

UFRRJ

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

DISSERTAÇÃO

**Recuperação de Borracha EPDM Utilizando EPDM Modificado com
Dodecanotiol como Agente Compatibilizante**

Genilson Caldeira dos Santos

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

2006



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

**Recuperação de Borracha EPDM Utilizando EPDM Modificado com
Dodecanotiol como Agente Compatibilizante**

GENILSON CALDEIRA DOS SANTOS

Sob a Orientação do Professor
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
Junho de 2006

678.29

S237r

T

Santos, Genilson Caldeira dos, 1976-

Recuperação de borracha EPDM utilizando EPDM modificado com dodecanotiol como agente compatibilizante

/ Genilson Caldeira dos Santos. – 2006.

63 f. : il.

Orientador: Paulo Jansen de Oliveira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia.

Bibliografia: f. 58-63.

1. Borracha - Reaproveitamento – Teses. 2. Elastômeros – Reaproveitamento - Teses. 3. Borracha – Propriedades mecânicas – Teses. 4. Química da borracha – Teses. 5. Vulcanização – Teses. I. Oliveira, Paulo Jansen de, 1965-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Tecnologia.

III. Título.

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

GENILSON CALDEIRA DOS SANTOS

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ----/--/--

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

Prof. Ademir José Zattera, D.Sc. UCS

Prof^a. Márcia Gomes de Oliveira, D.Sc. INT

Prof^a. Dilma Alves Costa, D.Sc. UFRRJ

Dedico esta Dissertação

À memória de meu pai Teófilo de Pereira dos Santos, a minha mãe Eldite Caldeira dos Santos e a meus irmãos, por estarem sempre presentes transferindo incentivo e confiança.

A Gláucia Rejane Caldeira de Souza, minha esposa, amor, amiga e companheira, pela paciência, apoio, incentivo e compreensão, gestos que contribuíram decisivamente para realização desta Tese.

A Welky Gabriel Caldeira dos Santos, meu filho, razão de todo esforço.

A Paulo Jansen de Oliveira, pela confiança, paciência, incentivo, amizade e dedicação.

AGRADECIMENTOS

É com muito carinho e gratidão, que registro os meus sinceros agradecimentos a muitas pessoas, que foram fundamentais na realização deste trabalho. Com grande satisfação, gostaria de fazer um agradecimento especial:

À Deus por toda minha vida.

Aos meus amigos Juliano Borges Teixeira Magalhães e Karla Isabel Redighieri pela ajuda e amizade durante toda nossa jornada.

Ao pessoal do laboratório de Polímeros pela ajuda, amizade, apoio, paciência e pelos momentos de descontração. Nesta oportunidade gostaria de fazer uma menção especial a duas pessoas, Geôvanio Lima de Oliveira e Danieli Martins do Carmo, pela ajuda, amizade e apoio durante todo o curso.

A Paulo Jansen de Oliveira pela orientação, pela paciência, incentivo e pela amizade em todos os momentos de realização deste trabalho;

Aos meus amigos do Alojamento M-4 (423), que me receberam com muito carinho e nunca mediram esforços para me ajudar. É com grande prazer que agradeço a todos eles pela oportunidade de convivência, pelo aprendizado e pelos momentos de descontração;

À Nitriflex S.A, pela utilização de alguns de seus equipamentos, em especial a Rodrigo da Silva Oliveira, Marcia Valéria Oliveira, Beatriz Viera de Lima, Marcus Vinícius Novello, Priscila Carvalho Giglio, Thais da Silva Ribeiro e Luis Carlos dos Reis.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia pela contribuição e ajuda nas análises mecânicas;

Aos professores, alunos e funcionários do IT.

A todos aqueles que me incentivaram ou que, de alguma forma, contribuíram para a confecção desta Dissertação.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

LISTA DE SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

1.INTRODUÇÃO.....	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Panorama mundial e brasileiro das borrachas sintéticas e naturais.....	3
2.2. Reciclagem de resíduos elastoméricos.....	4
2.2.1. Aspectos gerais.....	4
2.2.2. Resíduos elastoméricos em aterros sanitários.....	5
2.3. Técnicas utilizadas na reciclagem de elastômero.....	5
2.3.1. Método químico.....	5
2.3.2. Processos biotecnológicos para regeneração de resíduos.....	6
2.3.3. Método físico.....	6
2.3.3.1. Processos mecânicos.....	6
2.3.3.2. Devulcanização empregando microondas.....	8
2.3.3.3. Devulcanização utilizando energia ultra-sônica.....	8
2.4. Vulcanização.....	9
2.5. Efeito da adição de carga em elastômeros.....	14
2.5.1. Características do negro de fumo.....	15
2.6. Compatibilização.....	16
2.7. Borracha EPDM (Terpolímeros de etileno-propileno-norboneno).....	19
3. OBJETIVO.....	21

4. HIPÓTESE CIENTÍFICA.....	22
4.1. Vantagens.....	22
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
5.1. Materiais.....	23
5.2. Equipamentos utilizados.....	23
5.3. Métodos.....	23
5.3.1. Tratamento do resíduo de borracha (EPDMR).....	23
5.3.2. Preparação do agente compatibilizante.....	24
5.3.2.1. Síntese do EPDM modificado com dodecanotiol.....	24
5.3.2.2. Caracterização do agente compatibilizante (EPDMDDDSH).....	24
5.3.2.2.a. Titulação.....	24
5.3.2.2.b. Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	24
5.3.2.2.c. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ¹³ C).....	25
5.3.3. Preparação das misturas.....	25
5.3.3.1. Determinação dos parâmetros reométricos de vulcanização.....	25
5.3.3.2. Elaboração dos corpos de prova.....	26
5.4. Avaliação das propriedades físico-mecânicas.....	26
5.4.1. Resistência à tração e módulo a 100%.....	26
5.4.2. Resistência ao rasgamento.....	26
5.4.3. Ensaio de inchamento – volume de borracha na rede inchada (V _r).....	26
5.4.4. Densidade das amostras.....	27
5.4.5. Determinação da cinética de vulcanização.....	27
5.4.6. Determinação dos parâmetros viscoelásticos das misturas de EPDM.....	28
5.4.7. Estratégia utilizada para elaboração dos ensaios realizados nesta dissertação.....	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
6.1. Determinação do teor de dodecanotiol (DDSH) incorporado no EPDMDDSH.....	30
6.2. Caracterização do EPDMDDSH por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	30
6.3. Caracterização do EPDMDDSH por espectroscopia de ressonância magnética nuclear ¹³ C.....	31
6.4. Análise granulométrica do EPDMDDSH.....	33
6.5. Ensaio de reometria de disco oscilatório.....	33
6.6. Efeito da quantidade de resíduo EPDMR e do agente compatibilizante EPDMDDSH nos parâmetros reométricos de diferentes temperaturas.....	35
6.7. Efeito da temperatura nos parâmetros de vulcanização.....	38
6.8. Propriedades mecânicas.....	40
6.8.1. Resistência à tração.....	40
6.8.2. Deformação na ruptura.....	41
6.8.3. Resistência ao rasgamento.....	42
6.9. Determinação do teor de borracha inchada.....	43
6.10. Estudo da reologia por RPA.....	44
6.10.1. Efeito da adição de EPDMDDSH no módulo elástico.....	44
6.11. Estudo da cinética de vulcanização por reometria: Efeito do teor de EPDMR e da presença do EPDMDDSH nos parâmetros cinéticos da reação de vulcanização.....	54
7. CONCLUSÕES.....	56

8. SUGESTÕES.....	57
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição de borrachas consumidas no setor de pneumáticos em 1995.....	3
Tabela 2. Influência do tipo de ligação enxofre-borracha nas propriedades físicas de vulcanizados.....	10
Tabela 3. Influência do grau de reticulação (ligação cruzada) nas propriedades físicas de vulcanizados.....	11
Tabela 4. Classificação dos aceleradores em função da velocidade de vulcanização.....	11
Tabela 5. Sistemas de vulcanização convencional, semi-eficiente e eficiente.....	12
Tabela 6. Formulação básica para elastômeros.....	14
Tabela 7. Tipos de negro de fumo e suas aplicações.....	15
Tabela 8. Efeito do tamanho da partícula e da estrutura do negro de fumo no processamento.....	16
Tabela 9. Efeito do tamanho da partícula e da estrutura do negro de fumo nas propriedades dos vulcanizados.....	16
Tabela 10. Tipos de misturas e suas estratégias para compatibilização.....	18
Tabela 11. Formulação das misturas EPDM.....	25
Tabela 12. Dados da reação de funcionalização do EPDM e de conversão da reação.....	30
Tabela 13. Parâmetros de cura de misturas de EPDM a 150 °C.....	33
Tabela 14. Parâmetros de cura de misturas de EPDM a 160 °C.....	34
Tabela 15. Parâmetros de cura de misturas de EPDM a 170 °C.....	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolução do consumo de borracha no Brasil: Natural e sintéticas.....	4
Figura 2. Esquema ilustrativo do processo de extrusão utilizado para a devulcanização da borracha EPDM.....	7
Figura 3. Processo de extrusão: EPDM saindo do orifício da extrusora.....	7
Figura 4. Modelo ilustrativo dos pontos de quebra das ligações cruzadas: (a) modelo da cadeia reticulada e (b) deformação da cadeia por cisalhamento.....	8
Figura 5. Esquema ilustrativo de uma reticulação a base de enxofre.....	9
Figura 6. Possíveis estruturas obtidas na reação de vulcanização em elastômeros.....	10
Figura 7. Esquema representativo da participação do ZnO na ativação do sistema de vulcanização.....	13
Figura 8. Esquema representativo da ação do ZnO na ligação polissulfídica.....	13
Figura 9. Estratégia de compatibilização.....	17
Figura 10. Estrutura do EPDM e de seus respectivos dienos.....	19
Figura 11. Peças de EPDM que são usadas na fabricação do carro.....	20
Figura 12. Esquema ilustrativo da interação entre o EPDMDDSH e o resíduo (EPDMR).....	22
Figura 13. EPDM (a) moída e (b) borrachão de EPDM.....	24
Figura 14. Curvas típicas de reômetro de disco oscilatório.....	26
Figura 15. Curva reométrica da variação do torque em função do tempo.....	28
Figura 16. Estratégia experimental da mistura EPDM/EPDMR/EPDMDDSH.....	29
Figura 17. Espectros de FTIR para (a) EPDM e (b) EPDMDDSH.....	31
Figura 18. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ¹³ C do EPDM.....	32
Figura 19. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ¹³ C do EPDMDDSH.....	32

Figura 20 a. Efeito da adição de EPDMDDSH na variação da diferença do torque a 150 °C.....	36
Figura 20 b. Efeito da adição de EPDMDDSH na variação da diferença do torque a 160 °C.....	36
Figura 20 c. Efeito da adição de EPDMDDSH na variação da diferença do torque a 170 °C.....	36
Figura 21 a. Efeito da adição de EPDMDDSH e do teor de EPDMR no tempo ótimo de vulcanização à 150 °C.....	37
Figura 21 b. Efeito da adição de EPDMDDSH e do teor de EPDMR no tempo ótimo de vulcanização à 160 °C.....	37
Figura 21 c. Efeito da adição de EPDMDDSH e do teor de EPDMR no tempo ótimo de vulcanização à 170 °C.....	37
Figura 22 a. Efeito da temperatura de vulcanização no tempo ótimo de vulcanização da mistura sem EPDMDDSH.....	38
Figura 22 b. Efeito da temperatura de vulcanização no tempo ótimo de vulcanização da mistura com EPDMDDSH.....	38
Figura 23 a. Efeito da temperatura de vulcanização no tempo de segurança de vulcanização da mistura sem EPDMDDSH.....	39
Figura 23 b. Efeito da temperatura de vulcanização no tempo de segurança de vulcanização da mistura com EPDMDDSH.....	39
Figura 24 a. Efeito da temperatura de vulcanização no torque mínimo da mistura sem EPDMDDSH.....	39
Figura 24 b. Efeito da temperatura de vulcanização no torque mínimo da mistura com EPDMDDSH.....	39
Figura 25. Resistência à tração na ruptura em função do teor de EPDMR, com e sem EPDMDDSH.....	40
Figura 26. Resistência à deformação na ruptura em função do teor de EPDMR, com e sem EPDMDDSH.....	41
Figura 27. Efeito do EPDMDDSH e do teor de EPDMR na resistência ao rasgamento das composições de EPDM.....	42
Figura 28. Variação do Vr com a quantidade de carga EPDMDDSH.....	43
Figura 29. Extração das misturas com e sem EPDMDDSH.....	44
Figura 30. Efeito da adição de EPDMR no módulo elástico das composições de EPDM não vulcanizadas.....	45
Figura 31. Efeito da adição de EPDMR e de EPDMDDSH no módulo elástico das composições de EPDM não vulcanizadas.....	46
Figuras 32 a, b, c, d, e, f e g. Variação do módulo elástico com taxa de cisalhamento das mistura 0, 5, 10, 30, 50, 70 e 80 phr de EPDMR não vulcanizadas, respectivamente.....	47
Figura 33. Efeito da adição de EPDMR no módulo viscoso em função da taxa de cisalhamento, misturas não compatibilizadas e não vulcanizadas.....	49
Figura 34. Efeito da adição de EPDMR no módulo viscoso em função da taxa de cisalhamento, misturas compatibilizadas, não vulcanizadas.....	49
Figuras 35 a, b, c, d, e, f e g. Variação do módulo viscoso com taxa de cisalhamento das mistura sem, 5, 10, 30, 50, 70 e 80 phr de EPDMR não vulcanizadas, respectivamente.....	50
Figura 36. Efeito da adição de EPDMR na viscosidade em função da taxa de cisalhamento, misturas não compatibilizadas e não vulcanizadas.....	51

Figura 37. Efeito da adição de EPDMR na viscosidade em função da taxa de cisalhamento, misturas compatibilizadas e não vulcanizadas.....	51
Figuras 38 a, b, c, d, e, f e g. Variação viscosidade com taxa de cisalhamento das mistura sem, 5, 10, 30, 50, 70 e 80 phr de EPDMR não vulcanizadas, respectivamente.....	53
Figura 39. Efeito da temperatura na constante de velocidade em função do teor de EPDMR, misturas não compatibilizadas.....	54
Figura 40. Efeito da temperatura na constante de velocidade em função do teor de EPDMR, misturas compatibilizadas.....	54
Figura 41 a, b e c. Efeito da adição de 5 phr de EPDMDDSH na velocidade da reação a 150, 160 e 170 °C, respectivamente.....	55

LISTA DE SIGLAS

EPDM	Terpolímeros de etileno-propileno-norboneno;
EPDMR	Resíduo de terpolímeros de etileno-propileno-norboneno;
EPDMDDSH	Terpolímeros de etileno-propileno-norboneno graftizado com ácido dodecilmercaptana;
DDSH	Ácido dodecanotiol;
MBTS	2,2-Dissulfeto de mercaptobenzotiazila;
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram;
DCPD	Diciclopentadieno;
ENB	5-Etilideno-2-norboneno;
HD	1,4-Hexadieno;
SBR	Copolímeros de butadieno-estireno;
NBR	Copolímeros de butadieno-acrilonitrila;
CR	Policloropreno

NR	Borracha natural;
BR	Polibutadieno
PP	Polipropileno
ASTM	American Society for Testing and Materials;
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier;
RMN ¹³C	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³ C;
RDO	Reômetro de disco oscilatório;
S	Enxofre
ZnO	Óxido de zinco;
C	Carbono;
K_{cc}	Constante de elasticidade de ligações carbono-carbono;
K_{cs}	Constante de elasticidade de ligações carbono-enxofre;
E_{cc}	Energia de ligação de ligações carbono-carbono;
E_{cs}	Energia de ligação de ligações carbono-enxofre;
M_H	Torque máximo;
M_L	Torque mínimo;
T_{S1}	Tempo de pré-vulcanização;
T₉₀	Tempo ótimo de cura;
CR1	Velocidade de cura;
V_r	Volume de borracha na rede inchada;
RPA	Analisador de processamento de borracha;
G'	Módulo elástico;
G''	Módulo viscoso;
*	Viscosidade complexa;
K	Constante de velocidade;
DSC	Calorimetria diferencial de varredura;
TGA	Análise termogravimétrica;
DMTA	Análise termodinâmico-mecânica.

RESUMO

SANTOS, Genilson Caldeira Dos. Recuperação de Borracha EPDM Utilizando EPDM Modificado com Dodecanotiol como Agente Compatibilizante. Seropédica, RJ. 2006. 63p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2006.

Nesse trabalho, foi utilizada a técnica de compatibilização para reciclagem de resíduos do Etileno-propileno-norboneno (EPDMR). Para atingir esse propósito foi preparado e utilizado o Etileno-propileno-norboneno modificado com dodecanotiol (EPDMDDSH) como agente compatibilizante. Foram preparadas diferentes misturas de EPDM contendo diferentes teores de resíduo (EPDMR) utilizando um misturador de rolos a 70°C e a 50 rpm. O EPDMR foi adicionado como carga na mistura e 5 phr de EPDMDDSH foram utilizados como agente comaptibilizante. Os estudos reométricos dessas misturas sugeriram que o EPDMDDSH não atua como acelerador de vulcanização. Este estudo também mostrou a participação do EPDMR na reação de vulcanização devido a presença do negro de fumo em sua composição. Os resultados de propriedade mecânica mostraram que a adição de 5phr de EPDMDDSH em diferentes composições de EPDMR produz uma melhoria nas propriedades de resistência a tração, ao alongamento e de resistência ao rasgamento. As informações obtidas sobre o processamento das misturas utilizando um analisador de processamento de borracha (RPA), indicam que à adição de EPDMDDSH não modificou o módulo elástico e viscoso, assim como a viscosidade das misturas. Contudo, observou-se um aumento do módulo elástico e viscoso quando a quantidade de EPDMR aumenta na mistura.

Palavra chave: reciclagem, agente compatibilizante, propriedades fisico-mecânicas.

ABSTRACT

SANTOS, Genilson Caldeira Dos. **Recuperation of the EPDM Vulcanized Waste Using EPDM Modified by Dodecanethiol as Compatibilizing Agent.** Seropédica, RJ. 2006. 76p Dissertation (Master in Chemical Engineering, Science and Technology of Polymers). Institute of Chemical Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2006.

In this work, the compatibilization technique was employed to recycle the ethylene-propylene-ethylidenenorbonene (EPDMR) vulcanized rubber. For this purpose, ethylene-propylene ethylidenenorbonene (EPDM) functionalized with dodecanethiol (EPDMDDSH) was prepared and used with compatibilizing agent. EPDM compositions containing EPDMR in different proportions were prepared in a roll mill at 70°C and 50 rpm. EPDMR was added as filler in the EPDM virgin rubber and 5 phr of the EPDMDDSH were used as compatibilizer. The rheometric study suggests that EPDMDDSH do not act as a vulcanized accelerator. This study also revealed the participation of EPDMR on vulcanization reactions due to the presence of carbon black in their compositions. The mechanical properties results showed that the addition of 5 phr of EPDMDDSH at different EPDMR compositions produced an improvement on tensile strength, elongation at break and tear strength properties. The information gotten on the processing of the mixtures, using an analyzer of rubber processing (RPA), indicate that the EPDMDDSH addition does not modify the elastic and viscous modulus, as well as the viscosity of the mixture. However, increases of elastic and viscosity modulus were observed with increase on EPDMR content.

Keywords: recycle, coupling agents, physicist-mechanical properties

1 INTRODUÇÃO

Atualmente está sendo dada ênfase à preservação e a conservação do meio ambiente como forma de garantir um desenvolvimento sustentável. Dentre os diversos danos causados ao

meio ambiente, alguns estão relacionados com os resíduos produzidos por indústrias de grande porte, tais como: pneus, metais, madeiras, sacolas, embalagens plásticas, dentre outros. Uma das maiores preocupações da sociedade é a questão da utilização e gerenciamento desses resíduos (DIERKES, 1995; ADHIKARI *et al*, 1999). Os resíduos poliméricos, em geral, levam muito tempo para sofrerem degradação natural; quando queimados, produzem gases tóxicos (MANO *et al*, 1991). Portanto, existe uma tendência mundial ao aproveitamento desses resíduos, considerando-se o imenso valor econômico dos materiais processados e as implicações dos desperdícios e poluição decorrentes da sua não utilização. (MANO & BONELLI, 1994; FORLIN & FARIA, 2002).

Da mesma forma que os resíduos plásticos, o acúmulo de materiais elastoméricos também constitui um problema mundial. Através de uma estimativa do International Rubber Study Group, verifica-se que aproximadamente 30 milhões de artefatos de borracha virgem (natural e sintética) foram consumidos no ano de 2001 (WWW.RUBBERSTUDY.COM, 2002). É comumente assumido que a percentagem média de resíduos gerados durante o processo de produção esteja em torno de 10%. Dessa forma, estima-se que 3 milhões de toneladas de resíduos são produzidos anualmente durante as etapas de processamento.

No Brasil, a maior parte da borracha produzida industrialmente, 70% da produção, é usada na fabricação de pneus (WWW.RECICLOTECA.ORG.BR, 2004). Além disso, ela pode ser empregada na produção de calçados, nas indústrias de automóvel, na construção civil, em revestimentos de fios e cabos e instrumentos cirúrgicos como tubos, seringas e outros produtos farmacêuticos, além de luvas cirúrgicas e preservativos.

A maior parte dos pneus hoje é composta por 10% de borracha natural (látex), 30% de petróleo (borracha sintética) e 60% de aço e tecidos (tipo lona), que servem para fortalecer ainda mais a estrutura (WWW.RECICLOTECA.ORG.BR, 2004). Por esta razão, as principais atividades, visando solucionar o problema de descartes de resíduos, estão concentradas no emprego de pneus descartados. A quantidade de resíduos de pneus está continuamente aumentando, estima-se uma quantidade de 180-200 milhões por ano (BALOGH & SAMAY, 1996; FANG *et al*, 2001). A reutilização de refugos de pneus é de fundamental importância para a proteção do meio ambiente e para indústria, o que faz com que haja um grande número de pesquisas buscando métodos de aproveitamento deste material.

As primeiras atividades em reciclagem de resíduos elastoméricos começaram não muito depois do desenvolvimento da vulcanização. O seu apogeu foi justamente após a Segunda Guerra Mundial quando as matérias-primas ficaram escassas e a borracha reciclada foi usada para suprir a necessidade de material (BALOGH & SAMAY, 1996).

A capacidade de produção aumentou e as reduções no custo da borracha natural e sintética durante os anos cinquenta, provocaram o decréscimo no consumo de material recuperado.

No final dos anos 50, na Europa e nos Estados Unidos, somente um quinto da borracha era recuperada. No início dos anos 80, menos que 1% do consumo mundial de polímeros era na forma de resíduos elastoméricos recuperados. Contudo, no início do século XX, metade da borracha consumida era na forma recuperada. No início dos anos 90, a legalização de regulamentações administrativas sobre o uso de resíduos, em vários países da Europa, deu suporte à indústria de reciclagem. Este fator, juntamente com a melhoria da qualidade da borracha reciclada, resultou numa mudança no destino da indústria de reciclagem de elastômeros. Espera-se que no século XXI a maior parte de resíduos de borracha sejam recuperados devido ao aumento da consciência ambiental e investimentos em maquinário. Por esta razão, muitos esforços têm sido feitos em relação ao desenvolvimento de técnicas efetivas para converter os resíduos elastoméricos vulcanizados em formas processáveis, agregando valor

ao resíduo. Entre os principais processos já desenvolvidos destacam-se o processo químico, termomecânico e criomecânica, além de métodos empregando microondas e ultra-som (MYHRE & MACKILLOP, 2002).

Nos últimos anos, os problemas ambientais, decorrentes do aumento crescente de resíduos elastoméricos, levaram a um estudo sistemático sobre a utilização destes resíduos em formulações de borracha, com o objetivo de ampliar o leque de aplicações destes resíduos e contribuir para o decréscimo na poluição ambiental do planeta e, em especial, do nosso país.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Panorama Mundial e Brasileiro das Borrachas Sintéticas e Naturais

No ano de 1996, foram consumidos cerca de 15 milhões de toneladas de borracha, sendo 1/3 de borracha natural e 2/3 de sintética. As atividades do setor são realizadas em dois estágios principais: produção de materiais e fabricação de artefatos. A produção de materiais é realizada em duas vertentes distintas: borracha natural, como resultado de uma atividade de natureza agroindustrial e, borracha sintética como resultado de uma atividade de base petroquímica.

O faturamento mundial do setor de borracha foi estimado em cerca de US\$ 25 bilhões a 30 bilhões para os fornecedores de materiais; US\$ 70 bilhões para os fabricantes de pneumáticos; e de US\$ 35 bilhões a 40 bilhões para os fabricantes de artefatos. Estes valores registram o volumoso mercado de negócios envolvendo este setor. Não obstante à movimentação dos negócios envolvendo borracha, as cargas e aditivos utilizados na confecção dessas composições representam negócios da ordem de US\$ 7 bilhões a 8 bilhões no mundo.

As indústrias de transportes automotivos são responsáveis pelo consumo de 2/3 do total de borracha sintética e natural, dos quais 90% são destinados aos pneumáticos e, o restante, à peças diversas dos veículos: mangueiras, molduras de portas e janelas, buchas antivibratórias e etc.

