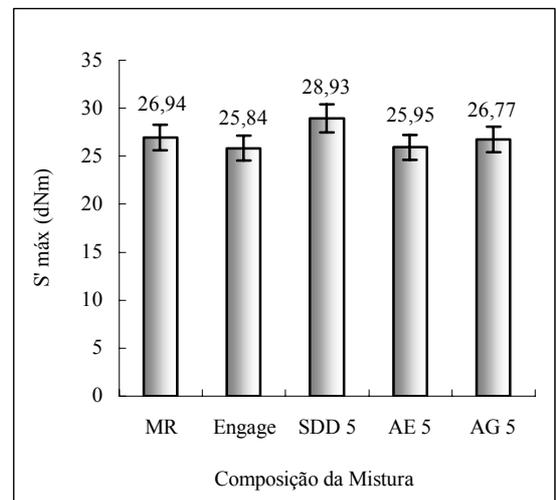
(a)



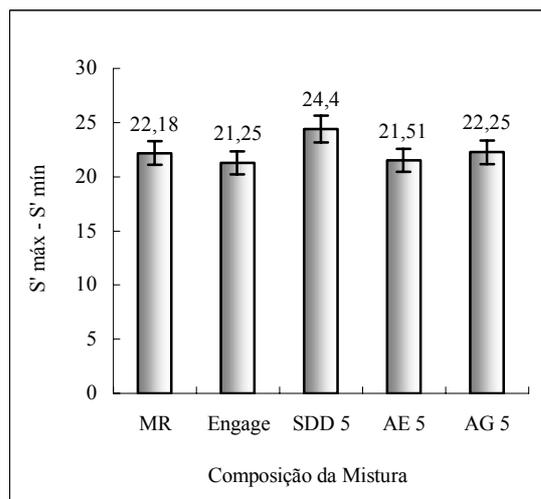
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 41 – Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-R (100/80) contendo 5 phr de agente compatibilizante: (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura, (c) torque mínimo, (d) torque máximo e (e) diferença entre o torque máximo e mínimo

Deste modo, foi possível sugerir que a presença da dupla-ligação praticamente não afetou o tempo de segurança para este teor de compatibilizante. No entanto, o tamanho da cadeia afeta.

A Figura 41-b apresenta o efeito da adição de 5 phr de agente compatibilizante no tempo ótimo de cura. Observa-se que a presença dos agentes compatibilizantes estudados aumenta o tempo ótimo de cura em relação à mistura sem compatibilizante, MR. Além disso, nota-se que a presença dos agentes compatibilizantes EPDMAE e EPDMAG torna a velocidade de reação mais lenta. Este resultado pode estar associado à dispersão da carga na mistura.

Quando a carga está presente pode ocorrer uma dificuldade maior na dispersão dos agentes de cura, ou seja, uma distribuição/dispersão mais adequada das cargas (EPDM-R) pode promover uma dificuldade maior na difusão do sistema de cura. Sendo assim, um tempo mais elevado torna-se necessário para que a reação de cura ocorra, maior ts_1 e conseqüentemente um maior tempo para que ela termine t_{90} .

Nesse contexto, percebe-se que o compatibilizante EPDMSDD apresentou o menor ts_1 e menor t_{90} quando comparado com os outros compatibilizantes, sugerindo uma maior velocidade de cura. Este resultado pode ser justificado devido à característica ácida do EPDMSDD. Trabalhos da literatura já haviam relatado o efeito acelerador do EPDM modificado com grupos mercaptans, o qual pode ser atribuído ao caráter mais ácido deste compatibilizante promovido pelo grupo SH. (SIRQUEIRA & SOARES, 2006).

Analisando o efeito do Engage e considerando que esse polímero atua como facilitador da dispersão e no processamento de misturas, nota-se uma melhoria do tempo de segurança e um maior t_{90} quando comparado com a mistura sem compatibilizante. A presença do Engage tende a facilitar a dispersão das cargas e sendo assim a etapa de dispersão pode se sobrepor à formação dos intermediários de vulcanização, reduzindo a velocidade de vulcanização.

A Tabela 11 apresenta o índice de velocidade de cura (CRI), de acordo com o método relatado por YEHIA e STOLL (1987), para as misturas estudadas contendo 5 phr de Engage e dos agentes compatibilizantes. Vale ressaltar, que embora tenha se observado uma discreta variação no tempo de segurança e no tempo ótimo de cura, os valores de CRI foram próximos, não indicando uma diferença significativa, sendo possível notar apenas que o maior valor de CRI foi obtido para a mistura MR, sugerindo que a presença de Engage ou dos agentes compatibilizantes tende a acelerar a cura. Este resultado nos leva a crer que as diferenças observadas em ts_1 e t_{90} podem estar associadas principalmente a transferência de massa dos agentes de cura, ou seja, dispersão dos mesmos, tendo pouco efeito de uma possível aceleração dos compatibilizantes.

Tabela 11 - Índice de velocidade de cura para as misturas contendo 5 phr de compatibilizante

Amostras	CRI
MR	4,53
Engage	4,21
EPDMSDD 5	4,44
EPDMAE 5	4,17
EPDMAG 5	4,31

Na Figura 41-c, observa-se que o menor valor de torque mínimo foi obtido para mistura contendo o compatibilizante EPDMAE. O ácido esteárico é conhecido como um ótimo agente redutor de viscosidade. Sua cadeia carbônica de 18 átomos propicia uma atuação saponificante, ajudando na dispersão das cargas do reciclado, conforme pode ser visualizado durante o processamento. De um modo geral, todos os outros compatibilizantes utilizados

promoveram uma diminuição da viscosidade da mistura durante o processamento, diminuição do torque mínimo, quando comparado com a mistura contendo apenas carga sem compatibilizante que apresentou um torque de 4,76 dNm. No entanto, considera-se que os valores obtidos para $S'_{\text{mín.}}$ praticamente não apresentam alterações significativas. Trabalhos publicados na literatura mostram que o torque mínimo, $S'_{\text{mín.}}$, está relacionado com a viscosidade da composição na temperatura do ensaio, e, dessa forma, este parâmetro pode ser associado como um indicador da processabilidade da mistura (CRESPO et al., 2007).

O torque máximo está relacionado com aumento da rigidez da matriz elastomérica, quando praticamente toda reticulação já ocorreu. Está rigidez traduz a densidade de ligações cruzadas formadas, como também reflete a presença de cargas na mistura (ISHIAKU *et al.*, 1998). A mistura contendo EPDMSDD apresentou o maior valor de torque máximo ($S'_{\text{máx.}}$), Figura 41-d. Este resultado pode ser atribuído, em princípio, a dois fatores: o primeiro, ao fato do EPDMSDD promover uma reticulação maior na mistura e o segundo, pode estar associado à compactação e dispersão das cargas do resíduo EPDM-R e o tipo de aglomerados que podem ser formados.

Os menores valores de $S'_{\text{máx.}}$ foram observados para as amostras contendo Engage e EPDMAE, em que os agentes compatibilizantes possuem uma cadeia carbônica mais longa, podendo, deste modo, aumentar a interação e dispersão das cargas, Figura 41-d.

A mistura contendo EPDMAG apresentou valor de $S'_{\text{máx.}}$ semelhante ao observado para mistura sem compatibilizante. Considerando que o EPDMAG apresenta estrutura, tamanho da cadeia carbônica graftizada de 18 átomos, igual ao EPDMAE, esperava-se encontrar a mesma tendência para o torque máximo, no entanto, o EPDMAG apresenta duplas ligações na estrutura do polímero funcionalizado, esta dupla ligação pode atuar de forma adicional para formação de ligações cruzadas, aumentando assim o torque. Entretanto, não é esse o comportamento observado, pois o tamanho da cadeia facilita a dispersão diminuindo o torque máximo. Por isso, esses efeitos contrários contribuem para que o valor de M_H não apresente mudanças significativas em relação ao EPDMAE.

A diferença entre os valores de torque máximo e torque mínimo ($S'_{\text{máx.}}$ - $S'_{\text{mín.}}$) fornece uma idéia qualitativa da densidade de ligação cruzada. A mistura contendo EPDMSDD apresenta o maior valor do grau de reticulação ($S'_{\text{máx.}}$ - $S'_{\text{mín.}}$), sugerindo uma maior interação carga-polímero frente às demais composições, conforme visualizado na Figura 41-e.

Observa-se que as amostras contendo EPDMAE e Engage apresentaram os menores valores de diferença de torque. Este resultado pode estar associado à dispersão das cargas EPDM-R devido à natureza química e ao tamanho da cadeia carbônica do polímero graftizado, conforme discutido anteriormente. Além disso, observa-se que a mistura contendo EPDMAG apresenta valor semelhante ao da mistura sem compatibilizante.

Considerando que a quantidade de carga é a mesma, esperava-se uma diminuição da diferença de torque para a mistura contendo EPDMAG devido ao tipo de estrutura da cadeia carbônica do ácido graxo, semelhante ao do EPDMAE; no entanto, o valor é superior ao observado na amostra contendo tanto Engage quanto o EPDMAE. Este resultado sugere que o valor obtido para amostra EPDMAG pode estar associado ao aumento das ligações cruzadas devido à dupla ligação presente na estrutura do ácido graxo, resultado esse, que corrobora os resultados de densidade de ligação cruzada.

O aumento da quantidade de agente compatibilizante é uma estratégia muito comum na tentativa de melhorar a adesão interfacial. Uma quantidade insuficiente de agente compatibilizante pode não trazer o efeito interfacial desejado, como também, o excesso de agente compatibilizante, pode acarretar uma saturação da interface polímero-carga. Como nesse trabalho não foi possível investigar a quantidade ótima de agente interfacial, a qual

poderia ser diferente para cada agente compatibilizante, decidiu-se estudar a quantidade de 10 phr com base em algumas teses e trabalhos já publicados na literatura (KONING *et al.*, 1998).

A Figura 42 apresenta os gráficos referentes os parâmetros de cura das misturas contendo 10 phr dos compatibilizantes EPDMSDD (SDD 10), EPDMAE (AE 10) e EPDMAG (AG 10). Neste ensaio, a quantidade de Engage foi mantida constante e igual a 5 phr. Nota-se na Figura 42-a, que a adição de 5 phr de Engage resulta num pequeno aumento do tempo de segurança, entretanto, quando 10 phr de compatibilizantes EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG são adicionados, observa-se um aumento do ts_1 , conferindo maior segurança ao processamento.

Observa-se que o aumento do ts_1 está associado ao aumento do tamanho da cadeia funcionalizada ao EPDM. Os compatibilizantes EPDMAE e EPDMAG possuem as cadeias carbônicas mais longas quando comparado com o EPDMSDD, são eles o ácido esteárico e o ácido graxo, apresentando este último a contribuição da presença de insaturações na cadeia polimérica. Durante a mistura, os compatibilizantes de cadeia longa podem atuar preferencialmente na dispersão das cargas e dos agentes de vulcanização, impedindo a antecipação das reações de pré-vulcanização e favorecendo a formação dos complexos ativados. Neste caso, há uma predominância da etapa de dispersão de massa e calor entre os reagentes, sendo seguida das reações de cura. Além disso, na Figura 42-a, observa-se que o valor mais elevado de ts_1 foi obtido na mistura contendo EPDMAG. Este resultado pode ser atribuído à presença da dupla ligação.

Quando são adicionados 10 phr, o aumento da concentração pode impor uma competição entre a formação das reações de vulcanização e a dispersão das cargas; nesta concentração acredita-se que as dispersões das cargas e dos agentes de vulcanização prevaleçam, refletindo deste modo, um aumento do tempo de segurança.

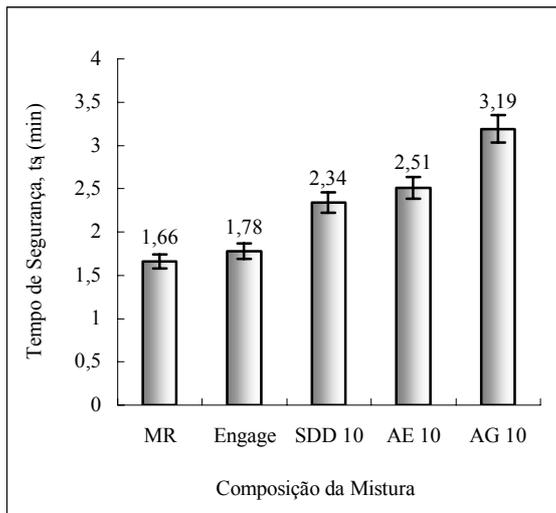
O tempo ótimo de cura segue a mesma tendência observada quando 5 phr de compatibilizante estão presentes na mistura, indicando que o teor de 10 phr pouco afeta este parâmetro, Figura 42-b. No que diz respeito ao índice de velocidade de cura, Tabela 12, nota-se uma discreta aceleração quando presente na mistura 10 phr de EPDMSDD ou EPDMAG, ambos com caráter mais ácido.

Tabela 12 - Índice de velocidade de cura para as misturas contendo 10 phr de compatibilizante

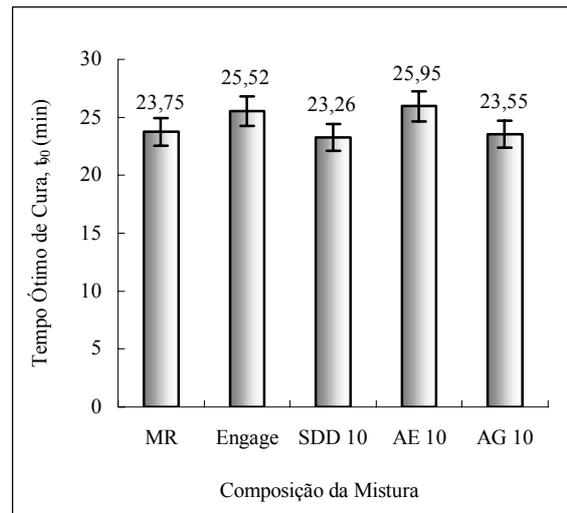
Amostras	CRI
MR	4,53
Engage	4,21
EPDMSDD 10	4,78
EPDMAE 10	4,27
EPDMAG 10	4,91

É interessante notar que o aumento da quantidade de agente compatibilizante, 10 phr, reduz o torque mínimo. Este resultado sugere uma melhoria da processabilidade do material no estado fundido. Nessa concentração de compatibilizante ocorre uma redução significativa da viscosidade e conseqüentemente pode ocorrer uma melhor dispersão da carga na matriz, Figura 42-c.

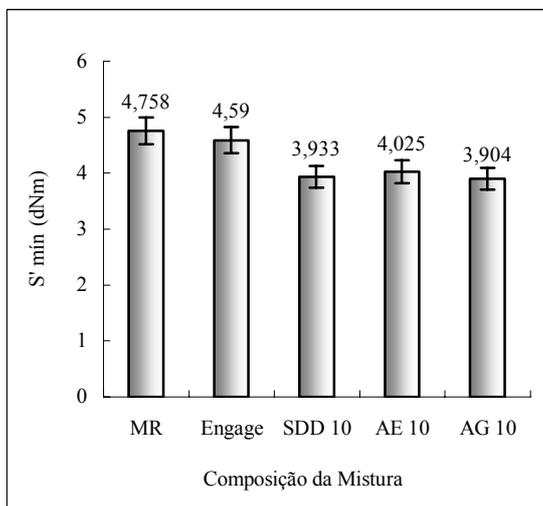
Vale destacar, que os compatibilizantes possuem longas cadeias hidrocarbônicas que facilitam o processamento, atuando como sabões, tornando preferenciais os processos de transferência de massa e calor, frente às reações de cura, o que justificaria tanto os maiores valores de ts_1 quanto os menores valores de $S'_{mín}$. para as misturas contendo agente compatibilizante.



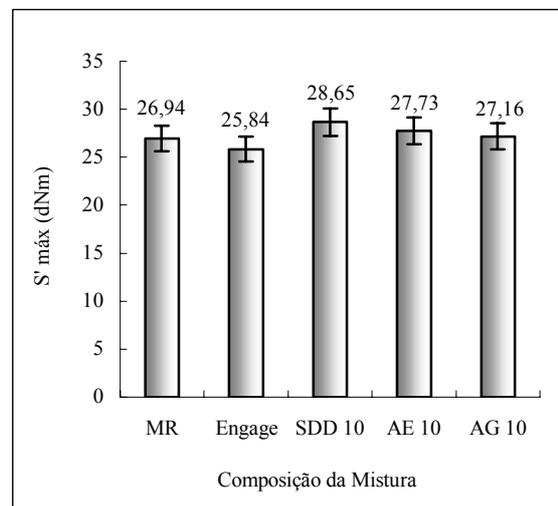
(a)



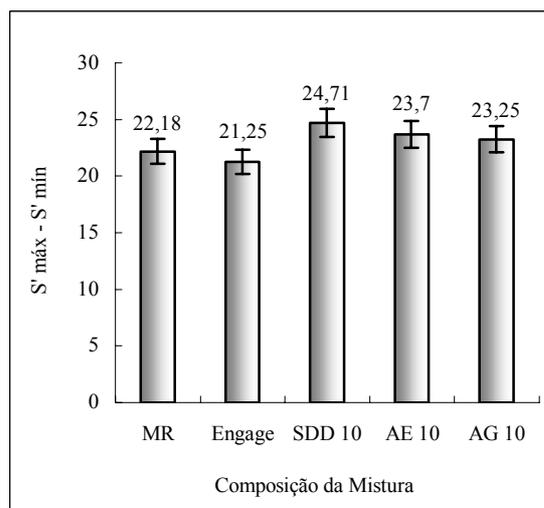
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 42 – Parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-R (100/80) com 10 phr de agente compatibilizante: (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura, (c) torque mínimo, (d) torque máximo e (e) diferença entre o torque máximo e mínimo

Por outro lado, o torque máximo para as misturas compatibilizadas com EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG foi superior aos observados para mistura sem compatibilizante (MR) e com Engage, Figura 42-d. Este resultado pode estar associado a reticulação ou a compatibilização da mistura. Na Figura 42-e observa-se um aumento da diferença entre os torques, sugerindo um aumento do grau de reticulação ou da compatibilização.

6.3.2 Efeito do teor de agente compatibilizante, 5 e 10 phr, nos parâmetros reométricos

Conforme comentado anteriormente, o efeito da quantidade de agente compatibilizante é importante para ação interfacial e, conseqüentemente, para as propriedades finais dos compostos. O efeito da quantidade de agente compatibilizante nos parâmetros de vulcanização está ilustrado na Figura 43. A mistura contendo apenas resíduo apresenta o menor tempo de segurança (t_{s1}), quando comparado com as outras misturas contendo resíduos e agentes compatibilizante, Figura 43-a. De um modo geral, observa-se um aumento do tempo de segurança com o aumento do teor de compatibilizante de 5 phr para 10 phr, indicando uma maior resistência à vulcanização prematura. O controle do tempo de segurança (t_{s1}) é importante para aplicações no âmbito industrial, visto que, é necessário garantir um determinado tempo de processamento, sem que ocorra a vulcanização do material, de modo a não comprometer o equipamento, uma extrusora, por exemplo.

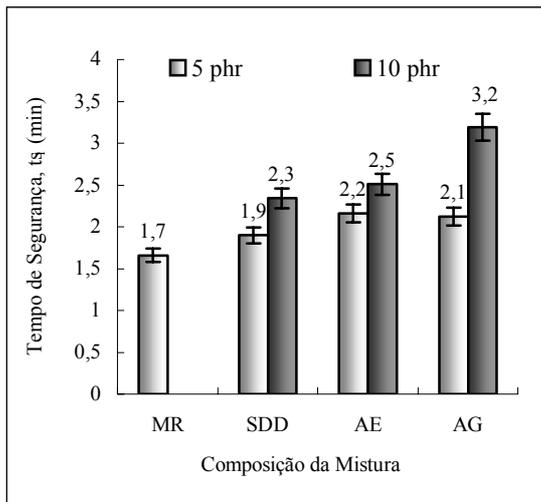
Entretanto, no que tange ao tempo ótimo de cura (t_{90}), nota-se que a variação no teor de compatibilizante promove alterações no t_{90} , Figura 43-b, sugerindo uma aceleração das reações de cura, com o aumento no teor dos compatibilizantes, conforme pode ser corroborado pelos valores de índice de velocidade de cura (CRI) apresentados na Tabela 13. No entanto, no que diz respeito ao tipo de compatibilizante, não se observa variação significativa de CRI entre eles, tendo apenas um discreto aumento de CRI para os compatibilizantes mais ácidos EPDMSDD e EPDMAG em ambos os teores. Conforme comentado anteriormente, a acidez dos compatibilizantes pode catalisar as reações de cura.

Tabela 13 - Efeito do teor de compatibilizante no índice de velocidade de cura

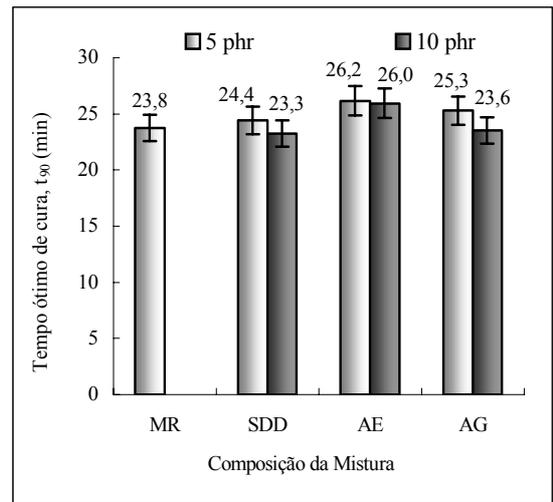
Amostras	CRI	
	5 phr	10 phr
EPDMSDD	4,44	4,78
EPDMAE	4,17	4,27
EPDMAG	4,31	4,91

A Figura 43-c mostra os valores de torque mínimo ($S'_{mín.}$) para as diferentes composições. É interessante notar que a adição de 10 phr de compatibilizante promove uma diminuição do torque mínimo quando comparada com as misturas contendo 5 phr. Esse resultado está associado à diminuição da viscosidade, conforme já comentado. Além disso, fica explícito que a quantidade de 10 phr de compatibilizante ajuda no processamento facilitando a incorporação da carga, conforme notado durante o processamento do material.

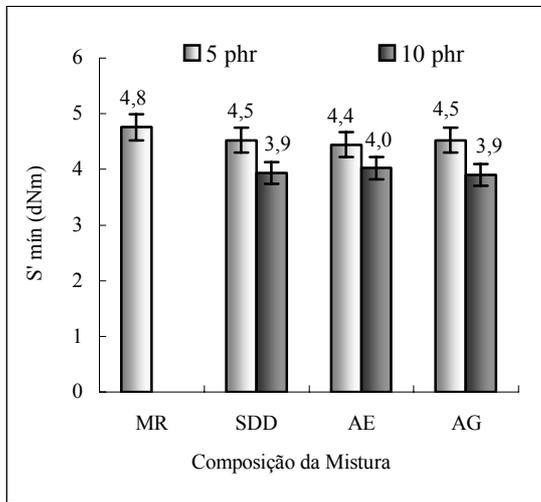
O maior valor de torque máximo ($S'_{máx.}$) foi observado para mistura contendo EPDMSDD, o que pode indicar uma maior compatibilização da mistura, Figura 43-d. No que se refere ao grau de reticulação ($S'_{máx.}-S'_{mín.}$), somente os agentes compatibilizantes de cadeia longa apresentaram um discreto aumento desses valores, enquanto que o valor obtido para o EPDMSDD praticamente não se altera com o teor de agente compatibilizante. Este resultado sugere que a maior reticulação ocorre no teor de 10 phr, somente para os compatibilizantes EPDMAG e EPDMAE, Figura 43-e.



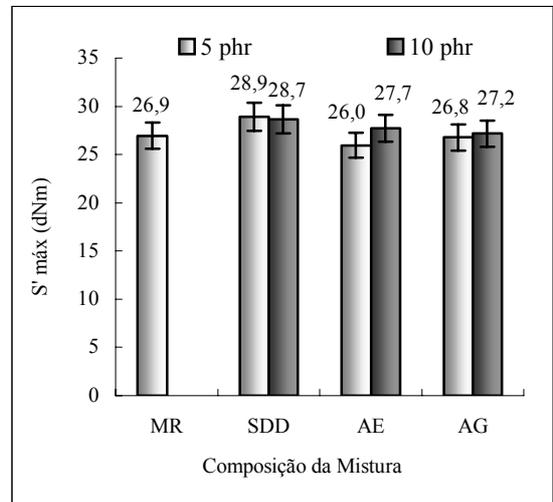
(a)



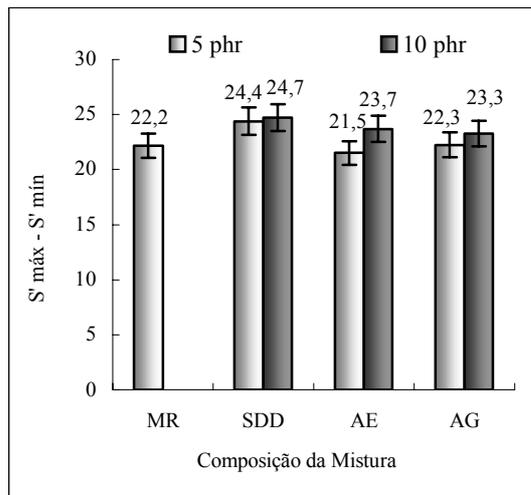
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 43 – Efeito do teor de compatibilizante nos parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-R (100/80): (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura, (c) torque mínimo, (d) torque máximo e (e) diferença entre o torque máximo e mínimo

6.3.3 Efeito da presença do Engage nos parâmetros reométricos das misturas contendo 5 e 10 phr de agente compatibilizante

Considerando que um dos objetivos gerais dessa dissertação é o estudo e utilização desses materiais em processo de extrusão, o copolímero de etileno-octeno (Engage) foi testado como auxiliar de processamento. Este polímero tem como finalidade reduzir a viscosidade da mistura, reduzir o torque e melhorar a fluidez. No mercado existem vários tipos de Engage com vários teores de octileno, os quais são destinados a determinadas aplicações industriais.

