



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA PARA INCORPORAÇÃO DO PÓ DE BORRACHA EM FORMULAÇÕES DE BORRACHA EPDM E NITRÍLICA.

Ludmila de Ysasa Pozzo Kiyon

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear –
Materiais

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Duclerc Fernandes Parra

São Paulo

2014

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA PARA INCORPORAÇÃO DO PÓ DE BORRACHA EM FORMULAÇÕES DE BORRACHA EPDM E NITRÍLICA.

Ludmila de Ysasa Pozzo Kiyon

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear –
Materiais

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Duclerc Fernandes Parra

São Paulo

2014

A meu pai Miguel *in memoriam* e a minha mãe Glória, por terem me ensinado a ter perseverança para alcançar meus objetivos.

A minhas irmãs Lorena, Liza e Liliana por todo apoio e carinho.

Ao meu marido Valter pelo amor e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Duclerc, pela confiança, pelo incentivo, pelo carinho e pela orientação.

Ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) pela oportunidade de desenvolver este trabalho e pela bolsa concedida.

À Empresa Brasileira de Radiações (EMBRARAD/CBE) pela irradiação das amostras.

Aos fornecedores das matérias primas: Basile Química (aceleradores, ativadores, plastificantes), Nitriflex (borracha nitrílica), Lanxess (borrachas EPDMs), e Rpolymers (pó de borracha).

Ao Sr. Souza da empresa Camelback pela ajuda para o processamento das amostras no cilindro e pelas análises de abrasão, dureza e reometria.

Ao Sr. Eleosmar Gasparin do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) IPEN/CNEN-SP e ao Sr. Reinaldo do centro de Tecnologia das radiações (CTR) IPEN/CNEN-SP pelas análises térmicas.

Ao Dr. Traian Zaharescu por sua colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do grupo de polímeros do CQMA: Ana Claudia, Maria José, Henrique Ferreira, Sandra Scagliusi, Heloisa Zen, Luiza Melo, Antônio Brant, Natalia Naime, Nelson Bueno, Luiz Komatsu, Washington Oliani, pelo carinho e o apoio que recebi desde que cheguei ao IPEN.

A toda minha família pelo apoio e carinho.

Aos meus pais, Glória e Miguel (in memoriam) pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

As minhas irmãs, Lorena, Liza e Liliana pela eterna amizade e cumplicidade.

Ao meu marido, Valter, por compartilhar todos os momentos de alegrias e dificuldades.

APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA PARA INCORPORAÇÃO DO PÓ DE BORRACHA EM FORMULAÇÕES DE BORRACHA EPDM E NITRÍLICA

Ludmila de Ysasa Pozzo Kiyan

RESUMO

A decomposição natural da borracha é muito lenta, devido às suas estruturas vulcanizadas serem extremamente reticuladas formando uma rede tridimensional, tornando o reprocessamento desse material extremamente difícil. O presente trabalho tem como principal objetivo o estudo da aplicação da radiação gama como forma de desvulcanização para a reciclagem/reaproveitamento. Foi avaliada a interação de elastômeros com a radiação ionizante de fonte gama investigando-se as alterações nas propriedades físico-químicas dos materiais. Foram utilizadas formulações de borracha NBR (copolímero de Acrilonitrila-Butadieno) e EPDM (terpolímero etileno-propileno-dieno), provenientes da indústria de borracha, reticuladas por mistura convencional à base de enxofre. Foram preparados *master-batch* com pó de borracha (refugo industrial) e borracha virgem. O material processado (*master-batch*) foi irradiado em fonte de ^{60}Co nas doses de 50, 100, 150 kGy e taxa de dose de 5 kGy h^{-1} , à temperatura ambiente. O material irradiado foi incorporado nas formulações clássicas à base de enxofre. As formulações foram caracterizadas por: espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise térmica (TG e DTG), tensão na ruptura, alongamento na ruptura, dureza, resistência à abrasão, reometria e inchamento. Os resultados mostraram uma predominância de cisão de cadeia na dose de 50 kGy para a borracha EPDM. Para a borracha nitrílica foi observada a predominância de cisão de cadeia na dose de 100 kGy. Estes resultados mostram a possibilidade do uso da radiação gama para o reaproveitamento/reciclagem das borrachas EPDM e nitrílica.