No Brasil, o consumo de borracha foi de aproximadamente 500 mil toneladas em 1995, correspondendo a 3,3% do mercado mundial, sendo 150 mil toneladas de borracha natural e 350 mil toneladas de borracha sintética. A utilização de EPDM em pneumáticos, por exemplo, consome mais de 50% do total usado no Mundo e no Brasil, conforme pode ser observado na Tabela 1. (MONTENEGRO & PAN, 1997).

Tabela 1. Distribuição de borrachas consumidas no Setor de Pneumáticos em 1995 (MONTENEGRO & PAN, 1997).

PRODUTO	MUNDO	BRASIL
EPDM	70	70
SBR	65	80
BR	4	n.d
NBR	0	n.d
CR	0	n.d
NR	63	85

n.d = não disponível

O consumo de borracha, no Brasil, somente se tornou significativo, a partir de 1940, com a inauguração da primeira fábrica de pneumáticos da Goodyear. A Figura 1 mostra a evolução de consumo das borrachas natural e sintética (MONTENEGRO & PAN, 1997).

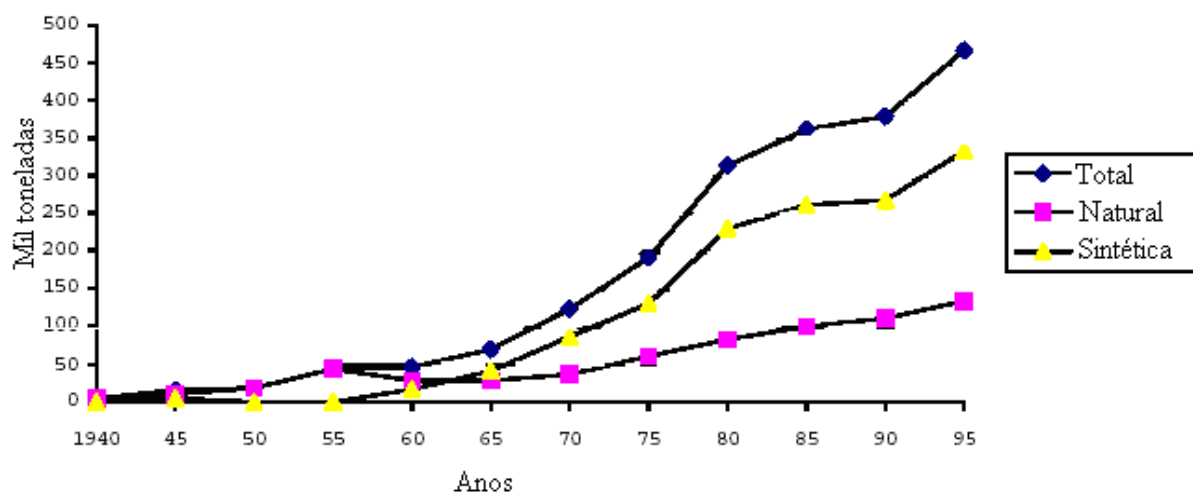


Figura 1. Evolução do consumo de borracha no Brasil: Natural e sintéticas-1940/95 (MONTENEGRO & PAN, 1997).

Em 1996, a distribuição por tipo de grupo das borrachas sintéticas consumidas segue a seguinte ordem: SBR – 64%; EPDM – 4%; CR – 3%; BR- 17%; NBR – 2%; IR – 5%, outras – 5%. Nesse contexto, o crescente aumento do consumo de borracha tem gerado um aumento da quantidade de resíduo, exigindo das empresas, governos e entidades não governamentais, esforços para buscar alternativas que viabilizem a reutilização desses resíduos.

2.2. Reciclagem de Resíduos Elastoméricos

2.2.1. Aspectos gerais

A reciclagem é um processo industrial que converte o lixo descartado (matéria prima secundária) em produto semelhante ao inicial, ou em outro. Reciclar é economizar energia, poupar recursos naturais e trazer de volta ao ciclo produtivo o que é jogado fora (FUKUMORI *et al*, 2002).

A reciclagem de materiais poliméricos pode ser dividida em dois grupos: a reciclagem dos polímeros termoplásticos e dos elastômeros. Os termoplásticos sofrem fusão quando aquecidos, podendo ser moldados e então resfriados para obtenção do produto final na forma desejada. A princípio, este processo pode ser repetido por reaquecimento direto ou, preferencialmente, após a transformação dos resíduos em grânulos através de um processo de moagem. Os elastômeros são curados nas etapas de processamento e moldagem, e conseqüentemente não podem ser fundidos ou remoldados por ação de calor (ADHIKARI *et al*, 2000).

2.2.2. Resíduos elastoméricos em aterros sanitários

No Brasil, 100 milhões de pneus velhos são despejados em aterros sanitários, terrenos baldios, rios e lagos, segundo estimativa da Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (www.recicloteca.org.br, 2004). Os aterros sanitários constituem uma das mais antigas formas de deposição de rejeitos elastoméricos. Em 1997, aproximadamente 70% dos resíduos de borracha, principalmente oriundos do descarte de pneus, eram descartados em aterros sanitários (SCHNECKO, 1998; BALOGH & SAMAY, 1996). O aumento da população, da industrialização e dos padrões de vida têm contribuído para um aumento no consumo de bens, gerando um crescente volume de resíduos. Todos esses fatores têm contribuído para redução do espaço dos terrenos disponíveis e um aumento no custo da incineração (BALOGH & SAMAY, 1996).

A situação atual do descarte de resíduos elastoméricos em aterros sanitários é crítica. Alguns países da Europa já proibiram o descarte de pneus em aterros, pois podem ser focos de insetos causadores de doenças, e ainda, a deposição ilegal de pneus pode causar problemas ambientais que podem ser minimizados pela reutilização destes resíduos (MANUEL & DIERKES, 1997).

2.3. Técnicas utilizadas na reciclagem de elastômeros

A maior dificuldade em reciclar produtos ou artefatos à base de elastômeros vulcanizados decorre das reticulações presentes em sua estrutura molecular. Essas reticulações geram uma estrutura em forma de uma rede tridimensional, que restringe a mobilidade das macromoléculas, dificultando e inviabilizando o reprocessamento (BILGILI *et al*, 2001). A regeneração de produtos à base de elastômeros vulcanizados consiste na quebra de ligações do tipo C-C, C-S e S-S, gerando uma massa elastomérica degradada, potencialmente com condições de substituir a borracha virgem.

A literatura apresenta uma numerosa quantidade de métodos que têm sido utilizados para reverter o processo de vulcanização. A maioria dos métodos utilizados ou já testados para reciclagem de materiais poliméricos é apresentada a seguir.

2.3.1. Método químico

Nesse método são utilizados compostos químicos como agentes de regeneração. Esses processos apresentam a vantagem de possibilitar a quebra seletiva das reticulações polissulfídicas, sem que ocorra uma ruptura significativa da cadeia principal, além do custo em equipamentos ser relativamente pequeno. Vários compostos químicos têm sido investigados para esse fim, tais como:

i) Trifenilfosfina e fosfito de di-n-butil de sódio – a trifenilfosfina converte as ligações polissulfídicas (C-S_x-C) em ligações monossulfídicas (C-S-C) e, numa menor extensão, em ligações dissulfídicas (C-S₂-C). O fosfito de di-n-butil de sódio rompe as ligações

polissulfídicas, porém deixa intactas as ligações monossulfídicas e as de carbono-carbono (C-C).

ii) Reagentes amina-tiol – o sistema propanotiol/piperidina rompe as ligações polissulfídicas, deixa as ligações monossulfídicas, dissulfídicas e as de carbono-carbono intactas. O hexano-1-tiol rompe tanto ligações polissulfídicas quanto dissulfídicas, contudo as ligações monossulfídicas permanecem incólumes. Relata-se ainda que a ruptura das ligações dissulfídica e polissulfídicas ocorre, principalmente, quando são usadas misturas binárias de tiois e aminas.

iii) Fenil-lítio e hidretos de alumínio e lítio - esses reagentes rompem ligações dissulfídicas e polissulfídicas, deixando as ligações monossulfídicas intactas.

iv) Iodeto de metila – é um reagente capaz de romper as ligações monossulfídicas. Infelizmente, há estudos que comprovam ser esse composto um agente carcinogênico.

v) Hidróxido de sódio - os íons hidróxidos (OH⁻) são capazes de romper quimicamente as ligações polissulfídicas, convertendo-as em simples moléculas orgânicas. Contudo, eles não apresentam afinidade química com a maioria dos elastômeros, sendo necessária sua mistura em sais na presença de um solvente orgânico, a fim de que possam ser transportados para o interior da rede de ligações cruzadas do elastômero.

As limitações apresentadas nesses processos são os longos tempos de reação requeridos e o fato do processo ser em batelada, tendo ainda, como agravante, o fato de ser altamente poluente. A solução digestiva e as águas de lavagem contaminadas com materiais elastoméricos colaboram com a poluição das águas. As etapas de secagem do material lavado e desidratado requerem grandes quantidades de energia e também contribuem para a poluição do ar (NICHOLAS, 1979; WARNER, 1994).

2.3.2. Processos biotecnológicos para regeneração de resíduos

Vários centros de pesquisa têm se dedicado ao estudo e desenvolvimento de processos biotecnológicos de regeneração. Nesses métodos, a regeneração ocorre numa suspensão de microorganismos, que é pulverizada sobre a superfície das partículas de borracha finamente dividida e agitada num tambor, o qual serve como reator do processo. Os tiobacilos ou bactérias de enxofre são capazes de separar as reticulações da borracha em presença de ar (oxigênio e carbono). As bactérias utilizadas neste processo são do tipo *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* e *Thiobacillus thioparus*, as quais se caracterizam pelo fácil manuseio e alta eficiência (STRAUBE *et al.*, 1994).

2.3.3. Método físico

Nesse método, a estrutura da borracha vulcanizada pode sofrer grandes modificações estruturais, por meio da aplicação de uma quantidade de energia que seja capaz de romper, preferencialmente, as reticulações. Com base nesse princípio, vários métodos físicos foram desenvolvidos, entre eles os processos mecânicos, os ultra-sônicos, os que utilizam microondas e os processos biotecnológicos.

2.3.3.1. Processos mecânicos

Os processos mecânicos de regeneração envolvem a quebra das ligações químicas dos elastômeros, através do cisalhamento intenso em moinhos, misturadores internos ou extrusoras. A borracha vulcanizada é degradada pela ação mecânica, que provoca o alongamento e a

ruptura das macromoléculas. As limitações apresentadas são os longos tempos de processo e por reverter apenas parcialmente o processo de vulcanização dos elastômeros. Entretanto, a principal vantagem é o baixo custo dos equipamentos (FERNLEY *et al*, 1949; SVERDRUP, 1953).

Atualmente, o processo mais utilizado para reciclagem de EPDM é o processo mecânico utilizando extrusoras. Nesse processo ocorre a combinação de cisalhamento e altas temperaturas, que promovem a devulcanização do material, Figuras 2 e 3.

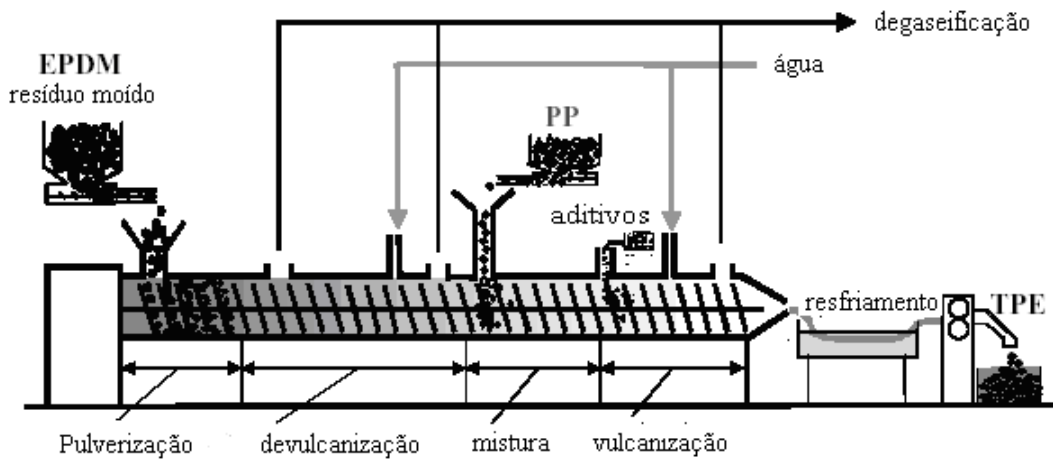


Figura 2. Esquema ilustrativo do processo de extrusão utilizado para a devulcanização da borracha EPDM (FUKUMORI & MASUSHITA, 2002)

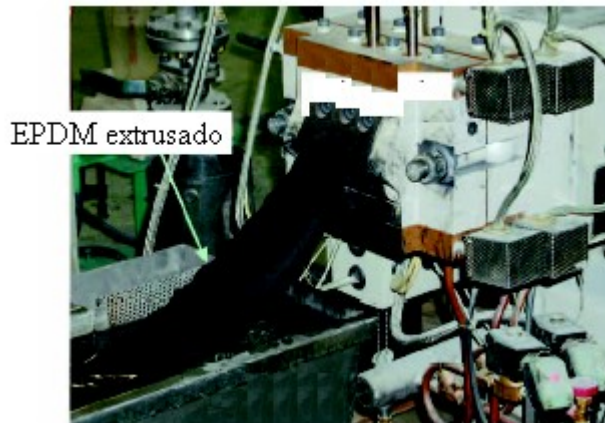


Figura 3. Processo de extrusão: EPDM saindo do orifício da extrusora (FUKUMORI & MASUSHITA, 2002).

Para se obter um melhor controle das propriedades reológicas do material reciclado dentro da extrusora, é comum se adicionar material virgem (EPDM) ou outros polímeros, como por exemplo, o polietileno. O processo supracitado envolve a ruptura de ligações mono, di, e polissulfídicas presentes no material vulcanizado, Figura 4. Por se tratar de um método mecânico envolvendo altas taxas de cisalhamento e temperatura, muitas vezes as quebras das ligações sulfídicas são acompanhadas de quebras das ligações do tipo carbono-carbono, ligações presentes na cadeia principal do polímero.

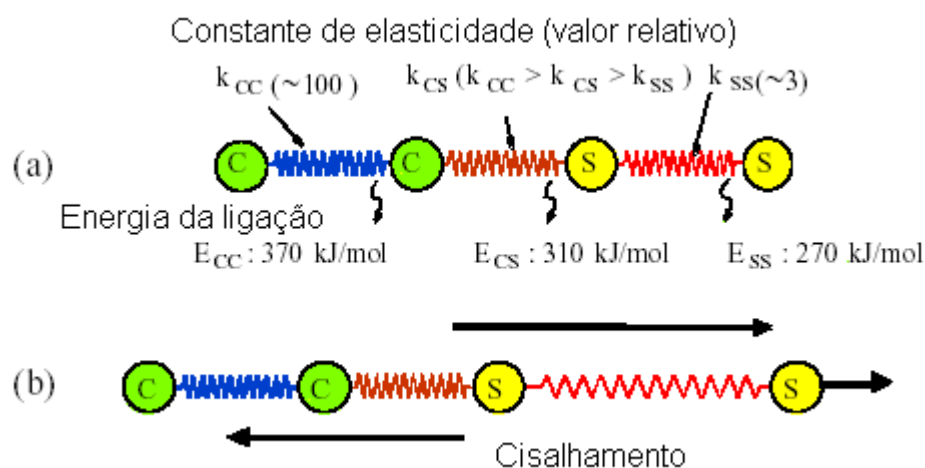


Figura 4. Modelo ilustrativo dos pontos de quebra das ligações cruzadas: (a) modelo da cadeia reticulada e (b) deformação da cadeia por cisalhamento (FUKUMORI & MASUSHITA, 2002).

A quebra dessas ligações causa uma diminuição no peso molecular do polímero e, quase sempre, acarreta uma diminuição da qualidade do reciclado em termos de propriedades.

2.3.3.2. Devulcanização empregando microondas

Esse processo consiste na aplicação de uma dose controlada de energia na região de microondas, através de uma frequência específica e nível de energia, em quantidade suficiente, para romper substancialmente todas as ligações C-S e S-S, porém insuficiente, para provocar o rompimento das ligações C-C. Desta forma, neste processo o resíduo elastomérico pode ser recuperado sem a ocorrência da despolimerização e o material devulcanizado pode ser recomposto e revulcanizado, apresentando propriedades muito semelhantes às do vulcanizado original. Como principais vantagens, podemos citar: o fato do custo do material devulcanizado corresponder a uma fração do custo da composição original e o tempo total do processo durar apenas 5 minutos, com 90 a 95 % de elastômero recuperado. Porém, como principal desvantagem, tem-se os custos elevados dos equipamentos e problemas de escala de produção (WARNER, 1994).

2.3.3.3. Devulcanização utilizando energia ultra-sônica

Após o desenvolvimento das técnicas com microondas, a energia ultra-sônica foi utilizada para a devulcanização de elastômeros. Podem ser encontrados diversos trabalhos na área de devulcanização ultra-sônica (WARNER, 1994; ISAYEV *et al*, 1995).

Esse método consiste na produção de ondas sonoras transversais, longitudinais e superficiais, de frequências maiores do que 20 KHz, as quais são capazes de gerar movimentos moleculares na borracha, convertendo energia cinética em calor (FERNLEY *et al*, 1949). O calor dosado adequadamente é capaz de promover a degradação controlada do elastômero. ISAYEV *et al*, 1995 demonstram que a alta intensidade de ondas ultra-sônicas reduz, permanentemente, a viscosidade do polímero original, devido à quebra das cadeias macromoleculares. Ao final do processo, espera-se que seja possível a produção de um material com propriedades muito semelhantes às da borracha originalmente curada.

2.4. Vulcanização

Vulcanização é uma palavra derivada da mitologia romana (Vulcano, Deus do fogo e do trabalho com metais); é o termo usado para descrever o processo, através do qual, a borracha reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. (STERN, 1975; SHREVE & BRINK, 1977). Segundo Coran, vulcanização é um processo que aumenta a força de retração e reduz a quantidade de deformação permanente residual, após a remoção da força aplicada. A vulcanização aumenta a elasticidade e diminui a plasticidade, como resultado da formação de ligações inter e intramoleculares (CORAN, 1994). Um exemplo do que acontece durante a vulcanização pode ser ilustrado pela Figura 5.

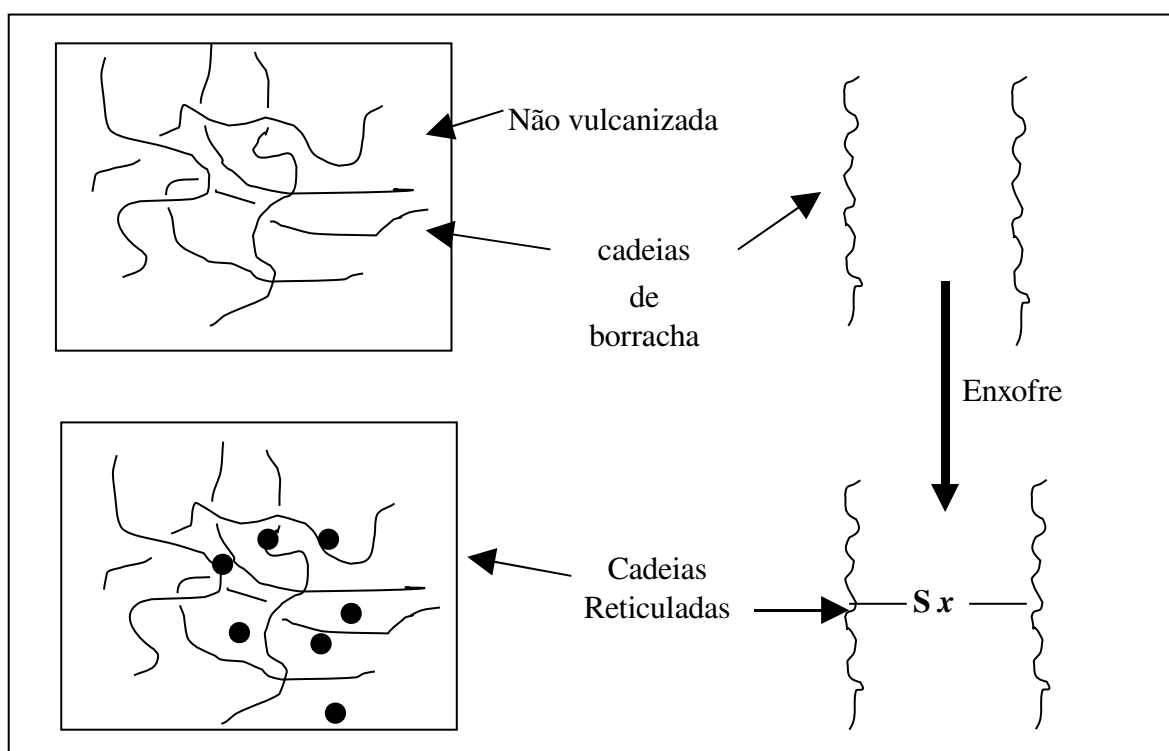


Figura 5. Esquema ilustrativo de uma reticulação a base de enxofre (MARK et al, 1994)

Hoje é sabido que a rede de ligações cruzadas formadas pela vulcanização é muito complexa. Os vulcanizados com enxofre contêm uma grande variedade de estruturas e modificações na cadeia principal do elastômero tais como: ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização cis/trans da dupla ligação, como serão comentadas posteriormente.

Os sistemas de vulcanização à base de enxofre e peróxidos são os mais empregados em misturas envolvendo elastômeros e são extensivamente discutidos na literatura (KREJSA & KOENIG, 1993; AKIBA & HASHIM, 1997).

As indústrias de borracha normalmente utilizam processos de vulcanização empregando sistemas de vulcanização à base de enxofre. Esse sistema é predominantemente utilizado na reticulação de elastômeros como NR, SBR e NBR, pois proporciona a combinação de ótimas propriedades finais, com baixo custo e fácil controle da reação. Quando comparado com o

sistema de vulcanização à base de peróxidos, este sistema apresenta uma maior eficiência, pois produz mais de um mol de ligação cruzada por mol de enxofre presente (KREJSA & KOENIG, 1993).

Nos sistemas com enxofres, as reações de vulcanização ocorrem através de um mecanismo radicalar de substituição, onde diferentes tipos de ligações são formadas: ligações mono, di e polissulfídicas, além de possíveis estruturas cíclicas de enxofre ligadas à estrutura do polímero (KREJSA & KOENIG, 1993), conforme ilustrado na Figura 6.

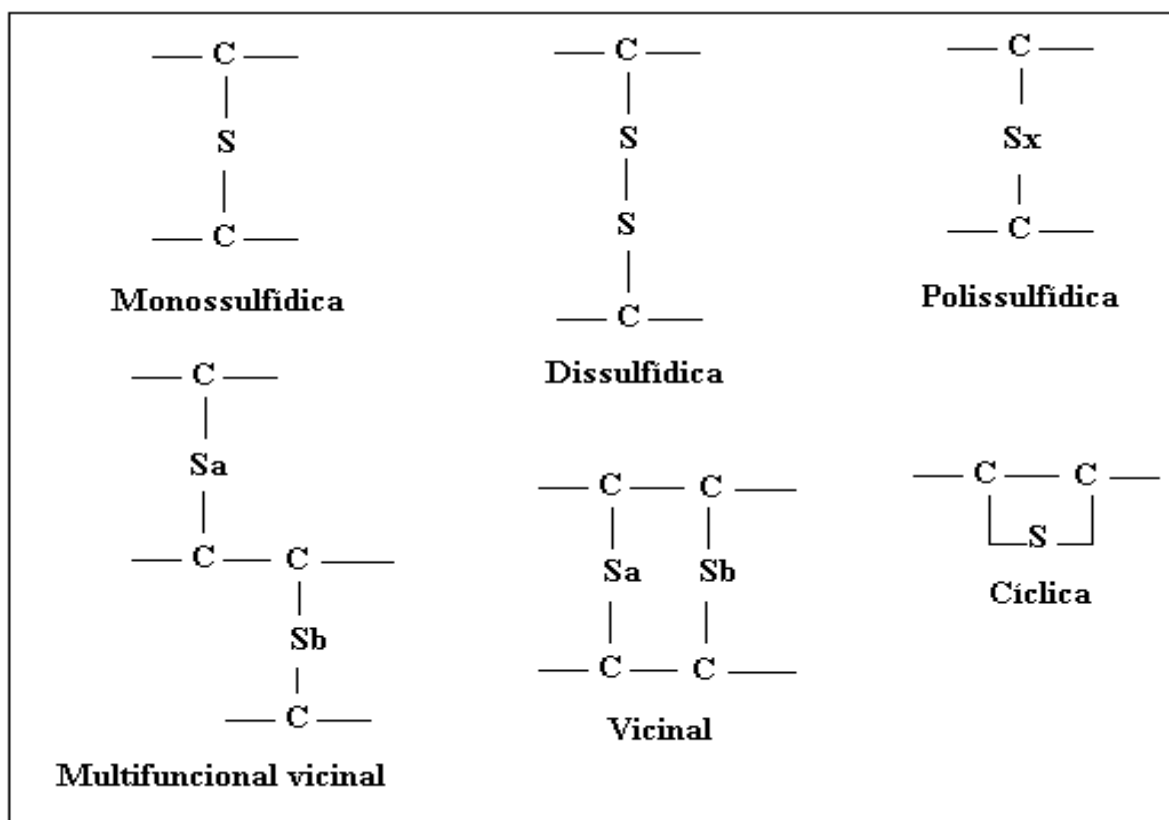


Figura 6. Possíveis estruturas obtidas na reação de vulcanização em elastômeros (KREJSA & KOENIG, 1993).