Nesse trabalho o Engage foi utilizado para melhorar a fluidez das misturas contendo material reciclado. O teor de 5 phr foi escolhido, visto que, o Engage terá como finalidade melhorar o processamento do material. Deste modo, um valor superior a 5 phr poderia proporcionar grande influência nos resultados, o que não é o objetivo deste trabalho. Apesar disto, faz-se necessário conhecer o efeito deste copolímero nas demais propriedades das misturas. Sendo assim, foram preparadas misturas contendo Engage e Engage associado aos compatibilizantes, de modo a avaliar os efeitos desse copolímero juntamente com os compatibilizantes sintetizados.

A Figura 44-a apresenta o tempo de segurança das misturas contendo Engage associado com 5 e com 10 phr de compatibilizante. A adição de compatibilizante associado ao Engage promove um aumento do tempo de segurança, sendo este mais evidente, quando o teor de compatibilizante é de 10 phr. Verifica-se que para o Engage/EPDMSDD (10 phr), EPDMSDD (10 phr), Engage/EPDMSDD (5 phr) e EPDMSDD (5 phr) apresentam valores de t_{s1} iguais a: 2,62 min, 2,34 min, 1,95 min e 1,9 min, respectivamente. Para as misturas contendo 5 phr de compatibilizante, não há alteração do t_{s1} com a presença de Engage; entretanto, quando a concentração é de 10 phr verifica-se uma elevação desse parâmetro. Este resultado revela que o efeito retardador é potencializado quando o EPDMSDD está na presença do Engage e na concentração de 10 phr. Isso indica que é possível melhorar o tempo de processamento sem que ocorra vulcanização prematura.

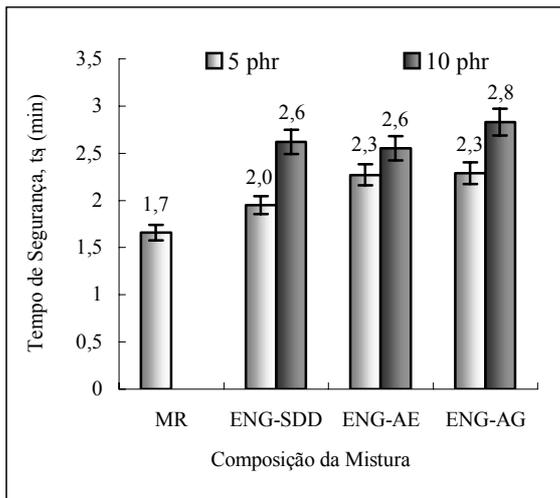
Na Figura 44-b, de um modo geral, nota-se um aumento no valor do t_{90} para os pares Engage contendo 10 phr de compatibilizante, sendo este aumento mais expressivo para o par Engage/EPDMAE. Ainda no que diz respeito ao par Engage/EPDMAE, nota-se que este par foi o que apresentou o menor valor de t_{90} em ambos os teores de compatibilizante. Este resultado pode ser corroborado pelos maiores valores do índice de velocidade de cura (CRI) tanto para o teor de 5 quanto para o teor de 10 phr do EPDMAE em relação aos demais compatibilizantes, Tabela 14.

O EPDMAE apresenta cadeia linear e sem os efeitos de polaridade observados no EPDMSDD e EPDMAG, deste modo, acredita-se que sua associação com Engage tenha facilitado a dispersão do sistema de vulcanização, conferindo uma vulcanização mais rápida.

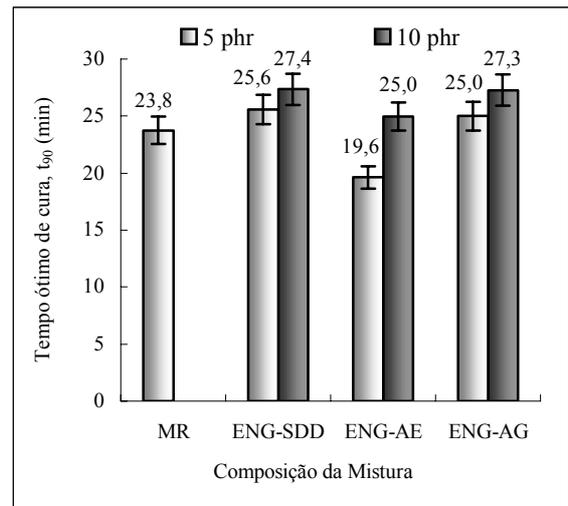
Tabela 14 - Efeito da presença do Engage no índice de velocidade de cura

Amostra	CRI	
	5 phr	10 phr
Eng-EPDMSDD	4,23	4,04
Eng-EPDMAE	5,76	4,46
Eng-EPDMAG	4,40	4,09

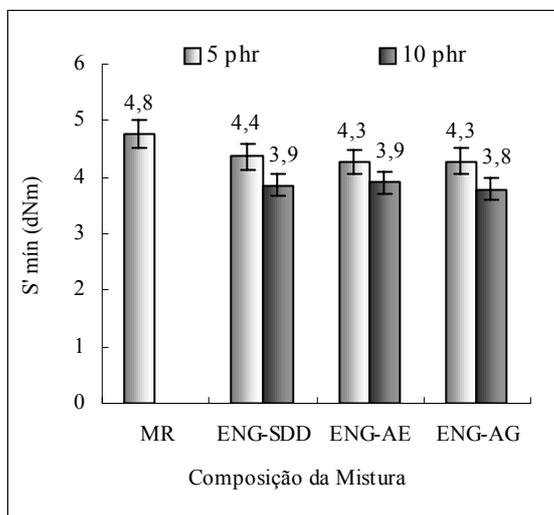
A mistura contendo Engage sem os compatibilizantes sintetizados apresenta valor de torque mínimo igual a 4,59 dNm, Figura 41-c, ao compararmos este resultado com o observado na Figura 44-c, nota-se que o Engage sozinho na mistura apresenta valor superior



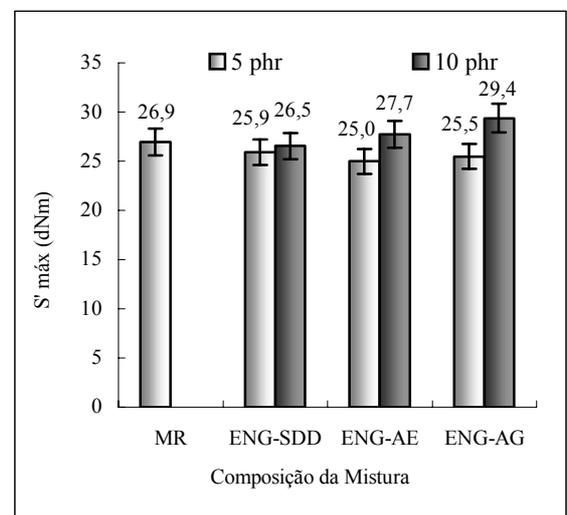
(a)



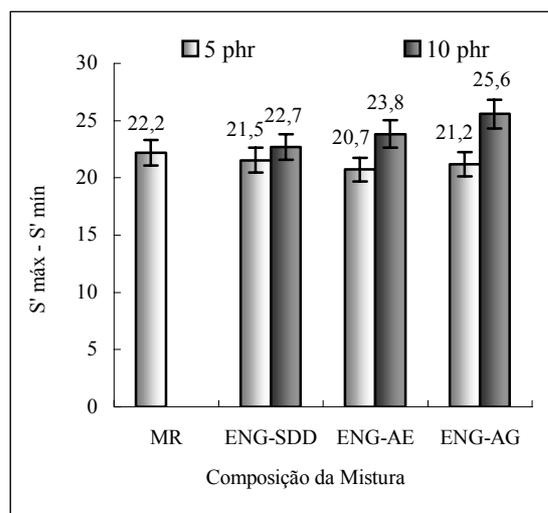
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 44 – Efeito do teor de agente compatibilizante associado ao Engage, nos parâmetros de vulcanização das misturas de EPDM/EPDM-R (100/80): (a) tempo de segurança, (b) tempo ótimo de cura, (c) torque mínimo, (d) diferença entre o torque máximo e mínimo

aos encontrados quando o Engage está associado aos compatibilizantes. Isto sugere que ocorre um sinergismo, mostrando que o Engage e o compatibilizante contribuem mutuamente para redução da viscosidade. Este resultado ainda permite supor que as fases do Engage e dos agentes compatibilizantes devam estar próximas, e atuando na mistura de modo a reduzir o atrito da partícula do resíduo com as cadeias da matriz polimérica durante o processamento, Figura 44-c.

Com o aumento da concentração de agente compatibilizante para 10 phr, o valor do torque mínimo reduziu ainda mais em comparação com as outras amostras. Esse resultado indica que a concentração do compatibilizante foi determinante para redução da viscosidade, uma vez que o valor de $S'_{\text{mín.}}$ para amostra 10 phr de EPDMSDD é de 3,9 dNm (Figura 43-c) e para 10 phr de EPDMSDD/Engage o valor é de 3,85 dNm (Figura 44-c). O mesmo comportamento foi observado para os outros compatibilizantes.

Na Figura 44-d observa-se que para as misturas contendo Engage, os compatibilizantes de cadeia longa, EPDMAE e EPDMAG, apresentaram um aumento nos valores de torque máximo ($S'_{\text{máx.}}$) quando o teor de compatibilizante é de 10 phr. O aumento do torque máximo está associado ao grau de reticulação, a presença de cargas e ao efeito de compatibilização. Quando da adição de Engage à 5 phr de compatibilizante verificou-se uma diminuição do torque, indicando uma boa dispersão ou diminuição da ligação cruzada. Sendo assim, o aumento do torque máximo pode estar associado ao aumento da densidade de ligação cruzada.

No que tange ao grau de reticulação, os valores de ($S'_{\text{máx.}}-S'_{\text{mín.}}$) praticamente não se alteraram quando da associação de Engage com 5 phr de compatibilizante, já para o teor de 10 phr, observou-se um aumento da diferença entre os torques, sendo mais expressivo para os compatibilizantes de cadeia longa EPDMAE e EPDMAG, Figura 44-e.

6.4 Propriedades mecânicas das misturas de EPDM/EPDM-R compatibilizadas com EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG com e sem a presença de Engage na composição

6.4.1 Resistência à tração e a deformação na ruptura

6.4.1.1 Efeito do tipo de agente compatibilizante

Na Figura 45-a, observa-se que a adição de resíduo EPDM-R à mistura pura (MO) promove uma diminuição acentuada da resistência à tração na ruptura do material. Este fato decorre da baixa adesão carga-polímero. Além disso, o EPDM-R é um material já vulcanizado e que apresenta uma viscosidade muito diferente da matriz, acarretando uma baixa dispersão da carga. Resultado similar foi obtido para deformação na ruptura, em que a mistura MR apresenta uma acentuada queda nos valores de deformação quando comparada com a mistura pura. Este comportamento já havia sido observado por SANTOS (2006) em estudos envolvendo a recuperação de resíduos de EPDM-R.

Analisando o efeito da adição dos agentes compatibilizantes, verifica-se que a adição de Engage na mistura promove um aumento da resistência à tração na ruptura, de $\sigma = 3,972$ MPa para $\sigma = 4,211$ MPa. O Engage é conhecido na literatura por ser um polímero que auxilia no processamento de misturas, reduzindo a viscosidade durante o processamento. Na Figura 41-c, verificou-se que à adição de Engage (que apresenta índice de fluidez de 1g/10 min.) promoveu uma diminuição do torque mínimo ($S'_{\text{mín.}}$), parâmetro esse associado à viscosidade durante o processamento. Pelo exposto, os resultados permitem dizer que à adição Engage promove uma dispersão maior dos componentes durante a mistura, contribuindo para uma maior adesão carga-polímero.

O mesmo resultado foi observado para os compatibilizantes EPDMSDD e EPDMAG, entretanto, observa-se uma diminuição quando da adição do EPDMAE. Os compatibilizantes EPDMSDD e EPDMAG são compatibilizantes que, devido a sua estrutura química, apresentam o efeito da polaridade atuando na interação carga-polímero, quando comparado com o EPDMAE. Além disso, o EPDMAG possui na sua estrutura, duplas ligações capazes de participar das reações de vulcanização, o que não acontece com EPDMAE que possui uma estrutura totalmente saturada. Esse motivo apesar de necessitar de um maior aprofundamento experimental pode justificar preliminarmente, os valores encontrados de resistência à tração na ruptura para esses compatibilizantes.

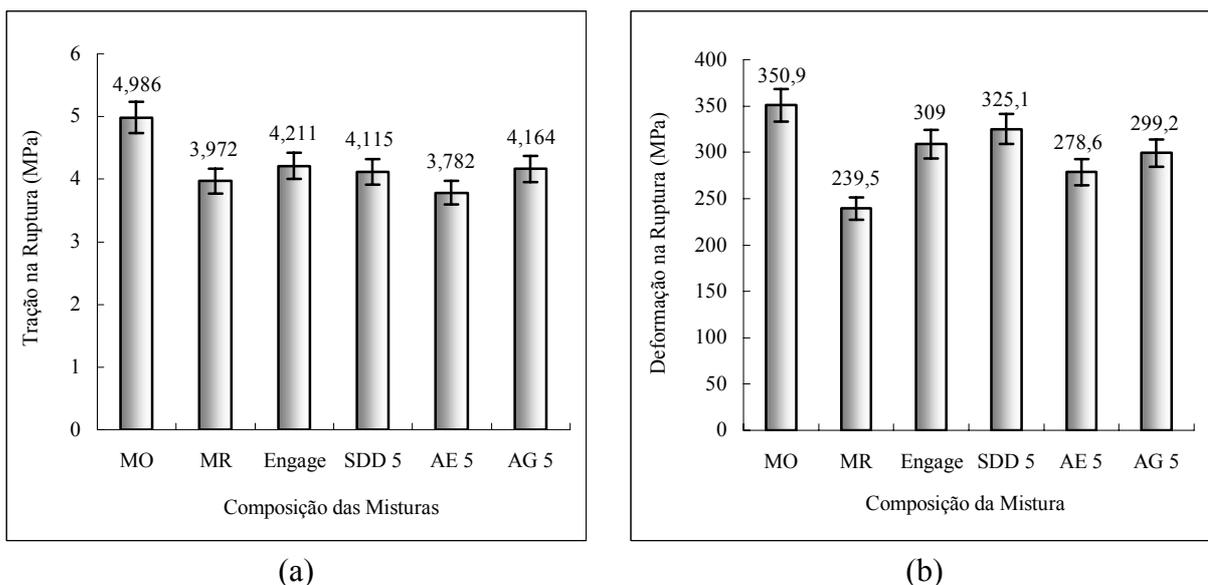


Figura 45 – Efeito da adição de 5 phr de diferentes tipos de agente compatibilizante na resistência à tração na ruptura (a) e deformação na ruptura (b)

Na Figura 45-b, as misturas contendo Engage ou 5 phr dos agentes compatibilizantes apresentaram um aumento da deformação na ruptura quando comparado com a mistura MR. É importante notar que as amostras contendo Engage, EPDMSDD e EPDMAG apresentaram aumento da deformação na ruptura associado ao aumento da resistência à tração na ruptura. Do ponto de vista da compatibilização, esse comportamento pode ser atribuído a melhor interação carga/polímero na interface, evitando assim, o rompimento prematuro do material durante o ensaio de deformação. Do ponto de vista de processamento pode ser atribuído a uma melhor dispersão.

Na mistura contendo EPDMAE, observa-se uma diminuição da resistência à tração na ruptura associada a um aumento da deformação. Este comportamento pode ser atribuído à melhor dispersão e interação da carga na mistura promovida pela compatibilização não reativa, tendo talvez, pouca influência na densidade de ligação cruzada. Observe na Figura 41-e, que a mistura contendo EPDMAE é a que apresenta menor valor de $S'_{máx.}-S'_{mín.}$ dentre os compatibilizantes, parâmetro relacionado à densidade de ligação cruzada.

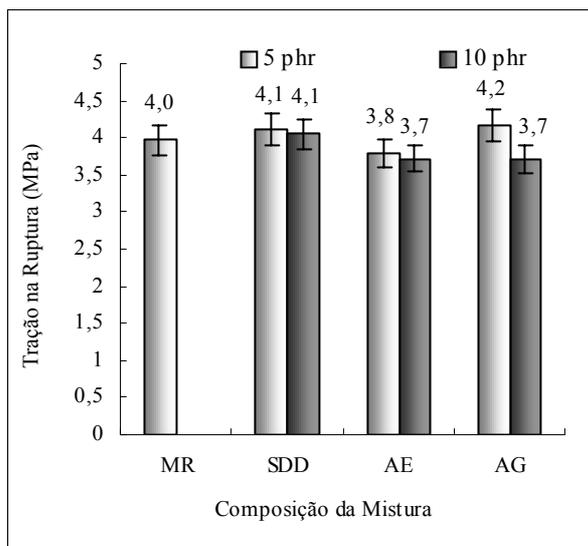
BARRA e colaboradores (2003) observaram resultados semelhantes em estudos com misturas de PA6/EPDM utilizando EPDM-g-MA ou EPM-g-MA como agente compatibilizante. De acordo com os autores, o aumento da deformação nas misturas compatibilizadas é devido ao aumento da capacidade de absorção de energia, a qual foi atribuída às modificações morfológicas promovidas pelo agente compatibilizante, tal como a redução dos domínios, maior homogeneidade na dispersão e adesão entre as fases.

Do ponto de vista da estrutura da cadeia do polímero graftizado, o EPDM graftizado com ácido linoléico e/ou linolênico (EPDMAG) apresenta valores de resistência à tração e deformação superiores aos observados com o EPDMAE, apesar de ambas estruturas apresentarem 18 carbonos. O EPDMAG apresenta cadeia insaturada com cerca de 3 duplas ligações, enquanto que o EPDMAE apresenta cadeia saturada. Sendo assim, fica evidente que as diferenças observadas correlacionam-se com a presença da dupla ligação na estrutura do polímero graftizado. Ainda do ponto de vista da estrutura química, nota-se que as misturas contendo EPDMSDD, estrutura saturada contendo 12 carbonos, apresentam valores de resistência à tração e deformação superiores aos encontrados para o EPDMAE. Considerando que ambas as estruturas citadas são saturadas e diferencia-se apenas na quantidade de carbono presente na cadeia do polímero graftizado, é possível atribuir o resultado encontrado ao tamanho da cadeia do compatibilizante.

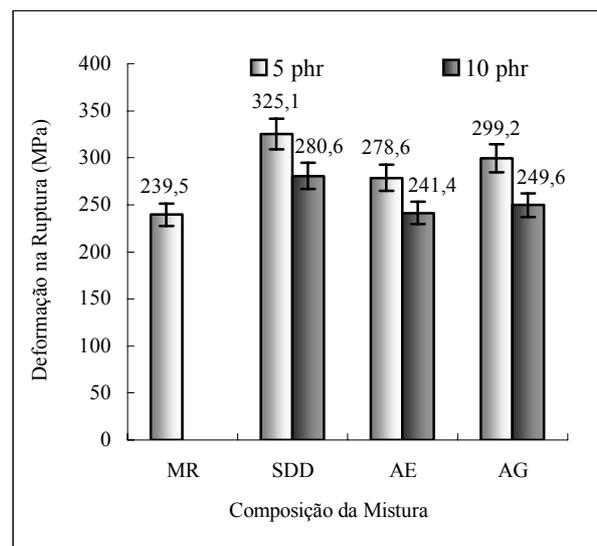
JO e colaboradores (1994) estudaram as propriedades mecânicas e a morfologia da mistura 90/10 de Phenoxy/SAN, utilizando PCL como agente compatibilizante. Os autores observaram que com a adição de 5% em peso do PCL, há um aumento de 10% do módulo de tensão quando comparado com a mistura sem compatibilizante. Além disso, constataram que quando o teor de PCL é 10% em peso, ocorre uma diminuição do módulo de tensão e aumento da deformação na ruptura. Esse resultado foi atribuído ao aumento da plasticidade das fases promovida pelo PCL.

6.4.1.2 Efeito do teor de agente compatibilizante

A Figura 46-a mostra a variação da resistência à tração na ruptura para as misturas contendo 5 e 10 phr de agente compatibilizante. Comparando-se os valores de resistência à tração na ruptura, verifica-se que a adição de 10 phr compatibilizante promove diminuição na resistência à tração na ruptura quando comparada com a mistura sem compatibilizante (MR). Além disso, a adição de 10 phr diminui o valor da resistência à tração quando comparado com a amostra contendo 5 phr, exceto para mistura contendo EPDMSDD que possui valor similar. Este resultado sugere a ocorrência de saturação da atividade interfacial entre o EPDM-R e a matriz, decorrente do excesso de agente compatibilizante.



(a)



(b)

Figura 46 – Efeito do teor de agente compatibilizante na resistência à tração na ruptura (a) e deformação na ruptura (b)

Resultado semelhante foi observado por JANSEN e colaboradores (2001) em estudos de compatibilização com misturas de NBR/EVA, utilizando copolímero modificado com grupos mercaptans como agente compatibilizante. Tal comportamento foi atribuído à saturação da interface.

WANG e LUO (2004) estudaram as misturas de TPU/EPDM variando o teor do compatibilizante POE-g-MA. Os autores mostraram a existência de um teor ótimo de compatibilizante a ser adicionado à mistura para produzir boas propriedades; acima de um determinado teor de agente compatibilizante, percebeu-se uma perda de propriedades que foi atribuída à saturação na interface carga-polímero.

Com relação à deformação na ruptura, Figura 46-b, notou-se uma diminuição desta propriedade com o aumento da quantidade e agente compatibilizante na mistura, sendo, no entanto, todos os valores superiores ao encontrado para mistura MR. Este resultado já era esperado uma vez que, os compatibilizantes e até mesmo o Engage tendem a melhorar a processabilidade conferindo uma plasticidade à mistura, o que acarreta conseqüentemente, maiores valores de deformação na ruptura.

6.4.1.3 Efeito da associação do Engage com diferentes tipos de agente compatibilizante

Conforme observado nos resultados de resistência à tração e deformação na ruptura, item 6.4.1.1, à adição de Engage também promove um aumento dessas propriedades, Figuras 45-a e b. Por isso, optou-se em preparar misturas contendo Engage juntamente com os agentes compatibilizantes EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG.

Na Figura 47-a, observa-se que o maior valor de resistência à tração na ruptura foi obtido na composição contendo EPDMSDD/Engage (5 phr/5 phr). Comparando esses valores com a mistura sem agente compatibilizante (MR), os valores de resistência à tração na ruptura são superiores para as amostras contendo 5 phr do compatibilizante associado ao Engage.

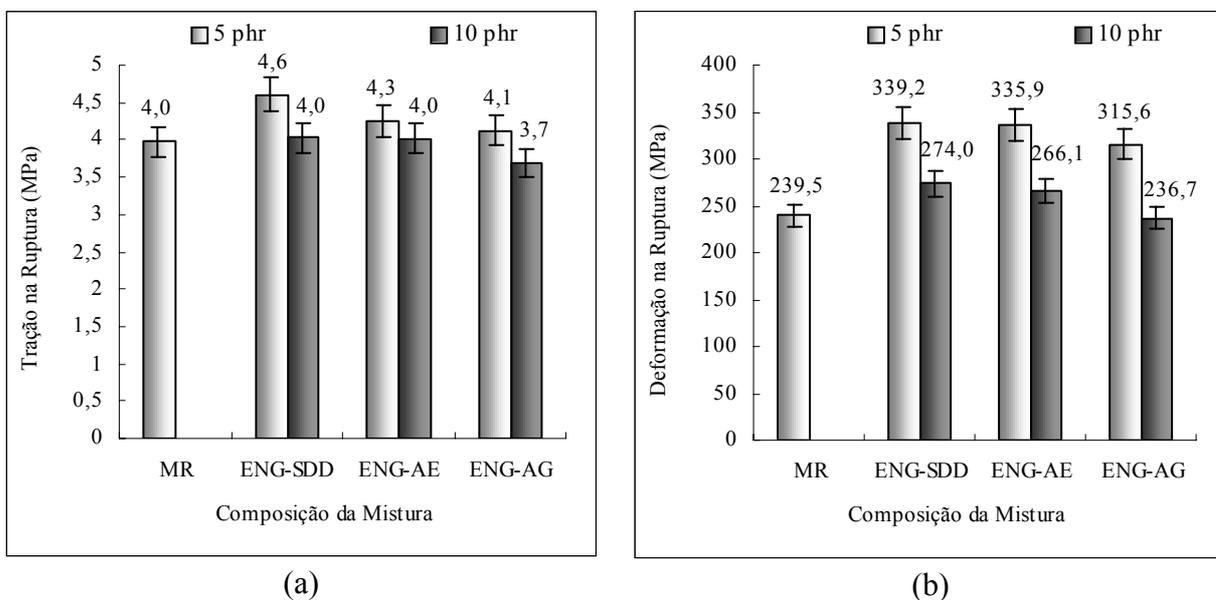


Figura 47 – Efeito do teor de agente compatibilizante associado ao Engage, na resistência à tração na ruptura (a) e deformação na ruptura (b)

Confrontando os resultados obtidos para misturas sem e com Engage no teor de 5 phr de compatibilizante, Figura 46 e 47, observa-se que as misturas contendo EPDMSDD e EPDMAE associado ao Engage, Figura 47, apresentaram valores superiores de resistência à

tração e deformação na ruptura, indicando uma maior dispersão e adesão carga/matriz. Para mistura EPDMAG/Engage, não foi observada variação significativa na resistência à tração na ruptura quando este compatibilizante encontra-se sozinho ou associado ao Engage; entretanto, verificou-se um aumento da deformação na ruptura, indicando um aumento da adesão carga/polímero.

CRESPO e colaboradores (2007) mostraram que a mistura EPDM/EPDM-R (resíduo) apresenta resultado de resistência à tração superior ao da formulação sem resíduo para todos os teores de EPDM-R adicionados na mistura, sendo a melhor composição a 100/196 de EPDM/EPDM-R. Esse resultado foi atribuído a melhor dispersão do resíduo na matriz elastomérica.

A resistência à tração na ruptura e deformação na ruptura, Figura 47-a e b, das misturas contendo 10 phr de agente compatibilizante, não apresentaram melhorias seja quando comparada com a mistura contendo apenas Engage, Figura 45, ou quando comparada com a mistura contendo 5 phr de compatibilizante junto ao Engage na mistura, Figura 47 a e b. Este resultado indica que o uso de 5 phr de compatibilizante é o teor, dentre os estudados, o mais adequado para o uso com Engage.

Ao que se refere ao tipo de compatibilizante adicionado à mistura, observa-se comportamentos similares para os teores de 5 e 10 phr ilustrados na Figura 47-a e b. Nota-se que o aumento do tamanho da cadeia do polímero graftizado promoveu uma discreta diminuição da resistência à tração e deformação na ruptura, de 339,2 para 335,2 %.

É importante destacar que para mistura contendo 10 phr de EPDMAG/Engage, o valor resistência à tração na ruptura ($\sigma = 3,693$ MPa) é inferior ao observado para mistura contendo 5 phr de EPDMAG/Engage ($\sigma = 4,125$ MPa). Isto sugere a ocorrência da saturação da interface polímero-carga. Nota-se também que a mistura com 10 phr de EPDMAG sem Engage apresenta valor de resistência á tração igual a $\sigma = 3,718$ MPa. Comparando esse valor com o obtido para 10 phr EPDMAG/Engage, (3,7 MPa), fica evidente o Engage praticamente não altera a resistência à tração na ruptura, apesar de auxiliar o processamento.

Conforme observado nas misturas sem Engage, Figura 46, o aumento da quantidade de agente compatibilizante de 5 para 10 phr não melhora as propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura, ratificando que o efeito da saturação da interface, promovido pelo excesso de agente compatibilizante se constitui num forte argumento para justificar este resultado. O conjunto desses resultados permite concluir que o melhor sinergismo de propriedades foi observado para o teor de 5 phr de Engage com 5 phr de compatibilizante.

É interessante notar que a mistura contendo 10 phr de EPDMAG/Engage apresentou valor de resistência à tração e deformação na ruptura inferiores ao apresentado na amostra contendo apenas carga, mistura MR, indicando a maior perda de propriedade observada. Este resultado mostra a incompatibilidade desse par polimérico.

6.4.2 Resistência ao rasgamento na ruptura das misturas de EPDM/EPDM-R compatibilizadas com EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG

6.4.2.1 Efeito do tipo de agente compatibilizante

A resistência ao rasgamento das misturas compatibilizadas com 5 e 10 phr dos diferentes tipos de compatibilizante é apresentada na Figura 48-a e b, respectivamente.

Analisando os valores obtidos para a mistura pura e a contendo apenas resíduo, MO e MR, nota-se um representativo aumento da resistência ao rasgamento para composição contendo EPDM-R.

É interessante notar que as propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura diminuem com a adição de carga; entretanto, nesse ensaio observou-se que a

resistência ao rasgamento aumentou. Sabe-se que os ensaios de tração e rasgamento apresentam naturezas mecânicas diferentes; nos ensaios de tração a amostra sofre uma deformação extensiva, e na resistência ao rasgamento a energia propaga transversalmente em relação à posição das cadeias poliméricas. Nesse último ensaio, as partículas de carga não precisam se deformar juntamente com as cadeias, mas precisam transferir a tensão através da amostra. Para que a energia propague através do material, se faz necessária uma boa superfície de contato polímero/carga, superfície essa que pode ser melhorada com a presença de um agente interfacial. Por esses motivos, as amostras contendo apenas resíduo apresentam propriedades de rasgamento superior à amostra sem resíduo, ou seja, verifica-se um efeito de reforço para essa propriedade.

GEORGE e colaboradores (2000) relataram em estudos com borracha nitrílica e polietileno que a vulcanização da borracha auxilia na diminuição dos aglomerados de carga, promovendo uma maior distribuição das mesmas. Partículas finamente dispersas e com boa adesão na matriz polimérica atuam como carga de reforço, podendo melhorar as propriedades mecânicas.

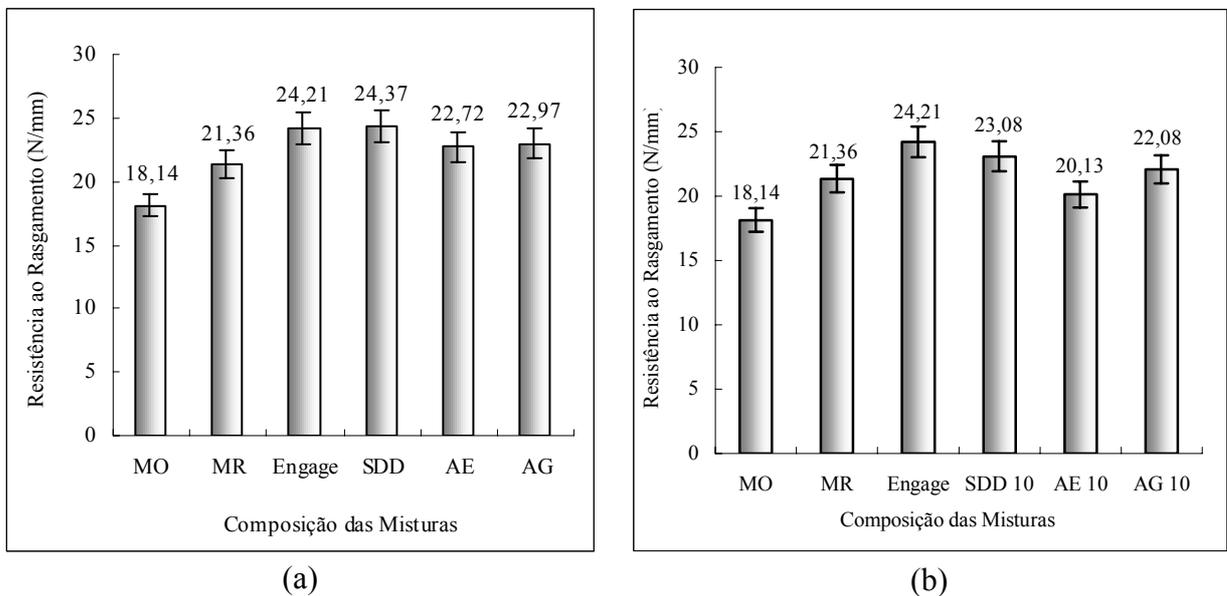


Figura 48 – Efeito do tipo de agente compatibilizante na resistência ao rasgamento nos teores de 5 phr (a) e 10 phr (b)

Do ponto de vista da compatibilização, nota-se que as misturas compatibilizadas apresentaram propriedades superiores à mistura sem compatibilizante, MO e MR, Figura 48-a. Este resultado pode ser atribuído à presença do compatibilizante na interface polímero/carga, melhorando a transferência de tensão, evitando, dessa forma, o rompimento prematuro do material. Por ser um fenômeno de superfície, a tensão interfacial depende da natureza química e do tamanho do agente interfacial. Observa-se que os maiores valores de resistência ao rasgamento para as misturas contendo: EPDMSDD, Engage, EPDMAE e EPDMAE, respectivamente, Figura 48-a. Este resultado pode ser atribuído à natureza química do EPDMSDD que por possuir 12 carbonos, apresenta natureza química saponificante.

O Engage é um polímero com segmentos de octileno, mais viscoelástico e por isso mais flexível. Considerando o fato de que o Engage é um bom auxiliar de processamento espera-se que suas cadeias localizem-se em regiões críticas de cisalhamento, alta tensão de cisalhamento. Essas regiões devem ser, nesse caso, formadas por regiões que apresentam alta concentração de agregados de EPDM-R; sendo assim, espera-se que o Engage esteja próximo

da fase EPDM-R na interface. Neste caso, ter-se-ia uma interface mais viscoelástica e com maior capacidade de transferir a tensão durante o rasgamento.

Nos compatibilizantes EPDMAE e EPDMAG verificam-se também, uma melhoria da resistência ao rasgamento; entretanto, os valores encontrados são inferiores aos observados para as amostras contendo EPDMSDD. No caso do EPDMAE, esse resultado pode ser atribuído ao tamanho da cadeia e a natureza química do compatibilizante. Além de possuir 18 carbonos na sua estrutura, o que reduz sua ação saponificante, o EPDMAE é menos ácido do que o 1-dodecanotiol. O negro de fumo, em suas diferentes formas, possui uma natureza química superficial capaz de estabelecer interações químicas com outras superfícies. No caso de superfícies mais ácidas essas interações são mais efetivas, podendo assim favorecer a ação interfacial do polímero como um todo.

Em relação ao EPDMAG a presença da dupla ligação na cadeia do polímero graftizado pode reduzir a ação interfacial desse agente, uma vez que parte desse agente pode participar das reações de vulcanização, perdendo a mobilidade. Isso, aparentemente, justifica os baixos valores encontrados.

Quando a quantidade de agente compatibilizante aumenta na mistura para 10phr, Figura 48-b, ocorre uma diminuição da resistência ao rasgamento, exceto para o EPDMAG em que não há modificações significativas. Comportamento semelhante foi observado nos ensaios de resistência à tração. Esse resultado ratifica a hipótese da saturação da superfície na interface polímero-carga.

6.4.2.2 Efeito da associação do Engage com diferentes tipos de agente compatibilizante

Conforme comentado anteriormente, o Engage é uma poliolefina cuja característica principal é a redução da viscosidade de misturas poliméricas. Esta redução na viscosidade auxilia na dispersão do EPDM-R, diminuindo a formação de agregados.

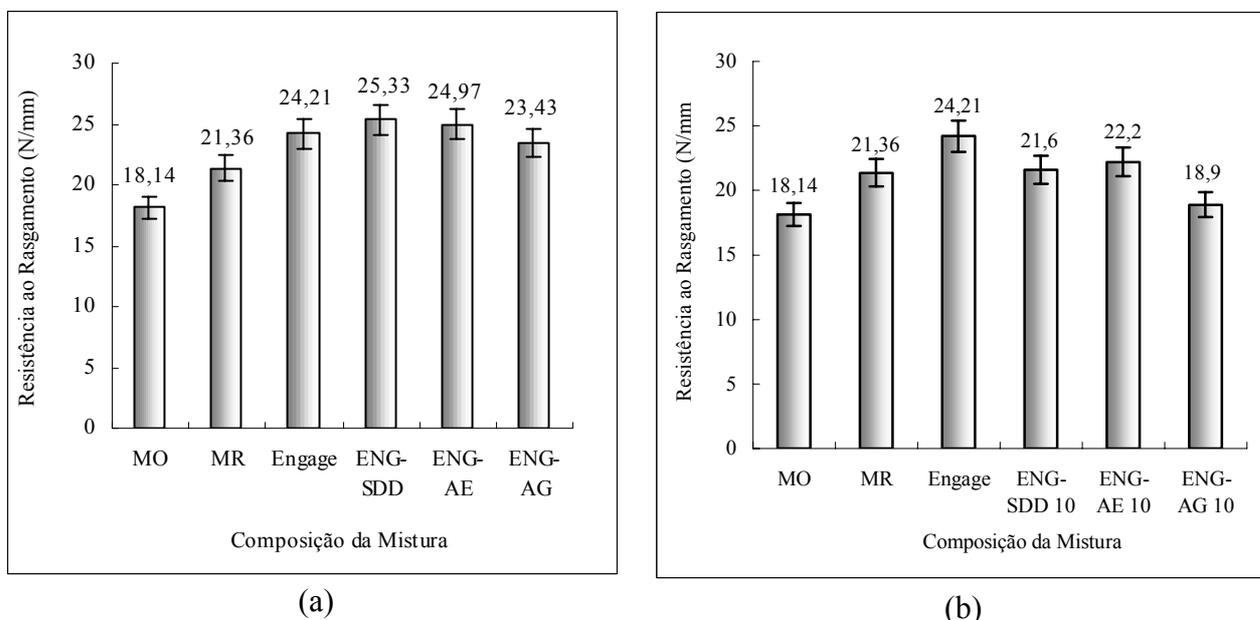


Figura 49 – Efeito da associação do Engage com diferentes tipos de agente compatibilizante nos teores de 5 phr (a) e 10 phr (b)

Este efeito é potencializado quando há associação do Engage aos compatibilizantes, sendo o melhor resultado obtido para a mistura contendo Engage e o EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG, Figura 49-a.

A presença de Engage melhora a resistência ao rasgamento para todos os compatibilizantes estudados no teor de 5 phr. Entretanto, quando 10 phr estão presentes na mistura, mesmo na presença de Engage, não se observou melhoria na resistência ao rasgamento. Este resultado sugere a utilização do Engage associado ao teor de 5 phr de agente compatibilizante. Além disso, indica, mais uma vez, que o teor de 10 phr de compatibilizante é inadequado, devido a saturação da interface polímero/carga, Figura 49-b.

6.4.3 Resistência à tração e a deformação na ruptura após ensaios de envelhecimento

A Tabela 15 apresenta os resultados de resistência à tração e à deformação na ruptura, das misturas com e sem os diferentes tipos de agentes compatibilizantes, antes e após ensaio de envelhecimento. As variações percentuais das propriedades de resistência à tração e à deformação na ruptura antes e após o envelhecimento estão representadas pelos símbolos $\Delta\sigma$ e $\Delta\varepsilon$, respectivamente.

Analisando os dados apresentados na Tabela 15 observa-se que a maior perda na resistência à tração após o envelhecimento foi para a mistura pura ($\Delta\sigma = -39,99\%$), valor superior ao encontrado para mistura contendo apenas resíduo ($\Delta\sigma = -11,18\%$), sugerindo que a carga exerce uma proteção ao material durante a oxidação.

Este efeito de proteção atribuído à presença do resíduo foi potencializado com a presença de Engage, o qual conseguiu manter de forma satisfatória a propriedade de resistência à tração mesmo após ensaio de envelhecimento, apresentando uma variação de apenas 4,61 em módulo.

Para o teor de 5 phr de compatibilizante, a mistura que apresentou maior retenção foi a que contém o compatibilizante EPDMAE, 0,58%. Como já descrito na literatura, o processo de oxidação ou envelhecimento do material, sofre forte influência da quantidade de duplas ligações presentes. Estas insaturações são rompidas com o tempo formando radicais livres, que são os responsáveis pelo envelhecimento do material. Isto explica o fato do compatibilizante EPDMAG, que contém insaturações na cadeia funcionalizada, ter obtido uma maior diferença de resistência à tração na ruptura frente ao compatibilizante EPDMAE e EPDMSDD. Entretanto, quando o teor do compatibilizante EPDMAG passa de 5 phr (EPDMAG) para 10 phr (EPDMAG 10), obteve-se o melhor resultado frente aos demais compatibilizantes, sugerindo que não só a presença de insaturações, como também o teor de compatibilizante exerce forte influência na propriedade final do material. Neste caso dois fatores podem acontecer, o primeiro é o aumento da densidade de ligação cruzada, uma vez que a quantidade de duplas ligações do compatibilizante aumenta, e o segundo diz respeito ao próprio processo de compatibilização em que o aumento do teor de agente compatibilizante promove uma maior proteção à oxidação da mistura.

Analisando a variação da deformação na ruptura, $\Delta\varepsilon$, o melhor resultado de retenção foi verificado para mistura contendo 5 phr de EPDMAE. O aumento do teor de compatibilizante promove uma redução dos valores de deformação após o envelhecimento, exceto para mistura contendo 10 phr de EPDMAG, onde ocorre uma competitividade entre o efeito promovido pela dupla ligação e o efeito da quantidade de compatibilizante adicionado à mistura.

O Engage adicionado sozinho na mistura confere um melhor resultado do que quando associado aos demais compatibilizante, nos teores de 5 e 10 phr, exceto para mistura contendo Engage e 10 phr de EPDMAG que apresentaram valores de $\Delta\sigma$ similares. Quando o Engage está associado com 5 phr de EPDMAG, observou-se uma maior resistência ao envelhecimento

($\Delta\sigma = - 5,94 \%$) do que quando o EPDMAG estava sozinho na mistura ($\Delta\sigma = - 11,53 \%$). Este resultado sugere que o Engage tenha protegido as insaturações existentes no EPDMAG, de

Tabela 15 - Propriedades Mecânicas das misturas com e sem os diferentes tipos de agentes compatibilizantes estudados antes e após ensaio de envelhecimento

Amostras	Tração na Ruptura (MPa)	$\Delta\sigma$ (%)	Deformação na Ruptura (%)	$\Delta\varepsilon$ (%)	Módulo a 100% (MPa)
M0	4,986 ± 1,36 (2,992 ± 0,76)	-39,99	350,9 ± 34,78 (265,8 ± 45,12)	-24,25	1,320 ± 0,03 (1,366 ± 0,02)
MR	3,972 ± 0,13 (3,528 ± 0,18)	-11,18	239,5 ± 15,75 (217,8 ± 35,82)	-9,06	1,848 ± 0,06 (1,826 ± 0,18)
Engage	4,211 ± 0,21 (4,017 ± 0,16)	-4,61	309,0 ± 20,06 (275,6 ± 12,09)	-10,81	1,663 ± 0,05 (1,730 ± 0,04)
Engage-EPDMSDD	4,604 ± 0,28 (3,874 ± 0,25)	-15,86	339,2 ± 11,65 (285,7 ± 12,11)	-15,77	1,658 ± 0,04 (1,591 ± 0,12)
EPDMSDD	4,115 ± 0,37 (4,044 ± 0,12)	-1,73	325,1 ± 29,96 (293,8 ± 9,09)	-9,63	1,503 ± 0,25 (1,628 ± 0,01)
Engage-EPDMAE	4,255 ± 0,18 (3,988 ± 0,19)	-6,27	335,9 ± 17,84 (293,4 ± 17,60)	-12,65	1,626 ± 0,06 (1,557 ± 0,23)
EPDMAE	3,782 ± 0,22 (3,760 ± 0,22)	-0,58	278,6 ± 20,98 (264,6 ± 16,22)	-5,03	1,533 ± 0,08 (1,573 ± 0,23)
Engage-EPDMAG	4,125 ± 0,28 (3,880 ± 0,20)	-5,94	315,6 ± 19,66 (269,3 ± 17,71)	-14,67	1,597 ± 0,02 (1,518 ± 0,28)
EPDMAG	4,164 ± 0,26 (3,684 ± 0,33)	-11,53	299,2 ± 19,77 (248,2 ± 21,87)	-17,05	1,641 ± 0,04 (1,343 ± 0,33)
Engage-EPDMSDD 10	4,027 ± 0,20 (3,553 ± 0,30)	-11,77	274,0 ± 11,43 (223,5 ± 22,84)	-18,43	1,758 ± 0,07 (1,798 ± 0,06)
EPDMSDD 10	4,053 ± 0,24 (3,627 ± 0,19)	-10,51	280,6 ± 14,97 (233,8 ± 14,58)	-16,68	1,680 ± 0,03 (1,724 ± 0,06)
Engage-EPDMAE 10	4,011 ± 0,19 (3,519 ± 0,27)	-12,27	266,1 ± 9,80 (213,6 ± 13,57)	-19,73	1,780 ± 0,04 (1,836 ± 0,03)
EPDMAE 10	3,721 ± 0,19 (3,243 ± 0,13)	-12,85	241,4 ± 14,83 (197,1 ± 6,90)	-18,35	1,785 ± 0,03 (1,824 ± 0,05)
Engage-EPDMAG 10	3,693 ± 0,25 (3,520 ± 0,18)	-4,68	236,7 ± 16,03 (211,8 ± 23,38)	-10,52	1,800 ± 0,07 (1,716 ± 0,34)
EPDMAG 10	3,718 ± 0,20 (3,619 ± 0,20)	-2,66	249,6 ± 15,26 (231,1 ± 12,66)	-7,41	1,731 ± 0,04 (1,733 ± 0,04)

() Propriedades após ensaio de envelhecimento; $\Delta\sigma$ Variação da resistência à tração na ruptura; $\Delta\varepsilon$ Variação da resistência à deformação na ruptura

modo a minimizar o efeito da oxidação. No entanto quando o Engage está associado a 10 phr deste mesmo compatibilizante, notou-se resultados inferiores, ou seja, o Engage não conseguiu promover o mesmo efeito protetivo, observado quando tanto o teor de Engage, quanto o teor de compatibilizante eram de 5 phr. Isto indica que existe um teor ótimo de

compatibilizante no qual o Engage seja capaz de atuar, provavelmente 5 phr de Engage seja insuficiente para proteger 10 phr de compatibilizante.

6.5 Estudo da densidade de ligação cruzada

6.5.1 Efeito do tipo de agente compatibilizante

A densidade de ligações cruzadas, também conhecida como grau de reticulação, pode ser determinada a partir dos resultados obtidos nos ensaios de inchamento com solvente medindo-se a fração em volume de borracha presente na rede inchada (V_r) (GEORGE *et al.*, 2000), utilizando-se por final, a equação de Flory-Rehner (FLORY, 1953).

A Figura 50 apresenta a densidade de ligações cruzadas das misturas EPDM/EPDM-R com e sem agentes compatibilizantes. O maior valor de densidade de ligações cruzadas foi observado para mistura contendo apenas resíduo, MR. Este resultado pode ser atribuído à presença de sítios ativos existentes nos resíduos de borracha vulcanizada, os quais podem formar ligações cruzadas durante o processo de vulcanização da mistura.

KUMNUANTIP e SOMBATSOMPOP (2003) estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas e o comportamento de inchamento das misturas de borracha natural (NR) com diferentes teores de SBR reciclada. Os autores observaram que o aumento do teor de borracha reciclada, que contém negro de fumo, proporciona aumento da densidade de ligações cruzadas. Este resultado foi atribuído à presença de sítios ativos nas partículas de negro de fumo suscetíveis a formação de novas ligações cruzadas.

A adição de 5 phr de Engage promove uma queda significativa dos valores de densidade de ligações cruzadas. Este resultado corrobora os encontrados para os valores de $S'_{máx.}-S'_{mín.}$, o que supostamente acarretaria uma piora das propriedades mecânicas. Analisando os resultados das propriedades mecânicas, verifica-se que os resultados de resistência à tração na ruptura (Figura 45) e de rasgamento (Figura 48) foram superiores para amostra contendo Engage. Sendo assim, o aumento das propriedades mecânicas justifica-se através do efeito compatibilizante do Engage, melhorando a dispersão das cargas.