Vários trabalhos descritos na literatura têm mostrado o efeito do tipo de ligação cruzada e sua distribuição na propriedade final dos elastômeros (GEORGE *et al*, 1999). As Tabelas 2 e 3 apresentam um resumo do efeito do tipo de ligação cruzada, polissulfídica, e da reticulação nas principais propriedades requeridas em artefatos à base de borracha.

Tabela 2. Influência do tipo de ligação enxofre-borracha nas propriedades físicas de vulcanizados (MARK *et al*, 1994)

Propriedades	Aumento da proporção di-polissulfídicas
Inchamento em solventes	Aumenta
Relaxação sob tensão	Aumenta
Tração e rasgamento	Aumenta
Resistência térmica ao envelhecimento	Diminui
Resistência a fadiga	Diminui

Tabela 3. Influência do grau de reticulação (ligação cruzada) nas propriedades físicas de vulcanizados (MARK et al, 1994)

Propriedades	Aumento da reticulação
Propriedades que dependem somente do grau de reticulação	
Módulo	Aumenta
Dureza	Aumenta
Propriedades que dependem, parcialmente, do grau de reticulação.	
Deformação na ruptura	Diminui
Inchamento em solventes	Diminui
Relaxação sob tensão	Diminui
Tração e rasgamento	Aumenta
Temperatura de cristalização	Diminui
Resistência à fadiga	Aumenta
Resiliência	Aumenta
Abrasão	Aumenta

O passo mais importante com relação à química da vulcanização ocorreu com a descoberta dos aceleradores: Anilina (1906); (C) Difenilguanidina (1919); Ditiocarbamatos (1920); (e) Benzotiazol (1925); MBTS; (G) Benzotiazol sulfenamida (1937); (AKIBA & HASMIM, 1997).

Além de aumentar a velocidade de vulcanização, o uso de aceleradores permitiu o emprego de temperaturas mais baixas e tempos de cura menores. Conseqüentemente, não houve mais a necessidade de submeter à borracha a condições drásticas de temperatura e pressão e, desse modo, a possibilidade de degradação térmica e oxidativa foram minimizadas. Além disso, o nível de enxofre pode ser reduzido e, ainda assim, sem prejuízo para as propriedades físicas do vulcanizado (COLEMAN *et al*, 1974). A vulcanização com enxofre, em ausência de aceleradores, é, portanto, um processo ineficaz (STERN, 1975; SHREVE & BRINK, 1977). A Tabela 4 apresenta a classificação dos aceleradores em função da velocidade de vulcanização (AKIBA & HASHIM, 1997; CORAN & PATEL, 1983).

Tabela 4. Classificação dos aceleradores em função da velocidade de vulcanização (AKIBA & HASHIM, 1997; CORAN & PATEL, 1983).

Classe	Velocidade de Vulcanização
Ditiocarbamato, Tiuram	Muito rápida
Tiurea, Sulfenamida	Rápida
Tiofosfato	Semi-rápida
Tiazóis	Moderada
Guanidina	Lenta

Um ponto importante a ser considerado na formulação é a relação entre as quantidades de enxofre e acelerador. Esta relação determina os tipos de ligações cruzadas que serão formadas e, por esta razão, os sistemas de vulcanização são classificados em convencional, semi-eficiente e eficiente, conforme apresenta a Tabela 5 (AKIBA & HASHIM, 1997).

Tabela 5. Sistemas de vulcanização convencional, semi-eficiente e eficiente (AKIBA & HASHIM, 1997; CORAN & PATEL, 1983).

Quantidade	Convencional	Semi-eficiente	Eficiente
Enxofre (S) phr	2,0 – 3,5	1,0 – 1,7	0,4 – 0,8
Acelerador (A) phr	0,4 – 1,2	1,2 – 2,5	2,0 – 5,0
Razão A/S	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	1,2 – 2,5
Tipos de Ligações Cruzadas, %			
Poli e dissulfídicas ----S _x --- ----S ₂ ---	95	50	20
monossulfídicas ----S----	5	50	80

As formulações de borracha podem conter um acelerador ou a combinação de dois ou mais tipos de aceleradores. Frequentemente são utilizadas combinações de aceleradores. Quando combinados em proporções adequadas, sistemas binários podem melhorar significativamente o processo de cura e as propriedades mecânicas de borrachas. A escolha dos aceleradores (tipo e combinação) depende de alguns fatores como a natureza do elastômero, as propriedades finais desejadas e as condições de processamento (CORAN, 1989 e 1994; AKIBA & HASHIM, 1997).

Vários pesquisadores têm mostrado que o desenvolvimento de misturas vulcanizadas, com boas propriedades finais, passa pela escolha do sistema de vulcanização mais adequado para a mistura (KOSHY *et al*, 1993; CORAN *et al*, 1996; CORAN *et al*, 1998). Coran tem destacado o efeito de diferentes sistemas de cura, tais como: bismaleimida, dimetilol fenólico, sistema à base de enxofre e peróxidos dentre outros, nas propriedades mecânicas de várias misturas imiscíveis (CORAN *et al*, 1998).

O sistema de vulcanização à base de enxofre origina uma série de reações complexas, envolvendo aceleradores, enxofre, ZnO, ácido esteárico e outros componentes. Muitos autores têm destacado a importância da reação entre o óxido de zinco e o acelerador, como a principal etapa da reação de vulcanização (KREJSA & KOENIG, 1993; AKIBA & HASHIM, 1997). A literatura tem mostrado que combinação entre o ZnO e o tipo de acelerador escolhido pode oferecer os seguintes comportamentos: a adição do íon Zn⁺⁺ pode causar uma diminuição da taxa de reação (velocidade) e um aumento na densidade de ligação cruzada. (Benzotiazol), Figura 7. E a adição do íon Zn⁺⁺ pode causar um aumento da taxa de reação (velocidade) e um aumento na densidade de ligação cruzada. (Tiocarbamatos), Figura 8.

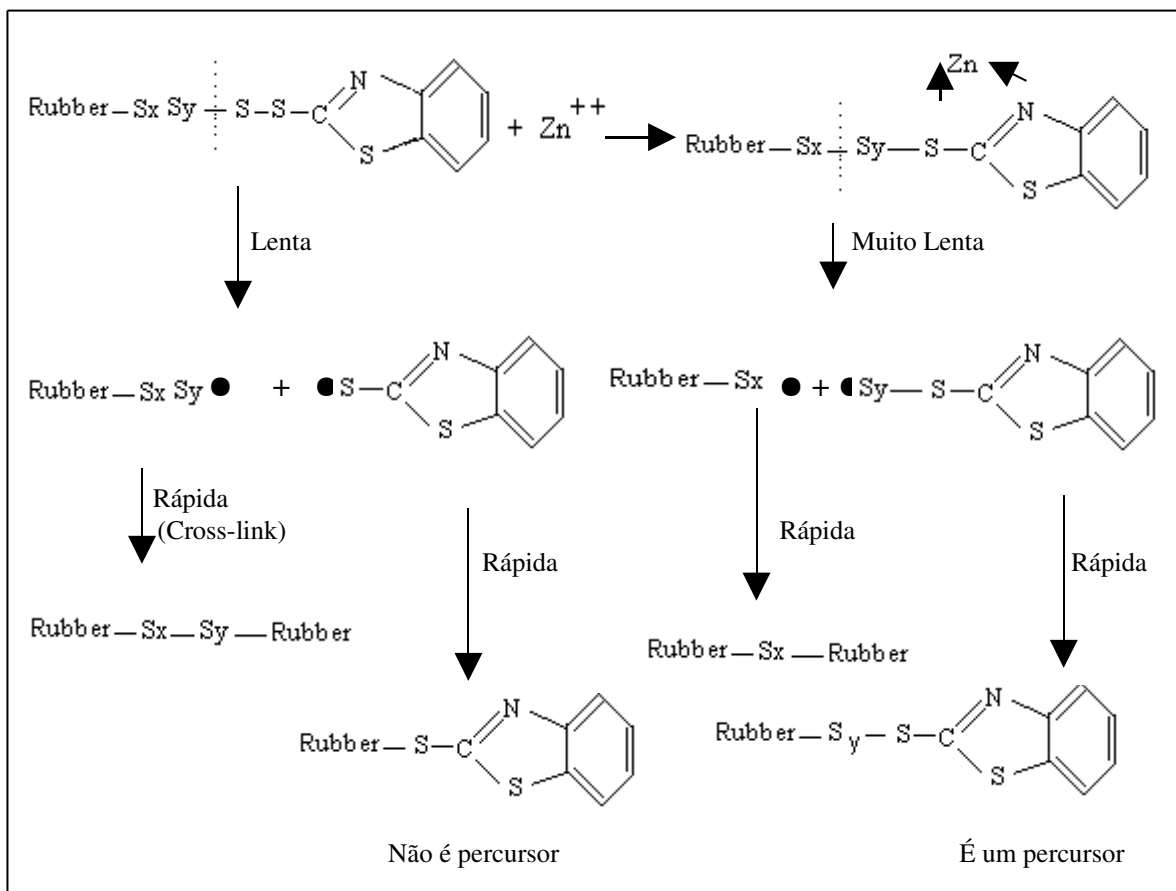


Figura 7. Esquema representativo da participação do ZnO na ativação do sistema de vulcanização (MARK *et al*, 1994)

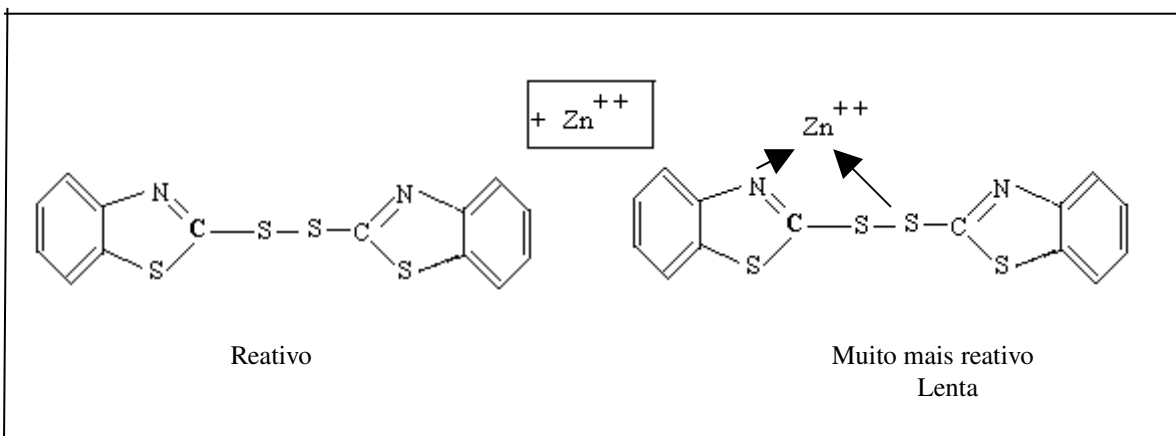


Figura 8. Esquema representativo da ação do ZnO na ligação polissulfídica (MARK *et al*, 1994)

O domínio da cinética dessas reações químicas abre a possibilidade de se desenvolver formulações específicas, que atendam a uma determinada propriedade física, combinando tempo de produção e custo. Questões importantes como controlar independentemente a pré-vulcanização e a taxa de vulcanização (formação de ligações cruzadas), o uso de inibidores e combinações de aceleradores adequados podem ser planejadas durante a formulação do composto. Ex: t-butilbenzotiazolesulfenamida (TBBS) pode ser parcialmente substituído por um co-acelerador, ex: TMTM ou TMTD obtendo-se a combinação de alta taxa de cura, com controle da pré-cura. Por isso, vários pesquisadores têm investido no estudo da cinética das reações de vulcanização (HUSON *et al*, 1985).

Atualmente, um sistema de vulcanização típico pode conter entre 0,5 a 4 phr de enxofre ou doador de enxofre, um ou mais aceleradores, de 2 a 10 phr de óxido de zinco e de 1 a 4 phr de ácido esteárico, cargas, pigmentos, anti-oxidantes, auxiliares de processamento, etc. A Tabela 6 mostra algumas formulações típicas utilizadas em elastômeros.

Tabela 6. Formulação básica para elastômeros (CORAN, 1994)

Componentes	Formulação (phr)				
	NR	SBR	NBR	IIR	EPDM
Enxofre	2,5	2,0	1,5	2,0	1,5
Óxido de zinco	5	5	5	3	5
Ácido esteárico	2	2	1	2	1
TBBS ^a	0,6	1	-	-	-
MBTS ^b	-	-	1	0,5	-
MBT ^c	-	-	-	-	0,5
TMTD ^d	-	-	0,1	1	0,5

a N-t-Butilbenzotiazol-2-sulfenamida; b Mercapto dibenzotiazol; c Mercapto benzotiazol; d Tetrametiltiuran

2.5. Efeito da adição de cargas em elastômeros

As cargas poliméricas são materiais orgânicos ou inorgânicos que, quando adicionados aos elastômeros, alteram suas propriedades físico-mecânicas finais. Em função do efeito desejado, as cargas são selecionadas e dosadas sempre, criteriosamente, para se obter o resultado esperado, a custos aceitáveis.

Na maioria das vezes, a carga é adicionada à mistura para dar um reforço ao produto final, uma vez que o termo reforço, em tecnologia de polímeros, significa o aumento do

desempenho mecânico, principalmente a resistência ao rasgamento, à tração e à abrasão. Um resultado prático do reforço é o aumento da vida útil do artefato. As principais características que determinam a capacidade de reforço de uma carga são: o tamanho e a forma da partícula e sua área e atividade superficial (HEPBURN, 1994; MARTINS *et al*, 2002).

HEPBURN, 1994 tem mostrado que cargas, com tamanho demasiadamente maior do que a distância existente entre as cadeias poliméricas, produz uma região de tensão localizada no material que poderá contribuir para a ruptura das cadeias da borracha, quando submetidas às solicitações mecânicas de tração ou flexão. Os resultados desse trabalho ainda mostram que cargas com partículas maiores do que 10 μm , não devem ser utilizadas em compostos de borracha, já que podem reduzir o desempenho. Cargas com partículas entre 1 a 10 μm , geralmente são usadas como diluentes e, portanto, não têm nenhum efeito significativo, seja positivo ou negativo, sobre as propriedades do artefato, são utilizadas somente para reduzir custos. A classificação de cargas como semi-reforçante é aplicada para aquelas que têm um tamanho de partícula entre 0,1 a 1 μm , enquanto que as reforçantes variam entre 0,01 a 0,1 μm . Normalmente, o tamanho da partícula de uma carga é reportado como o diâmetro médio de uma esfera de similar tamanho.

Dentre os principais tipos de cargas, empregadas em compósitos com elastômeros, destacam-se: a sílica, fibras vegetais, a mica, a argila, o negro de fumo e, nesses últimos anos, a própria borracha (HEPBURN, 1994).

Como este trabalho envolve o reaproveitamento de borracha contendo negro de fumo, será dada uma atenção especial e este tipo de carga.

2.5.1. Características do negro e fumo

O negro de fumo, também conhecido como *carbon black*, melhora sensivelmente as propriedades físico-mecânicas dos artefatos; torna a formulação de composição de elastômero mais econômica; pode melhorar o processamento, não aumenta excessivamente a densidade do artefato em comparação com as cargas inorgânicas; funciona igualmente como pigmento e finalmente, apresenta uma gama de tipos com os quais se podem obter uma série de variações nas propriedades físico-mecânicas dos artefatos (MEDALIA & KRAUS, 1994).

A Tabela 7 apresenta a classificação (código) de diferentes tipos de negro de fumo utilizados na indústria (HEPBURN, 1994; WWW.RTVANDERBILT.COM; MEDALIA & KRAUS, 1994).

Tabela 7. Tipos de negro de fumo e suas aplicações (HEPBURN, 1994; WWW.RTVANDERBILT.COM; MEDALIA & KRAUS, 1994).

Segundo dígito	Diâmetro da partícula (nm)	Código antigo	Tipode negro de fumo
0	1-10	-	-
1	11-19	SAF	Alta abrasão
2	20-25	ISAF	Abrasão intermediária
3	26-30	HAF EPC, MPC	Alta abrasão Fácil processamento por extrusão
4	31-39	FF	Moldagem por compressão

5	40-48	FEF	Rápida extrusão
6	49-60	GPF	Maioria das aplicações
		HMF	Oferece alto módulo
7	61-100	SRF	Bom reforço
8	101-200	FT	Boa capacidade térmica
9	201-500	MT	Média capacidade térmica

A carga deve ter um contato íntimo com as cadeias do elastômero, de modo a promover o reforço do artefato. Portanto, cargas com maior área específica terão maior área de contato disponível e, conseqüentemente, favorecerão à capacidade de reforço. É possível encontrar no mercado negro de fumo com área específica variando entre 6 a 250 m²/g. A maioria das sílicas precipitadas, por exemplo, tem uma faixa de área específica entre 125 a 200 m²/g, enquanto que um caolim típico pode variar de 20 a 25 m²/g.

As Tabelas 8 e 9 mostram o efeito do tamanho da partícula de negro de fumo nas propriedades de processamento e nas propriedades dos vulcanizados, respectivamente (CORAN 1994)

Tabela 8. Efeito do tamanho da partícula e da estrutura negro de fumo no processamento (CORAN 1994).

Propriedades do processamento	Diminuição do tamanho da partícula	Aumento da estrutura
Tempo de incorporação	Aumenta	aumenta
Dispersão	Diminui	aumenta
Viscosidade	Aumenta	aumenta
Pré-cura	Diminui	diminui
Encolhimento na extrusão	Diminui	diminui
Taxa de extrusão	Diminui	médio
Deformação (liso) na extrusão	Aumenta	aumenta

Tabela 9. Efeito do tamanho da partícula e da estrutura negro de fumo nas propriedades dos vulcanizados (CORAN 1994).

Propriedades do vulcanizado	Diminuição do tamanho da partícula	Aumento da estrutura
Taxa de cura	Diminui	Médio
Resistência à tração	Aumenta	Diminui
Módulo de elasticidade	Aumenta até certo ponto e depois diminui	Aumenta
Dureza	Aumenta	Aumenta
Abrasão	Aumenta	Aumenta
Elongação	Diminui até certo ponto e depois aumenta	Diminui
Rasgamento	Aumenta	Aumenta
Flexibilidade	Aumenta	Diminui
Resiliência	Diminui	Aumenta

Condutividade elétrica	Aumenta	Médio
Energia interna (calor)	Aumenta	Aumenta

De uma maneira geral, o decréscimo do diâmetro da partícula promove um aumento de certas propriedades, tais como: tração, rasgamento entre outras. Entretanto, o aumento do módulo e da dureza pode acarretar, em certas situações, uma diminuição da resistência a fadiga.

2.6. Compatibilização

A compatibilização é o processo que visa à melhorar as propriedades físico-mecânicas de misturas poliméricas multifásicas, sendo obtida através de uma boa adesão entre as fases heterogêneas (PAUL & BARLOW, 1976; ASALETHA *et al*, 1995; HONG & CHENG, 1998). Entende-se por misturas multifásicas àquelas que apresentam-se imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A imiscibilidade é uma característica do sistema heterogêneo e é resultado de um processo entrópico desfavorável, bem como de uma fraca interação entre os polímeros ($\Delta H_{mistura} > 0$). O estudo da termodinâmica desses sistemas de misturas poliméricas é consolidado na literatura e sabe-se que, uma vez que os polímeros apresentam alto peso molecular, suas misturas são desfavoráveis a nível entrópico. Neste caso, para que ocorra a miscibilidade, as moléculas de diferentes polímeros devem associar-se mais fortemente, que as moléculas de polímeros semelhantes, fato este que não ocorre espontaneamente (GLEINSER *et al*, 1994; LUI & BAKER, 1992). Nesse sentido, a compatibilização surge como uma estratégia bastante útil para conferir sinergismos de propriedades, em mistura de natureza imiscível.

Para o estudo da compatibilização, algumas estratégias foram criadas por vários pesquisadores (LIU & BAKER, 1992; KONING *et al*, 1998; KIM *et al*, 1998). Dentre as estratégias mais importantes para se obter uma compatibilização, encontram-se:

- (i) adição de um polímero não reativo à mistura, copolímeros em bloco ou graftizados, capaz de interagir com ambas as fases do sistema heterogêneo, diminuindo a interação interfacial e reduzindo a separação de fases (ZACHARIACH & SABU, 1993; CHUNG & CORAN, 1997);
- (ii) adição de um polímero reativo, capaz de promover uma interação específica, covalente ou iônica, entre as fases (COR *et al*, 1998; ABHIJIT & BHOWMICH, 1997);
- (iii) adição de agentes de vulcanização seletivos (vulcanização dinâmica), proporcionando uma maior compactação do material e adesão entre as fases (GONZÁLEZ *et al*, 1998; SEO *et al*, 1993).
- (iv) Adição de um agente de vulcanização específico, que promova uma covulcanização entre as fases heterogêneas (HESS *et al*, 1993; SHERSHNEV, 1982).

Dentre as formas de se obter a compatibilização, a utilização de polímeros ou copolímeros reativos ou funcionalizados, em bloco ou graftizados ou agentes de acoplamento (HONG & CHENG, 1998; COR & MARTIN, 1998; DEDECKER *et al*, 1998) vem sendo extensamente pesquisada, pois supostamente garante reações específicas na interface da mistura, aumentando a eficiência da compatibilização (SETIAWAN *et al*, 1988; DONALD & THOMAS, 1993; SABET, 1994). Esses diferentes tipos de interações são apresentados na Figura 9.

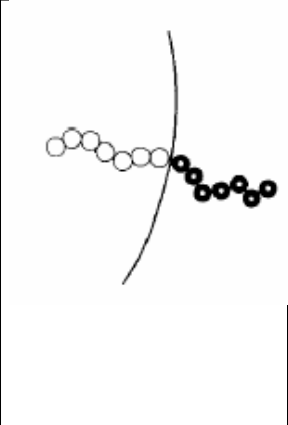
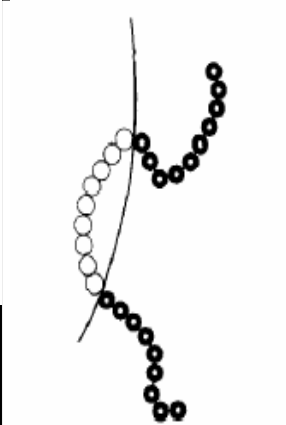
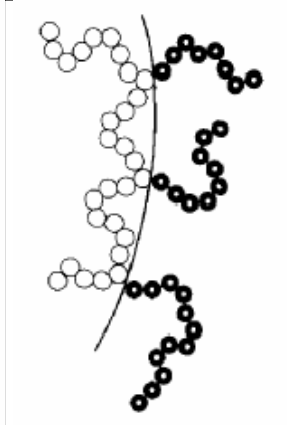
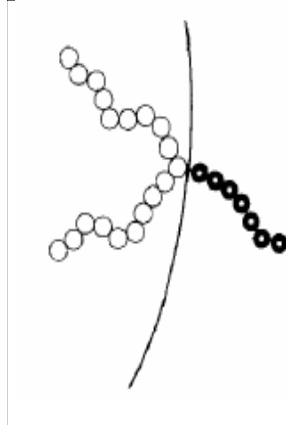
			
Copolímero di-bloco	Copolímero tri-bloco	Polímeromulti-graftizado	Polímero graftizado

Figura 9. Estratégias de compatibilização (SETIAWAN et al, 1988).

Entre os grupos reativos mais importantes e utilizados nessa estratégia destacam-se: o anidrido, epoxi, oxazolina, carbodiamida, isocianato, mercaptana, carbonila, hidroxila (SOLOMONS, 1983).

A Tabela 10 mostra uma variedade de misturas imiscíveis sob diferentes estratégias de compatibilização (KONING *et al*, 1998).

Tabela 10. Tipos de misturas e suas estratégias para compatibilização (KONING *et al*, 1998)

Tipo de misturas	Maior quantidade	Menor quantidade	Compatibilizante
A/B/A – B (bloco)	PE ou OS	PS ou PE	HPB-b-PS, HPB-b-PI-b-PS, SBS,SEBS
	PE ou HIPS	PE ou HIPS	HPB-b-PS
	PBT ou OS	PBT OU PS	PS-b-PET ou PS-b-PBT
A/B/A – C (bloco)	PET ou OS	PS ou PET	PS-b-PCL
	PVC	PS	PCL-b-PS ou PMMA-b-PS
	ABS	PE	HPB-b-PMMAA
	PET	HDPE	S-EB-S
A/B/C – D (bloco)	PS ou PC	PC ou PS	PS-b-PCL
	PPO	SAN	PS-b-PMMA
	SAN	PPO	PS-b-PMMA
A/B/A – B (graftizado)	EPDM	PMMA	EPDM-g-MMA
	PF	PMMA ou PS	PF-g-MMA ou PF-g-PS
	PBT	PS	PBT-g-PS
	PS ou PE	PE ou PS	PS-g-PE

Os resultados apresentados na Tabela 10 exemplificam o universo de possibilidades a serem utilizadas. É importante ressaltar que a eficiência da compatibilização depende da escolha certa do agente interfacial, do processo de mistura e do sistema de mistura empregado.