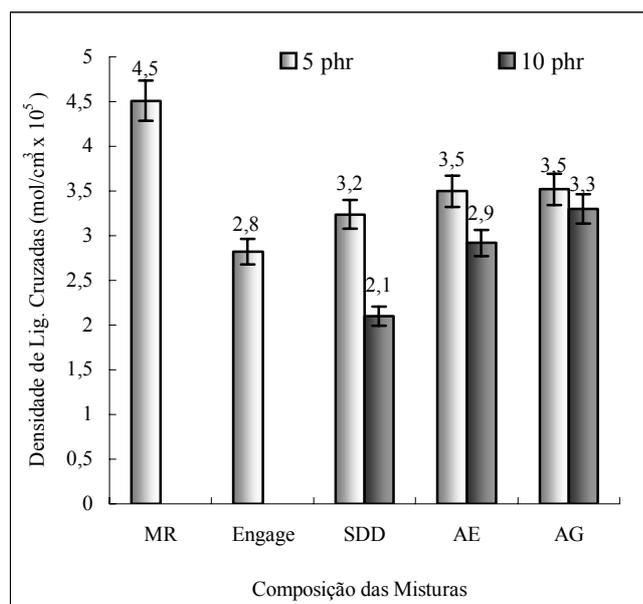


Figura 50 – Efeito do teor de agente compatibilizante na densidade de ligações cruzadas

Dentre os compatibilizantes estudados, os resultados de densidade de ligações cruzadas mais elevados foram obtidos para os compatibilizantes de cadeia longa. É importante destacar que todos os resultados obtidos são inferiores ao da mistura sem compatibilizante (MR). Os valores obtidos pelo compatibilizante EPDMAG e EPDMAE, quando comparados com o Engage, justificam-se pela natureza química do compatibilizante, afinidade polímero-solvente. Considerando que o EPDMAG e o EPDMAE possuem o mesmo tamanho de cadeia e mesmo resultado de densidade de ligações cruzada, é possível sugerir que a dupla ligação tem pouco ou nenhum efeito na ligação cruzada para este teor, o que contradiz os resultados de resistência à tração na ruptura.

Ao avaliarmos o teor de 10 phr de compatibilizante, Figura 50, nota-se que as misturas compatibilizadas com EPDMSDD, em ambas as quantidades, 5 phr e 10 phr, apresentaram os menores valores de densidade de ligações cruzadas, $v = 3,24$ e $2,10 \text{ mol/cm}^3$, respectivamente, quando comparado com os compatibilizantes EPDMAE e EPDMAG, nas respectivas proporções. Entretanto é interessante notar que o EPDMSDD apresentou os maiores valores de tração e de deformação na ruptura, como pode ser observado na Figura 45-a e b. Esse resultado sugere uma participação bastante efetiva dos grupos dodecil na compatibilização não reativa.

É interessante destacar que o valor observado para densidade ligações cruzadas da mistura com EPDMSDD, Figura 50, é inferior aos dos demais compatibilizantes. No entanto, ao observarmos a Figura 43, nota-se que o maior valor de $S'_{\text{máx.}} - S'_{\text{mín.}}$ foi obtido para este compatibilizante, ou seja, embora a diferença entre os torques traduza qualitativamente a densidade de ligações cruzadas, neste caso, isto não pode ser considerado uma verdade. Provavelmente, outros fatores como redução da viscosidade pelos copolímeros, a maior dispersão do resíduo, que resultaria na maior resistência ao cisalhamento, e até mesmo a compatibilização tenham influenciado para o aumento da diferença entre os torques.

O aumento da quantidade dos compatibilizantes EPDMAE e EPDMAG (10 phr) promoveu uma diminuição das ligações cruzadas sendo a diminuição menos expressiva para o EPDMAG, compatibilizante que apresenta dupla ligação. Este efeito deve apresentar alguma relação direta com os resultados de propriedades mecânicas em que foi observado um decréscimo das propriedades com o aumento do teor de compatibilizante para 10 phr. Naquela oportunidade, os resultados foram atribuídos à saturação da interface polímero-carga devido ao excesso de compatibilizante. Deste modo, os resultados de densidade de ligação cruzada associado aos resultados de propriedades mecânicas revelam a ocorrência da diminuição da ligação cruzada, como também a saturação da superfície carga-polímero, quando 10 phr são adicionados à mistura.

6.5.2 Efeito da associação do Engage com diferentes tipos de agente compatibilizante

A Figura 51-a apresenta a densidade de ligações cruzadas para as misturas de EPDM/EPDM-R, com a adição de 5 phr de Engage. O menor valor de densidade de ligações cruzadas foi obtido para o Engage associado ao EPDMSDD. Entretanto, o par Engage/EPDMSDD apresentou o maior valor de resistência à tração na ruptura (4,604 MPa) e deformação na ruptura (339,2 %) frente às demais composições. Este resultado indica uma boa compatibilização promovida pela cadeia dodecil e potencializada pela presença do Engage que auxilia no deslocamento deste compatibilizante para interface carga-matriz.

Ao observar os resultados de densidade de ligações cruzadas para as misturas EPDMAG (5phr) ($v = 3,52 \text{ mol/cm}^3$), o Engage/EPDMAG (5phr/5phr) ($v = 3,08 \text{ mol/cm}^3$) e o Engage/EPDMAG (5phr/10phr) ($v = 3,51 \text{ mol/cm}^3$), Figura 51, verificou-se que a presença do Engage reduziu a densidade de ligações cruzadas, no entanto, quando o teor de compatibilizante associado ao Engage passa para 10 phr, verificou-se um aumento da

densidade de ligação cruzada, muito embora ocorra uma diminuição das propriedades mecânicas de resistência à tração e de rasgamento. Isto indica que este resultado pode estar associado ao tipo de interação polímero-solvente produzido por essa composição. É sabido da literatura que o grau de inchamento depende da interação polímero-solvente, traduzido pelo parâmetro de interação de Flory-Huggins (FLORY, 1953). Neste trabalho foi utilizado o mesmo parâmetro para todas as misturas para efeito de comparação.

Analisando a associação do Engage com os diferentes teores dos compatibilizantes de cadeia longa, EPDMAG e EPDMAE, observa-se os seguintes valores de densidade de ligações cruzadas: EPDMAE ($\nu = 3,5 \text{ mol/cm}^3$), Engage/EPDMAE ($\nu = 2,99 \text{ mol/cm}^3$), Engage/EPDMAE (10phr) ($\nu = 2,67 \text{ mol/cm}^3$), EPDMAG ($\nu = 3,52 \text{ mol/cm}^3$), Engage/EPDMAG ($\nu = 3,08 \text{ mol/cm}^3$), Engage/EPDMAG (10phr) ($\nu = 3,51 \text{ mol/cm}^3$), observa-se que a presença do Engage reduz o número de ligações cruzadas. O aumento do teor de compatibilizante associado ao Engage forneceu para o EPDMAG, valores inferiores ao obtido quando do uso do EPDMAE. Este resultado pode estar atrelado à presença das insaturações contidas na cadeia do EPDMAG, provavelmente devido à interação polímero-solvente produzida por este compatibilizante, neste teor.

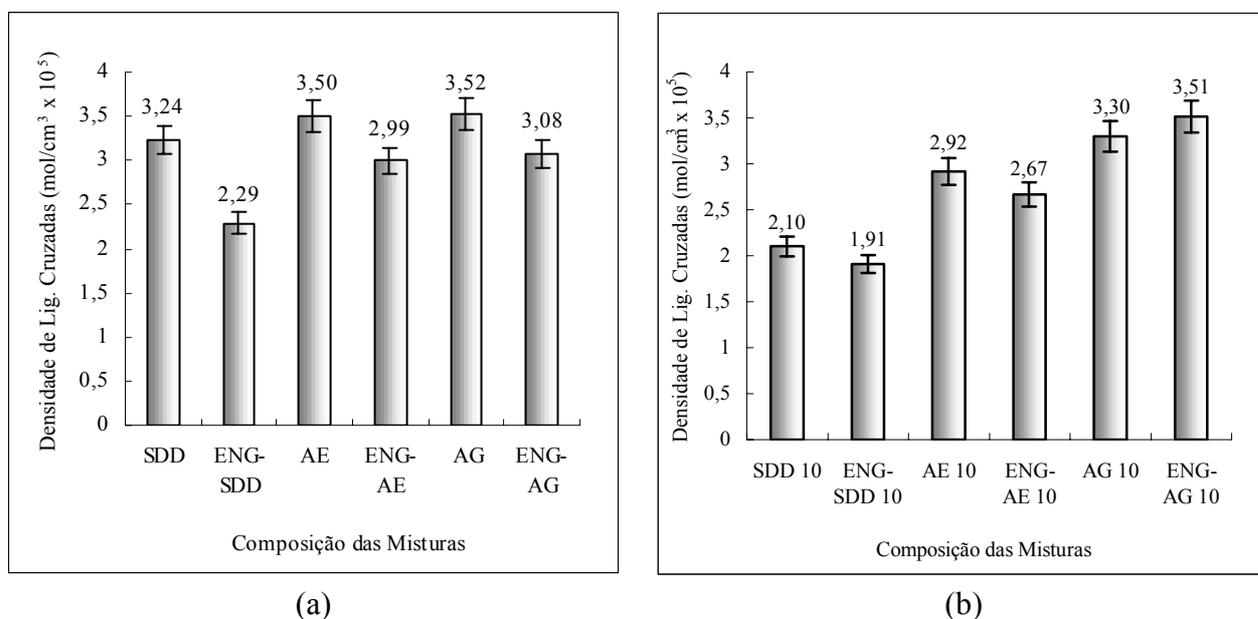


Figura 51 – Efeito da presença de Engage na densidade de ligações cruzadas para as misturas contendo diferentes tipos de agente compatibilizante nos teores de 5 phr (a) e 10 phr (b)

É interessante observar que o aumento da quantidade de EPDMSDD para 10 phr, Figura 51-a e b, além de conferir menores valores de densidade de ligações cruzadas, acarreta uma discreta diminuição dos valores de resistência à tração na ruptura (4,027 MPa) e de deformação na ruptura (274 %) quando comparado com a mistura contendo resíduo/Engage (4,211 MPa e 309 %). Este resultado pode ser atribuído a uma possível saturação do compatibilizante na interface.

Na Figura 51 observa-se que para as misturas de Engage/EPDMSDD e Engage/EPDMAE, os maiores valores de densidade de ligações cruzadas foram observados para o teor de 5 phr dos compatibilizantes, indicando que este teor promove uma melhor dispersão das cargas e/ou não saturação da interface, fato este foi corroborado pelos resultados de propriedades mecânicas apresentados na Figura 47.

6.5.3 Influência do processo de vulcanização, sob condições estática ou dinâmica, na densidade de ligações cruzadas das misturas contendo 5 phr de agente compatibilizante, com e sem Engage

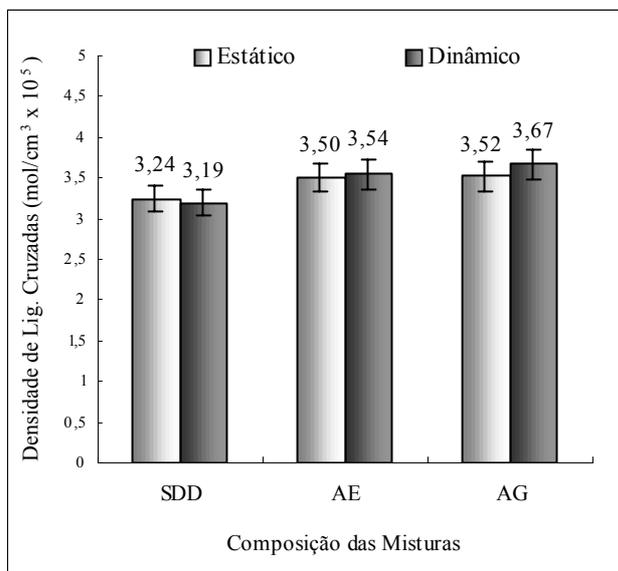
No presente estudo foi considerada condição estática de vulcanização, aquela em que a mistura foi vulcanizada em uma prensa hidráulica a 160°C. A condição dinâmica de vulcanização se refere à vulcanização da mistura no Analisador de Processamento de Borracha (RPA), nas condições de 160°C, 1,667 Hz e 1° de deformação.

CORAN e PATEL (1996) estudaram várias misturas de termoplásticos elastoméricos de EPDM/PP através desses dois processos os quais revelaram que a vulcanização dinâmica produz ótimos resultados de propriedades mecânicas decorrentes do tipo de grau de vulcanização realizado por esse processo. Além de fornecer uma morfologia mais homogênea, possibilita uma melhor dispersão das cargas e dos agentes de vulcanização. Outrossim, uma vez que esta dissertação tem como foco avaliar o estudo do processamento por extrusão torna importante o conhecimento da vulcanização dessas misturas sob cisalhamento.

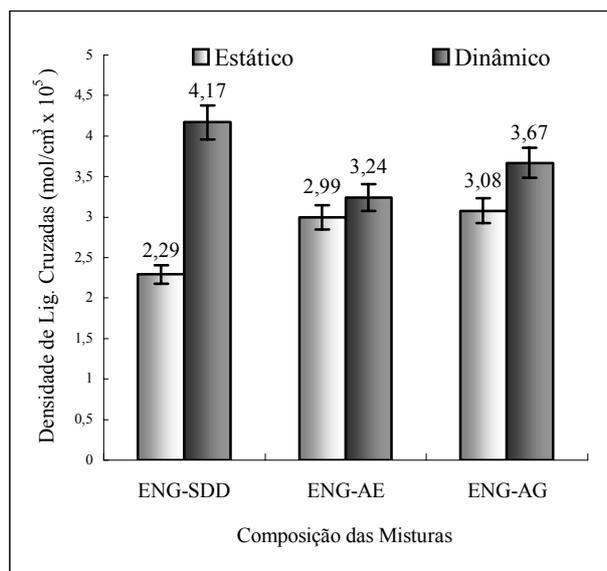
A densidade de ligação cruzada das misturas contendo 5 phr do diferentes tipos de agentes compatibilizantes sem a presença de Engage é apresentado na Figura 52-a.

O EPDMSDD apresentou discreta diminuição quando curado por meio do processo dinâmico. Para os compatibilizantes de cadeia longa, EPDMAE e EPDMAG, verificou-se discreto aumento da densidade de ligações cruzadas para o processo dinâmico, sugerindo que o tamanho da cadeia grafitizada do compatibilizante sofre influência do cisalhamento aplicada durante o processo de vulcanização. Durante o cisalhamento os compatibilizantes podem se difundir mais facilmente para interface e também dispersar os agentes de vulcanização. Esses fatores contribuem para uma maior homogeneidade quanto a reticulação da matriz.

Analisando a associação do Engage com estes compatibilizantes, Figura 52-b, observa-se variação significativa da densidade de ligações cruzadas com o processo de vulcanização adotado.



(a)



(b)

Figura 52 – Efeito do processo de vulcanização na densidade de ligações cruzadas para misturas contendo 5 phr dos agentes compatibilizantes, com e sem Engage (a) e (b) respectivamente

Observa-se que a maior variação foi obtida para o EPDMSDD. Este compatibilizante é o que apresenta cadeia mais curta, 12 carbonos. Na presença do Engage, o EPDMSDD pouco se difunde no processo de vulcanização estática, no entanto, sob cisalhamento, o Engage favorece a dispersão do compatibilizante produzindo o valor de densidade de ligação mais elevado, Figura 52-a e b.

Para os agentes compatibilizantes EPDMAG e EPDMAE o efeito da presença de Engage na vulcanização dinâmica também contribui para o aumento da densidade de ligação cruzada. Este resultado pode ser atribuído a melhor dispersão dos agentes compatibilizantes na matriz. No entanto estes dois compatibilizantes não obtiveram um aumento tão significativo quanto o apresentado pelo EPDMSDD que apresenta cadeia graftizada com 12 átomos de carbono, este fato pode estar associado ao tamanho da cadeia hidrocarbônica do EPDMAE e EPDMAG, que por conter 18 átomos não consegue ter a mesma difusão na matriz que o EPDMSDD apresenta. É válido lembrar, que na compatibilização o compatibilizante precisa estar na interface carga-matriz para efetivamente poder atuar melhorando a adesão entre as fases, para isso ele necessita de uma boa difusão de modo a conseguir alcançar esta interface.

6.6 Estudo da interação carga-polímero por ensaios cinéticos de inchamento com solventes

6.6.1 Estudo cinético

O mecanismo de transporte das misturas de EPDM/EPDM-R com diferentes tipos de agentes compatibilizantes pode ser obtido por meio da equação empírica (Equação 4) descrita no item 2.7.1, que nos fornece os valores dos parâmetros n e k . O parâmetro k é uma constante que depende das características estruturais do polímero e sua interação com o solvente, já o parâmetro n , também conhecido como expoente difusional, é um indicativo do mecanismo de transporte. Conforme comentado anteriormente no item 2.7.1, quando n assume o valor de 0,5 implica dizer que o sistema segue o mecanismo Fickiano de difusão, n igual a 1 descreve o transporte do caso II e valores de n entre 0,5 e 1 descrevem o comportamento do tipo anômalo.

O objetivo em se estudar o inchamento das misturas presentes neste trabalho versa sobre o fato de que possível compatibilização e até mesmo a distribuição das partículas de resíduo possam refletir mudanças nos valores de inchamento com solvente, pois esta análise é bastante sensível as mudanças estruturais da matriz polimérica. Acredita-se que um bom agente compatibilizante tende a melhorar a adesão entre as fases tendo como consequência disto uma redução do inchamento da matriz, o mesmo é esperado quando as cargas estão bem distribuídas. Deste modo, esta análise serve como um complemento para identificar a atuação dos diferentes compatibilizantes na mistura.

A Tabela 16 apresenta os parâmetros k e n do sistema para as diferentes composições de EPDM/EPDM-R. Observa-se que os valores de k aumentam com o aumento da temperatura, sugerindo uma maior interação polímero solvente.

KUMNUANTIP e SOMBATSOMPOP (2003) estudaram o inchamento de misturas de NR contendo diferentes teores de resíduos de borracha vulcanizada, na presença de tolueno como solvente. Os autores observaram que com o aumento do teor de resíduo (negro de fumo) há um aumento nos valores de k , revelando o efeito estrutural no inchamento. Este aumento foi atribuído a uma maior densidade de ligações cruzadas promovida por sítios ativos no negro de fumo.

No sistema estudado, para todas as amostras os valores de n encontram-se entre 0,5202 e 0,6621, indicando que o mecanismo de transporte desvia significativamente do

modelo Fickiano e pode ser classificado como comportamento anômalo. Isto implica dizer que o inchamento da matriz polimérica depende tanto da diferença de concentração existente no meio, quanto do processo de relaxação das cadeias poliméricas. Nota-se ainda, que com o aumento da temperatura de 25°C para 60°C ocorre um aumento no valor de n , indicando uma tendência ao mecanismo de transporte do tipo anômalo.

Para as temperaturas de 25°C e 40°C a associação de Engage ao compatibilizante promove um aumento no valor de n quando comparado com as misturas contendo apenas os compatibilizantes, sem a presença do Engage. Este resultado não foi observado para temperatura de 60°C; neste caso o efeito da temperatura predomina sobre o efeito do Engage. O aumento dos valores de n para as temperaturas de 25°C e 40°C está acompanhado de uma discreta diminuição dos valores de k , sugerindo que a presença do Engage minimiza a interação polímero-solvente e que, neste caso, o processo de relaxação predomina para o inchamento com solvente.

Tabela 16 - Efeito da temperatura nos parâmetros característicos do sistema

Amostras	25°C			40°C			60°C		
	n	$k \times 10^{-2}(\text{min}^{-1})$	R^2	n	$k \times 10^{-2}(\text{min}^{-1})$	R^2	n	$k \times 10^{-2}(\text{min}^{-1})$	R^2
M0	0,5649	6,15	0,9994	0,5653	7,42	0,9952	0,6621	6,21	0,9968
MR	0,5301	7,08	0,9960	0,5833	7,08	0,9984	0,6184	7,03	0,9993
Engage	0,5402	6,92	0,9982	0,5965	6,70	0,9992	0,5750	8,78	0,9983
Engage-EPDMSDD	0,5602	5,73	0,9981	0,5850	7,18	0,9980	0,5781	9,28	0,9962
EPDMSDD	0,5432	6,42	0,9987	0,5685	7,19	0,9938	0,5826	7,74	0,9998
Engage-EPDMAE	0,5321	6,34	0,9984	0,5812	7,24	0,9976	0,5852	8,00	0,9990
EPDMAE	0,5263	7,59	0,9981	0,5588	8,11	0,9979	0,5935	8,08	0,9994
Engage-EPDMAG	0,5494	6,12	0,9989	0,5800	7,35	0,9991	0,5868	8,18	0,9991
EPDMAG	0,5291	7,16	0,9979	0,5497	8,52	0,9965	0,5709	8,91	0,9994
Engage-EPDMSDD 10	0,5717	5,09	0,9991	0,5772	6,75	0,9989	0,5546	8,27	0,9994
EPDMSDD 10	0,5445	6,30	0,9973	0,5659	7,34	0,9989	0,5746	8,17	0,9993
Engage-EPDMAE 10	0,5568	6,04	0,9978	0,5615	6,90	0,9972	0,5980	7,27	0,9993
EPDMAE 10	0,5202	6,53	0,9970	0,5471	7,74	0,9979	0,5407	9,56	0,9977
Engage-EPDMAG 10	0,5239	6,26	0,9993	0,5527	7,12	0,9989	0,5602	8,72	0,9987
EPDMAG 10	0,5285	6,53	0,9968	0,5598	7,22	0,9989	0,5704	7,79	0,9981

Os valores do coeficiente de permeação aumentam para todas as amostras com o aumento da temperatura, pois o aumento da temperatura aumenta a energia interna e a mobilidade das cadeias poliméricas, Tabela 17. De acordo com HAROGOPPAD e

AMINABHAVI (1991) durante um estudo de difusão e sorção de líquidos orgânicos em membranas poliméricas foi observado que o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura. Segundo os autores, com o aumento da temperatura a amplitude de oscilação dos segmentos de cadeia polimérica aumenta. Esta maior movimentação dos segmentos resulta em um aumento da difusividade.

É interessante notar que os menores valores de difusão, sorção e permeação foram obtidos para amostras contendo 5 phr de compatibilizante. Este resultado revela a dificuldade do solvente em inchar a matriz polimérica, por conta da compatibilização e maior dispersão das cargas na matriz. Vale ressaltar que os melhores resultados de propriedades mecânicas foram obtidos para essas composições.

Tabela 17 - Efeito da temperatura nos coeficientes de difusão, sorção e permeação

Amostras	D x 10 ⁻² (cm ² /s)			S (g/g)			P x 10 ⁻² (cm ² /s)		
	25°C	40°C	60°C	25°C	40°C	60°C	25°C	40°C	60°C
M0	5,3366	8,0123	9,1271	2,1463	2,1105	2,0859	11,45	16,91	19,04
MR	3,9161	6,0298	6,9132	1,5954	1,5714	1,5720	6,24	9,47	10,86
Engage	3,4213	4,6720	5,7024	1,4004	1,4187	1,4000	4,79	6,62	7,98
Engage/EPDMSDD	3,2682	6,6292	7,239	1,4253	1,3877	1,4158	4,65	9,19	10,25
EPDMSDD	3,589	5,8647	6,3003	1,3767	1,3623	1,4086	4,94	7,99	8,87
ENG-AE	3,0607	5,9845	6,7186	1,4366	1,4365	1,4917	4,39	8,59	10,02
EPDMAE	3,4054	5,2642	6,0519	1,3252	1,306	1,3181	4,51	6,87	7,97
ENG-AG	3,4963	5,8672	6,9802	1,4151	1,4041	1,4318	4,94	8,23	9,99
EPDMAG	3,3084	5,1363	5,8714	1,2927	1,2720	1,3082	4,27	6,53	7,68
ENG-SDD 10	4,3134	7,3115	9,4048	1,8158	1,779	1,9772	7,83	13,00	18,59
EPDMSDD 10	4,5052	6,5410	8,7775	1,7758	1,7417	1,9343	8,00	11,39	16,97
ENG-AE 10	5,0167	6,8515	10,1036	1,7914	1,8206	1,9647	8,98	12,47	19,85
EPDMAE 10	3,5327	6,5171	7,6610	1,6488	1,6472	1,7021	5,82	10,73	13,04
ENG-AG 10	3,0335	5,0884	7,5365	1,6982	1,7225	1,8357	5,15	8,76	13,83
EPDMAG 10	4,4114	7,2900	9,7662	1,6405	1,6767	1,8381	7,23	12,23	17,95

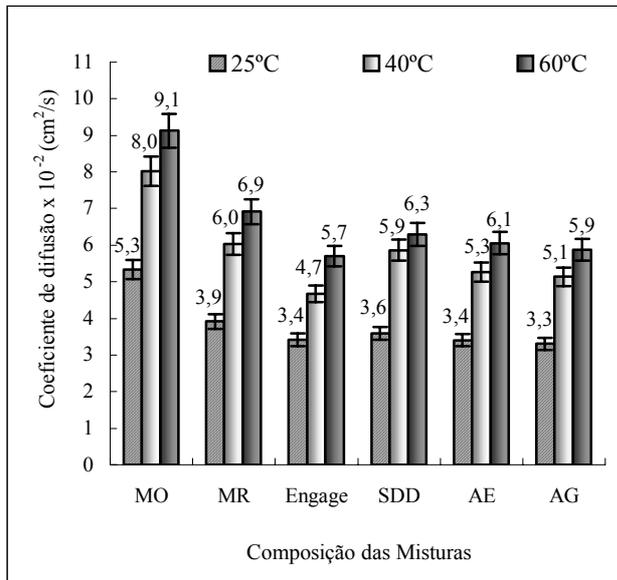
A mistura (MR) apresentou uma diminuição do coeficiente de difusão, quando comparado com a mistura pura, sem resíduo (MO). Os resíduos de EPDM presentes na mistura restringem a passagem das moléculas de solvente, podendo ainda, ocorrer à formação de agregados de carga dentro dos poros existentes na matriz polimérica contribuindo para uma menor taxa de difusão do solvente.

AMIN e colaboradores (1996) estudaram a permeação de solvente em misturas de NR/IIR e NR/SBR, com 40 phr de negro de fumo, utilizando enxofre e TMTD como agentes de vulcanização. Os autores verificaram que para vulcanização a base de enxofre, a presença de negro de fumo restringe a mobilidade das cadeias e diminui o inchamento da matriz polimérica. Este resultado foi atribuído à formação de agregados e a presença de ligações cruzadas.

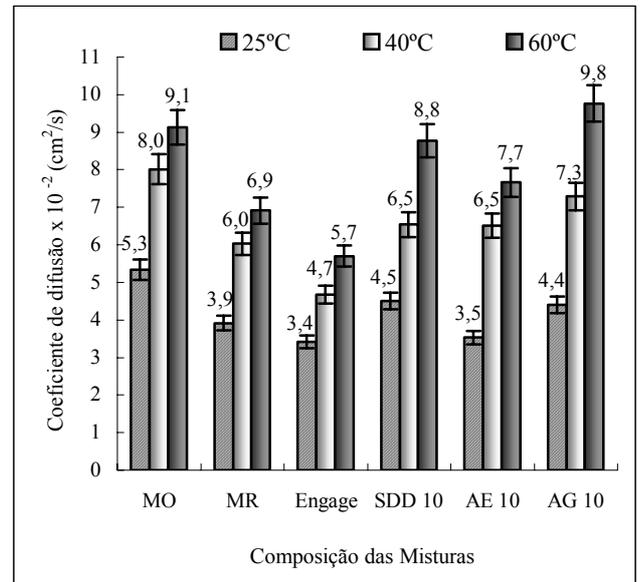
A Figura 53-a mostra que os valores de coeficiente de difusão a 25°C apresentam pouca variação entre as amostras estudadas. Este resultado revela que nesta temperatura os compatibilizantes exercem pouca influência na difusão do solvente devido à baixa energia interna. Quando a temperatura se eleva, 40 e 60°C, o grau de mobilidade das cadeias poliméricas é maior, de modo que os efeitos das interações polímero-carga, polímero-polímero e as possíveis compatibilizações tornam-se expressivas.

Considerando que essas interações dependem da quantidade de carga e de agente compatibilizante, observa-se na Figura 53 que as maiores diferenças foram para as amostras contendo 10 phr e, principalmente para as amostras EPDMAG, EPDMAE e EPDMSDD.

Este resultado revela a possível formação de agregados de cargas em decorrência da saturação da superfície referente à interação carga-polímero. Quando há 5 phr de compatibilizante a interação carga-polímero e dispersão das cargas na matriz é supostamente mais estabilizada devido a ação interfacial dos compatibilizantes, evitando a formação grosseira de agregados. Desse modo, o solvente encontra maior dificuldade em se difundir e permear através da matriz polimérica.



(a)



(b)

Figura 53 - Efeito do tipo de agente compatibilizante e da temperatura no coeficiente de difusão: (a) misturas contendo 5 phr de compatibilizante e (b) misturas contendo 10 phr de compatibilizante

A associação do Engage a 5 phr dos compatibilizantes, Figura 54-a, eleva os valores do coeficiente de difusão nas temperaturas de 40°C e 60°C, sendo que o valor mais elevado foi obtido para o par Engage/EPDMSDD (5phr/5phr).

O aumento da quantidade de agente compatibilizante para 10 phr, associado ao Engage promoveu um aumento dos valores de coeficiente de difusão em relação às outras misturas, Figura 54-b. Resultado semelhante foi obtido para as amostras sem Engage, Figura 53 b. Este resultado pode ser atribuído a maior formação de agregados em decorrência e uma maior saturação da interface polímero-carga.

Comparativamente, as amostras contendo compatibilizante associado ao Engage apresentaram maiores coeficientes de difusão em comparação com as amostras sem Engage, Figura 53-b, exceto para mistura contendo EPDMAG. Esse resultado pode ser atribuído a maior flexibilidade das cadeias de Engage para relaxarem e permitirem a difusão.

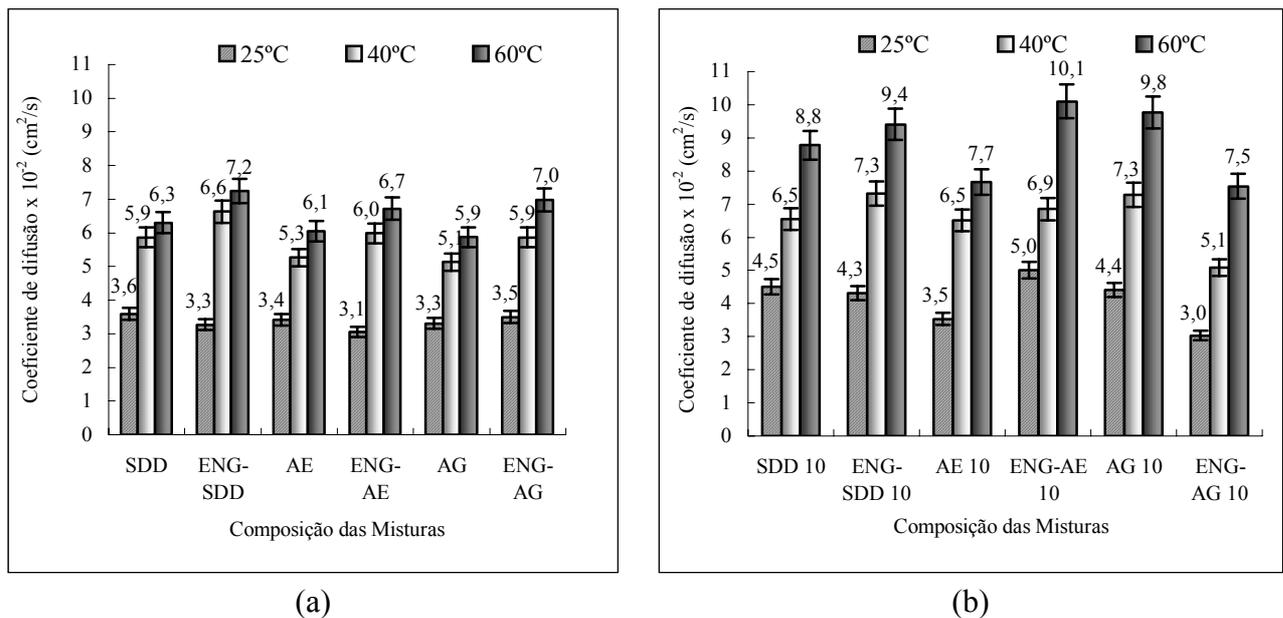


Figura 54 - Efeito da presença do Engage nas propriedades cinéticas de inchamento em diferentes temperaturas: (a) misturas contendo 5 phr de compatibilizante e (b) misturas contendo 10 phr de compatibilizante

6.6.2 Estudo termodinâmico

A Tabela 18 apresenta os parâmetros termodinâmicos para as composições de EPDM em tolueno.

Tabela 18 – Parâmetros termodinâmicos das misturas de EPDM em tolueno

Amostras	E_D (kJ/mol)	R^2	E_p (kJ/mol)	R^2	ΔH_S (kJ/mol)	R^2
M0	12,4269	0,8891	11,7692	0,8827	-0,6676	0,9766
MR	13,1585	0,8876	12,8343	0,8920	-0,3441	0,9482
Engage	11,9339	0,9690	11,9064	0,9589	1,5106	0,9253
Engage-EPDMSDD	18,2700	0,7922	18,1885	0,8134	-0,2560	0,9842
EPDMSDD	12,9407	0,8051	13,5019	0,8438	0,5487	0,9093
Engage-EPDMAE	18,1029	0,8203	19,0457	0,8498	0,8887	0,9991
EPDMAE	13,3148	0,8889	13,1993	0,9009	-0,1247	0,9055
Engage-EPDMAG	16,0177	0,8947	16,3386	0,9099	0,2793	0,9672
EPDMAG	13,2757	0,8826	13,6199	0,9107	0,2826	0,9871
Engage-EPDMSDD 10	18,1361	0,9376	20,2262	0,9776	2,0352	0,9325
EPDMSDD 10	15,6269	0,9859	17,7121	0,9997	2,0352	0,9644
Engage-EPDMAE 10	16,5140	0,9998	18,7439	0,9977	2,2123	0,9080
EPDMAE 10	17,8884	0,8658	18,6798	0,8884	0,7549	0,9825
Engage-EPDMAG 10	21,3104	0,9833	23,1744	0,9911	1,8648	0,9123
EPDMAG 10	18,5402	0,9597	21,2821	0,9803	2,7220	0,9177

Os dados de difusão em diferentes temperaturas são freqüentemente utilizados para estimar a energia de ativação para o processo de difusão (E_D) e para a permeação (E_P), utilizando a equação de Arrhenius transcrita no item 2.7.3.

O calor de sorção (ΔH_s) pode ser expresso em termos da equação de Van't Hoff, transcrita no item 2.7.3. Os resultados de calor de sorção juntamente com as energias de difusão e permeação conferem uma informação adicional a respeito do processo de transporte. Além disso, é possível obter uma idéia qualitativa da morfologia da mistura e da interação entre seus componentes.

Os resultados de energia de difusão, permeação e o calor de sorção apresentados na Tabela 18, para as misturas de EPDM/EPDM-R com Engage e diferentes teores e tipos de compatibilizantes, foram plotados e discutidos nos tópicos a seguir, de modo a facilitar o entendimento.

Na Figura 55 observa-se que a adição de resíduo promove um aumento das energias de difusão e permeação quando comparado com a mistura pura (MO). Este resultado era esperado devido à presença do resíduo (carga) aumentar a tortuosidade do caminho no qual a molécula de solvente terá que difundir, dificultando sua passagem, necessitando, portanto, de uma maior energia.

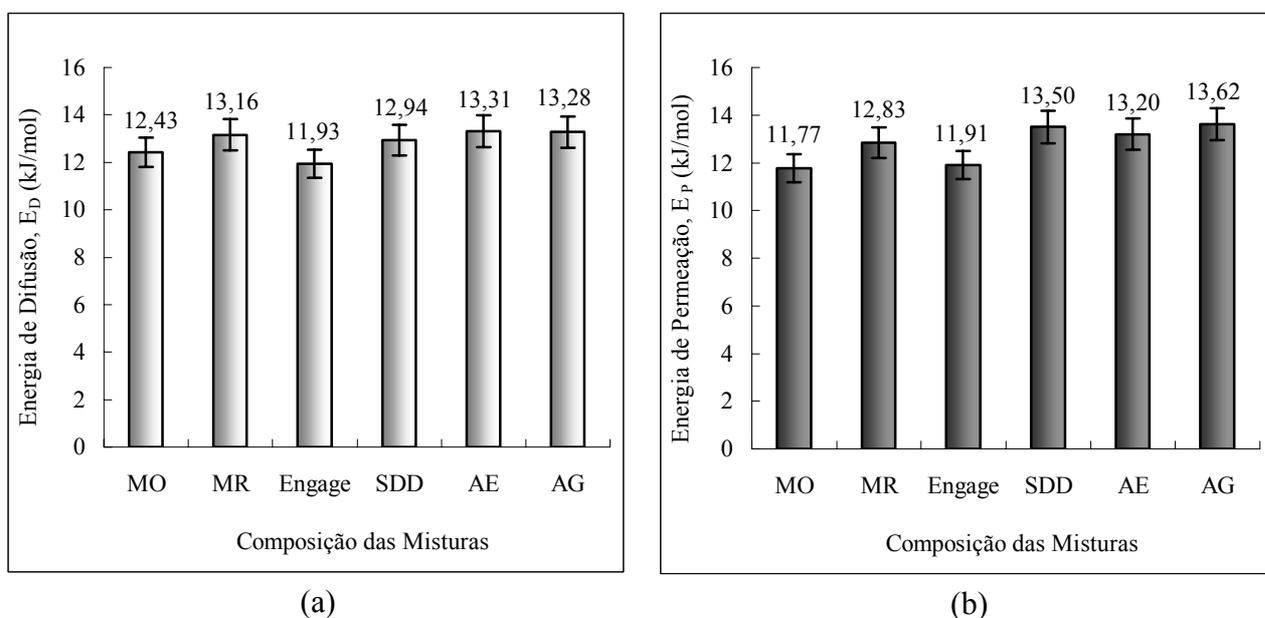


Figura 55 - Efeito do tipo de agente compatibilizante nas energias de difusão (a) e permeação (b)

A presença do Engage sozinho promove uma diminuição das energias de difusão e permeação, enquanto que os compatibilizantes apresentam uma energia mais elevada. Conforme comentado anteriormente, o Engage tende a melhorar a processabilidade da mistura, facilitando a dispersão dos componentes. Por outro lado, o Engage não possui a condição de estabilizar a dispersão dessas cargas, formando-se também agregados. Além disso, os resultados sugerem forte migração de cargas para formação de agregados.

Se uma quantidade de agregados estiver presente na matriz, mais facilmente será a passagem do solvente. Por outro lado, o efeito compatibilizante do EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG facilita a estabilização da dispersão dessas cargas, logo, dificultam a passagem do solvente. Este resultado revela uma melhor interação carga-polímero, dificultando o processo

de relaxação das cadeias e fazendo com que seja necessária uma maior energia para que se consiga criar um espaço entre essas cadeias de modo que o solvente consiga atravessar.

6.6.2.1 Efeito do teor de agente compatibilizante

Observa-se, na Figura 56, que a adição de 5 phr de agente compatibilizante na mistura não promove variações significativas nos valores de E_D e E_P . Provavelmente este teor não seja suficiente para apresentar modificações decorrentes das diferentes naturezas dos agentes compatibilizantes. Entretanto, quando a quantidade de compatibilizante aumenta para 10 phr, observa-se um significativo aumento destas energias, sendo o maior valor obtido para o compatibilizante EPDMAG.

Este fato pode ser oriundo de dois fatores, o primeiro diz respeito ao efeito compatibilizante, que, quando eficaz, promove uma maior interação entre a matriz e o EPDM-R, dificultando a abertura de espaços no qual o solvente consiga penetrar; o segundo fator refere-se ao volume livre, muitas vezes o agente compatibilizante pode não estar melhorando a interação, mas em virtude de estar presente na mistura, diminui os espaços livres existentes na matriz e conseqüentemente reduz a facilidade que o solvente teria em passar através desses espaços.

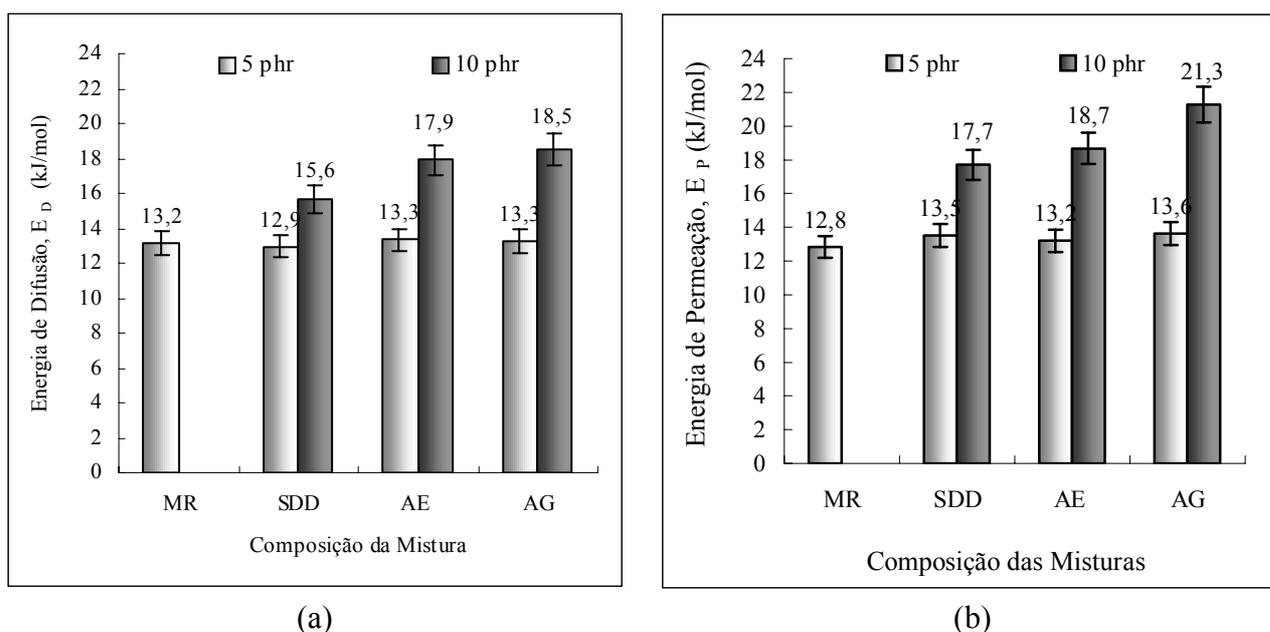


Figura 56- Efeito do teor de agente compatibilizante nas energias de difusão (a) e permeação (b)

Ao reportarmos aos valores de resistência à tração na ruptura (Figura 46-a) e densidade de ligações cruzadas (Figura 50), observa-se que o aumento da quantidade de compatibilizante reduz tanto o grau de reticulação quanto à resistência à tração. Este resultado indica que provavelmente o aumento de energia observado devido ao aumento de compatibilizante na mistura, é decorrente preferencialmente da diminuição do volume livre do que do aumento da interação entre as fases.

Os compatibilizantes EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG apresentam longas cadeias graftizadas ao EPDM, as quais podem se enovelar e dificultar ainda mais a passagem do solvente. O EPDMAE com cadeia carbônica saturada de 18 átomos necessitou de uma maior energia para difusão e permeação do solvente na matriz do que o EPDMSDD, com cadeia

carbônica saturada de 12 átomos, indicando que quanto maior a cadeia graftizada ao EPDM, maior o envelhecimento e mais dificuldade o solvente terá.

Ao comparar o EPDMAE e o EPDMAG, ambos com mesmo tamanho de cadeia, notou-se maiores energias para o EPDMAG. Este resultado pode ser atribuído à presença de insaturações na cadeia graftizada do EPDMAG, que contribuem para aumentar a interação entre o próprio compatibilizante, sendo difícil de desfazer o envelhecimento promovido por ela.

Quando o solvente tem apenas que desenovelar as cadeias ou rearranjá-las para se difundir, faz-se necessário uma energia menor do que quando estas cadeias estão, além de envelhecidas, com grande interação devido à polaridade da dupla-ligação.

Diferentemente do que ocorre quando o Engage encontra-se sozinho na mistura, sua associação com os compatibilizantes promove um acentuado aumento das energias de difusão e permeação, conforme ilustrado na Figura 57-a e b respectivamente.

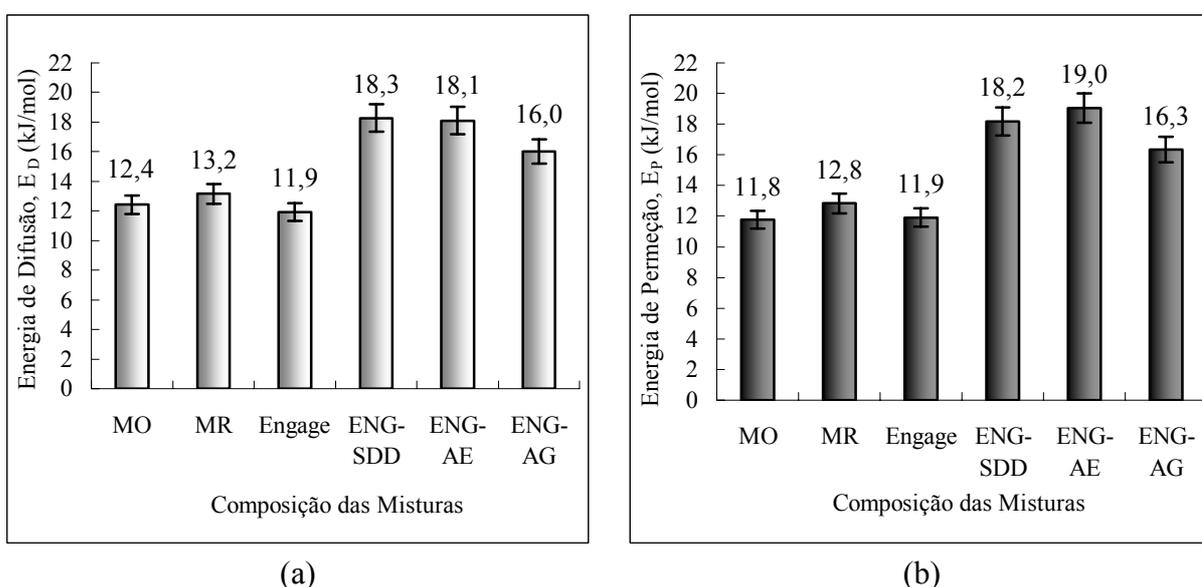


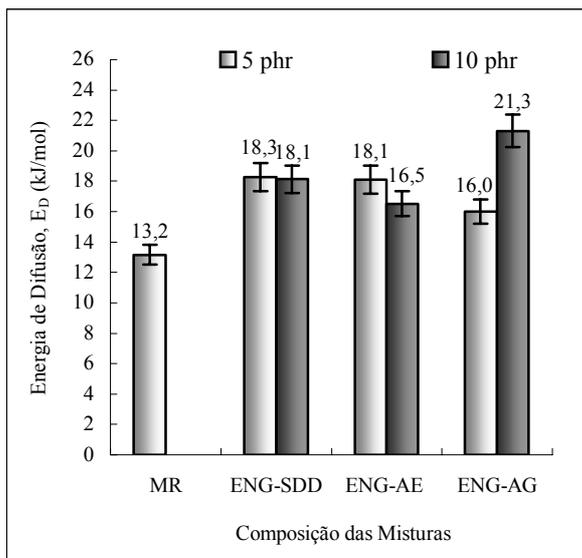
Figura 57 - Efeito da associação do Engage aos compatibilizantes nas energias de difusão (a) e permeação (b)

O par Engage/EPDMSDD apresenta não só o maior valor de energia de difusão, como também o maior valor de resistência à tração na ruptura (Figura 47-a), indicando ser esta a melhor associação entre o Engage e um compatibilizante, de modo a promover uma melhor compatibilização entre as fases.

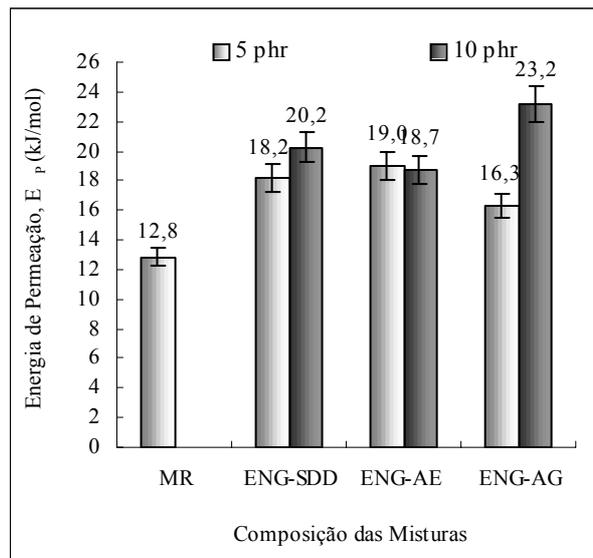
Ao contrário do observado para o EPDMAG sozinho na mistura (Figura 55), E_D e E_P diminuem quando o EPDMAG está associado ao Engage, provavelmente devido à formação de agregados.

Na Figura 58 observa-se que todos os pares Engage/compatibilizante, nos teores de 5 e 10 phr apresentam E_D e E_P superiores ao obtidos para mistura contendo apenas resíduo (MR). Nota-se que o menor valor de E_D foi obtido para o teor de 5 phr do par Engage/EPDMAG, enquanto que para 10 phr de compatibilizante na mistura, o par Engage/EPDMAG se destaca como o responsável pelo maior valor de E_D , Figura 58-a.

Conforme comentado na introdução dessa dissertação e Energia de difusão é a energia necessária para criar uma abertura entre as cadeias poliméricas suficiente para permitir a passagem do solvente.



(a)



(b)

Figura 58 – Efeito da quantidade de agente compatibilizante associado ao Engage, nas energias de difusão (a) e permeação (b)

Comparando o efeito do teor de compatibilizante associado ao Engage, Figura 58, nota-se que o coeficiente de difusão apresentou uma elevação expressiva para amostra contendo EPDMAG, enquanto que as outras amostras não apresentaram alterações. Este resultado pode ser associado a rigidez da cadeia polimérica decorrente da formação e agregados. Considerando que as cadeias do EPDMAG e EPDMAE são do mesmo tamanho e diferenciam-se apenas pela presença da dupla ligação. A diferença entre os valores de E_D pode sugerir o efeito da dupla ligação na difusão do solvente, seja ele por conta de pequenas interações promovidas no meio, ou por caráter ácido dessas duplas, as quais podem influir nas interações polímero-polímero e polímero-carga, inter e intramolecular.