O uso de polímeros modificados tem sido bastante estudado pelo nosso grupo de pesquisa nos últimos anos. Vários trabalhos utilizando EPDM modificado com dodecanotiol, fibras do coco modificadas com grupos mercaptana, SBR modificada com anidrido maleico têm mostrado a eficiência dessa estratégia para melhoria de propriedades físico-mecânicas (BAÊTA, *et al*, 2005).

Na literatura encontram-se vários tipos de agentes compatibilizantes consagrados e aplicáveis em misturas poliméricas tais como: o uso do polipropileno e do polietileno modificados com anidrido maleico (HONG & CHENG, 1998; COR & MARTIN, 1998; IBRAHIM & DAHLAN, 1998), polietileno clorado (COR & MARTIN, 1998) e borracha natural epoxidada (COR & MARTIN, 1998; ALEX *et al*, 1989).

2.7. Borracha EPDM (Terpolímeros de etileno-propileno-norboneno)

A borracha de etileno-propileno-norboneno (EPDM) corresponde a cerca de 5% do mercado de pneumáticos, sendo que 13% da sua produção são destinados às demais indústria (BRYDSON, 1995). O EPDM é obtido pela copolimerização de propileno e etileno em presença de 1-5 % de dieno, o qual pode ser o 1,4 hexadieno (HD), o dicitoclopentadieno (DCPD) ou o 5-etilideno-2- norborneno (ENB), conforme pode ser observado pela Figura 10 (BRYDSON, 1995;

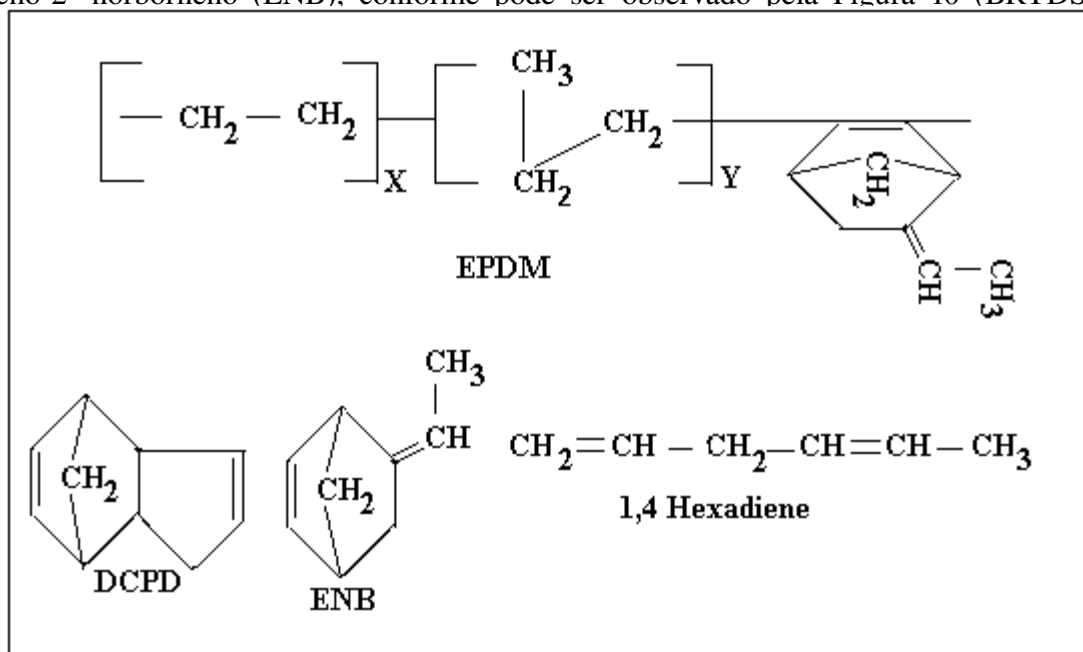


Figura 10. Estrutura do EPDM e de seus respectivos dienos

O EPDM fabricado atualmente no Brasil utiliza o 5-etilideno-2-norboneno (ENB), embora seja o mais caro. O ENB apresenta uma boa facilidade de incorporação durante a copolimerização e, também, devido à maior reatividade da dupla ligação durante processo de vulcanização com enxofre. Esta reatividade é tal que o EPDM contendo ENB pode, em alguns casos, co-vulcanizar com elastômeros diênicos (CHUNG & GENT, 1999; SIRQUEIRA, 2005). Outra característica deste monômero é a possibilidade de formar, tanto polímeros lineares, como ramificados, apenas variando-se as condições de síntese (KELLER, 1988).

As indústrias de borracha normalmente utilizam processos de vulcanização, empregando sistemas à base de enxofre. Entretanto, para o EPDM, o agente de vulcanização mais utilizado é o peróxido, devido à sua baixa insaturação. A reticulação com peróxido oferece algumas vantagens, quando comparada com sistemas com enxofre, tais como: alta resistência térmica, baixa deformação permanente e aumento do isolamento elétrico. A vulcanização do EPDM com sistemas à base de enxofre, geralmente necessita da combinação de dois ou mais aceleradores para compensar a baixa quantidade de insaturação do EPDM. Esta combinação é feita com base na quantidade de dieno existente no EPDM (MASTROMATTEO *et al*, 1971; CORAN, 1995; MARKOVIS, 1999).

A principal propriedade do composto de borracha EPDM é a resistência ao calor, ao oxigênio e ao ozônio, decorrente de sua estrutura que não possui insaturações na cadeia principal e a grande capacidade de incorporar cargas, pois reduz o custo final do material. A sua aplicação principal está voltada para indústria automotiva (BRYDSON, 1995).

Devido a sua especial resistência ao envelhecimento, o EPDM é aplicado, preferencialmente, em peças externas de automóveis, como molduras de vedação de janelas e portas de veículos, batentes, frisos e paletas de para-brisas, conforme é ilustrado na Figura 11.

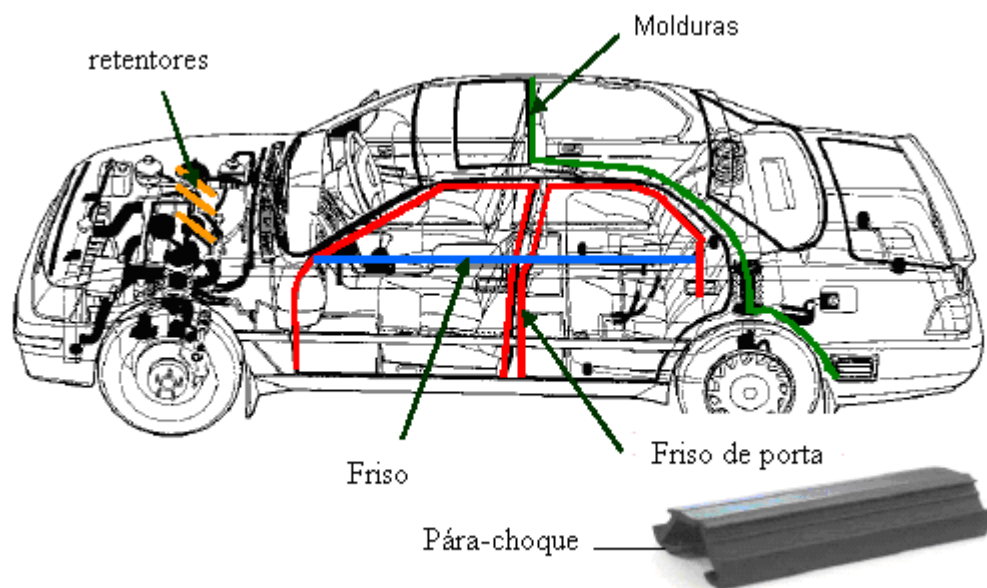


Figura 11. Peças de EPDM que usadas na fabricação do carro (FUKUMORI & MASUSHITA, 2002).

3 OBJETIVO

Este Trabalho apresenta como objetivo o estudo da recuperação de resíduo de borracha copolímero etileno-propileno-norboneno (EPDMR) vulcanizada, utilizado na produção de perfis automotivo, que é adicionado às composições de EPDM virgem e utilizando como agente compatibilizante o EPDM virgem modificado com dodecanotiol (DDSH). Para avaliar a compatibilidade na reciclagem, aspectos como: resistência à tração, ao rasgamento, cinética de vulcanização, densidade de ligação cruzada e a reologia, foram objetos de investigação científica.

4 HIPÓTESE CIENTÍFICA

Nossa hipótese científica é baseada na compatibilização entre as cadeias ramificadas do EPDMDDSH e o resíduo promovendo uma maior interação carga-polímero, Figura 12, e, conseqüentemente, um aumento nas propriedades físico-mecânicas dessas misturas.

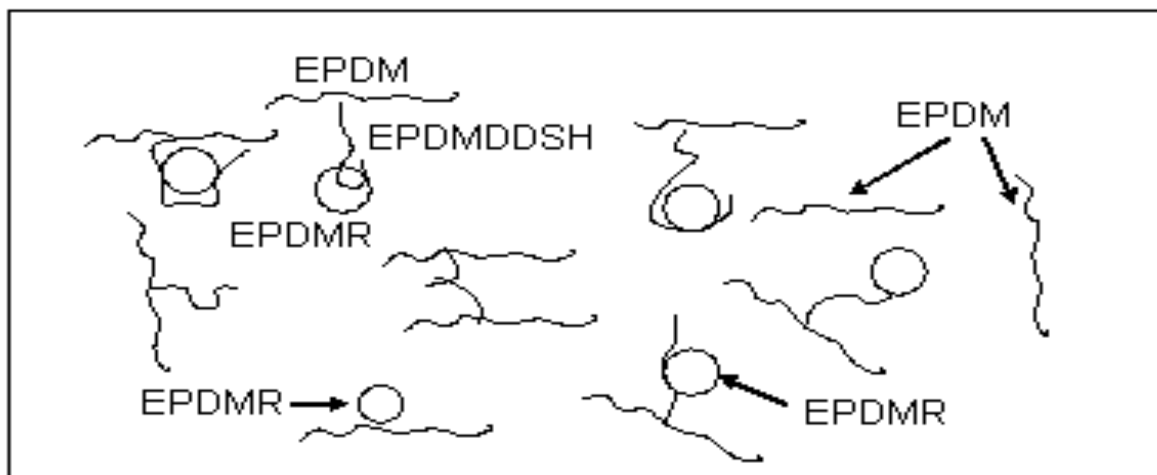


Figura 12. Esquema ilustrativo da interação entre o EPDMDDSH e o resíduo (EPDMR)

4.1. Vantagens

- Utilizar os mesmos processos já consolidados na indústria para preparação das misturas e testes dos materiais
- Utilizar pouca quantidade de agente compatibilizante na mistura;
- Tratamento do o resíduo a baixo custo.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Na elaboração deste Trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Terpolímeros de etileno-propileno-norborneno (EPDM 65), gentilmente cedido pela UCS; dieno = etilideno-norboneno; usados como recebidos;
- Resíduo de borracha etileno-propileno-norborneno, moído e gentilmente cedido pela UCS.
- Ácido Dodecanotiol;
- Azo-bis-isobutironitrila (AIBN); recristalizado em metanol;
- 2,2-dissulfeto de mercaptobenzotiazila (MBTS), Indústrias Monsanto S.A., São Paulo, SP; grau de pureza industrial, usado como recebido;
- Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), Indústrias Monsanto S.A., São Paulo, SP; grau de pureza industrial, usado como recebido;
- Enxofre, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Óxido de Zinco, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Tolueno P.A., Grupo Química, Penha, Rio de Janeiro – RJ;
- Álcool Metílico comercial, Reagem-Químibras Indústrias Químicas S.A., Rio de Janeiro;
- Ácido Esteárico, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, grau de pureza P.A., usado como recebido.

5.2. Equipamentos Utilizados

Para elaboração dos ensaios realizados nessa Tese foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança Mettler AE 50, Sensibilidade de 0,0001g;
- Misturador de cilindros;
- Prensa hidráulica CARVER, com aquecimento elétrico, sem resfriamento automático;
- Reômetro de disco oscilatório Tecnologia Industrial, modelo TI 100;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear BRUKER DRX 200;
- Espectrômetro de Infravermelho (FTIR), PERKIN ELMER, modelo 1720-X;
- Máquina Universal de Ensaio, Emic, modelo DL 2000;
- Jogos de peneiras. Entre 28, 32, 48, 55, 80 e 100 mesh;
- Peneirador Mecânico Retsch AS-2000;
- Analisador de Processamento de Borracha, Alpha Technologies, modelo RPA 2000;

- Paquímetro digital marca Mitutoyo.

5.3. Métodos

5.3.1. Tratamento do resíduo de borracha (EPDMR)

O EPDMR, figura 13 a e b, resíduo da indústria automotiva para perfil de automóveis e ônibus (borracha de vedação de vidros), foi recebido na forma moída. O material foi submetido à análise granulométrica utilizando um conjunto de peneiras na faixa de 28, 32, 48, 55, 80 e 100 mesh. O material escolhido para o estudo dessa Tese foi o retido na peneira de mesh 48, diâmetro médio das partículas está entre $0,356 \text{ mm} < D_i < 0,503 \text{ mm}$.



Figura 13. EPDM. (a) moída e (b) borrachão de EPDM

5.3.2. Preparação do agente compatibilizante

5.3.2.1. Síntese do EPDM modificado com dodecanotiol

Em um balão de 500 mL equipado com condensador de refluxo e dispositivo para entrada de nitrogênio, foram adicionados 20 g de EPDM em 250 mL de tolueno. O sistema foi mantido fechado sob intenso fluxo de nitrogênio por alguns minutos. A mistura foi então aquecida, sob agitação mecânica até 80°C. Após solubilização do polímero, adicionou-se, lentamente, 2,97 ml de uma solução de dodecanotiol (DDSH). A reação foi conduzida a 80 °C por 4 horas.

Ao final do tempo reacional o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e o material precipitado com etanol e filtrado a vácuo. O EPDM funcionalizado (EPDMDDSH) foi seco em dessecador sob vácuo por 24 horas.

5.3.2.2. Caracterização do agente compatibilizante (EPDMDDSH)

Para caracterização do material funcionalizado foram utilizadas três técnicas distintas: titulação, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{13}C .

5.3.2.2.a Titulação

A técnica da titulação foi utilizada para determinação do teor de DDSH incorporado ao EPDM. Ao final da reação a solução 'mãe' foi precipitada para retirada do polímero e a solução recolhida da filtração foi titulada, com uma solução previamente padronizada de (NaOH N=

0,00496 N), para determinação da quantidade de dodecanotiol não reagido. A conversão foi determinada segundo a Equação 1.

$$X = \frac{\text{N}^\circ \text{ moles inicial DDSH} - \text{N}^\circ \text{ moles final}}{\text{N}^\circ \text{ moles inicial de DDSH}} \quad \text{Equação 1}$$

5.3.2.2.b Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

O EPDM modificado com grupos mercaptana foi caracterizado por espectrometria na região do infravermelho (FTIR), obtendo-se espectros na região de 700 cm⁻¹ a 3900 cm⁻¹.

5.3.2.2.c Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ¹³C)

Esta técnica apresenta algumas vantagens sobre o RMN ¹H, tais como: os deslocamentos químicos em ¹³C estão na faixa de aproximadamente 200ppm e em ¹H, na faixa de 10 ppm. Ou seja, as ressonâncias do ¹³C estão espalhadas sobre uma faixa 20 vezes maior que a do ¹H, o que resulta numa melhor dispersão. Outra vantagem é devido à baixa abundância natural do isótopo ¹³C (1%). O acoplamento *spin-spin* (¹³C – ¹³C) é baixo, o que reduz a complexidade do espectro. Por esses motivos optou-se por essa técnica nesta Tese.

Para as análises, o EPDMDDSH foi solubilizado em solução de clorofórmio deuterado (CDCl₃), utilizando tetrametilsilano como marcador interno.

5.3.3. Preparação das Misturas

As misturas foram preparadas em misturador de cilindros, a uma temperatura de 80°C; a uma velocidade de 50 rpm. A composição das misturas é apresentada na Tabela 11.

Primeiramente, o EPDM foi processado no misturador e processado por 10 minutos. Em seguida, foram adicionados os ingredientes das formulações, em intervalos de tempo correspondentes a 2 minutos. O mesmo procedimento foi adotado para todas as formulações mostradas na Tabela 11.

Tabela 11. Formulação das Misturas EPDM

Componentes	Mistura pura	Mistura com resíduo	Mistura com resíduo compatibilizado
EPDM	100,0	100,0	100,0
EPDMR	-	0-80	0-80
EPDMDDSH	-	-	5
Óxido de Zinco	5,0	5,0	5,0
Ácido Esteárico	1,0	1,0	1,0
Enxofre	2,0	2,0	2,0
TMTD ^a	0,2	0,2	0,2
MBTS ^b	1,0	1,0	1,0

^a Dissulfeto de tetrametiltiuram, ^b 2,2-dissulfeto de mercaptobenzotiazila.

5.3.3.1. Determinação dos parâmetros reométricos de vulcanização

A determinação dos parâmetros reométricos de vulcanização foi realizada em três temperaturas distintas: a 150°C, 160°C e 170°C, utilizando arco de 1° e tempo de 30 minutos, segundo a norma ASTM D-2084-81. A partir dos reogramas, foram determinados os valores de torque máximo (M_H), que estão relacionados com a rigidez do material vulcanizado; sendo utilizado, como indicativo de módulo, dureza e densidade de ligação cruzada e torque mínimo (M_L), relacionado com a viscosidade do sistema, o tempo ótimo de cura (t_{90}), que corresponde a 90% do tempo de vulcanização da cura e o tempo de pré-vulcanização (t_{s1}), traduz o tempo de processamento que antecede a formação das ligações cruzadas. A diferença entre os torques ($M_H - M_L$) está associada, diretamente, à densidade de ligações cruzadas.

Com os dados extraídos dos reogramas foi determinada a velocidade de cura (CRI), obtida através da Equação 2:

$$CRI = \frac{100}{T_{90} - T_{S1}} \quad \text{Equação 2}$$

A análise reométrica obtida no reômetro de disco oscilatório, fornece três tipos básicos de curvas, conforme mostrado na Figura 13.

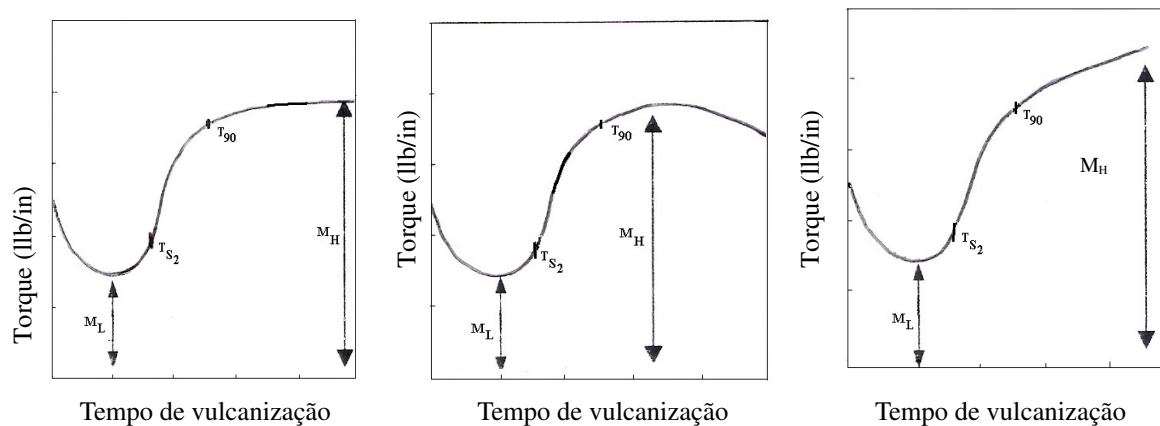


Figura 14. Curvas típicas de reômetro de disco oscilatório

5.3.3.2. Elaboração dos corpos de prova

Os corpos de prova das amostras foram obtidos a partir da moldagem por compressão das misturas à temperatura de 160 °C, nos seus respectivos tempos ótimos de vulcanização (t_{90}), sob força de 15.000 libras.

Os corpos de prova foram cortados, conforme o método específico de cada ensaio. Para os ensaios de tração, foram obtidos corpos de prova conforme descrito na ASTM D412 e o corpo de rasgamento ASTM D 624.

5.4. Avaliação das propriedades físico-mecânicas

5.4.1. Resistência à tração e módulo a 100%

Os valores de resistência à tração, à deformação e o módulo a 300% foram determinados através dos ensaios mecânicos, realizados em uma máquina universal de ensaios (EMIC),

modelo DL2000, com célula de carga de 1 KN e com velocidade de separação entre garras de 50 mm/min e umidade de 50% numa temperatura de 23 °C. Conforme procedimento descrito a norma ASTM D412. As dimensões dos corpos de prova, em forma de gravata, foram medidas com auxílio de paquímetro Mitutoyo.

5.4.2. Resistência ao rasgamento

Os ensaios seguiram a norma ASTM D624, utilizando o corpo de prova modelo C, realizados em máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL2000, com célula de carga de 1 KN e com velocidade de separação, entre garras, de 500 mm/min e umidade de 50% numa temperatura de 23 °C

5.4.3. Ensaio de inchamento - volume de borracha na rede inchada (V_r)

A técnica utilizada nesse experimento foi o inchamento no equilíbrio, em solventes orgânicos. O volume de borracha na rede inchada (V_r) foi medido, fornecendo uma idéia qualitativa da densidade de ligações cruzadas presente na mistura. Para isso, corpos de prova retangulares de dimensões igual a 20 x 20 x 2 mm, previamente pesados, foram imersos em tolueno, à temperatura ambiente, até atingirem o equilíbrio termodinâmico de inchamento (até que não haja mais a absorção de solvente). Ao término do ensaio, os corpos de prova foram pesados e depois secos sob vácuo e novamente pesados. O volume de borracha presente na rede inchada (V_r) foi calculado conforme a Equação 3.

$$V_r = \frac{M_f \times \rho_r^{-1}}{M_f \times \rho_r^{-1} + (M_i - M_f) \times \rho_s^{-1}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: M_f é a massa seca após o inchamento, ρ_r é a densidade da mistura, M_i é a massa inchada e ρ_s é a densidade do solvente.

A perda de massa, no ensaio de inchamento, também foi avaliada e forneceu informações, ainda que qualitativas, a respeito do grau de distribuição de ligações cruzadas entre as fases.

$$\% \text{ de perda de massa} = \left(\frac{M_f - M_o}{M_o} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde: M_o é a massa da amostra seca antes do inchamento.

5.4.4. Densidade das amostras

O método utilizado para a determinação da densidade das misturas vulcanizadas foi ASTM D297-93, que consiste em determinar o peso da amostra no ar e no álcool etílico. O valor da densidade é obtido aplicando-se os dados na Equação 5:

$$= (m_a - m_{fio})_{ar} \times \text{álcool} \quad \text{Equação 5}$$

$$\frac{(m_a - m_{\text{fio}})_{\text{ar}}}{\rho_{\text{álcool}}} - (m_a - m_{\text{fio}})_{\text{álcool}}$$

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

5.4.5. Determinação da cinética de vulcanização.

A cinética de vulcanização foi avaliada utilizando dados obtidos nos ensaios realizados em reômetro de disco oscilatório, utilizando arco 1°. O modelo cinético empregado nesse estudo, é o de 1ª ordem e é descrito pela Equação 6 (DICK & PAWLOWSKI, 1996). Este modelo prevê um ajuste de pontos para um modelo de reação de 1º ordem. Vale ressaltar que este modelo, apesar de extensivamente utilizado na literatura é utilizado para reações elementares.

$$\text{Log} \left(\frac{M_H - M_t}{M_H - M_L} \right) = K \cdot t \quad \text{Equação 6}$$

Onde, M_H é o torque máximo; M_L é o torque mínimo; M_t é o torque em um determinado tempo (t) relativo à porção linear da curva reométrica; K é a constante de velocidade da reação de 1º ordem e t é o tempo.

É importante destacar que, a Equação 6 é uma equação linearizada, dessa forma, somente é válida para valores referente a porção linear da curva reométrica do torque, em função do tempo, como ilustrado na Figura 15 (DICK & PAWLOWSKI, 1996).

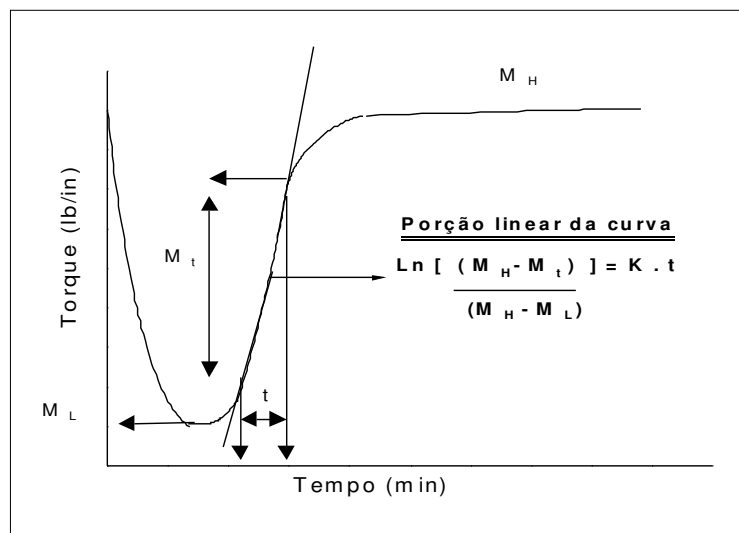
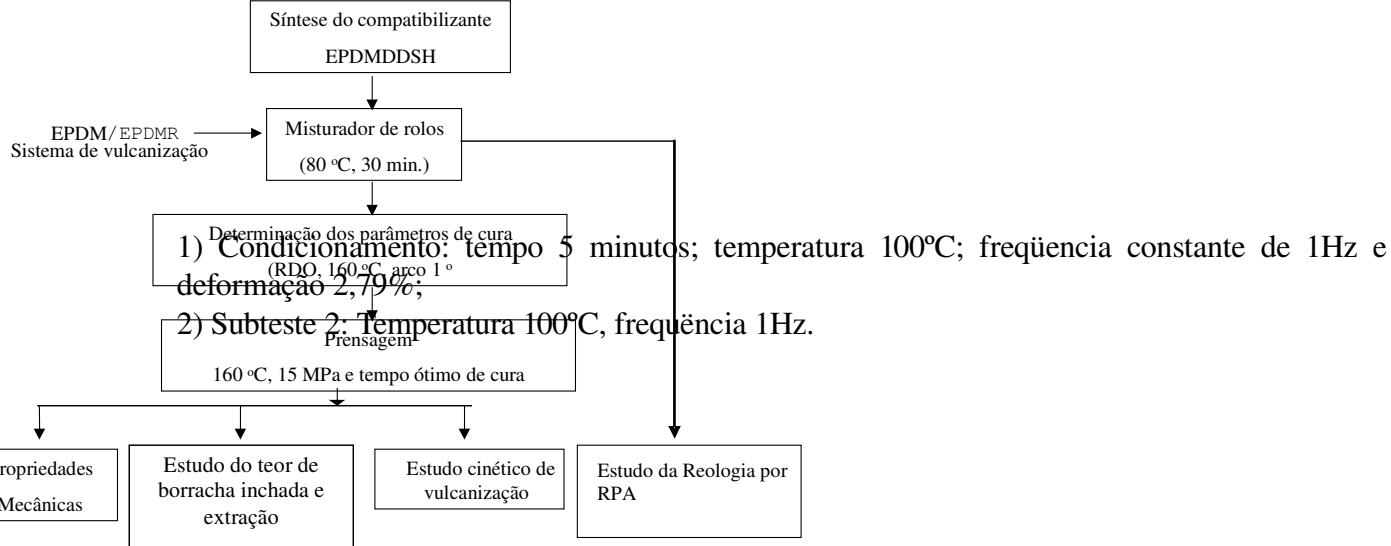


Figura 15. Curva reométrica da variação do torque em função do tempo

5.4.6. Determinação dos parâmetros viscoelásticos das mistura de EPDM.

Foram realizadas análises para avaliação das características viscoelásticas das misturas de EPDM contendo resíduo de EPDM vulcanizado (EPDMR), com e sem agente compatibilizante (EPDMDDSH). Para isso foi utilizado um analisador de processamento de borracha (RPA 2000). As condições de análise das amostras forma as seguintes:



5.4.7. Estratégia Utilizada para Elaboração dos Ensaios realizados nesta Dissertação

A figura 16 mostra a estratégia adotada para avaliação do efeito da compatibilidade na reciclagem.

Figura 16. Estratégia experimental da mistura EPDM/EPDMR/EPDMDDSH

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Determinação do Teor de Dodecanotiol (DDSH) Incorporado no EPDMDDSH

Para determinação do teor de DDSH incorporado ao EPDM a solução (sol) recolhida da filtração foi titulada com uma solução previamente padronizada de NaOH 0,00496 N. Os dados recolhidos na titulação são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Dados da reação de funcionalização do EPDM e de conversão da reação.

Reagentes	Início	Titulado
DDSH	0,0125 moles	0,001225 moles
NaOH	0,00496 moles	1,9 mL volume gasto
Conversão	90,19 %	

Com base nesse resultado, conclui-se que a conversão da reação foi de 90%

6.2. Caracterização do EPDMDDSH por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

O EPDM virgem e o EPDMDDSH preparado foram submetidos à caracterização por espectroscopia de IR, para avaliação do desempenho da reação de graftização. A Figura 17 mostra os espectros de IR do EPDM e do EPDMDDSH.

A faixa de 720-740 cm^{-1} corresponde à presença da cadeia de hidrocarbonetos; $(\text{CH}_2)_n$ sua intensidade é proporcional ao comprimento da cadeia. Esses sinais aparecem em ambos os espectros e, com maior intensidade, para amostra EPDMDDSH, sugerindo a presença da cadeia DDSH incorporada ao polímero. O grupo funcional sulfídico (C-S) apresenta um estiramento de intensidade médio, na região entre 710-570 cm^{-1} . Esses surgem na mesma região de aparecimento de sinais referentes a cadeia de hidrocarboneto $(\text{CH}_2)_n$, podendo contribuir, ainda mais, para intensidade dos picos nessa região.

Para as amostra EPDMDDSH, observa-se que na região de 1370 cm^{-1} ocorre um aumento da intensidade do pico, que pode ser atribuído ao aparecimento de mais um hidrogênio ligado ao carbono terciário (deslocamento simétrico). Os picos presentes na região 1380-1370 cm^{-1} (deformação simétrica) correspondem ao CH_3 presente em compostos alifáticos; esse pico é confirmado na região 1465-1440 cm^{-1} (deformação assimétrica). Nessa região encontram-se também as vibrações do CH_2 (1475-1450). Analisando os espectros do EPDM e do EPDMDDSH verifica-se a presença desses sinais, em ambos os espectros. Considerando que a concentração molar da cadeia de DDSH, graftizada no polímero é muito baixa, devido à baixa concentração de grupos norboneno, poucas alterações são percebidas nesses sinais. Na região 1640 cm^{-1} , observa-se o desaparecimento do pico referente à $\text{CH}=\text{CH}$ (1680-1630 cm^{-1}), indicando uma diminuição na concentração de duplas ligações e, por conseguinte, a reação do DDSH com a dupla ligação do EPDM.

Com base nos resultados obtidos na Figura 17, podemos verificar a ocorrência da interação entre DDSH e o EPDM.

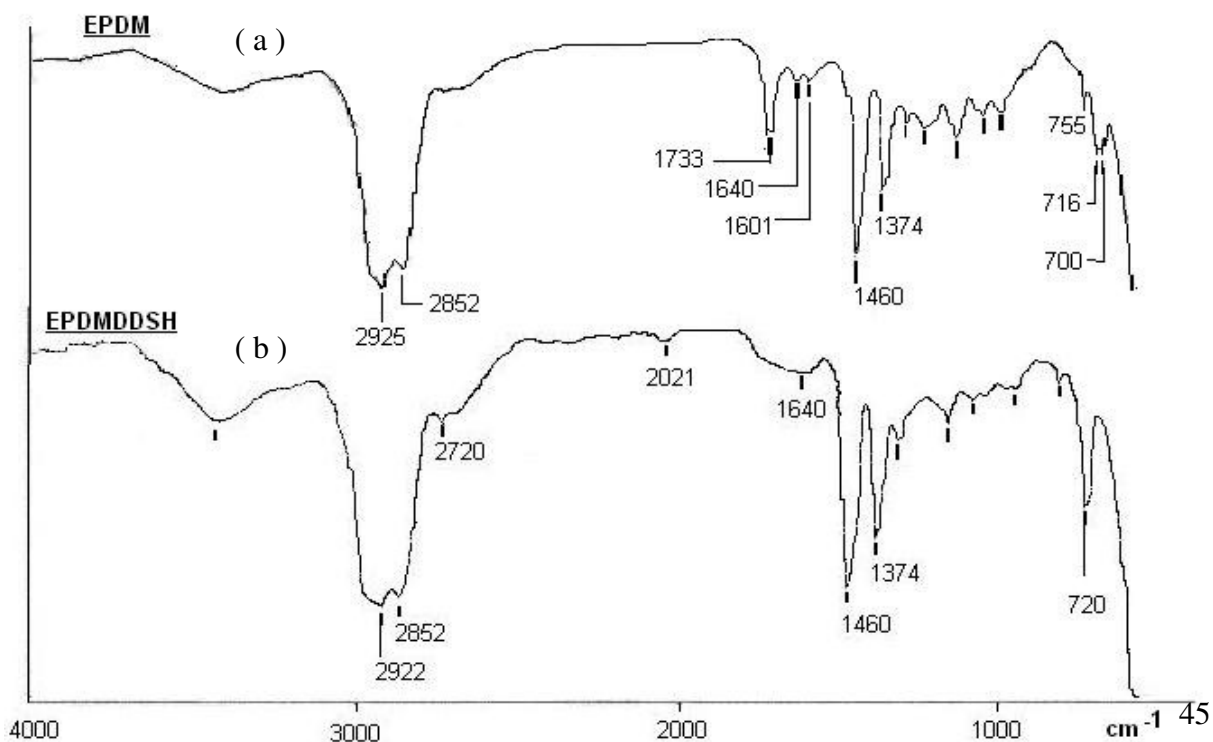


Figura 17. Espectros de FTIR para (a) EPDM e (b) EPDMDDSH.

6.3. Caracterização do EPDMDDSH por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C .

Para caracterizar a reação de graftização do EPDM com o DDSH foi realizada análise de espectro de RMN C^{13} das amostras de EPDM e do polímero graftizado EPDMDDSH, Figura 18 e 19, respectivamente.

Na Figura 19 observa-se uma série de sinais na região entre 40 e 19 ppm. Esses sinais correspondem à presença de $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$ presentes nos polímeros. Para amostra EPDMDDSH, nota-se o aparecimento de dois sinais de pouca intensidade em 24,5 e 23 ppm, enquanto que, na amostra de EPDM (Figura 18), nota-se apenas a presença de um único pico de intensidade média, em 24,7 ppm. Os mercaptana e sulfetos, C-S-R, apresentam sinais entre 40 e 5 ppm (SILVERSTEIN *et al*, 1991). Sendo assim, a diminuição do sinal, em 24,5 ppm, e o aparecimento de um novo pico, em 23 ppm, pode ser atribuído à incorporação do DDSH no EPDM, formando a estrutura C-S-C. Em ambos os espectros, observaram-se o aparecimento do sinal referente ao carbono ligado à dupla ligação na região de 155-110 ppm ($-\text{H}_2\text{-C}=\text{C-R}$). Comparando a intensidade desses picos, no espectro do EPDM e EPDMDDSH, verifica-se uma diminuição deste para amostra EPDMDDSH, o que indica uma diminuição na concentração de duplas ligações presentes no polímero. Esta diminuição está associada à reação entre os grupos SH do DDSH e à dupla ligação do EPDM. Além disso, a presença desse pico indica que a reação de graftização não foi completa. Este resultado corrobora os encontrados nos ensaios de titulação e FTIR.

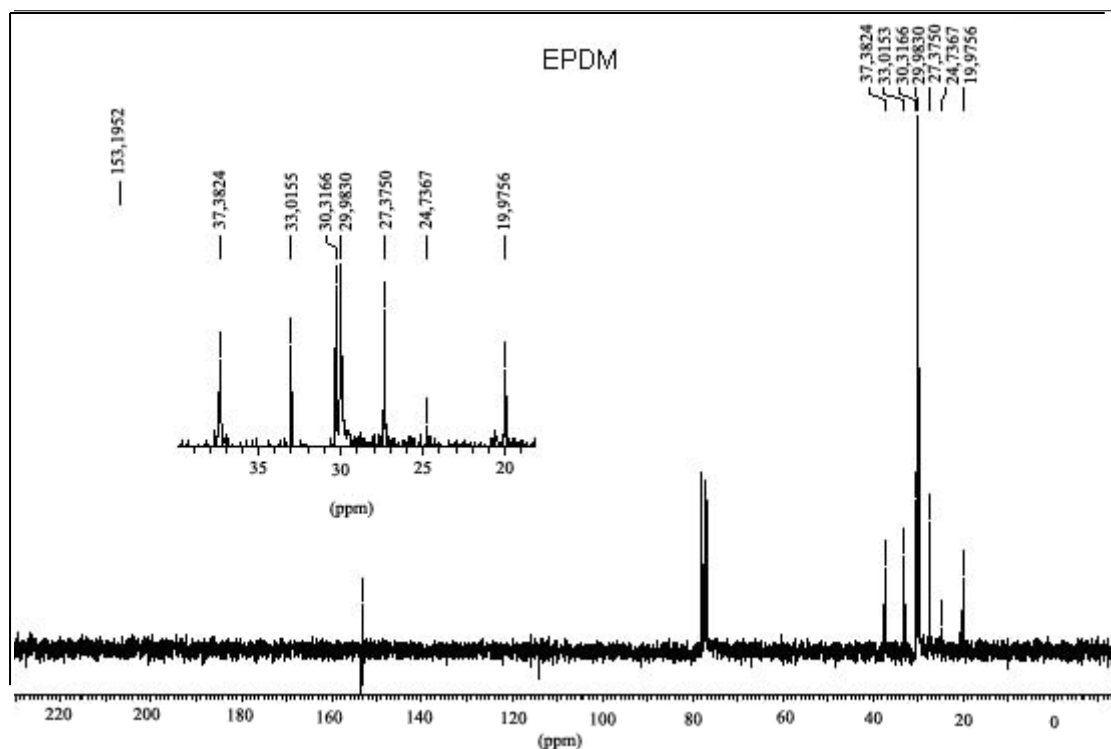


Figura 18. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear C^{13} do EPDM

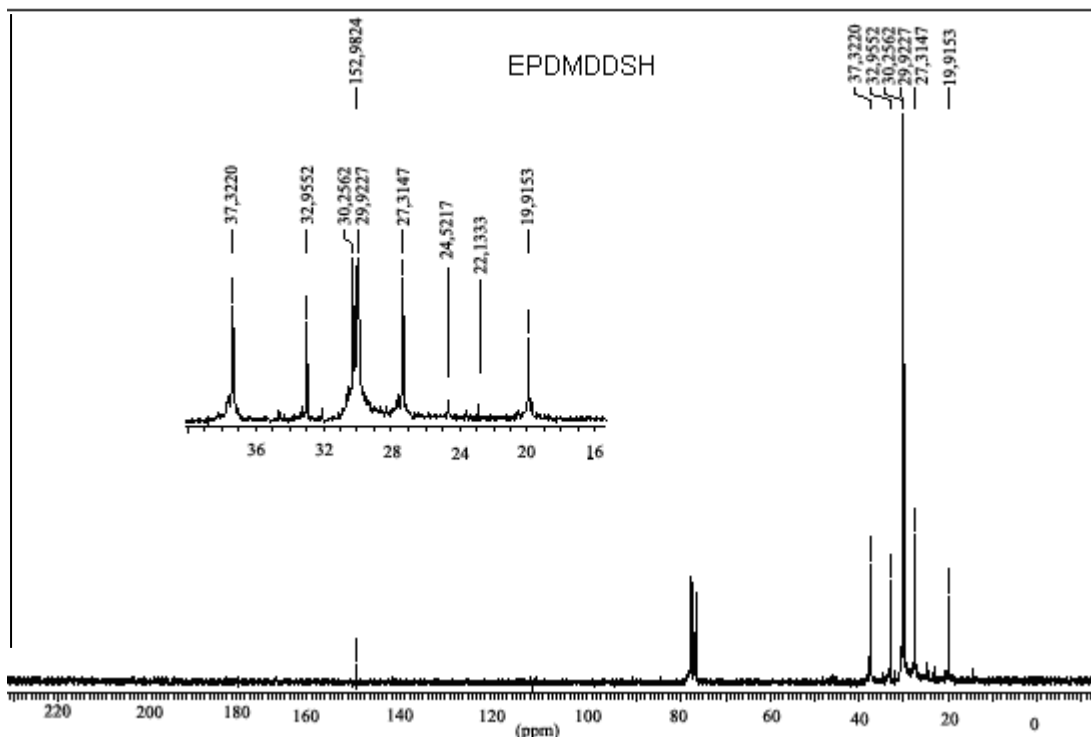


Figura 19. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear C^{13} do EPDMDDSH

6.4. Análise Granulométrica do EPDMDDSH

O material recebido foi submetido à análise de granulometria. Observou-se que o material moído apresentava uma larga faixa de diâmetro médio de partículas. A maior parte do material moído ficou retida na peneira, correspondente ao mesh 48. Por esse motivo foram utilizados resíduos com mesh 48.

6.5. Ensaios de Reometria de Disco Oscilatório

O objetivo deste estudo é avaliar o efeito da adição de carga EPDMR e do compatibilizante EPDMDDSH, nos parâmetros reométricos das composições. Foram realizados ensaios num reômetro de disco oscilatório, em que os parâmetros de vulcanização, de cada mistura, foram determinados a partir das curvas encontradas nas cartas reométricas. Os valores obtidos são apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15.

Tabela 13. Parâmetros de cura de misturas de EPDM a 150°C

EPDM	EPDMR	EPDM-DDSH	M_H	M_L	T_{S1}	T_{90}	$M_H - M_L$	CR1
Phr	phr	phr	lb.in	lb.in	min	min	lb.in	min^{-1}

100	0	0	38,3	6,0	10,0	23,5	32,3	7,4
100	0	5	36,5	6,8	10,5	25,3	29,8	6,8
100	5	0	34,5	5,6	11,8	25,0	28,9	7,5
100	10	0	37,5	7,0	8,8	21,3	30,5	8,0
100	30	0	37,9	7,9	6,5	18,1	30,0	8,6
100	50	0	40,3	9,0	5,6	21,0	31,3	6,5
100	70	0	45,0	11,0	4,3	20,0	34,0	6,3
100	80	0	44,0	11,5	5,0	20,0	32,5	6,7
100	5	5	33,8	6,3	10,5	24,0	27,5	7,4
100	10	5	34,3	6,6	8,8	21,5	27,7	7,8
100	30	5	38,0	7,7	5,4	20,0	30,3	6,8
100	50	5	38,0	7,0	4,1	20,3	31,0	6,2
100	70	5	42,0	11,5	4,5	21,0	30,5	6,1
100	80	5	46,5	11,8	3,5	20,3	34,8	6,0

Tabela 14. Parâmetros de cura de misturas de EPDM a 160°C

EPDM	EPDMR	EPDM- DDSH	M _H	M _L	T _{S1}	T ₉₀	M _H - M _L	CR1
Phr	phr	phr	lb.in	lb.in	min	min	lb.in	min ⁻¹
100	0	0	42,4	6,2	6,0	19,0	36,2	7,7
100	0	5	40,5	6,5	5,5	18,8	34,0	7,5
100	5	0	39,5	5,0	6,5	20,4	34,5	7,2
100	10	0	43,9	6,5	4,8	18,0	37,4	7,5
100	30	0	44,5	7,5	3,6	13,8	37,0	9,9
100	50	0	46,3	8,6	3,0	15,5	37,7	8,0
100	70	0	47,0	9,6	3,0	16,0	37,4	7,7
100	80	0	48,4	10,0	2,8	17,4	38,4	6,8
100	5	5	38,0	5,5	6,0	19,5	32,5	7,4
100	10	5	37,0	6,0	5,0	16,1	31,1	9,0
100	30	5	39,0	7,0	3,4	15,5	32,0	8,2
100	50	5	40,0	6,4	2,5	17,0	33,6	6,9

100	70	5	45,3	8,1	2,6	16,3	37,2	7,3
100	80	5	46,0	9,4	2,6	17,3	36,6	6,8

Tabela 15. Parâmetros de cura de misturas de EPDM a 170°C

EPDM	EPDMR	EPDM- DDSH	M _H	M _L	T _{S1}	T ₉₀	M _H - M _L	CR1
Phr	phr	phr	lb.in	lb.in	min	min	lb.in	min ⁻¹
100	0	0	42,0	4,9	3,6	11,5	37,1	12,7
100	0	5	42,0	6,0	3,5	13,5	36,0	10,0
100	5	0	40,5	4,5	3,8	13,5	36,0	10,3
100	10	0	39,5	5,2	3,0	11,5	34,3	11,8
100	30	0	42,0	6,5	2,5	12,5	35,5	10,0
100	50	0	42,1	7,0	2,5	12,5	35,1	10,0
100	70	0	46,1	9,0	1,9	11,3	37,1	10,6
100	80	0	46,0	11,0	1,5	8,5	35,0	14,3
100	5	5	40,0	5,5	2,2	12,5	34,5	9,7
100	10	5	39,0	5,5	3,4	14,3	33,5	9,2
100	30	5	42,3	6,5	1,1	7,3	35,8	16,3
100	50	5	43,2	5,6	1,1	6,8	37,6	17,5
100	70	5	43,5	9,0	2,0	13,3	34,5	8,9
100	80	5	47,0	11,0	1,8	12,5	36,0	9,3

6.6. Efeito da Quantidade de Resíduo EPDMR e do Agente Compatibilizante EPDMDDSH nos Parâmetros Reométricos em Diferentes Temperaturas

Vários trabalhos, descritos na literatura, têm mostrado que o valor, correspondente à diferença entre os valores de torque máximo e torque mínimo ($M_H - M_L$), expressa, qualitativamente, a densidade de ligação cruzada presente na mistura. É comumente aceito na literatura que, quanto maior o valor de $M_H - M_L$ maior é a densidade de ligação cruzada.

Para misturas ensaiadas a 150°C, 160°C, e 170°C, Figura 20 a-c, de uma maneira geral, as misturas não compatibilizadas apresentaram valores de $M_H - M_L$ muito próximos, dentro do mesmo valor de desvio padrão, sendo possível dizer que praticamente não ocorre variação, quando a quantidade de carga aumenta. O EPDMR é um resíduo já vulcanizado e contendo como carga o negro de fumo, esperava-se que a adição desta carga promovesse um aumento do valor $M_H - M_L$, devido ao efeito de reforço ou por ocasião da presença de alguns agentes de vulcanização utilizados na formulação inicial. No entanto, observa-se que isso não ocorre,

sugerindo que a adição de carga não altera a densidade de ligações cruzada, e que todo o agente de vulcanização presente no resíduo não participa na formação das ligações cruzadas.

Analisando o efeito da adição de 5 phr de EPDMDDSH, nota-se uma diminuição no valor de M_H-M_L , especialmente em composições contendo de 10 a 50 phr de borracha reciclada a 160°C quando comparado com as misturas sem compatibilizante. Esse resultado pode ser atribuído a uma melhor dispersão do EPDMR, nessa faixa de teor de carga, promovido pelo EPDMDDSH. Acredita-se que o grupo dodecilmecaptana funcionalizado no EPDM possa atuar melhorando a dispersão da carga. No entanto, acredita-se que deva existir uma quantidade ótima de resíduo e uma temperatura de processamento ótima, para que sua ação dispersante aconteça.

Para valores superiores, 70 e 80 phr de EPDMR, a 160°C, o valor de M_H-M_L encontra-se similar aos obtidos nas misturas não compatibilizadas. Este mesmo resultado é observado para todas as composições ensaiadas a 150°C e 170°C. A partir desse resultado pode-se dizer que a adição de 5 phr de EPDMDDSH não altera de modo significativo a densidade de ligação cruzada nas misturas à 150°C, 160°C e à 170°C, nas composições contendo 70 e 80 phr de resíduo, faixa de composição de interesse industrial.

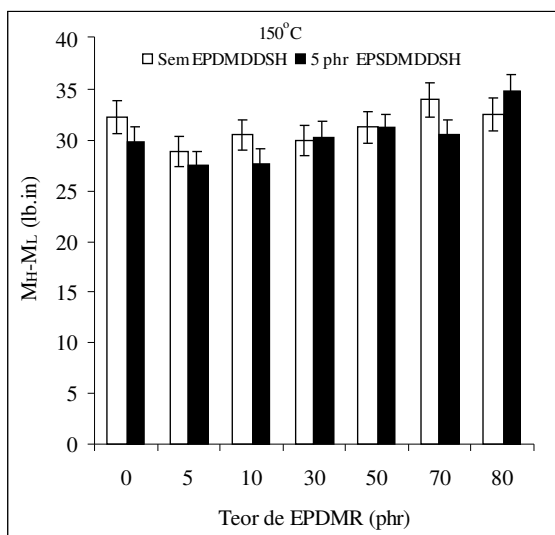


Figura 20 a. Efeito da adição de EPDMDDSH na variação da diferença do torque a 150°C

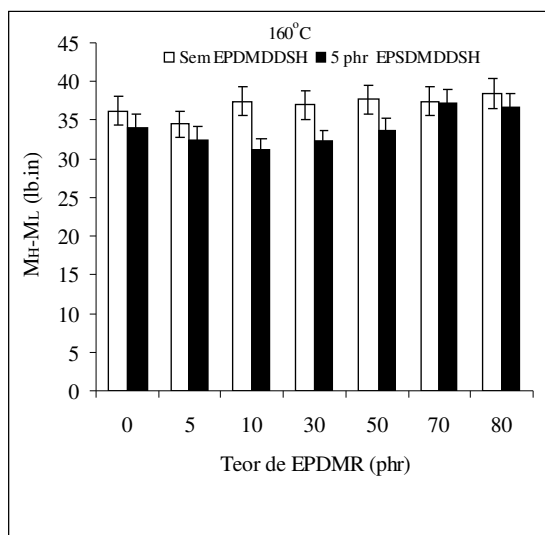


Figura 20 b. Efeito da adição de EPDMDDSH na variação da diferença do torque a 160°C

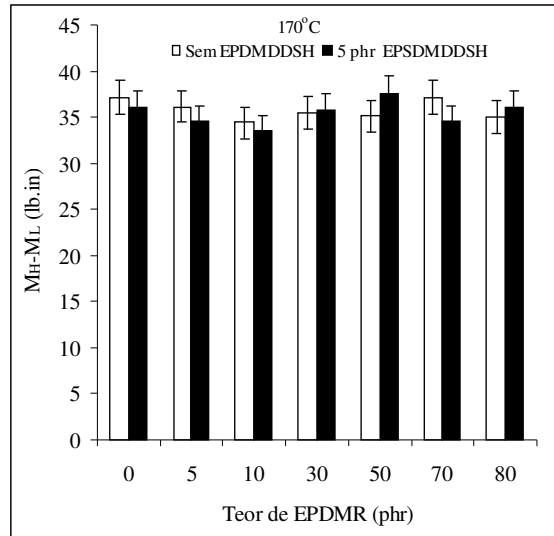


Figura 20 C. Efeito da adição de EPDMDDSH na variação da diferença do torque a 170°C

O efeito da adição de EPDMR e EPDMDDSH nos valores do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), das misturas estudadas, é apresentado na Figura 21.