6.6.2.2 Calor de sorção (ΔH_s)

Na Figura 59 observa-se que as misturas MO e MR apresentam valores negativos para o calor de sorção, indicando a existência de sítios dentro da matriz polimérica para passagem do solvente. Acredita-se que quando há formação de agregados, o solvente encontra maior facilidade em difundir na fase borracha. Além disso, a carga se agrega de forma mais ordenada, o que supostamente pode facilitar a formação do sítio. Quando a compatibilizante está presente maior será dispersão dessas cargas e suas interações com a matriz polimérica, conseqüentemente, maior a dificuldade em criar os espaços para o solvente penetrar. Esta associação, arranjo de agregados/transporte do solvente, pode ser visualizado de modo ilustrativo na Figura 60.

A adição do Engage confere um aumento significativo no ΔH_s , passando de negativo para positivo. O Engage apresenta boa difusão pela matriz, além disso, tende a reduzir a viscosidade da mistura. Isto causa uma maior interação entre as cadeias poliméricas, acarretando uma energia maior para formação dos espaços estruturais para permeação do solvente.

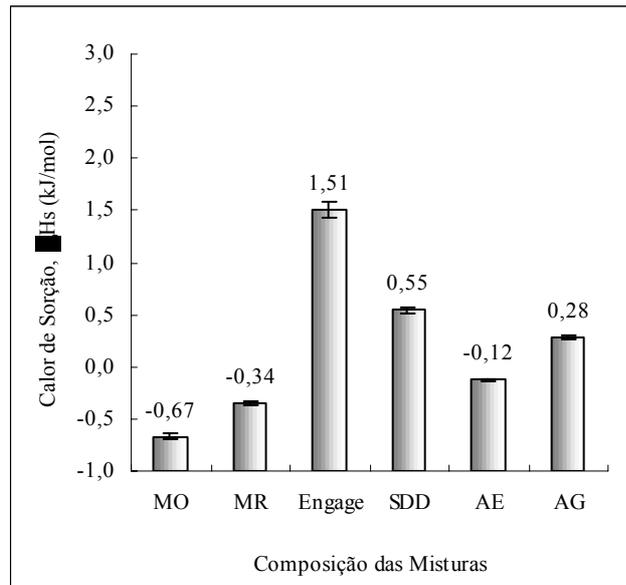


Figura 59 – Efeito do tipo de agente compatibilizante no calor de sorção das misturas contendo 5 phr de compatibilizante

Dentre os compatibilizantes estudados, o maior valor de ΔH_s foi observado para o EPDMSDD (0,55 kJ/mol), Figura 59. Este resultado indica que a energia de permeação é maior do que a difusão, uma vez que as cargas estão mais dispersas, Figura 60. Neste caso, maior será a tortuosidade do meio e maior será a energia para criar os espaços para permeação. O mesmo ocorre para o EPDMAG. No entanto, quando 5 phr de EPDMAE estão presentes na mistura, o calor de sorção é negativo. Este valor indica também a facilidade na dispersão das cargas nessa composição.

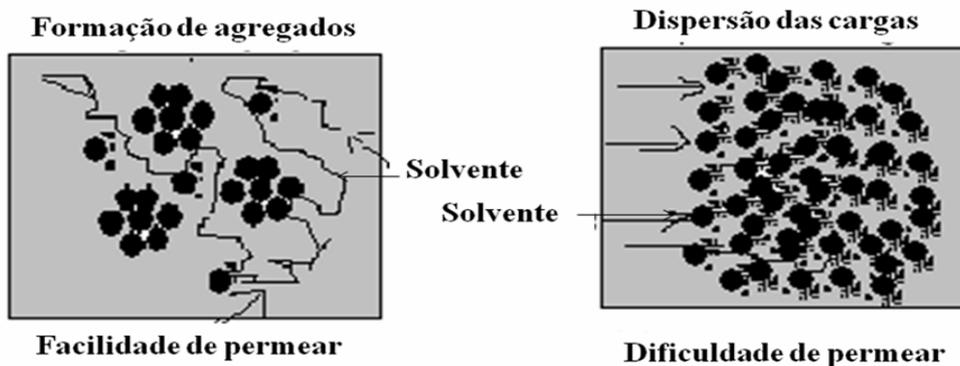


Figura 60 - Ilustração de permeação na presença de agregados e com cargas dispersas

Com o aumento da quantidade de compatibilizante para 10 phr, Figura 61, nota-se um aumento dos valores de ΔH_s . É evidente que o aumento do teor de compatibilizante promove um aumento da energia de permeação, uma vez que o calor de sorção é a diferença entre as energias de permeação e difusão. O aumento da quantidade de agente compatibilizante aumenta a formação de agregados, facilitando a difusão, ou seja, difunde com energia menor. Sendo assim, os efeitos espaciais se sobressaem, fazendo com que a energia para permeação se sobreponha.

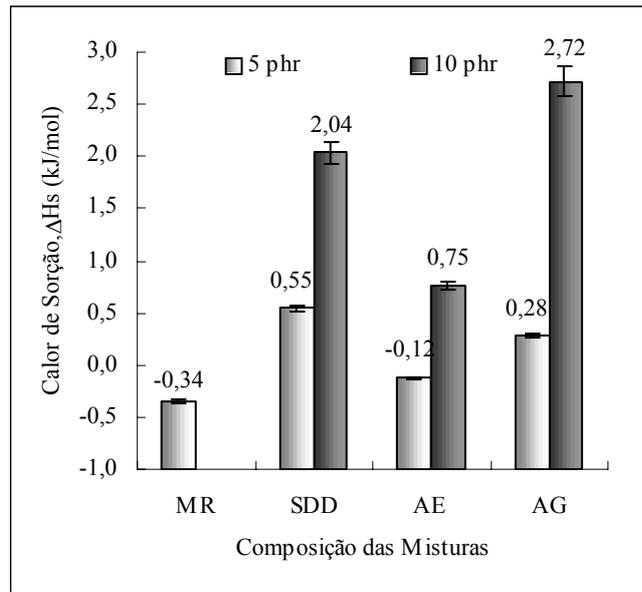


Figura 61 - Efeito do teor de agente compatibilizante no calor de sorção

Comparando os resultados obtidos para as misturas com e sem Engage, Figura 61 e 62, verifica-se que a adição de Engage promove ações diferenciadas em relação aos agentes compatibilizantes. Para o EPDMSDD observou-se uma redução significativa do calor de sorção, enquanto que no EPDMAE ocorreu um aumento. Essas diferenças no comportamento podem ser atribuídas à maior dispersão no caso do EPDMSDD e um pequeno favorecimento das agregações das cargas na presença de EPDMAE.

Na Figura 62 observa-se que a adição de 10 phr de compatibilizante promoveu um aumento significativo do calor de sorção, corroborando os efeitos de formação de agregados e feitos espaciais que contribuem para um calor de sorção mais elevado.

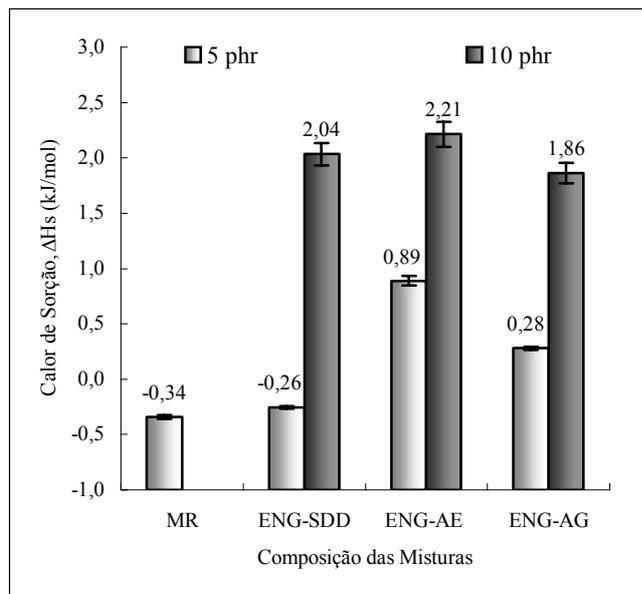


Figura 62 - Efeito do teor de agente compatibilizante associado ao Engage no calor de sorção

6.7 Estudo do processamento e da reologia da mistura EPDM/EPDMR

6.7.1 Estudo do processamento no misturador interno HAAKE

Os resultados de Torque são mostrados na Figura 63-a. Nota-se que não há diferença entre os valores de torque associados a essas misturas. Este resultado pode estar associado à temperatura utilizada no processamento ou ao nível de cisalhamento, que neste caso foi de 170 rpm. Vale mencionar que esta rotação de 170 rpm é a máxima velocidade alcançada pela HAAKE utilizada neste trabalho e foi selecionada de modo que a taxa de cisalhamento fosse semelhante à de uma extrusora, sendo utilizados rotores do tipo Roller. Comparando esse resultado com o observado na extrusão, que será apresentado posteriormente, verifica-se que o elevado cisalhamento pode mascarar as diferenças que os compatibilizantes poderiam produzir no processamento.

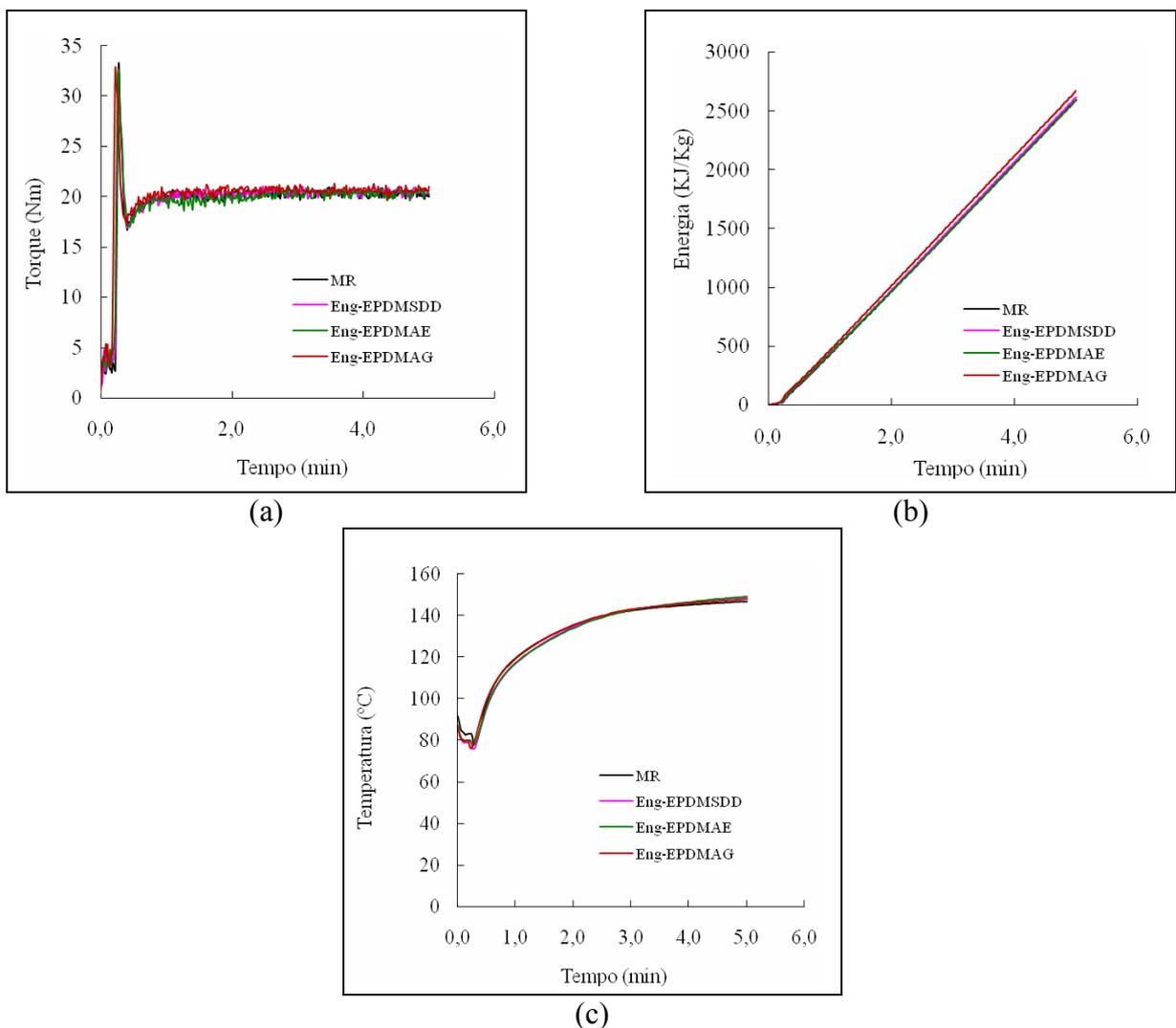


Figura 63 - Estudo do processamento na HAAKE: (a) variação do torque com o tempo, (b) variação da energia com o tempo e (c) variação da temperatura com o tempo

Em termos de energia de processamento, é interessante notar que praticamente não há diferenças entre as amostras processadas pelo misturador interno, Figura 63-b.

Durante o processamento no misturador interno, observou-se a evolução da temperatura de modo a avaliar o tempo de segurança para o estudo do processamento por extrusão, Figura 63-c. Os resultados mostraram uma rápida evolução da temperatura de 80° para 160°C, temperatura em que são possíveis as ocorrências de reações de vulcanização. Este resultado é um sinalizador para o controle do tempo de processamento dessas misturas de modo a garantir a não ocorrência de vulcanização prematura. Após os estudos preliminares utilizando misturador interno, as amostras foram testadas em processos de extrusão, conforme abordado a seguir.

6.7.2 Estudo do processamento por extrusão

Uma das limitações em se utilizar material de borracha reciclado como carga em misturas está no processamento dessas misturas. Geralmente, esses tipos de composições são processados em calandras e misturadores cilíndricos abertos e remodelados numa etapa posterior de compressão. Entretanto, essas composições apresentam baixa aplicação para artefatos produzidos por extrusão, uma vez que as partículas de borracha vulcanizadas apresentam baixa dispersão e incorporação na matriz polimérica, além de causarem alta perda de carga no escoamento da extrusora prejudicando o fluxo do material.

Uma vez que os resultados preliminares de processamento no misturador interno indicaram uma expressiva evolução da temperatura de processamento. Optou-se por estudar as mesmas misturas em equipamento de extrusão iniciando com uma temperatura inferior, neste caso 60°C.

A Tabela 19 apresenta os resultados dos parâmetros de processamento das misturas no processo de extrusão.

Tabela 19 - Dados do processamento por extrusão

Amostras	Torque (Nm)	Energia (KJ)	Massa de extrusado (g)
Engage/EPDMAE	31,0	779	16,73
Engage/EPDMAG	28,8	692	16,45
Engage/EPDMSDD	23,0	342	12,90
MR	38,0	1129	18,15

No que se refere ao processamento, nota-se que a mistura contendo apenas o resíduo MR é a que apresenta o valor mais elevado de torque e conseqüentemente, aquela que apresenta valor mais elevado de energia do processamento. Esse resultado revela a dificuldade em processar o material, especificamente às partículas de borrachas vulcanizadas. Esses resultados são mostrados nas Figuras 64 e 65.

Durante o processamento, notou-se que o extrusado (MR) apresentou forma totalmente quebradiça e cheiro peculiar de borracha degradada. O ajuste das condições de processamento da mistura MR foi desafiador e grande parte do material não foi processado. Apesar de mantida a velocidade de extrusão de 10 rpm durante todo o processamento, a mistura MR foi a que apresentou maior massa de extrusado e foi a que apresentou maior variação de massas nos cortes para pesagem do material (12%). Esse resultado revela a baixa dispersão e não uniformidade da mistura.

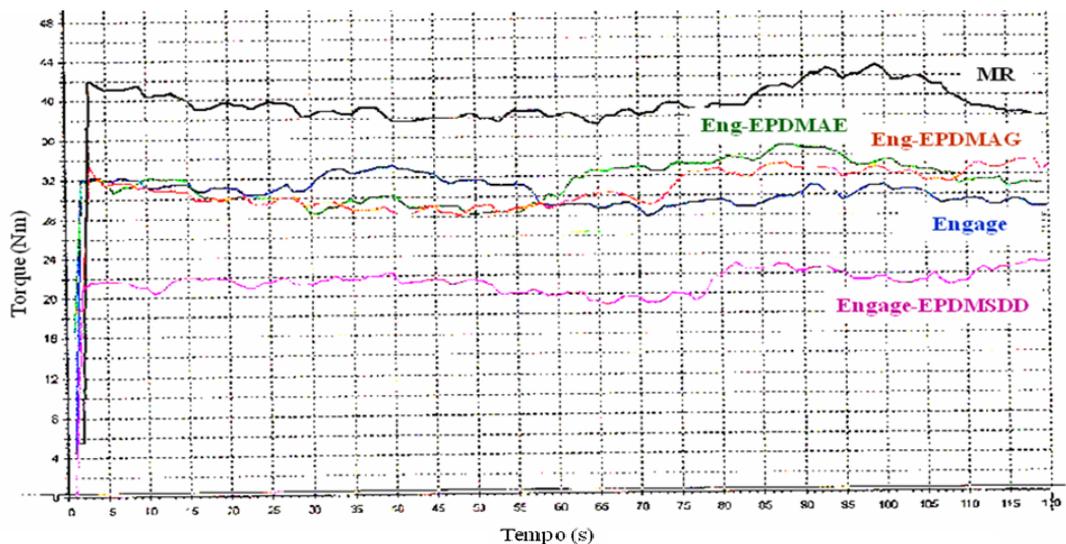


Figura 64 - Comportamento do Torque em função dos compostos na extrusão em matriz Gravey

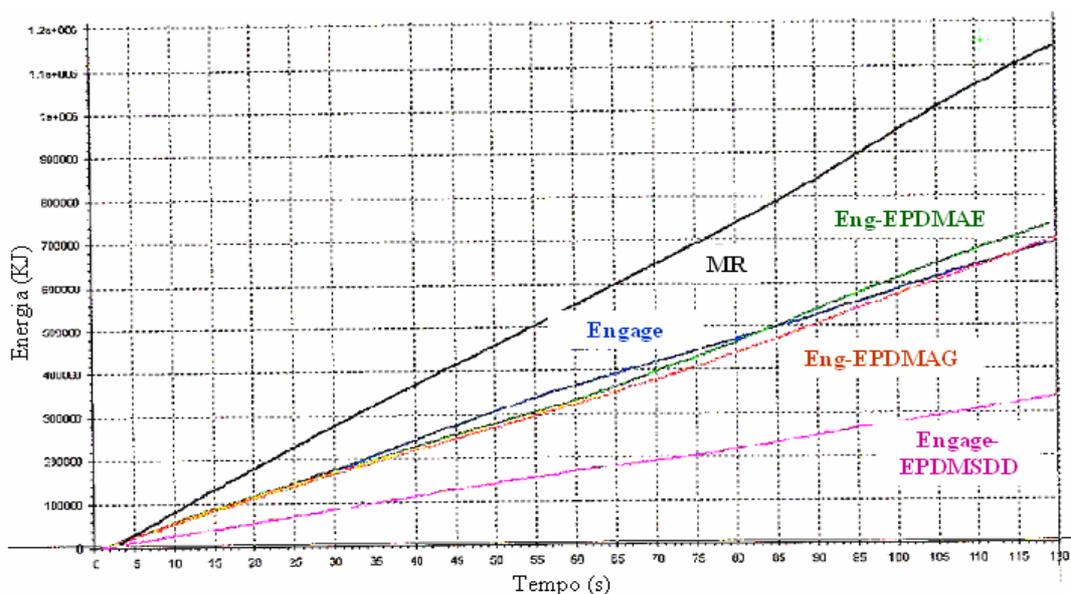


Figura 65 - Comportamento da Energia em função do tempo durante a extrusão dos compostos em matriz Garvey

É interessante notar que no processamento por misturador interno não ocorreram diferenças entre as amostras, tanto no que se refere ao torque como a energia de processamento. Dentre as amostras estudadas na extrusão, aquela que apresentou melhor processamento foi à amostra contendo o compatibilizante EPDMSDD. Nota-se que o valor de torque é o menor observado entre todas as outras amostras (23 Nm), indicando a facilidade no processamento e conseqüentemente, menor gasto de energia. Foi interessante observar que durante a processabilidade obteve a menor massa dos cortes para o mesmo tempo de processamento, sugerindo a possibilidade de economia de material de 28,92% em comparação com a amostra MR.

Comparando os dados de processamento das amostras contendo EPDMAG/Engage e EPDMAE/Engage, notou-se que a amostra contendo EPDMAG apresenta menor valor de torque e conseqüentemente, menor valor de energia de processamento. Fato que não foi

possível de ser observado no processamento no misturador interno. Este resultado pode ser atribuído ação compatibilizante do EPDMAG e devido a sua estrutura que apresenta uma dupla ligação. Essa dupla ligação oferece um caráter mais ácido a esse compatibilizante e, supostamente, pode contribuir com uma maior interação com as partículas de resíduo. Essa interação pode contribuir para uma maior dispersão da mistura, reduzindo sua viscosidade, vide valor de torque. Em termos de produtividade, os materiais apresentam resultados semelhantes.

As fotografias apresentadas na Figuras 66 a-d mostram o aspecto das misturas não-vulcanizadas, as quais podem ser representadas numa escala de qualidade de extrusão de acordo com a ASTM D2230-96.

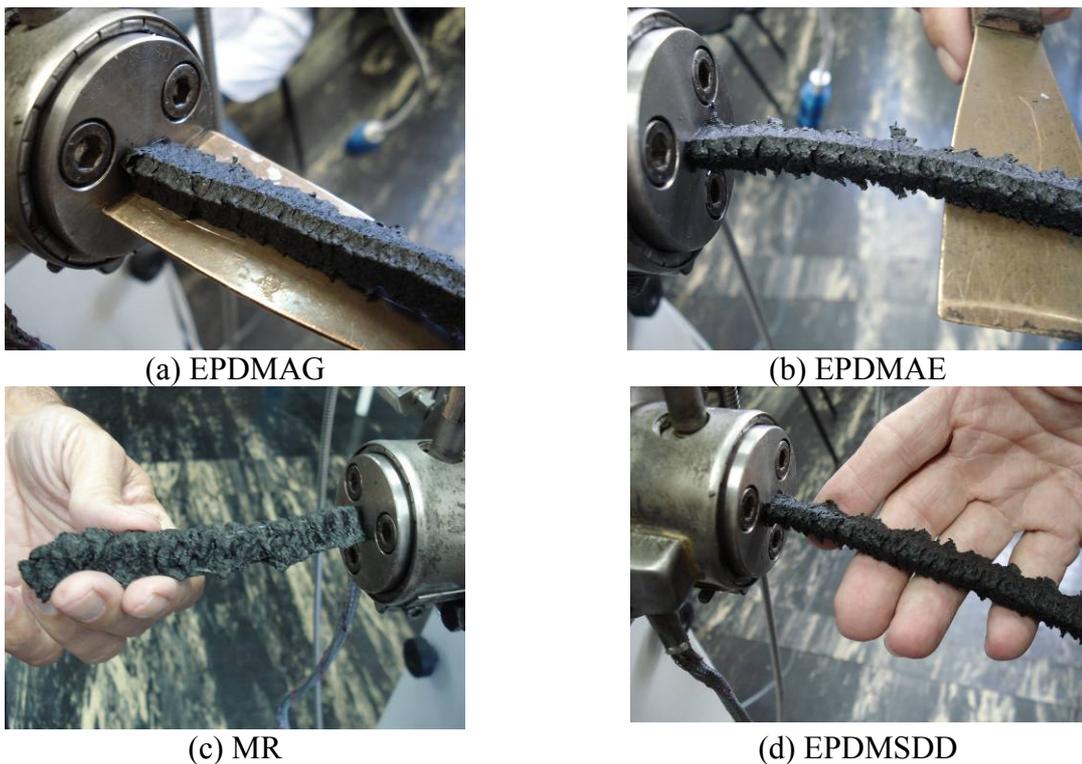


Figura 66 - Perfis de extrusados das amostras EPDM/EPDM-R contendo diferentes agentes compatibilizantes

Nota-se que os perfis das amostras contendo EPDMAG e EPDMAE apresentam superfície mais bem acabada quando comparada com a amostra MR. Além disso, suas superfícies são menos quebradiças. Resultado semelhante foi observado com o EPDMSDD, porém os perfis apresentaram espessura mais fina (EPDMSDD).

É importante ressaltar que as misturas estudadas não apresentam em sua composição compostos de acabamento, utilizados nas misturas para dar acabamento à amostra. Sendo assim, superfícies mais quebradiças revelam o nível de tensão armazenada na amostra durante o cisalhamento, traduzidas pela energia de processamento, conforme mostrado na Tabela 19.