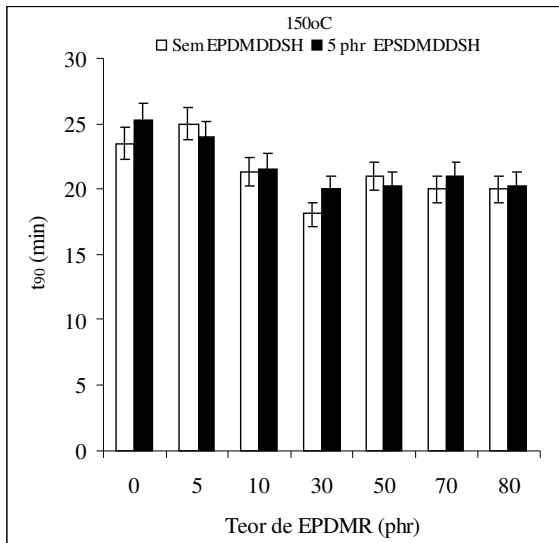


Figura 21 a. Efeito da adição de EPDMDDSH e do teor de EPDMR no tempo ótimo de vulcanização à 150°C

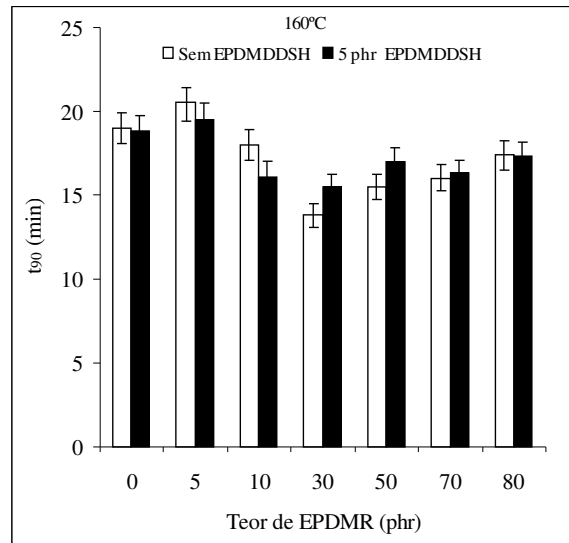


Figura 21 b. Efeito da adição de EPDMDDSH e do teor de EPDMR no tempo ótimo de vulcanização à 160°C

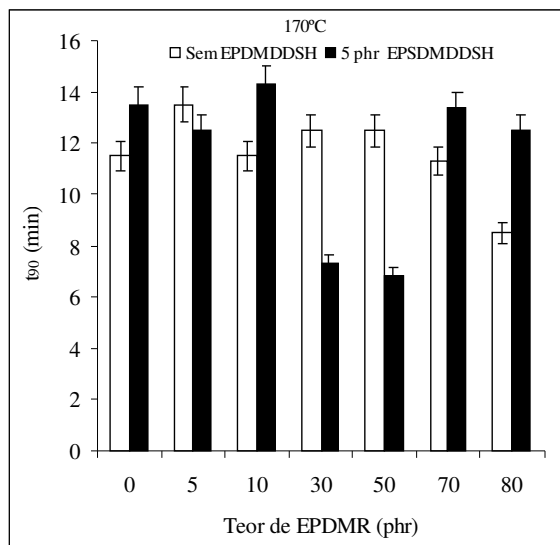


Figura 21 c. Efeito da adição de EPDMDDSH e do teor de EPDMR no tempo ótimo de vulcanização à 170°C

Para as misturas ensaiadas a 150°C e 160°C, compatibilizadas e não compatibilizadas, observa-se uma diminuição do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) quando a quantidade de carga aumenta até 30 phr. A partir desse teor, não são percebidas alterações no valor do t_{90} . Comparando os valores encontrados para as misturas com e sem EPDMSSH, nessa faixa de temperatura, observa-se que o valor de t_{90} praticamente permanece o mesmo, dentro do desvio padrão obtido nos ensaios.

Os resultados encontrados para t_{90} à 150°C e à 160°C permitem concluir que o aumento da quantidade de carga (EPDMR) promove uma pequena aceleração no sistema de vulcanização. Este efeito é percebido, também, quando o EPDMDDSH está presente na mistura. Entretanto, os valores de t_{90} , obtidos nos ensaios realizados à 170°C, mostram que a presença de EPDMDDSH promove uma diminuição no tempo ótimo de cura, em relação às misturas sem compatibilizante. Além disso, o valor de t_{90} dessas misturas compatibilizadas, quando comparado com o valor de t_{90} , obtido para mistura sem carga, mantém-se dentro do desvio padrão. É interessante notar que a adição de EPDMDDSH causa um efeito retardador nas reações de vulcanização na temperatura de 170°C.

6.7. Efeito da Temperatura nos Parâmetros de Vulcanização

As Figuras 22a e 22b mostram o efeito da temperatura, no tempo ótimo de cura para misturas sem e com agente compatibilizante EPDMDDSH, respectivamente.

Verifica-se que o tempo ótimo de cura diminui, com o aumento da temperatura, devido o aumento da velocidade das reações de vulcanização.

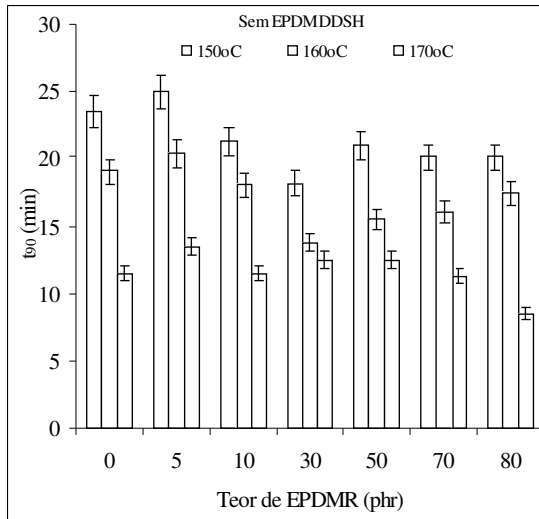


Figura 22 a. Efeito da temperatura de vulcanização no tempo ótimo de vulcanização da mistura sem EPDMDDSH

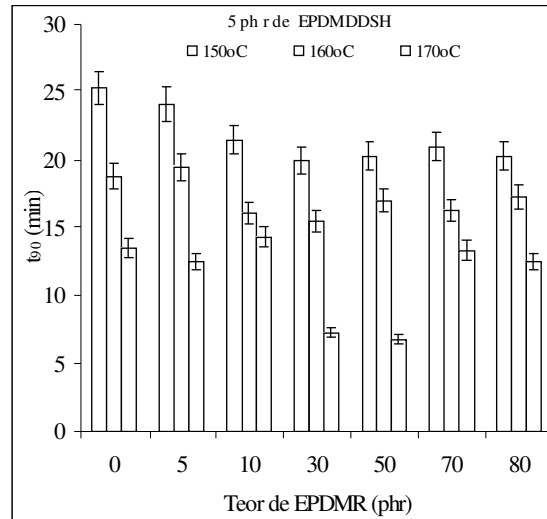


Figura 22 b. Efeito da temperatura de vulcanização no tempo ótimo de vulcanização da mistura com EPDMDDSH

As figuras 23 a e b mostram o efeito da adição de EPDMR e da temperatura no tempo de segurança do processamento das misturas, com e sem EPDMDDSH, respectivamente. Observou-se que o tempo de segurança diminui com o aumento da quantidade de EPDMR na mistura, que pode ser atribuído ao efeito catalítico do negro de fumo presente na mistura. Quando a concentração de EPDMR aumenta, mais precursores ativados são formados, resultando numa maior ativação das duplas ligações. Resultado similar foi observado por POH & WONG 1997, em estudos envolvendo ENR50 e SMRL contendo negro de fumo e sílica. Quando a concentração de EPDMR é superior a 50 phr, o tempo de segurança permanece inalterado dentro da mesma temperatura, indicando a saturação desse efeito catalítico.

Analisando o efeito da temperatura no tempo de segurança do processamento, observou-se que, para ambas as misturas, com e sem compatibilizante, o aumento da temperatura promove uma diminuição no tempo de segurança para todas as misturas estudadas. A temperatura mais elevadas, por exemplo, 170°C, a energia oferecida ao sistema torna-se superior a energia necessária para superar a energia de ativação das reações de vulcanização. Dessa forma, o efeito catalítico do negro de fumo, presente no EPDMR, torna-se menos importante. Este resultado pode sinalizar um comprometimento no processo de fabricação do material, quando processado na indústria, uma vez que o material pode curar durante o processamento.

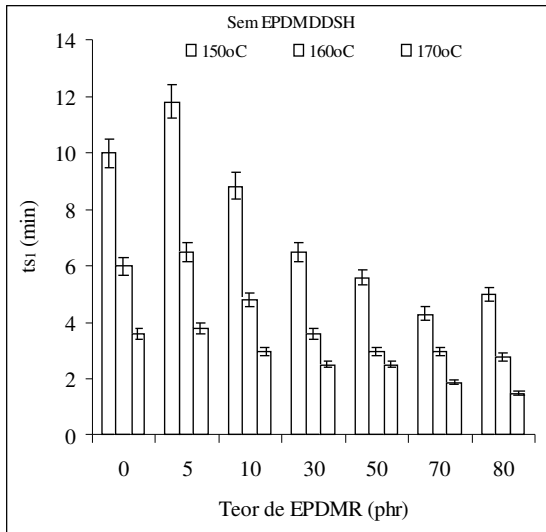


Figura 23 a. Efeito da temperatura de vulcanização no tempo de segurança de vulcanização da mistura sem EPDMDDSH

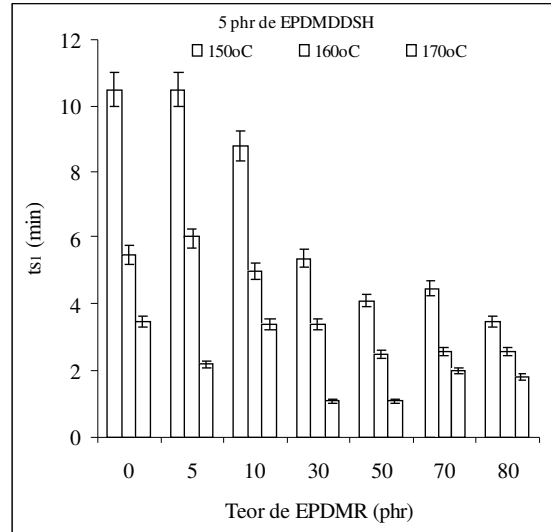


Figura 23 b. Efeito da temperatura de vulcanização no tempo de segurança de vulcanização da mistura com EPDMDDSH

Em se tratando de borracha do tipo EPDM, a cura durante o processamento é um fator crítico. Os produtos fabricados a partir do EPDM são feitos por processos de extrusão, por exemplo, peças automotivas. Caso o material tenha sido parcialmente vulcanizado, durante o processo de incorporação dos agentes, preparação das misturas, o processo de extrusão será comprometido obtendo-se peças com características físico-mecânicas inadequadas. Nesse sentido, é interessante trabalharmos com temperaturas mais baixas ou adicionarmos, à mistura, agentes capazes de controlar o tempo de segurança.

O torque mínimo é um parâmetro que fornece informações importantes a respeito da processabilidade da mistura, mais precisamente sobre a viscosidade da mistura no estado fundido. Observa-se que a adição de carga (EPDMR) às misturas, com e sem EPDMDDSH, figuras 24a e 24b, aumenta o torque mínimo, posto que elas oferecem maior resistência às misturas.

Analisando o efeito da temperatura no torque mínimo, observou-se um discreto decréscimo do M_L em decorrência do aumento da dispersão e da solubilização dos ingredientes na mistura.

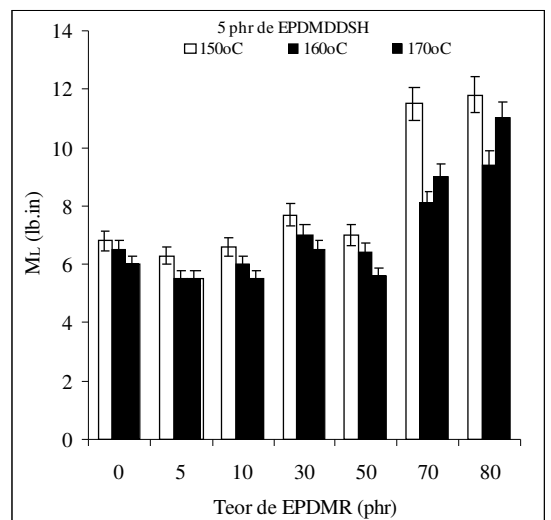
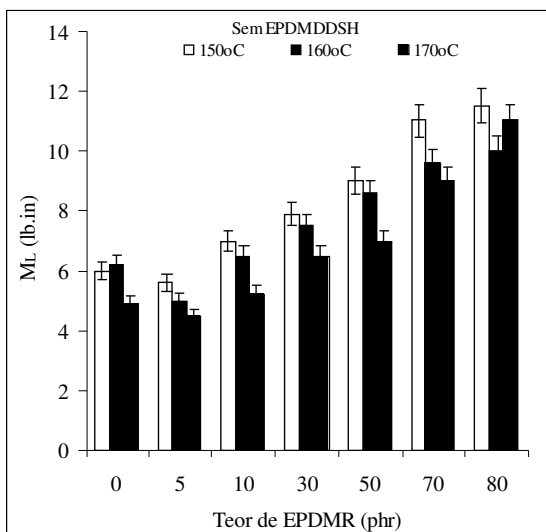


Figura 24 a. Efeito da temperatura de vulcanização no torque mínimo da mistura sem EPDMDDSH

Figura 24 b. Efeito da temperatura de vulcanização no torque mínimo da mistura com EPDMDDSH

Considerando os resultados obtidos para M_L e ts_1 optou-se em trabalhar com temperatura de 160°C, para avaliação dos ensaios mecânicos que foram estudados nessa Trabalho.

6.8. Propriedades Mecânicas

6.8.1. Resistência à tração

A Figura 25 apresenta os resultados de resistência à tração na ruptura das misturas, contendo EPDMR com e sem EPDMDDSH. Para ambas as misturas, com e sem EPDMDDSH, verifica-se um aumento da resistência à tração na ruptura, com o aumento do teor de carga adicionada (borracha reciclada) à mistura, indicando um efeito de reforço no material.

Conforme comentado anteriormente, o resíduo (EPDMR) tem negro de fumo em sua composição, uma carga que confere um efeito reforçante à mistura. SAU *et al*, 1998 tem mostrado as diferenças encontradas em ensaios mecânicos utilizando negro de fumo e fibras de carbono, em misturas de NBR/EPDM. Os autores relatam que misturas contendo negro de fumo apresentam alto grau de reforço, devido ao pequeno tamanho da partícula e sua alta área superficial. Além disso, as propriedades adesivas do negro de fumo, com elastômeros, decorrem da presença de grupos do tipo: -CO, -COOH, -CHO, -OH e =CHOH presentes na superfície do negro de fumo.

Analisando o efeito do EPDMDDSH, verificou-se um aumento dessa propriedade com a adição de 5 phr de agente compatibilizante. A partir deste resultado pode-se dizer que o EPDMDDSH atua na mistura, aumentando a interação entre a borracha reciclada contendo negro de fumo e a matriz EPDM, melhorando o efeito de reforço.

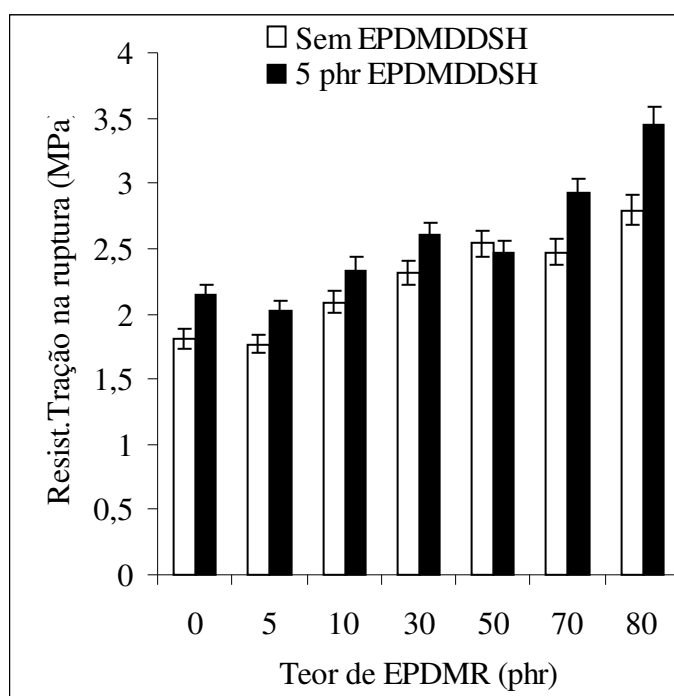


Figura 25. Resistência à tração na ruptura, em função do teor de EPDMR, com e sem EPDMDDSH

6.8.2. Deformação na Ruptura

Analisando o efeito da adição de carga na deformação na ruptura, observa-se uma diminuição dessa propriedade, com o aumento da adição de carga.

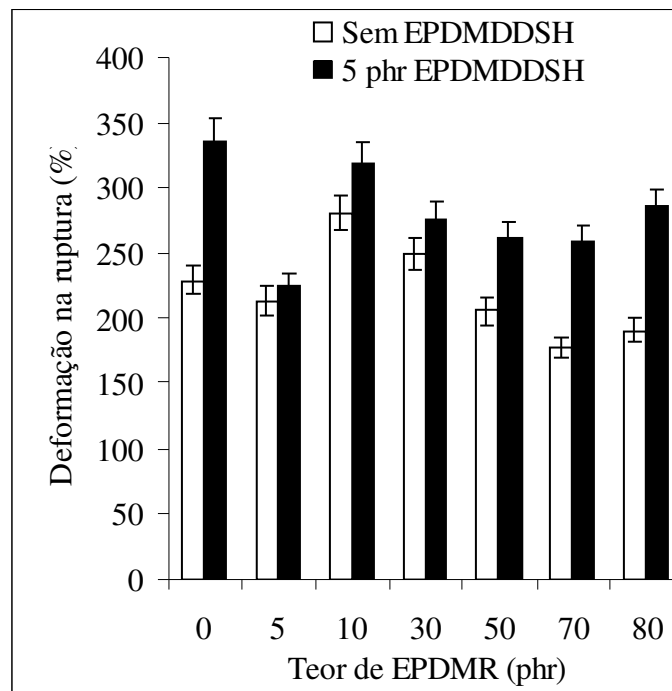
Comparando os resultados obtidos para misturas, com e sem EPDMDDSH, as compatibilizadas apresentam resultados superiores, aos encontrados para as misturas não compatibilizadas.

Analisando as misturas contendo EPDMR, na Figura 26, percebe-se que à adição de EPDMDDSH promove um aumento da resistência à tração na ruptura, acompanhada de um aumento da deformação na ruptura.

POH *at al*, 2002, mostrou que a adição de cargas, como negro de fumo e sílica, em misturas com SMR/NR e SMR/SBR, promove um aumento da resistência à tração, acompanhado de uma redução na deformação, devido à baixa capacidade dessas cargas de se deformarem sob tensão. No mesmo trabalho, os autores observaram comportamento oposto, quando o carbonato de cálcio foi utilizado como carga. Esse comportamento foi atribuído ao efeito da diluição do carbonato e à baixa interação com as matrizes poliméricas.

Figura 26. Resistência à deformação na ruptura em função do teor de EPDMR com e sem EPDMDDSH

No trabalho realizado nessa dissertação observa-se a mesma tendência, aumento da



resistência à tração e diminuição da deformação, entretanto, a presença de EPDMDDSH na mistura aumenta expressivamente a deformação na ruptura, alcançando valores superiores ao obtido com a mistura sem carga. É interessante notar, também, que o valor de deformação mais elevado foi obtido na mistura sem carga, o que pode indicar uma aplicação interessante para essas misturas, com a presença de outras cargas como, por exemplo: sílica, carbonato de cálcio, mica, fibras naturais, dentre outras.

6.8.3 Resistência ao Rasgamento

A literatura registra que a adição de agente compatibilizante pode melhorar certas propriedades mecânicas e causar empobrecimento de outras. SANTANU *et al*, 1996, em estudos de reforço de EPDM com sílica, mostraram que a adição de EPDM modificado com anidrido maléico promove uma melhoria das propriedades de resistência à tração e um empobrecimento das propriedades de resistência à deformação na ruptura e de rasgamento para quantidade de sílica superior a 30 phr.

A borracha EPDM, resíduo, é utilizada na confecção de perfis borrachosos para janelas e portas de ônibus e carros. Estes perfis estão sujeitos, não somente às forças mecânicas de tração, mas também as forças mecânicas de rasgamento. Nesse sentido, foi investigado o efeito da adição de EPDMDDSH e da adição de EPDMR na resistência ao rasgamento das composições de EPDM, figura 27.

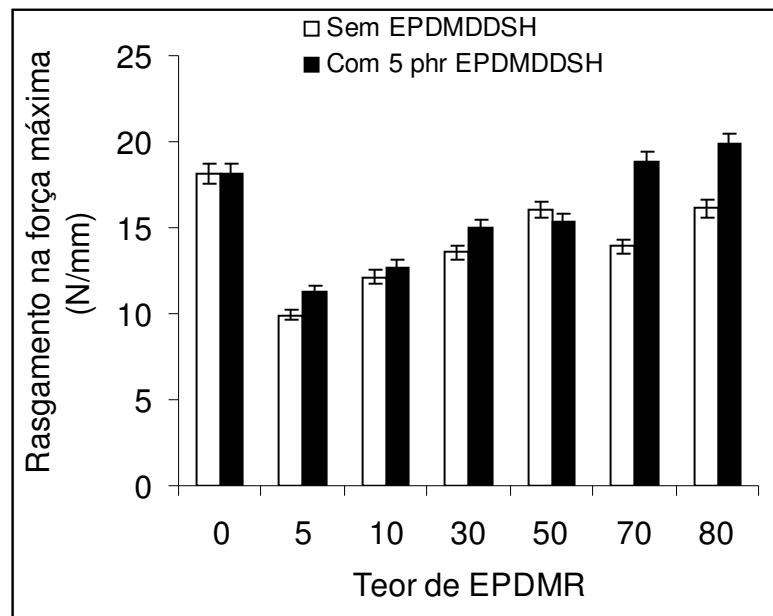


Figura 27. Efeito do EPDMDDSH e do teor de EPDMR na resistência ao rasgamento das composições de EPDM

Observa-se que a adição de uma pequena quantidade de carga, 5 phr de EPDMR, promove uma redução significativa da resistência ao rasgamento. Para as misturas não compatibilizadas, nota-se uma melhoria dessa propriedade, com o aumento da quantidade de carga atingindo um máximo quando a quantidade de EPDMR é de 50 phr na mistura. O efeito adverso da adição de cargas, especialmente o negro de fumo, é extensamente estudado na literatura. (GHOSH & CHAKRABARTI, 2000; SAU *et al*, 1998).

Analisando o efeito da adição de 5 phr de compatibilizante (EPDMDDSH), verifica-se que não existem alterações expressivas nos resultados, nas misturas contendo de 5 a 50 phr de EPDMR e para mistura sem EPDMR. Entretanto, para valores superiores, 70 a 80 phr de EPDMR na mistura, observou-se um aumento significativo da resistência ao alongamento, sugerindo que a ação interfacial do EPDMDDSH depende da quantidade de EPDMR, presente na mistura. É interessante observar que valores de resistência ao rasgamento na força máxima, obtidos nas composições contendo 70 e 80 phr de EPDMDDSH, equivalem ao obtido para

amostra pura, sem EPDMR. Este resultado indica que o EPDMDDSH pode ser utilizado com sucesso nessas misturas.

6.9. Determinação do Teor de Borracha Inchada

Analisando o efeito da quantidade de EPDMR, no valor de V_r , figura 28, nota-se que não há diferenças entre os valores, indicando que a quantidade de ligação cruzada não se altera. A adição de 5 phr de EPDMDDSH na mistura promove uma pequena diminuição no valor de V_r que encontra-se dentro do desvio padrão de 3%. Sendo assim, pode-se concluir que não há diferenças entre os valores encontrados. Logo, o EPDMDDSH não afeta a densidade de ligação cruzada.