Foram avaliados o inchamento dos extrusados após 1 (uma) hora de encerrado o processamento. Esses resultados são apresentados na Tabela 20. Considerando que o perfil da extrusora utilizada foi uma matriz Garvey, foi escolhida a distância A, conforme descrito no item 5.3.5.10.

Tabela 20 - Inchamento do extrusado (Die swell)

Amostras	Inchamento (%)
Engage/EPDMAE	1,31
Engage/EPDMAG	1,14
Engage/EPDMSDD	-1,01
MR	15,48

Os resultados de inchamento após o processamento mostraram que a amostra sem compatibilizante MR foi a aquela que apresentou maior valor de deformação permanente, maior inchamento. Esse resultado está diretamente relacionado com a deformação e recuperação da amostra (energia de armazenamento). Neste caso, o resultado indica que a mistura sem compatibilizante não consegue recuperar sua deformação, liberando energia em forma de calor e não a utilizando como energia reversível. Por outro lado, a amostra contendo EPDMSDD apresentou um pequeno encolhimento associado à compactação da amostra.

As amostras contendo EPDMAG e EPDMAE apresentam os menores valores de inchamento, respectivamente. Esse resultado revela que os agentes compatibilizantes citados atuam na mistura de modo modificar a viscoelasticidade, ou seja, dispersando a carga.

6.7.3 Estudo do comportamento reológico da mistura EPDM/EPDMR por RPA

O módulo complexo tem sido utilizado por vários pesquisadores (PAYNE, 1962; FRÖHLICH *et al.*, 2005) para avaliação da interação carga-polímero. A Figura 67 mostra a variação do G^* com a deformação, para as amostras não-vulcanizadas. Nota-se que a baixas deformações a amostra contendo Engage apresenta menores valores de G^* . Este resultado indica uma preferência para menor formação de agregados, ou seja, favorece a interação carga polímero. Comparado os valores de G^* para os compatibilizantes estudados não se observou variações significativas entre as amostras.

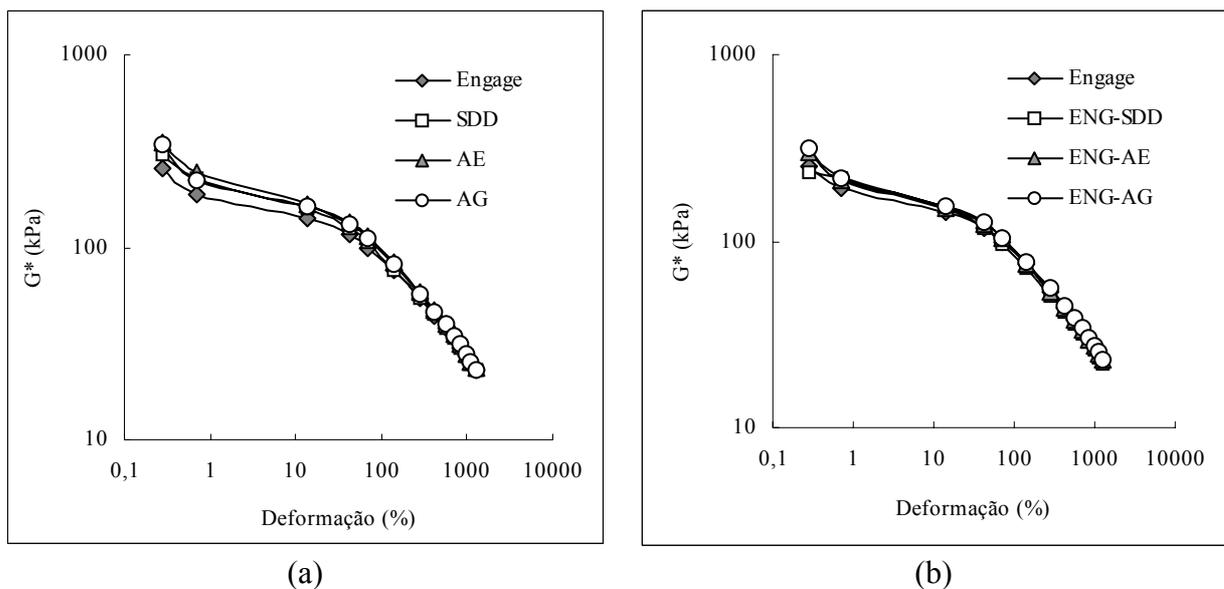


Figura 67 - Variação do módulo complexo em função da deformação para amostras compatibilizadas: (a) compatibilizante puro e (b) compatibilizante associado com Engage

Analisando os compatibilizantes associados ao Engage uma pequena diferença foi observada, entretanto não há como avaliar quantitativamente essas diferenças. Esta dificuldade em se observar as possíveis alterações reológicas promovidas pelos agentes compatibilizantes pode ser devido à baixíssima taxa de cisalhamento do RPA, quando comparado com a extrusora, por isso conseguimos observar diferenças significativas na extrusão e o mesmo não ocorre no RPA.

Na Figura 68 é possível avaliar com maior precisão o efeito da associação Engage/compatibilizante no módulo complexo. Dentre as amostras estudadas somente aquela contendo EPDMAE mostrou variações significativas no módulo complexo. A associação com o Engage produziu uma diminuição do módulo complexo, indicando uma maior associação carga-polímero. Nos resultados de propriedades mecânicas a adição de Engage/EPDMAE aumenta a resistência à tração da amostra quando comparada com EPDMAE puro, 4,255 MPa e 3,782 MPa, respectivamente.

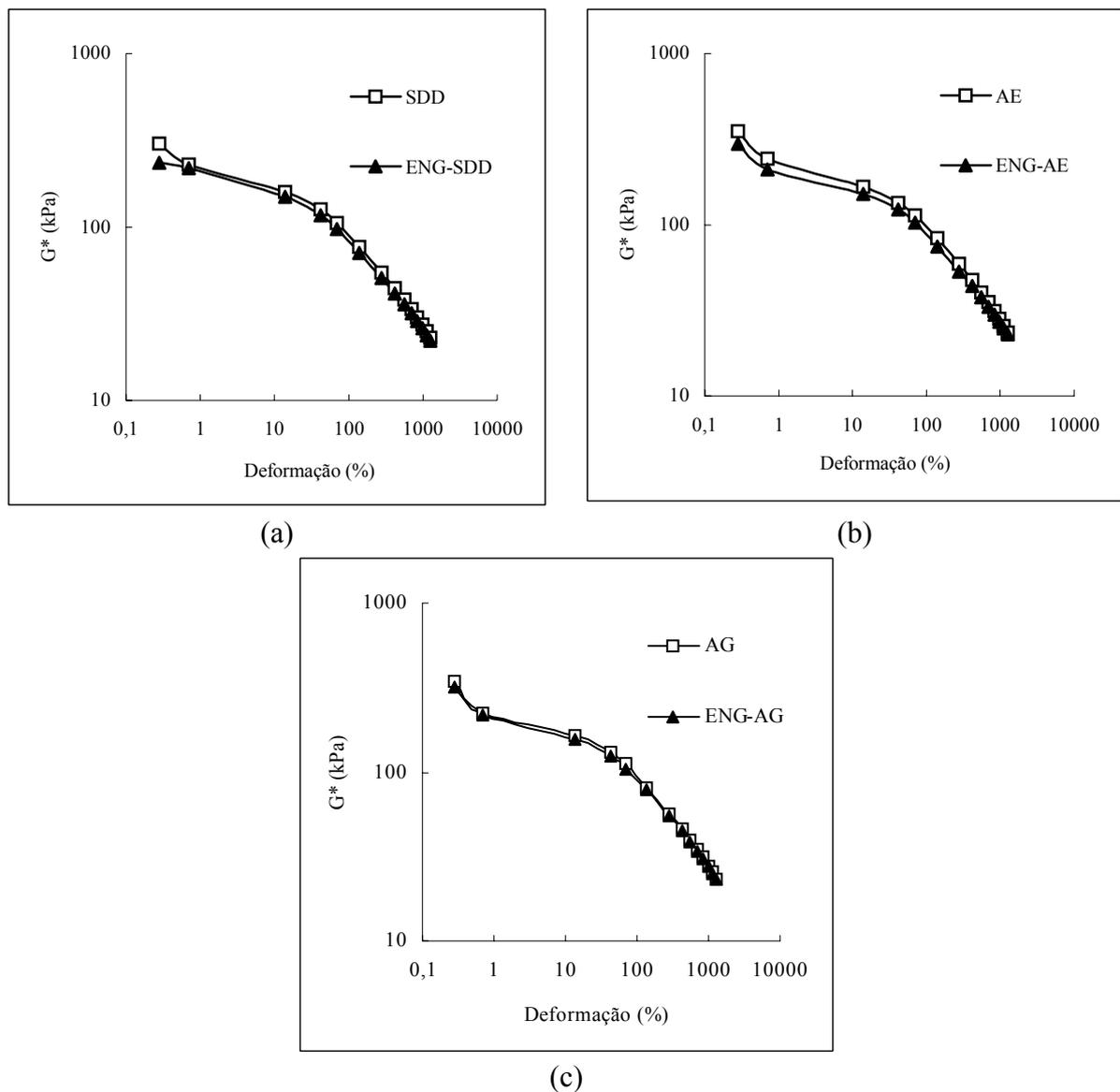


Figura 68 - Variação do módulo complexo em função da deformação para amostras compatibilizadas com e sem associação com Engage: (a) EPDMSDD, (b) EPDMAE e (c) EPDMAG

Este resultado pode estar associado à interação carga-polímero. No entanto o mesmo comportamento não foi observado para o EPDMSDD e o EPDMAG. Sendo assim, a melhoria das propriedades mecânicas observadas nas misturas associadas ao Engage deve ser creditada preferencialmente da compatibilização.

A Figura 69 apresenta o comportamento dos módulos elástico e viscoso em função da deformação. O cruzamento observado entre as curvas do módulo traduz a mudança entre os comportamentos elástico e viscoso da amostra. Em misturas que apresentam reticulação esse cruzamento caracteriza as contribuições elásticas e viscosas provenientes da formação dessas ligações.

A amostra contendo Engage puro apresenta grande região viscosa e caráter elástico somente a baixas deformações. A presença dos agentes compatibilizantes confere maior caráter elástico ao material, principalmente as amostras sem Engage. Os resultados de deformação mostraram que a amostra contendo Engage apresenta elevada deformação. Este resultado é atribuído à alta deformação plástica do material o que corrobora com os resultados presentes nesses ensaios.

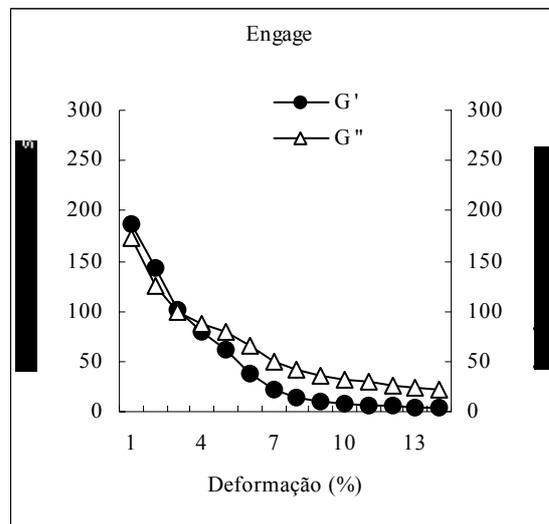
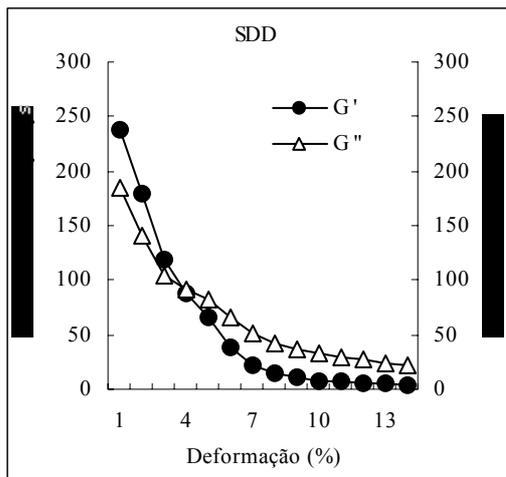
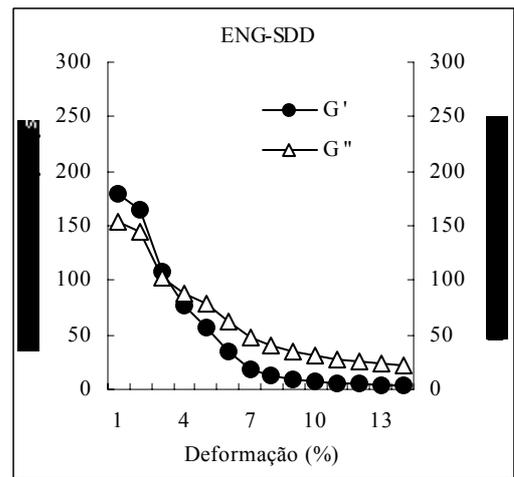


Figura 69 - Variação do módulo elástico e viscoso em função da deformação para amostras contendo apenas Engage

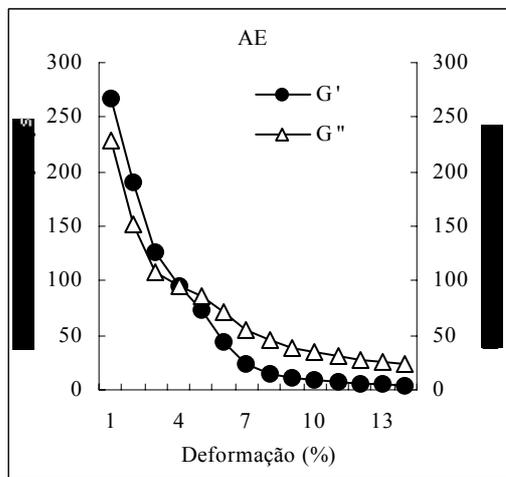
Quando da associação Engage/compatibilizante, Figura 70, observou-se uma redução da fase elástica quando comparado com a amostra sem Engage. Este resultado também corrobora os resultados de deformação na ruptura em que, as menores deformações foram observadas para as amostras sem Engage.



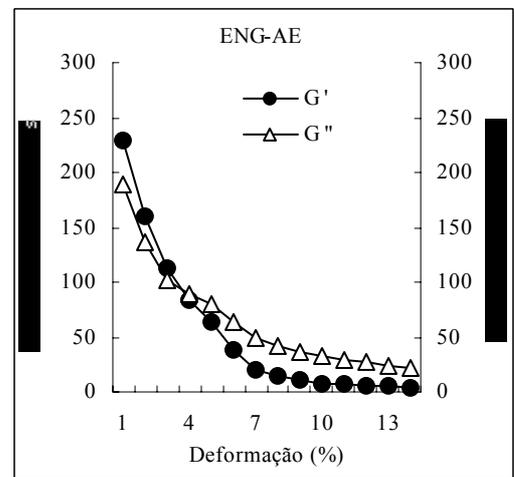
(a)



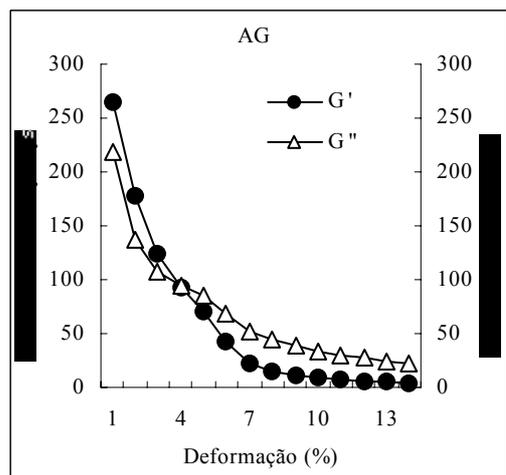
(b)



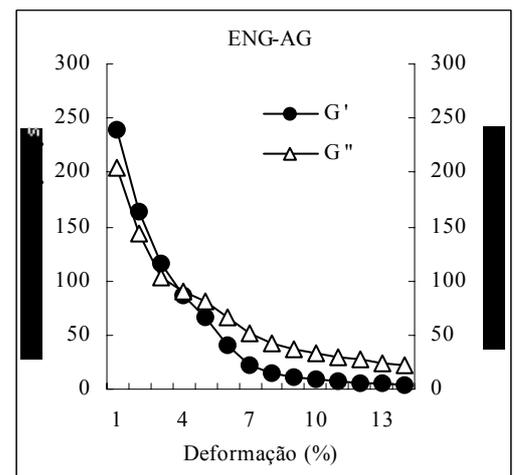
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 70 - Variação do módulo elástico e viscoso em função da deformação para amostras compatibilizadas (5 phr) com e sem associação com Engage: (a) EPDMSDD, (b) Eng/EPDMSDD, (c) EPDMAE, (d) Eng/EPDMAE, (e) EPDMAG e (f) Eng/EPDMAG

Os resultados de processabilidade em misturador interno mostraram que todos os parâmetros de processamento mantiveram-se inalterados e praticamente iguais para todas as

amostras estudadas. A viscosidade complexa é também um sinalizador relacionado aos parâmetros de processabilidade, além da sua indicação reológica. Os resultados de viscosidade, Figuras 71 a-c, também não apresentaram alterações significativas com a presença de agentes compatibilizantes e o Engage.

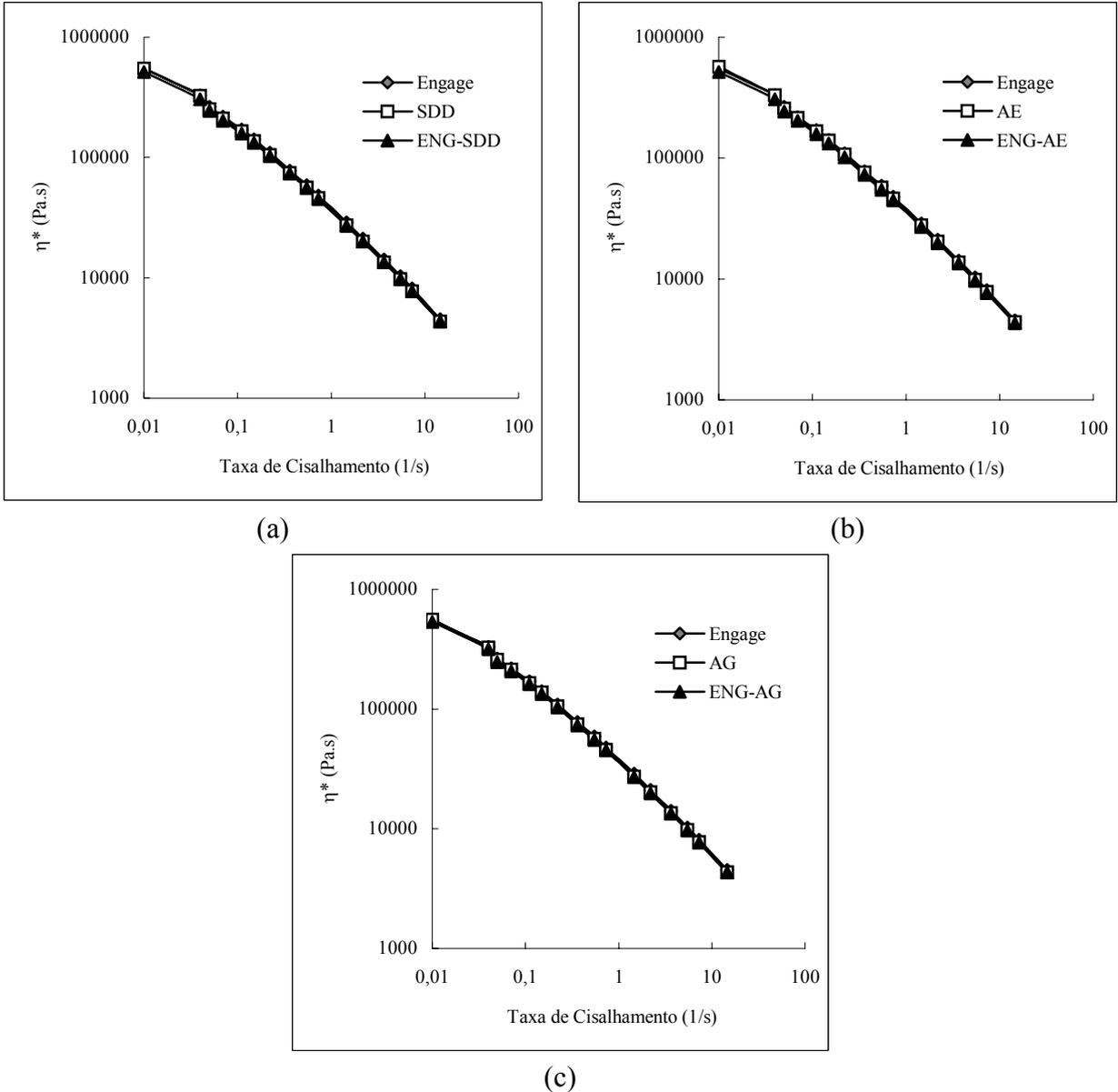
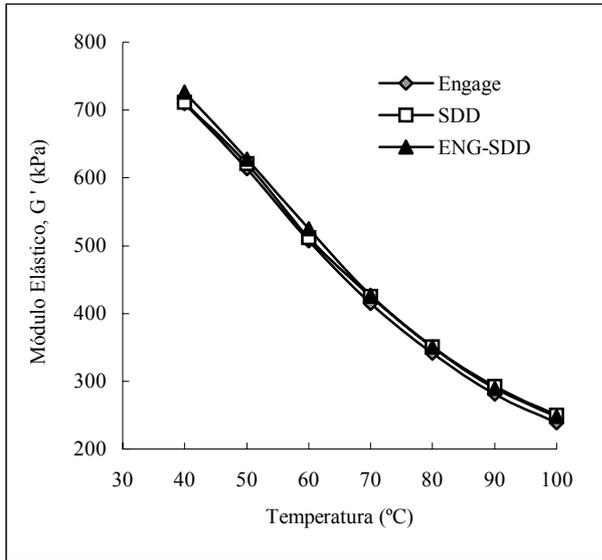


Figura 71 - Efeito do Engage e do compatibilizante puros ou associados na variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento: (a) EPDMSDD, (b) EPDMAE e (c) EPDMAG

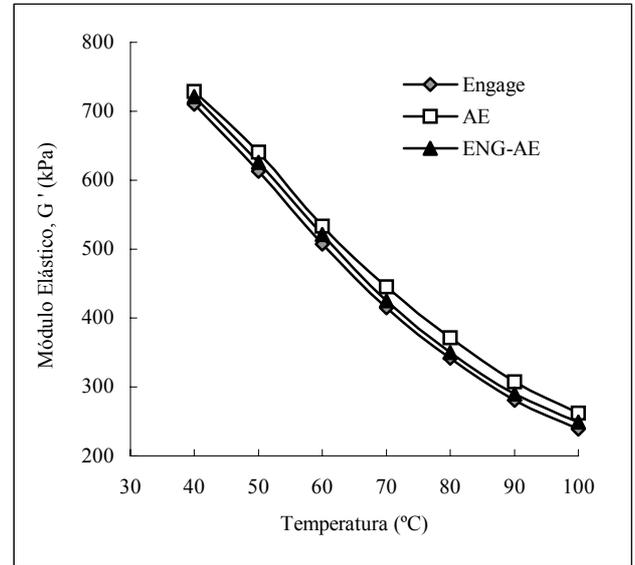
Este resultado pode estar associado às condições experimentais de temperatura, cisalhamento e ou tipo de ensaio realizado para essas amostras. Uma vez que se observaram alterações significativas no processo por extrusão. A taxa de cisalhamento do RPA é muito baixa e, portanto, não simula as condições de extrusão.

Na Figura 72, observa-se que o módulo elástico aumenta ligeiramente para mistura contendo EPDMAG e EPDMAE puro e associado com Engage. Este resultado está relacionado com a maior interação carga-polímero, o que confere maior estabilidade térmica e dimensional a mistura.

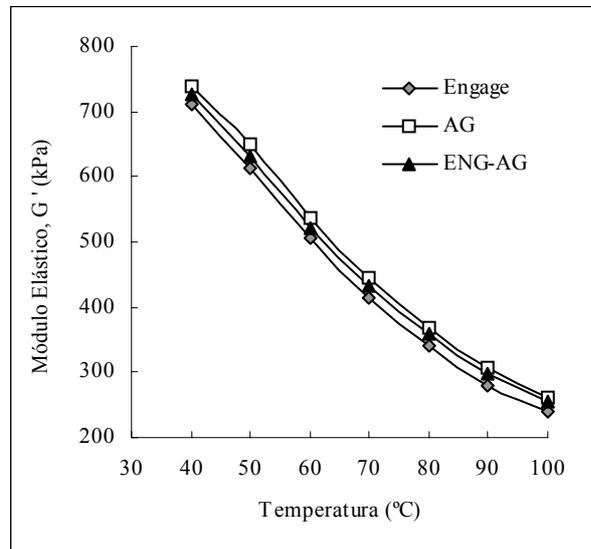
A mistura contendo EPDMAE e EPDMAG apresenta módulo elástico superior em toda faixa de temperatura estudada. Este resultado pode ser atribuído a maior estabilidade térmica da mistura e também a maior compactação do material. É interessante notar que este comportamento somente foi observado para os compatibilizantes de cadeia longa, pois o EPDMSDD não apresentou alterações significativas, entretanto apresenta boa estabilidade térmica no que se refere a manutenção do módulo.