Comparando esses resultados, com os resultados obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas, em que a presença do agente compatibilizante (EPDMDDH) promove uma melhoria nas propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura, é possível dizer que o EPDMDDSH atua na mistura promovendo uma compatibilização não reativa.

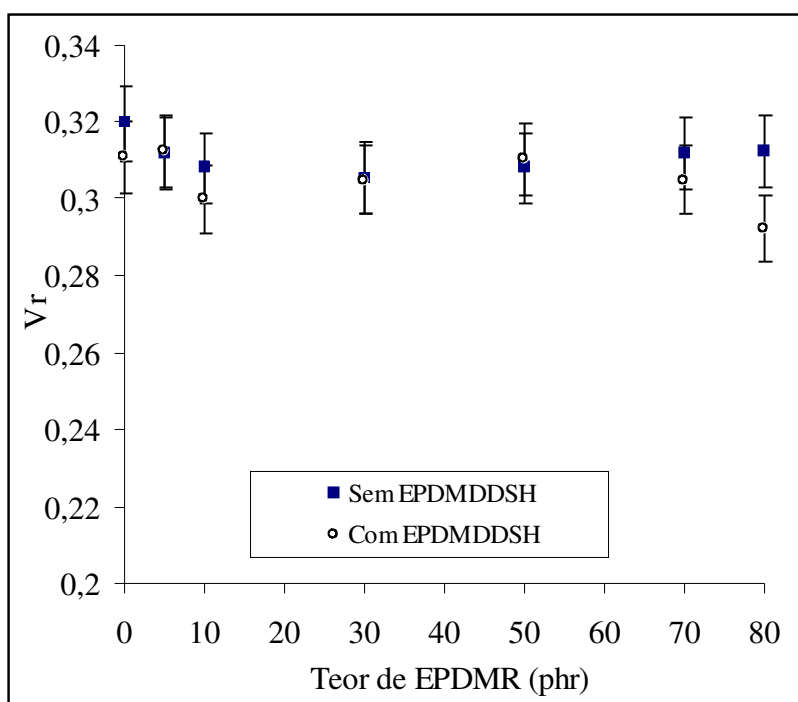


Figura 28. Variação do V_r com a quantidade de carga EPDMDDSH.

A análise do teor do material extraído das amostras utilizadas para a análise de V_r é uma variável importante para a análise da compatibilização do material e para confiabilidade dos dados de V_r , pois incorpora essa variável que quase sempre não é levada em consideração.

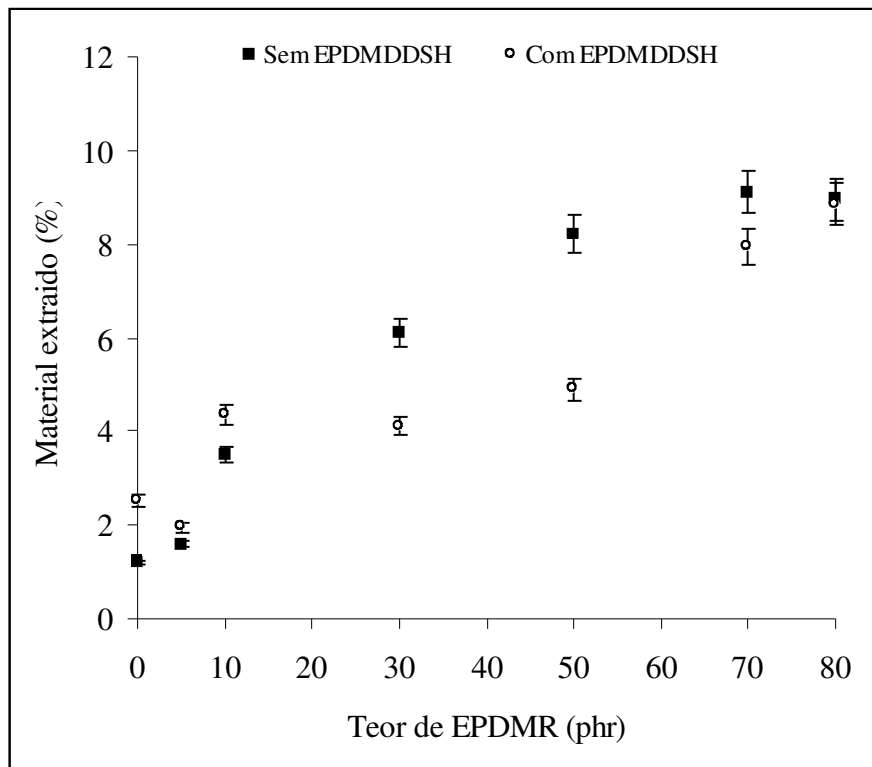


Figura 29. Extração das misturas com e sem EPDMR e EPDMDDSH

A quantidade de material extraído aumenta, com o aumento da quantidade de carga EPDMR, para ambas as misturas, com e sem EPDMDDSH. Analisando o efeito da adição de 5 phr de EPDMDDSH, nota-se que a quantidade de material extraído diminui, quando comparado com a mistura não compatibilizada, principalmente na faixa de composição de 30 a 70 phr, sugerindo, mais uma vez, que a compatibilização é efetiva e depende da composição da mistura.

6.10. Estudo da Reologia por RPA

6.10.1. Efeito da adição de EPDMDDSH no módulo elástico

Para compreendermos o efeito da adição de carga EPDMR, sua interação na mistura e o efeito interfacial causado pelo agente compatibilizante EPDMDDSH, foram realizados ensaios reológicos das misturas não curadas. Para isso, foi utilizado um analisador de processamento de borracha (RPA) em que foram extraídas informações sobre o módulo elástico e viscoso dessas misturas.

A figura 30 mostra o resultado do efeito do teor de EPDMR no módulo elástico das misturas não vulcanizadas e não compatibilizadas. Verificou-se um aumento no valor de módulo, na região do platô elástico, quando a quantidade de EPDMR aumenta na mistura. Este resultado pode ser atribuído à presença de agregados de negro de fumo presente na mistura. Esses agregados favorecem à interação carga-carga, conferindo um aumento na elasticidade do material.

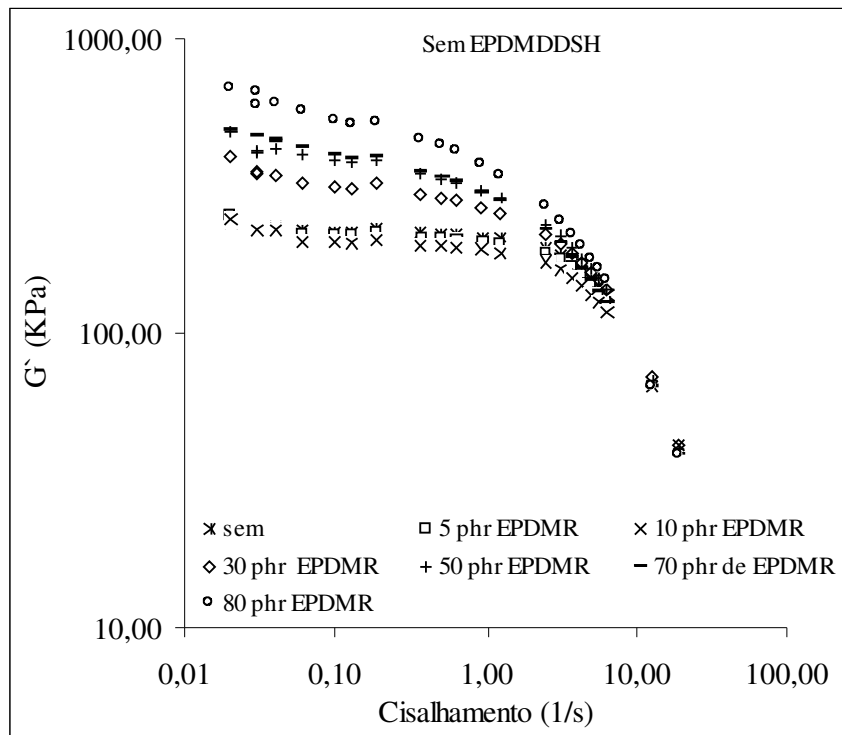


Figura 30. Efeito da adição de EPDMR no módulo elásticos das composições de EPDM não vulcanizadas.

A figura 31 mostra o efeito da adição de agente compatibilizante (EPDMDDSH) no módulo elástico. Assim como observado para as misturas não compatibilizadas, verificou-se, também, um aumento do valor do módulo na região do platô elástico, atingindo um valor máximo, quando a quantidade de EPDMR, na mistura, é igual a 80phr. É interessante notar que, para ambas as misturas, não compatibilizadas e compatibilizadas, o aumento do módulo elástico torna-se mais significativo quando o teor de EPDMR na mistura é superior a 10 phr.

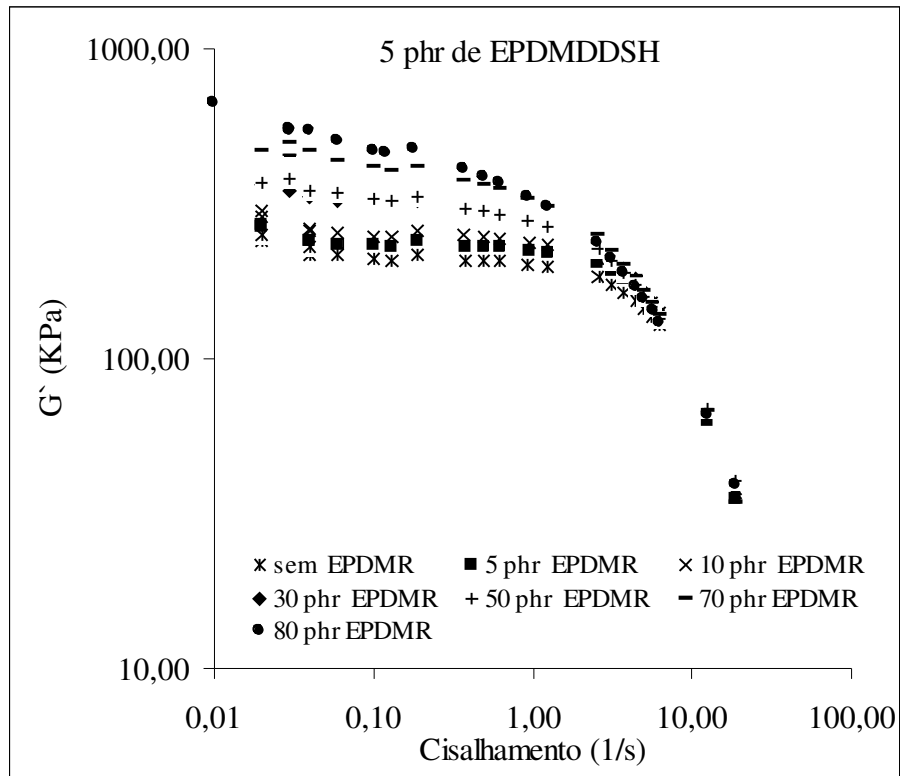
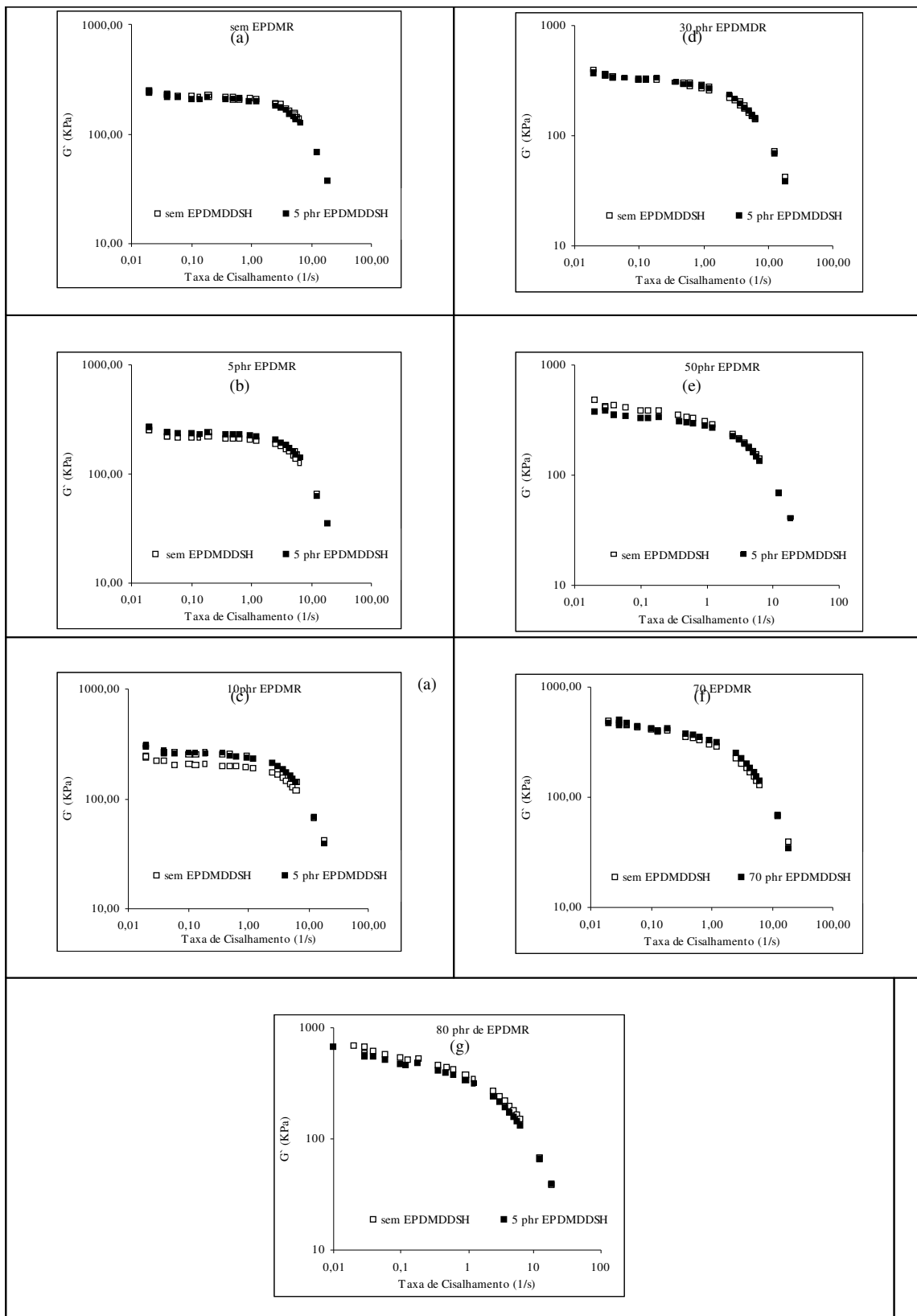


Figura 31. Efeito da adição de EPDMR e de EPDMDDSH no módulo elásticos das composições de EPDM não vulcanizadas

As figuras 32 de a-g mostram o efeito do agente compatibilizante (EPDMDDSH) no comportamento elástico das misturas. Verificou-se que a adição de 5 phr de EPDMDDSH não altera o comportamento elástico do material.

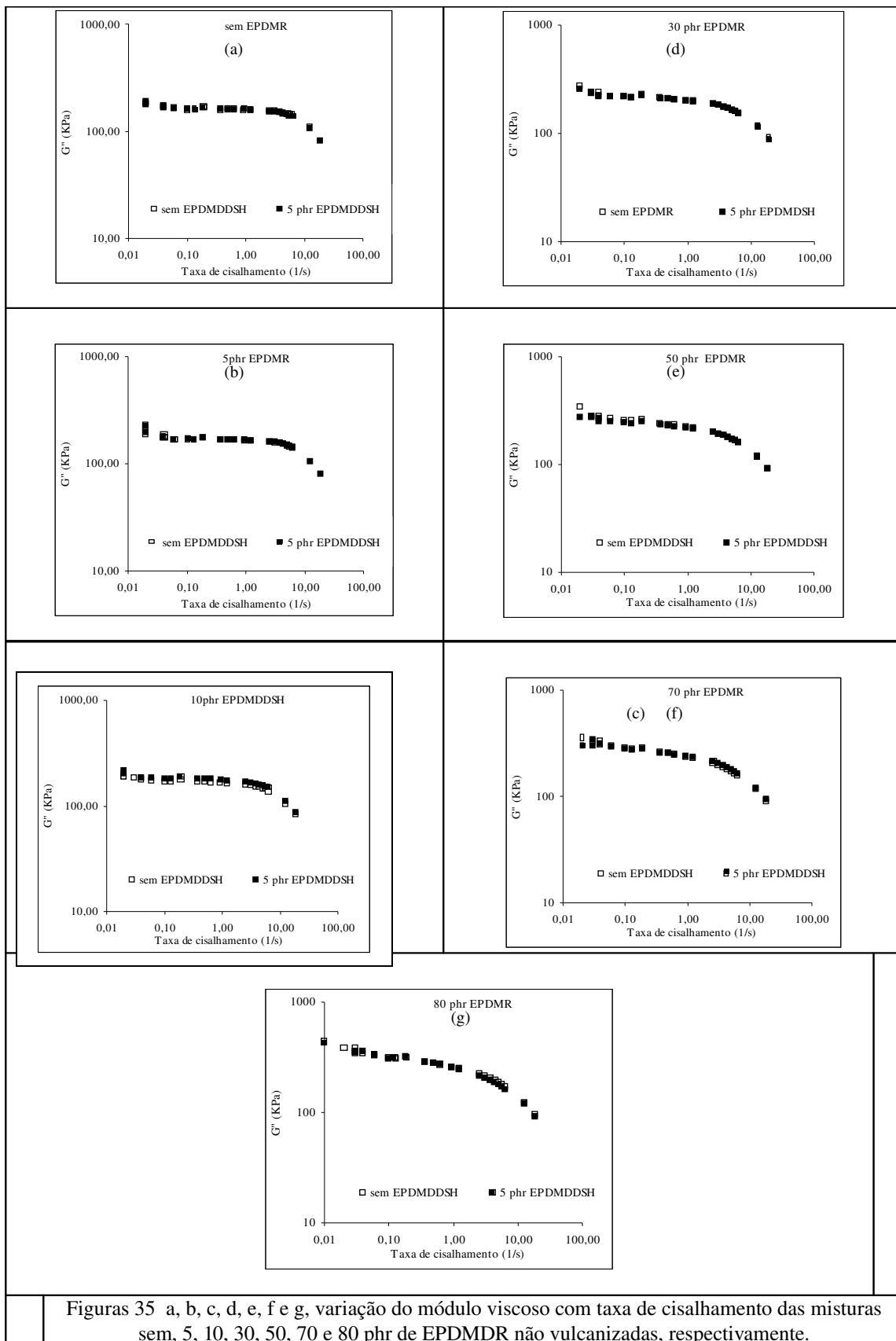


Figuras 32 a, b, c, d, e, f e g, variação do módulo elástico com taxa de cisalhamento das misturas 0, 5, 10, 30, 50, 70 e 80 phr de EPDMDR não vulcanizadas, respectivamente.

As figuras 33 e 34 mostram o efeito da adição de EPDMR no módulo viscoso das misturas sem e com EPDMDDSH, respectivamente. Verificou-se um aumento do comportamento viscoso da mistura, a partir da adição de EPDMR. Este resultado pode ser atribuído a maior resistência ao escoamento do material no estado fundido, causado pela presença das partículas de negro de fumo presentes no resíduo EPDMR. As misturas contendo 70 e 80 phr de EPDM apresentam valores de G'' muito similares, o mesmo acontece para as misturas contendo 5, 10 phr e sem EPDMR. As amostras contendo 30 e 50 phr de EPDMR apresentam valores distintos, quando comparados com os já citados. Este comportamento pode ser atribuído a um efeito de dispersão da carga na matriz EPDM.

Analisando o efeito do agente compatibilizante no módulo viscoso, figuras 35 de a-g, verificou-se que a adição de 5 phr EPDMDDSH não altera o comportamento viscoso do material. Este mesmo comportamento foi observado para o módulo elástico. Dessa forma, podemos concluir que somente o EPDMR promove alterações no módulo viscoso e elástico da mistura.

	<p>Figura 33. Efeito da adição de EPDMR no módulo viscoso em função da taxa de cisalhamento, misturas não compatibilizadas e não vulcanizadas.</p>	
	<p>Figura 34. Efeito da adição de EPDMR no módulo viscoso em função da taxa de cisalhamento, misturas compatibilizadas, não vulcanizadas.</p>	

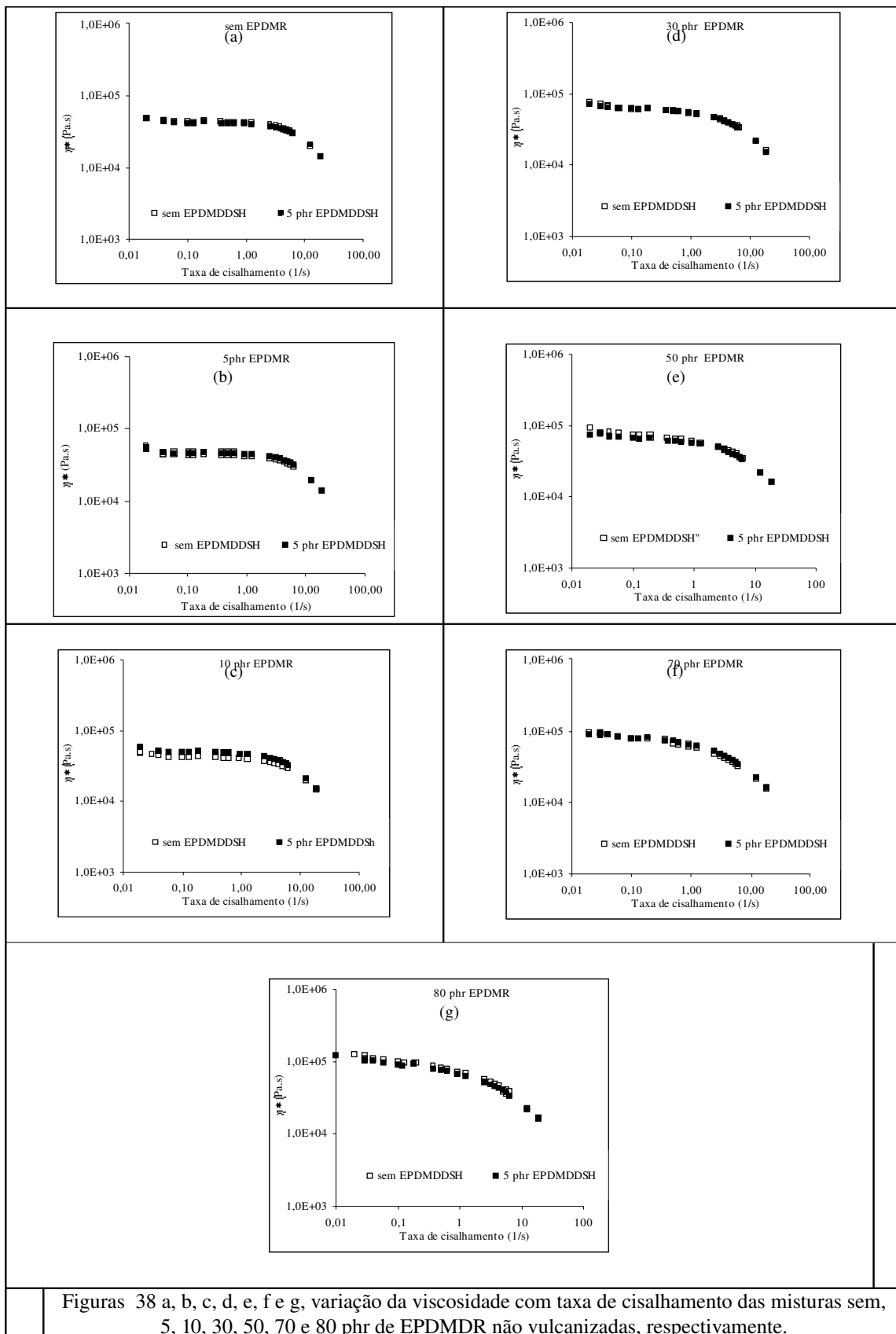


Analisando o efeito da adição de resíduo EPDMR na viscosidade das misturas, com e sem EPDMDDSH, Figuras 36 e 37, respectivamente, observou-se que a adição de EPDMR, a partir de 30 phr, aumenta a viscosidade da mistura, principalmente em baixas taxas de cisalhamento.

	<p>Figura 36. Efeito da adição de EPDMR na viscosidade em função da taxa de cisalhamento, misturas não compatibilizadas e não vulcanizadas.</p>	
	<p>Figura 37. Efeito da adição de EPDMR na viscosidade em função da taxa de cisalhamento, misturas compatibilizadas e não vulcanizadas.</p>	

Esses resultados corroboram os resultados obtidos para o torque mínimo, nos ensaios com reômetro de disco oscilatório. Os resultados de viscosidade obtidos são interessantes, principalmente quando visam às aplicações de processamento como a extrusão e injeção. Considerando que o material estudado nessa Tese é utilizado para fabricação de artefatos para indústria automotiva, por processos de calandragem e extrusão, percebe-se que este resultado é adequado à aplicação por esses processos.