(a)



(b)



(c)

Figura 72 - Efeito do Engage e do compatibilizante puros ou associados na variação do módulo elástico com a temperatura: (a) EPDMSDD, (b) EPDMAE e (c) EPDMAG

6.8 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras estudadas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e o procedimento para preparação das amostras foi apresentado no item 5.3.5.11.



(a) MR



(b) Engage



(c) EPDMSDD (5phr)



(d) EPDMSDD (10phr)



(e) Engage/EPDMSDD (5phr/5phr)



(f) Engage/EPDMSDD (5phr/10phr)

Figura 73 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo resíduo e compatibilizante EPDMSDD, com e sem Engage

A Figura 73-a mostra a morfologia da amostra MR. Observa-se a presença de resíduo na superfície da borracha EPDM. Essas partículas estão distribuídas na forma de agregados

que apresentam morfologia diversa. Além disso, foi possível observar diferentes áreas em escuro indicando a ausência de carga nessa matriz e, conseqüentemente revelando a baixa dispersão.

A adição de 5 phr de Engage promove uma alteração significativa na morfologia dessa amostra, Figura 73-b. De certo modo nota-se uma melhor dispersão da carga por conta do Engage, auxiliar de processamento. Observam-se também indicativos de regiões cristalinas supostamente associadas à presença do Engage.

Observa-se uma alteração expressiva na morfologia com a presença do EPDMSDD, Figura 73. Nota-se uma boa dispersão dos resíduos na matriz e também um aspecto mais uniforme quanto à aparência da superfície, Figura 73- c. Além disso, foi possível perceber a presença de partículas envolvidas em uma camada que supostamente possa ser a do EPDMSDD. Isso justificaria as suposições que suportam os resultados de propriedades mecânicas observados nessa dissertação.

A morfologia apresentada pela mistura EPDMSDD contendo 10 phr (Figura 73- d) revelou que, neste teor, ocorreu um favorecimento para formação de agregados particulados na superfície do material, corroborando os resultados de propriedades mecânicas e de inchamento com solventes.

Nas amostras contendo Engage associado ao EPDMSDD, nota-se que na concentração de 5 phr de EPDMSDD a presença de Engage favorece a dispersão e altera profundamente a morfologia da mistura, Figura 73-e. No entanto, quando se aumenta a quantidade de compatibilizante, 10 phr, nota-se novamente um favorecimento da formação de agregados. Este resultado indica que a formação dos agregados depende da concentração de agente compatibilizante, Figura 73-f.

Nota-se que a adição EPDMAE e Engage produz uma modificação morfológica expressiva na mistura, Figura 74. O aumento da quantidade de EPDMAE, 10 phr, promoveu uma maior distribuição dos resíduos e também se percebe a formação de partículas maiores indicando a formação de agregados.

As micrografias das misturas contendo EPDMAE associado ao Engage mostram que a presença do Engage aumenta a dispersão das cargas e que para a amostra contendo 10 phr, nota-se uma distribuição mais homogênea das cargas na superfície.

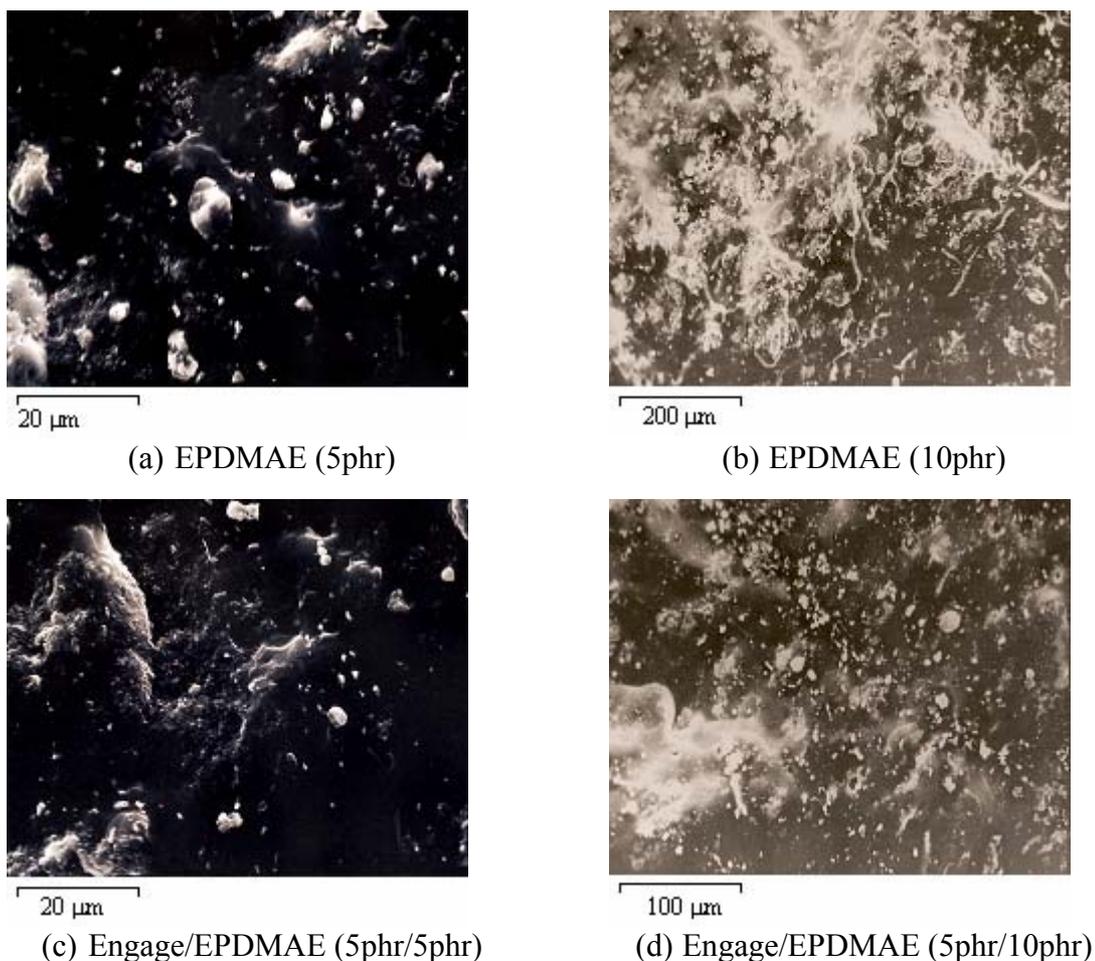
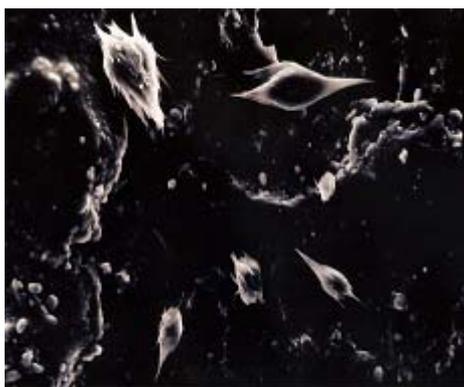


Figura 74 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo resíduo e compatibilizante EPDMAE, com e sem Engage

A Figura 75 mostra as micrografias das amostras contendo EPDMAG com e sem Engage. Nota-se que na presença de EPDMAG, Figura 75-a, pequenas partículas encontram-se dispersas na superfície, enquanto outras partículas aparentam estar envolvidas por uma fase que, supostamente pode ser atribuída ao EPDMAG. O aumento da quantidade de EPDMAG produz uma morfologia concentrada em aparentes regiões contendo alta concentração de cargas. Percebe-se também a presença de partículas de resíduo distribuídas na matriz.

A mistura contendo EPDMAG e Engage, Figura 75-c, caracteriza-se por apresentar morfologia mais compactada com partículas de resíduo na superfície com características bem definidas. Este resultado é atribuído a maior dispersão da mistura produzida pelo Engage. O aumento da quantidade de agente compatibilizante para 10 phr produz uma morfologia aparentemente mais compactada com fases bem definidas, na qual a mais clara é atribuída à presença de Engage/compatibilizante, juntamente com o resíduo.

Comparativamente os agentes compatibilizantes EPDMAE e EPDMAG produziram morfologias diferentes seja com ou sem Engage. Considerando que esses agentes compatibilizantes apresentam como única distinção a presença de uma dupla ligação, neste caso o EPDMAG, as diferenças observadas quando ao brilho, distribuição, uniformidade e presença de agregados encontram como único motivador conclusivo a presença da dupla ligação. No entanto, através das micrografias apresentadas não é possível dizer se a presença da dupla ligação promove uma maior dispersão na mistura, ou atua na reticulação.



(a) EPDMAG (5phr)



(b) EPDMAG (10phr)



(c) Engage/EPDMAG (5phr/5phr)



(d) Engage/EPDMAG (5phr/10phr)

Figura 75 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo resíduos e compatibilizante EPDMAG, com e sem Engage

7 CONCLUSÃO

Considerando as dificuldades em se reciclar elastômeros vulcanizados, principalmente no que tange ao reprocessamento destes resíduos e a baixa adesão com a matriz polimérica, os resultados de reologia, reometria e propriedades mecânicas, alcançados nesta dissertação, destacam a importância e eficiência do uso de agentes compatibilizantes na incorporação de resíduos elastoméricos em seu processo original.

Foram avaliados diversos fatores capazes de influenciar na compatibilização das cargas (EPDM-R) com a matriz polimérica, tais como: agentes compatibilizantes com tamanho de cadeia diferente, influência da presença de insaturações na cadeia graftizada do agente compatibilizante, diferentes teores de compatibilizante na mistura (5 e 10 phr) e associação destes compatibilizantes com o Polietileno-octileno (Engage). É importante destacar, que cada compatibilizante, estando ou não associado com Engage, obteve comportamento diferente no que tange a melhoria propriedades finais, não tendo como eleger um compatibilizante mais adequado.

No entanto, no que diz respeito ao processamento, o par Engage/EPDMSDD (5 phr/5phr) foi o que apresentou uma maior facilidade em extrusar o material, possuindo melhores propriedades mecânicas frente às demais composições.

Ainda no que se refere ao processamento das misturas de EPDM/EPDM-R foi possível concluir que a taxa de cisalhamento é um fator determinante e capaz de refletir ou não a eficiência dos agentes compatibilizantes. Quando as misturas foram realizadas no misturador interno HAAKE, não foram observadas variações de torque mesmo com o uso de diferentes tipos de agente compatibilizante EPDMSDD, EPDMAE e EPDMAG. Ao processar as mesmas misturas em uma extrusora, notou-se expressiva variação do torque com o tipo de agente compatibilizante adicionado na composição.

Outrossim, foi verificado no processamento por extrusão, que a mistura MR apresentou extrema dificuldade em ser processada, apresentando inclusive um perfil característico de não homogeneidade e formação de agregados, conforme pode ser observado na Figura 69. No entanto quando da presença dos agentes compatibilizantes associados ao Engage, notou-se uma maior facilidade de dispersão das cargas, mistura mais homogênea, e um processamento mais fácil e uniforme. Este resultado revelou que a adição dos agentes compatibilizantes é uma condição necessária e determinante na recuperação dos resíduos elastoméricos vulcanizados, pelo processo de extrusão.

O aumento da quantidade de agente compatibilizante de 5 para 10 phr, promoveu uma redução das propriedades mecânicas sugerindo uma menor adesão entre as fases, provavelmente devido a saturação da interface carga-polímero.

A associação do Engage aos compatibilizantes, mostrou-se vantajosa apenas para as misturas contendo 5 phr de compatibilizante, embora tenha aumentado as propriedades reométricas quando associado à 10 phr.

Com relação as propriedades mecânicas, observou-se que o compatibilizante de cadeia curta, EPDMSDD, apresentou os melhores resultados, fato este atribuído a maior facilidade deste compatibilizante em permear para interface carga-matriz. Dentre os compatibilizante de cadeia longa, EPDMAE e EPDMAG, os melhores resultados foram obtidos para o EPDMAG, provavelmente devido à presença de insaturações na cadeia graftizada deste compatibilizante.

Os ensaios de envelhecimento das misturas revelaram uma boa resistência ao envelhecimento quando estão presentes os agentes compatibilizantes, sugerindo uma proteção ao material durante a oxidação.

A avaliação das propriedades físico-químicas mostrou a influência que os compatibilizantes exercem na mistura. Com o aumento da temperatura para 60°C verificou-se claramente uma maior adesão entre as fases para mistura contendo EPDMSDD, traduzida

pelos baixos valores de coeficiente de difusão. Embora costume se associar os resultados de inchamento com solvente, aos resultados de densidade de ligações cruzadas, verificou-se, neste caso, que a mistura contendo EPDMSDD apresentou os menores valores de densidade de ligações cruzadas. Deste modo, os resultados obtidos nas propriedades físico-químicas revelam a efetiva ação compatibilizante promovida pelos grupos dodecil.

De um modo geral foi possível concluir que apesar de ainda serem necessários aprofundamentos com relação ao efeito dos agentes compatibilizantes no processo de recuperação de resíduos elastoméricos vulcanizados, a estratégia de compatibilização mostrou-se de grande potencial no cenário da reciclagem.

8 SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

- Avaliar o efeito da quantidade de carga, junto aos compatibilizantes, nos diferentes tipos de processamento estudados.
- Avaliar a influência da granulometria das partículas de resíduo, nas propriedades e nos diferentes tipos de processamento estudados.
- Realizar um estudo com quantidades diferentes de compatibilizante, de modo a identificar melhor a questão da saturação da interface carga-polímero.
- Aprofundar estudos no que diz respeito à processabilidade da mistura em diferentes condições de temperatura e frequência, principalmente no processo de extrusão.
- Formular composições contendo os óleos de processamento, os quais fornecem o acabamento final do material, de modo a verificar de que maneira a presença dos agentes compatibilizantes interfere no acabamento do produto, em termos de aparência e propriedades físico-mecânicas.
- Estudar o efeito da adição de EPDM-R e dos agentes compatibilizantes, em seus diferentes teores, na estabilidade térmica da mistura.
- Extrusar um perfil automotivo e avaliar na prática, a performance do produto contendo resíduo.
- Avaliar a viabilidade econômica em se recuperar resíduos utilizando a técnica de compatibilização.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. (2000); "Reclamation and recycling of waste rubber"; **Progress in Polymer Science** **25**, 909-948.

AMIN, M.; NASR, G.M.; ATTIA, G.; GOMAA A.S. (1996); "Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizate by solvent penetration"; **Material Letters** **28**, 207-213.

ANDRÉ, M.; WRIGGERS, P. (2005); "Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization"; **International Journal of Solids and Structures** **42**, 4758-4778.

ARAVIND, P.; ALBERT, C.; RANGANATHAIAH, J.V.; KURIAN, S. THOMAS (2004); "Compatibilizing effect of EPM-g-MA in EPDM/poly(trimethylene terephthalate) incompatible blends"; **Polymer** **45**, 4925-4937.

ASTM D2230-96 – American Society for Testing and Materials; "Standard Test Method for Rubber Property – Extrudability of Unvulcanized Compounds", section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.

ASTM D297-93 – American Society for Testing and Materials; "Standard Test Method for Rubber Products – Chemical analysis", section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.

ASTM D412-87 – American Society for Testing and Materials; "Standard Test Method for Rubber Property - Tension", section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.

ASTM D573-81 – American Society for Testing and Materials; "Standard Test Method for Rubber Property – Deterioration in air oven", section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.

ASTM D624-86 – American Society for Testing and Materials; "Standard Test Method for Rubber Property – Tear resistance", section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.

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.; CRESPO, J.S.; BERTOLINO, J.R.; SOLDI, V.; PIRES, A.T.N. (1999) "Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination" **J. Braz. Chem. Soc.** **10**, 31-34.

BLASS, A.; In: Processamento de polímeros, 2º Edição, Editora UFSC, São Carlos, 1988.

BOKOBZA, L.; RAPOPORT, O. (2002); "Reinforcement of natural rubber"; **Journal of Applied Polymer Science** **85**, 2301-2316.

CORAN, A. Y.; PATEL, R. P. (1996); "Thermoplastic elastomers based on dynamically vulcanized elastomer-thermoplastic blends". In: Thermoplastic Elastomer, G. Holden; N.R. Lege; R. Quirk and H.E. Schroeder Eds, Hanser Publishers, New York, cap. 7, 153-185.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ROCHA, M. C. G. (2006); "Analysis of thermal properties and impact strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/EPDM mixtures in single screw extruder"; **Polymer Testing** **25**, 498–503.

CRESPO J. S.; ZANCHET, A.; DAL'ACQUA, N.; WEBER, T.; 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** **17**, 23-27.

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; FARIA, L.I.L. (2007) " Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis"; **Polímeros Ciência e Tecnologia** **17**, 5-9.

FANG, Y.; ZANG , M.; WANG, Y. (2001); "The status of recycling of waste rubber"; **Materials and Desing** **22**, 123-127.

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

FRÖHLICH, 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.

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

GHOSH, P.; CHAKRABARTI, A. (2000) "Effect of incorporation of conducting carbon black as filler on melt rheology and relaxation behaviour of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)"; **European Polymer Journal** **36**, 607- 617.

GNECCO, S.; POOLY, A.; KRAUSE, M. (1996); "Epoxidation of low-molecular-weigth Euphorbia lactiflua natural rubber *in situ* formed performic acid"; **Polymer Bulletin** **37**, 609-615.

GOPAKUMAR, S.; GOPINATHANNAIR, M. R. (2005); "Swelling characteristics of NR/PU block copolymers and the effect of NCO/OH ratio on swelling behaviour" **Polymer** **46**, 10419- 10430.

GRULKE, E. A.; BRANDRUP, J. IMMERGUT, E. H.; In: Polymer Handbook, 4º Edição, traduzido por John Wiley & Sons, New York, 1999.

GUERRA, B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. (2004) "Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições"; **Polímeros Ciência e Tecnologia** **14**, 289-294.

HAROGOPPAD, S. B.; AMINABHAVI, T. M. (1991) "Diffusion and Sorption of Organic Liquids through Polymer Membranes. 5. Neoprene, Styrene-Butadiene-Rubber, Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer, and Natural Rubber versus Hydrocarbons (C₈-C₁₆)" **Macromolecules** **24**, 2598-2605.

HARPER, C. A.; In: Modern plastics handbook, McGraw-Hill, New York, 1999.

HEPBURN, C.; "Rubber compounding ingredients – Need, theory and innovation. Part I: Vulcanising systems, antidegradants and particulate fillers for general purpose rubbers". In: Rapra Review Reports, Rapra Technology Ltda.; England, report 79, vol. 7, n° 7, 1-71, 1994.

ISAYEV, AI.; CHEN, J.; TUKACHINSKY, A. (1995); "Novel ultrasonic technology for devulcanization of waste tyres"; **Rubber Chem. Technol** **68**, 267.

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

JANSEN, P.; "Utilização de EVA modificado com grupos mercaptan na compatibilização de misturas NBR/EVA", Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

JANSEN, P.; SOARES, B. G. (2001); "Mercapto-modified copolymers in polymer blends. II: The compatibilization of NBR/EVA blends"; **J. Appl. Polym. Sci.** **79**, 193-202.

JO, W.H.; KIM, J.Y.; LEE, M.S. (1994); "Ternary blends of phenoxy/SAN/poli(crapolactone) **Journal Polymer Science** **32**, 1321-1328.

JOHNSON, T.; THOMAS, S. (2000); "Effect of Epoxidation on the Transport Behaviour and Mechanical Properties of Natural Rubber"; **Polymer** **41**, 7511-7522.

KIM, J.K.; LEE, S.H.; HWANG, S.H. (2002); "Experimental Investigation of the Morphology Development and Mechanical Properties of Waste Ethylene Propylene Diene Monomer/Polypropylene Blend in Modular Intermeshing Corotating Twin-Screw Extruder" **Journal of Applied Polymer Science** **85**, 2276–2282.

KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. (1998); "Strategies for compatibilization of polymer blends"; **Progress Polymer Science** **23**, 707-757.

KUMAR, A.; COMMEREUC, S.; VERNEY, V. (2004); "Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization"; **Polymer Degradation and Stability** **85**, 751-757.

KUMNUANTIP, C.; SOMBATSOMPOP, N. (2003); "Dynamic Mechanical Properties and Swelling Behaviour of NR/reclaimed Rubber Blends"; **Materials Letters** **57**, 3167-3174.

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

MACHADO, A.V.; DUIN, M.V. (2005); "Dynamic vulcanization of EPDM/PE-based thermoplastic vulcanizates studied along the extruder axis"; **Polymer** **46**, 6575–6586.

MANRICH, S.; In: *Processamento de Termoplásticos*, 1º Edição, Editora Artliber, São Paulo, 2005.

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** **13**, 54-63.

MUKHOPADHYAY, S.; GUPTA, B. R. (1999); "Self-vulcanizable rubber blends based on epoxidized natural rubber and chlorosulphonated polyethylene"; **KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe** **52**, 80-87.

NETO, C. P.; "Epoxidação de borrachas SBR: obtenção e avaliação de propriedades", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 1999.

PAPAUTSKY, D. "Borracha Recuperação e Regeneração"; **Revista Borracha Atual** **45**, 42-50.

PARK, S. J.; SEO, M.K.; NAH, C. (2005); "Influence of surface characteristics of carbon blacks on cure and mechanical behaviors of rubber matrix compoundings"; **Journal of Colloid and Interface Science** **291**, 229–235.

PAYNE, A.R. (1962); **J. Appl. Polym. Sci.** **6**, 57.

PLUTA, M.; BARTCZAK, Z.; PAWLAK, A. (2001); "Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates" **Journal of Applied Polymer Science** **82**, 1423-1436.

PRITCHARD, G.; In: **Polymer plastics additive An A-Z reference**, 1º Edição, Chapman & Hall, Londres, 1998.

ROCHA, T. L. A. C.; SCHUSTER, R, H. (2004); "Estudo da modificação química de polidienos do tipo SBR e BR"; **Polímero** **14**, 318-321.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. (2001); " Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas"; **Polímeros Ciência e Tecnologia** **11**, 82-88.

RUTHERFORD , S.W.; KURTZ, R.E.; SMITH, M.G.; HONNELL, K.G.; COONS, J.E. (2005); "Measurement and correlation of sorption and transport properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) elastomers"; **Journal of Membrane Science** **263**, 57–65.

SANTOS, G. C.; "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.

SIDDARAMAIAH, S. R.; PREMAKUMAR, U. (1998); "Sorption and diffusion of aromatic penetrants into natural rubber blends"; **Polymer** **39**, 3925-3931.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; In: Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 5ª Edição, traduzido por R. B. Alencastro; L.F. Wircker; R.A.S. Gil, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1994.

SIRQUEIRA, A. S.; "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.

SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. (2006); "O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM"; **Polímeros Ciência e Tecnologia** **16**, 299-304.

SREEJA, T. D. (2003); "Cure Characteristics and Mechanical Properties of Short Nylon Fiber Reinforced Natural Rubber-Reclaimed Rubber Blends" **Polymer Plastic Technology and Engineering**. **42**, 239-252.

SUTANTO, P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L.P.B.M. (2006); "Modelling a continuous devulcanization in an extruder"; **Chemical Engineering Science** **61**, 7077-7086.

THOMAS, S.; OOMMEN, Z.; PREMALATHA, C.K.; KURIAKOSE, B. (1997); "Melt rheological behaviour of natural rubber/poly(methyl methacrylate)/natural rubber-g-poly(methyl methacrylate) blends"; **Polymer** **38**, 5611-5625.

WANG, X.; LUO, X. (2004); "A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene-propylene-diene elastomer via melt blending: morphology, mechanical properties, and rheology"; **European Polymer Journal** **40**, 2391-2399.

WANG, X.; ZHANG, H.; WANG, Z.; JIANG, B. (1997); "In situ epoxidation of ethylene propylene diene rubber by performic acid"; **Polymer** **38**, 5407-5410.

WANG, X.; ZHANG, H.; WANG, Z.; JIANG, B. (1997); "Toughening of poly(butylene terephthalate) with epoxidized ethylene propylene diene rubber"; **Polymer** **38**, 1569-1572.

WEBER, T.; "Revulcanização de rejeito industrial de copolímero de butadieno e estireno (SBR)", Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil, 2006.

Website: <http://www.ambientebrasil.com.br>

Website: <http://www.cempre.org.br>

Website: <http://www.global21.com.br>

Website: <http://www.institutoaqualung.com.br>

Website: <http://www.lei.adv.br/conam>

YEHIA, A. A.; STOLL, B. (1987); **Kautsch Gummi Kunst** **40**, 950.

ZATTERA, A. J.; FINKLER, M.; SCAPINI, P.; FREIRE, E.; ZENI, M. (2005);
"Compósitos de HDPE com Resíduos de Fibras Têxteis. Parte I: Caracterização Mecânica";
Polímeros Ciência e Tecnologia **15**, 171-175.