As figuras 38 de a-g apresentam os resultados de viscosidade das misturas, em função da taxa de cisalhamento, com e sem EPDMDDSH. Comparando os resultados obtidos para as misturas, em todas as composições estudadas, verificou-se que a adição de EPDMDDSH não promove alterações na viscosidade do material. Os resultados de mínimo M_L , obtidos por análise em reômetro de disco oscilatório, também está relacionado com a viscosidade da mistura, no estado fundido, ou durante o processamento, comparando os resultados de M_L obtidos para as misturas com e sem EPDMDDSH à 160°C, apresentados na Tabela 14, verificou-se que o M_L também aumenta com a adição de EPDMR, para ambas as misturas. Entretanto, as misturas contendo EPDMDDSH apresentam uma pequena diminuição do torque mínimo, principalmente nas misturas ricas em EPDMR, valores superiores a 30 phr de EPDMR. Como se trata de aferições por técnicas distintas, RPA e disco oscilatório, e o RPA é uma técnica muito mais precisa, pode-se assumir, como resultado, que para efeito de processamento não ocorre alterações na viscosidade da mistura.



6.11. Estudo da cinética de vulcanização por reometria: Efeito do teor de EPDMR e da presença do EPDMDDSH nos parâmetros cinéticos da reação de vulcanização

Para esse estudo foi utilizado um modelo cinético de 1º ordem. É importante ressaltar que, as reações de vulcanização não são reações elementares, envolvendo uma série de reações consecutivas e competitivas, dependendo dos agentes presentes na mistura. Sendo assim, a utilização de um modelo de 1º ordem tem como propósito estabelecer uma avaliação qualitativa sobre a velocidade das reações de vulcanização (CHOUGH & CHANG, 1996; FOGLER, 1992).

Para o cálculo da constante de velocidade foram escolhidos valores de Mt , que representam a parte linear da curva, conforme descrito na parte experimental dessa Trabalho.

As figuras 39 e 40 mostram a variação da velocidade da reação de vulcanização, em função da quantidade de resíduo EPDMR em três temperaturas distintas, 150°C, 160°C e 170°C, misturas sem e com EPDMDDSH, respectivamente. Analisando o efeito da concentração de EPDMR, na velocidade da reação (constante de velocidade da reação), constata-se um aumento da velocidade da reação com o aumento da concentração de resíduo na mistura, para ambas as misturas, com e sem EPDMDDSH. Esse aumento torna-se mais significativo quando a quantidade de EPDMR, na mistura, é superior a 50 phr. Além disso, como esperado, observa-se que a velocidade da reação aumenta, com o aumento da temperatura, conforme estabelecido pela equação de Arrhenius.

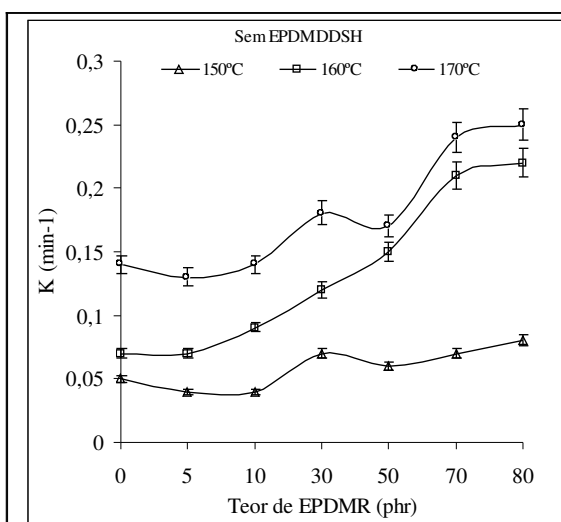


Figura 39. Efeito da temperatura na constante de velocidade em função do teor de EPDMR, misturas não compatibilizadas

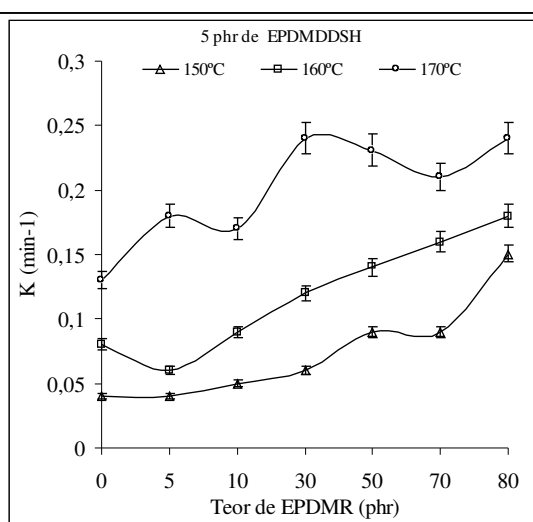


Figura 40. Efeito da temperatura na constante de velocidade em função do teor de EPDMR, misturas compatibilizadas

CHOUGH & CHANG, 1996, observaram resultados similares no estudo da cinética da reação de vulcanização de vários elastômeros, NR, BR e SBR.

As figuras 41 a, b e c mostram os resultados obtidos para as misturas, com e sem EPDMDDSH, nas três temperaturas estudadas 150°C, 160°C e 170°C, respectivamente. Notou-se que as amostras contendo EPDMDDSH possuem velocidade semelhante às amostras não compatibilizadas, principalmente nas temperaturas de 150°C e 160°C, na faixa de temperatura de 0-50 phr de EPDMR. Na temperatura de 170°C, observou-se que a velocidade da reação aumenta na faixa de 0-50 phr de EPDMR, comportamento não observado nas temperaturas de 150°C e 160°C. O aumento da temperatura pode fornecer energia suficiente para promover

reações, que não acontecem a baixas temperaturas, por exemplo, 150 e 160°C. Essas reações, supostamente, apresentam alta energia de ativação e suas velocidades também dependem da concentração de EPDMR presentes na misturas, uma vez que se observam diferenças nas velocidades de reação, mesmo nas temperaturas de 150°C e 160°C, quando o teor de EPDMR é superior a 50 phr.

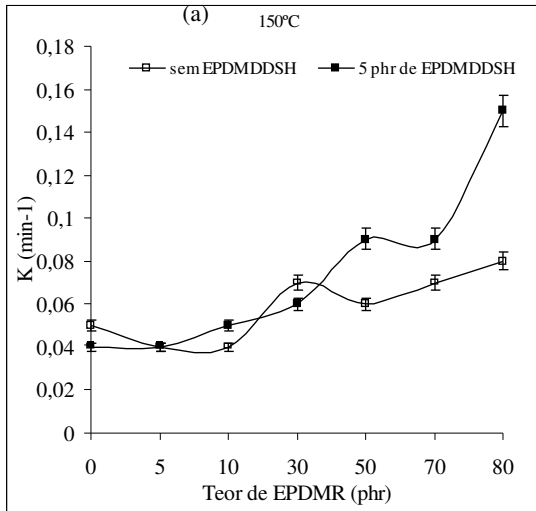


Figura 41 a. Efeito da adição de 5 phr de EPDMDDSH na velocidade da reação a 150°C

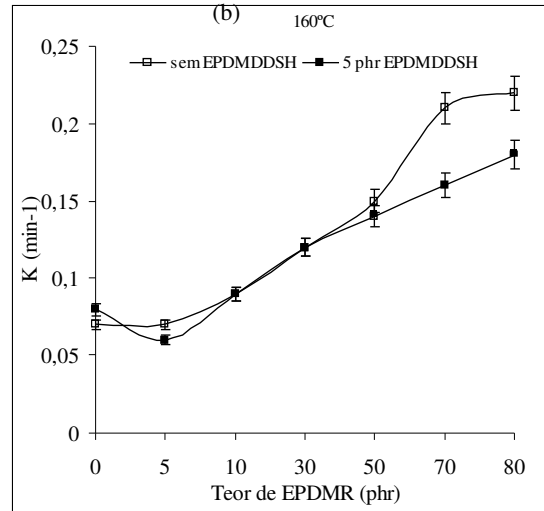


Figura 41 b. Efeito da adição de 5 phr de EPDMDDSH na velocidade da reação a 160°C

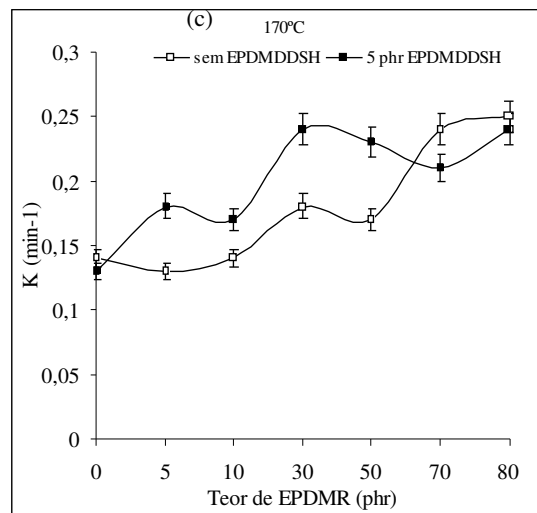


Figura 41 c. Efeito da adição de 5 phr de EPDMDDSH na velocidade da reação a 170°C

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste Trabalho permitem concluir que o uso da técnica de compatibilização não reativa se mostrou eficiente para recuperação de resíduos de borracha (EPDM) vulcanizada. A técnica de compatibilização não reativa consiste na utilização de copolímeros ou polímeros graftizados não reativos que atuam na interface de uma mistura imiscível, aumentando a adesão entre as fases e, na maioria das vezes, melhorando as propriedades finais do material. Nessa Dissertação foi utilizado como agente compatibilizante não reativo, o EPDM modificado com ácido dodecilmercaptotiol, em que os grupos dodecil atuaram como agentes interfaciais favorecendo a interação entre o resíduo de EPDM contendo negro de fumo e a matriz de EPDM virgem. Na avaliação dessa compatibilização, interação, verificou-se uma melhora na propriedades de resistência à tração, à deformação e ao rasgamento com a presença de 5 phr de EPDMDDSH na mistura. Esses resultados são atribuídos a interação entre a cadeia do EPDM modificado e as partículas de resíduo. Neste caso, supomos que as cadeias do dodecilmercaptotiol, enxertadas no EPDM, envolvam as partículas de resíduo, aumentando a adesão entre essas fases. Os resultados de reometria por disco oscilatório mostram que a adição de EPDMR na mistura promove uma maior resistência ao escoamento do material, como relatado pelos valores de torque mínimo. Os resultados de reometria por disco oscilatório também mostraram que a presença do agente compatibilizante EPDMDDSH favorece a dispersão da carga na mistura, como pode ser observado pelo menores valores de torque mínimo. No estudo da cinética de vulcanização, a presença de EPDMDDSH promoveu poucas alterações na velocidade da reação (K). Entretanto, a velocidade da reação aumenta com a quantidade de EPDMR presente na mistura, principalmente em grandes quantidades (70 e 80 phr) indicando um efeito catalítico dessa carga na reação. Os resultados extraídos das análises de processamento utilizando RPA, mostram que os módulos elástico e viscoso, assim como a viscosidade da mistura não é afetada com a presença de 5 phr de EPDMDDSH. Entretanto, observou-se que os parâmetros viscoelásticos aumentam com o aumento da quantidade de resíduo EPDMR na mistura. Este resultado foi atribuído a presença de negro de fumo na composição do resíduo EPDMR. Além disso, o negro de fumo caracteriza-se por ser uma carga que confere reforço ao material, que forma agregados na mistura e que apresenta baixa dispersão.

8 SUGESTÕES

1. Estudar o efeito da presença do EPDMDDSH nas propriedades térmicas por DSC, TGA e DMTA;
2. Estudar o efeito da quantidade de EPDMDDSH nas propriedades mecânicas e térmicas;
3. Estudar o efeito do tamanho de partícula de EPDMDDSH nas propriedades mecânicas e térmicas;
4. Investigar as propriedades físico-mecânicas das misturas preparadas por extrusão;
5. Realizar um estudo da ordem de adição dos componentes;
6. Investigar o efeito do uso de um compatibilizante reativo, por exemplo, EPDM epoxidado;
7. Realizar um estudo mais aprofundado a respeito do processamento da mistura por RPA.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abhijit, J.; Bhowmich, A. ; Thermoplastic elastomeric blends of poly(ethylene terephthalate) and acrylate rubber: 1 influence of interaction on thermal, dynamic mechanical and tensile properties, *Polymer*, 38 n° 17, 4337-4344, 1997.

Adhikari, B.; De, D.; Maiti, S.; Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM). III. Evaluation of properties of NR reclaim; *Journal of Applied Polymer Science* 75, 1493-1502, 2000.

Adhikari, B.; De, D.; Maiti, S.; Reclaiming of rubber by a Renewable Resource Material (RRM). II. Comparative evaluation of reclaiming of NR vulcanizate by RRM and diallyl disulfide, *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 2951-2958, 1999.

Akiba, M.; Hashim, A. S.; Vulcanization and crosslinking in elastomers, *Progress in Polymer Science*, 22, 475-521, 1997.

Alex, R.; DE, P.P.; DE, S. K.; Self-Vulcanizable Rubber Blend System Based on Epoxidized Natural Rubber and Carboxylated Nitrile Rubber, *Journal of Polymer Science: Part. C: Polymer Letters*, 27, 361-367, 1989.

Asaetha, R.; Thomas, S.; Kumaran, M.G.; The Technological Compatibilization of Natural Rubber/Polystyrene Blends By The Addition of Natural Rubber-graft-Polystyrene, *Rubber Chemistry Technology*, 68, 671-687, 1995.

ASTM D2084-81; Rubber Property-Vulcanization Characteristics Using Oscillating Disk Cure Meter; American Society for Testing and Materials, section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.

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

ASTM D624; American Society for Testing and Materials; Standard Test Method for Rubber Property – tear resistance, section 9, v. 9.01, Philadelphia, 1986.

Baêta, D. A.; Neves, V. L.; Zattera, A. J.; Oliveira, P. J.; Recuperação de borracha SBR pós uso como carga em composições de NBR utilizando agentes compatibilizantes. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 8, 2005, Águas de Lindóia. Anais... Águas de Lindóia/SP: CD-ROM, p. 497-498, 2005

Balogh, G. & Samay, G.; Possibilities of recycling tyre waste; *Int. Polym. Sci. Technol.* 23, 86-91, 1996.

Bilgili, E.; Arastoopour, H.; Bernstein, B.; Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics; *Powder Technology*, 115, 265-276, 2001.

Brydson; J. A. *Rubbery Material and Their Compounds*; Elsevier Applied Science, London & New York, 1995.

Chung, H.; Gent, A. N.; Strength of Sulfur-Linked Elastomers; *Rubb. Chem. Technol.* 69, 577, 1999.

Chung, O.; Coran, A. Y.; The morphology of rubber/plastic blends, *Rubber Chemical and Technology*, 70, n. 5, 781-797, 1997.

Coleman, M. M.; Shelton, J. R.; Koenig, J. L. – *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 13 (3), p.154, 1974.

Chough, S. ; Chang, D.; Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, 449-454, 1996.

Cor, K.; Martin, V. D.; Christopher, P.; Robert, J.; Strategies for compatibilization of polymer blends, *Progress Polymer Science*, 23, 707-712, 1998.

Coran, A. Y., Chung, O.; Laokijcharoen, P.; Akron, O. H.; The phase morphology of rubber/plastic blends – *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 51, Jahrgang, nr. 5, 342-347, 1998.

Coran, A. Y.; “Vulcanization: Conventional and Dynamic; *Rubb. Chem. Technol.* 68, 351, 1995.

Coran, A. Y.; R. P. Patel.; Thermoplastic elastomers based on dynamically vulcanized elastomer-thermoplastic blends” In: “*Thermoplastic Elastomer*, Holden, G.; Legge, N. R.; Quirk, R. e shroederr, H. E, ed Hanser publishers, Ney York, cap. 7, p. 153-185, 1996.

Coran, A.Y. - "Vulcanization" in: *Science and Technology*, cap 7, Eds: Mark, J.E., Erman, B. and Eirich, F.R., Academic Press Limited, London, UK, 1994.

Coran, A.Y. - Vulcanization in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Eds: Mark, H., Bikales, N.M., Overberger, C. and Menges, G., John Wiley and Sons, New York, USA, 1989.

Dedecker, K.; Groeninckx, G.; Inoue T.; Reactive compatibilization of A/(B/C) polymer blends. Part. 3, *Polymer*, 39, n.21, 5001-5010, 1998.

Dick, J. S.; Pawlowski, H.; Applications for the Curemeter Maximum Cure Rate in Rubber Compound Development Process Control and Cure Kinetic Studies, *Polymer Testing*, 15, 207-243, 1996.

- Dierkes, W.; Re-use of rubber waste – A recycling concept, *Int. Polym. Sci. Technol.* 22, 17-24, 1995.
- Donald, J. B.; Thomas, L. J.; Reactive process rubber, *Rubber Chemical and Technology*, 66, 411-421, 1993.
- Fang, Y.; Zhan, M.; Wang, Y.; The status of recycling of waste rubber; *Materials & Design* 22, 123-127, 2001.
- Fernley, H.; Donald, A.; Carl, F.; “Method of reclaiming scrap vulcanized rubber”; US 2461192, 1949.
- Fogler, H. S.; Rates Laws and Stoichiometry In: *elements of Chemical Reaction Engineering*, 2^o ed. Prentice Hall P T R, cap. 3, p. 61-105, 1992.
- Forlin, F.J.; FARIA, J.A.F.; Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.12, n.1, p.1-10, 2002.
- Fukumori, K.; Matsushita, M.; Okamoto, H.; Sato, N.; Suzuki, Y.; Takeuchi, K.; Recycling technology of tire rubber, *JSAE Revuew* v. 23, 259-264, 2002.
- George, S.; Ramamurthy, K.; Anand, J. S.; Groeninckx, G.; Varughese, K. T.; Thomas, S.; Rheological behaviour of thermoplastic elastomers from propylene/acrylonitrile-butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization, *Polymer* 40, 4325-4344, 1999.
- Ghosh, P.; Chakrabarti, A.; Effect of incorporation of conducting carbon black as filler on melt rheology and relaxation behaviour of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), 2000, *European Polymer Journal*, 36, 607-617.
- Gleinser, W.; Braw, H.; Freidrich, C.; Cantow, H.J.; Correlation between rheology and morphology of compatibilized immiscible blends, *Polymer*, 35, n^o 1, 128-134, 1994.
- González, L.; Rodríguez, A. Marcos A.; Chamorro, C.; A new interpretation of the crosslink mechanism of NR with dicumil peroxide; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 51, n.2, 83-87, 1998
- Hepburn, C. – *Rubber Compounding Ingredients – Need, Theory and Innnovation Part 1 – vol. 07*, n.7, Rapra Technology LTD, UK, 1994.
- Hess, W. M.; Herd, C. D.; Vergari, P. C.; Characterization of immiscible elastomer blends, *Rubber Chemical and Technology – Reviews*, 66, N^o 3, 329-342, 1993.
- Hong, S.; Cheng, F.; Adhesion properties of a thermoplastic olefin elastomer grafted with maleic anhydride under ozone, *Die Angewandte Makromolokulare Chemie*, n.259, 25-31, 1998.
- Huson, M. G.; McGill, W. J.; Wiggett R. D.; A Contribution to the theory of accelerated sulphur vulcanization of natural rubber and polybutadiene br with tetramethyl thiuram disulphide and bis(2-benzothiazolyl) disulphide”, *journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, n^o23, 2833-2839, 1985.

Ibrahim, A; Dahlan, M.; Thermoplastic natural rubber blends; Progress Polymer Science, 23, 665-706, 1998.

Isayev, A; Chen, J.; Tukachinsky, A; Novel ultrasonic technology for devulcanization of waste tyres, Rubber Chem. Technol. 68, 267-280, 1995.

Keller, R. C.; Peroxide Curing of Ethylene-Propylene Elastomers, Rubb. Chem. Technol. 61, 238, 1988.

Kim, J. K.; Kim, S.; Park, C. E.; Compatibilization Mechanism of Polymer Blends with a In situ Compatibilizer, Polymer 38, 2155, 1998.

Koning, C.; Duin, V.; Pagnouille, C.; Jerome, R.; Strategies for Compatibilization of Polymer Blends, Prg. Polym. Sci. 23, 707, 1998.

Koshy, A. T., Kuriakose, B., Thomas, S.; Varghese, S.; Studies on the effect of blend ratio and crosslinking system on thermal, X-ray and dynamic mechanical properties of blends of natural rubber and ethylene-vinyl acetate copolymer, Polymer, 34, n.16, 3428-3436, 1993.

Krejsa, M. R.; Koenig, J. L.; A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization, Rubber Chemical and technology, 66, n.3, 376-410, 1993.

Liu, N.C. ; Baker, W.E.; Reactive Polymer for Blend Compatibilization; Advances en Polymer Technology, 11(4), 249, 1992.

MANO, E.B. *et al.* *Jornal do Plástico*, Niterói, n. 794/795, 1991.

MANO, E.B.; BONELLI, C.M.C. A Reciclagem de plásticos pós-consumidos. *Rev. Quím. Ind.*, Rio de Janeiro, nº.698, p.18-22, 1994.

Manuel, H. J.; Dierkes, W.; Recycling of rubber, Rapra Review Reports 9 (3), 1997.

Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich.; Science and Technology of Rubber, 2ª Edição, San Diego,p. 345-751, 1994.

Markovis, M. G.; Cure Behaviour of EPDM Compounds; *Kaustschulk Gummi Kunststoffe* 3/99, 2, 1999.

Martins, A.F.; Napolitano, B.A.; Visconte, L.L.Y.; Nunes, R.C.R.; Furtado, A.M. – *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol. 12, n.3, p. 147-152, 2002.

Mastromatteo, R. P.; Mitchell, J. M.; Brett, T. J. Jr.; New Accelerators for Blends of EPDM, Rubb. Chem. Technol. 44, 1065, 1971.

Medalia, A. I.; Kraus, G.; Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. In: Mark,J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R.; Science and Technology of Rubber.San Diego, Cap.VIII, p. 387-416, 1994.

Montenegro, R .S. P ; Pan. S. S. K.; Panorama d Setor de Borracha; Revista BNDES, 1997.

Myhre, M; MacKillop, D. A.; Rubber Recycling; Rubber Chemistry and Technology 75, 429-474, 2002.

Nicholas, P.P.; Devulcanized rubber composition and process for preparing same; US 4161464, .1979.

Paul, D.R.; Barlow, J.W.; In Multifhase Polymer, Cooper, S. L.; Ester. G. M, Ed. American Chemical. Society, Washington, 1979, 101, P. 315-418, 1976.

Poh, B. T.; Ismail, H.; Tan, K. S., Effect of filler loading on tenile and tear properties of SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends cured via a semi-efficient vulcanization system, Polymer Testing, 21, 801-806, 2002.

Sabet, A. A.; Thermoplastic elastomers, four decades of innovation, ANTEC – Conference proceeding – Processing Plastic Bridging, Ed. Society Plastic Engineers, 2, 1684-1701, 1994.

Santunu, D. ; Bhattacharya, A. K.; De, S. K.; Kontos, E. G.; Wefer, J. M.; Reinforcement of EPDM – based ionic thermoplastic elastomer by precipitated silica filler; Polymer, 37, nº 12, p. 2581-2585, 1996.

Sau, K. P.; Chaki, T. K.; Khastgir, D.; Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend, Polymer, v. 39, nº 25, p. 6461-6471, 1998.

Schnecko, H.; Rubber recycling, Macromol. Sympos. 135, 327-343, 1998.

Seo, Y.; Hwang, S. S.; Kim, U. K.; Lee, J.; Hong, S.; Influence of the mechanical properties of the dispersed phase upon the behavior of Nylon/Rubber blends: Crosslink Effect”, Polymer, 34 nº 8, 1667-1676, 1993.

Setiawan, L.; Buschhaus, F.; Ross, B.; Thermoplastic elastomer in further progress, International Polymer Science and Technnology, 25, n.1, T/9-T/13, 1988.

Shershnev, N. A.; Vulcanization of polydiene and other hydrocarbon elastomers, Rubber Chemical and Technology, 55, 537-548, 1982.

Shreve, R. N. & Brink Jr., J. A - “*Indústrias da borracha*”, in: Indústria de Processos Químicos, cap. 36, Horácio Macedo, Editora Guanabara (1977).

Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos , 5ª Edição, traduzido por Alencastro, R. B.; Wircker, L. F.; Gil, R. A.S.; Editora Guanabara, Rio de Janeiro, p. 387, 1994.

Sirqueira A. S. “Estudo de Propriedades Mecânicas e Reológicas de Misturas de Borracha Natural e EPDM: Efeito da Compatibilização”, Rio de Janeiro, 2005. (Tese de Doutorado) - Instituto de Macromoléculas – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Solomons, T. W. Graham; Química Orgânica, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnico e Científicos Editora S.A.; p. 277, 1983.

Stern, H. J. – “History”, in: Rubber Technology and Manufacture, cap. 1, C. M. Blow (ed), Newnes-Butterworths, London 1975.

Straube, G.; Straube, E.; Neumann, W.; Ruckauf, H.; Method for reprocessing scrap rubber; US 5275948, 1994.

Sverdrup, E.F.; Rubber reclaiming apparatus; US 2633602, 1953.

Warner, W.C.; “Methods of devulcanization”; Rubber Chemistry and Technology 67, 559-565, 1994.

www.reciclotec.org.br/3-reciclav/1-mat_recic/borracha.htm (julho/2004).

www.rtvanderbilt.com/claylnrubber.pdf (out/2003).

www.rubberstudy.com, 2002.

Zachariach, O.; Sabu, T.; Interfacial activity of natural rubber-g-poly(methyl metacrylate) in incompatible natural rubber/poly(methyl metacrylate) blends; Polymer, 31, 623-629, 1993.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)