APPLICATION OF GAMMA IRRADIATION FOR INCORPORATION OF RUBBER POWDER IN THE FORMULATIONS EPDM AND NBR RUBBER

Ludmila de Ysasa Pozzo Kiyan

ABSTRACT

The natural decomposition of rubber is a very slow process due to its three-dimensional network formed by vulcanized crosslinked structures becoming extremely difficult to reprocess this material. The present work aims to study the application of gamma irradiation as devulcanization process for material reuse/recycling. The interactions of elastomers with ionizing radiation of a gamma source were investigated and the changes in physicochemical properties of the materials were evaluated. Formulations of NBR (acrylonitrile - butadiene) and EPDM (ethylene - propylene - diene terpolymer) from the rubber industry were crosslinked by conventional sulfur-based mixing. Master - batch was processed with rubber powder (industrial waste) and virgin rubber. The raw material (master batch) was irradiated in ^{60}Co source at doses of 50, 100, 150 kGy and dose rate of 5 kGy h^{-1} at room temperature. The irradiated material was incorporated in classical sulfur-based formulations. The formulations were characterized by: infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TG and DTG), tensile strength, elongation at break, hardness, abrasion resistance, rheometry and swelling. The results showed a predominance of chain scission at a dose of 50 kGy for EPDM rubber. For nitrile predominance of chain scission was observed at a dose of 100 kGy. These results show the possibility of the use of gamma radiation for the reuse/recycling of EPDM and nitrile rubbers.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações gerais.....	1
2. OBJETIVO	4
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
3.1 História da borracha.....	5
3.2 Borrachas	6
3.3 Borracha EPDM.....	7
3.4 Borracha nitrílica	8
3.5 Formulação de artefato de borracha.....	10
3.6 Vulcanização da borracha	10
3.7 Reciclagem/Reaproveitamento de borrachas	16
3.8 Radiação ionizante	19
3.9 Efeito da radiação ionizante em polímeros.....	20
3.10 Efeitos da radiação gama na borracha EPDM	27
3.11 Efeitos da radiação gama na borracha NBR	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Materiais	37
4.2 Métodos	37
4.2.1 Preparação das amostras	37
4.2.2 Processamento do <i>master-batch</i>	39
4.3 Irradiação	41
4.4 Processamento das formulações e caracterização.....	41
4.4.1 Tensão e Alongamento na Ruptura.....	43
4.4.2 Resistência à abrasão	43
4.4.3 Dureza.....	45
4.4.4 Reometria.....	46
4.4.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).	47
4.4.6 Inchamento.....	47
4.4.7 Análise de termogravimetria (TG).....	48

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1 Ensaio preliminares da borracha EPDM	49
5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho do extrato do pó de borracha EPDM e da borracha crua EPDM	49
5.1.2 Análise térmica (TG) do pó de borracha EPDM e da borracha crua EPDM.....	53
5.2 Caracterizações das formulações da borracha EPDM A1, A2, B1 e B2.	57
5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) para a borracha EPDM.....	57
5.2.2 Análises de termogravimetria (TG) para a borracha EPDM	59
5.2.3 Tensão e Alongamento na ruptura da borracha EPDM	64
5.2.4 Resistência à abrasão para a borracha EPDM	67
5.2.5 Dureza para a borracha EPDM	69
5.2.6 Reometria para borracha EPDM.....	71
5.2.7 Inchamento para a borracha EPDM.....	73
5.3 Ensaio preliminares da borracha NBR	76
5.3.1 Espectroscopia no Infravermelho do extrato do pó de borracha NBR e da borracha crua NBR	76
5.3.2 Análise térmica (TG) do pó de borracha NBR e da borracha crua NBR.....	78
5.4 Caracterização das formulações da borracha NBR 1 e NBR 2.....	81
5.4.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) para a borracha NBR	81
5.4.2 Análise de termogravimetria (TG) para a borracha NBR.....	82
5.4.3 Tensão na ruptura e Alongamento da borracha NBR	84
5.4.4 Resistência à abrasão da borracha NBR	86
5.4.5 Dureza da borracha NBR	87
5.4.6 Reometria da borracha NBR.....	88
5.4.7 Inchamento para a borracha NBR.....	89
6. CONCLUSÃO	91
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	93
ANEXO 1.....	103

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura química da borracha EPDM.....	8
FIGURA 2: Estrutura química da borracha nitrílica.	9
FIGURA 3: Esquema estrutural de borracha antes e após a vulcanização.....	11
FIGURA 4: Tipos de ligações cruzadas formadas em borrachas.....	12
FIGURA 5: Sequência geral do processo de vulcanização com enxofre e acelerador... 14	14
FIGURA 6: Processos primários (P = polímero, R = radical, th = térmico).	22
FIGURA 7: Reações secundárias (M = monômero).	23
FIGURA 8: Mecanismo da degradação do elastômero Etileno-Propileno.	28
FIGURA 9: Possibilidades de reações de borracha nitrílica pela irradiação gama. a) Irradiação seguida pela reação de O ₂ e formação de carbonila. b) Cisão de cadeia seguida de terminação ou recombinação. c) Formação de éter por meio de rearranjo de hidroperóxidos.	33
FIGURA 10: Ilustração dos ensaios preliminares dos materiais utilizados nesta dissertação.	38
FIGURA 11: Processo de preparação do master-batch.	38
FIGURA 12: Fluxograma dos processos e das caracterizações das amostras.....	39
FIGURA 13: Misturador de cilindro aberto para o processamento das borrachas.....	40
FIGURA 14: Equipamento de ensaios mecânicos: Dinamômetro da marca INSTRON, modelo 5567.	43
FIGURA 15: Representação esquemática e vista lateral do aparelho de ensaio para teste de abrasão.	45
FIGURA 16: Foto do aparelho de ensaio para o teste de abrasão.....	45
FIGURA 17: Aparelho utilizado para medidas de dureza shore A.	46
FIGURA 18: Curva de vulcanização, torque (lbf.in) em função do tempo (min).....	46
FIGURA 19: Foto do aparelho para realizar as extrações.....	47
FIGURA 20: Ensaios de inchamento utilizando-se tolueno como solvente.	48
FIGURA 21: Espectros de FTIR do pó de borracha EPDM irradiado e não irradiado. .	50
FIGURA 22: Espectros de FTIR para a borracha crua EPDM (Keltan 96).	52
FIGURA 23: Espectros de FTIR para a borracha EPDM crua (Keltan 5470).	52
FIGURA 24: Termogramas do pó da borracha EPDM irradiados e não irradiados, em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	54
FIGURA 25: Termograma da borracha EPDM crua (keltan 96) irradiados e não irradiados, em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	55
FIGURA 26: Termogramas da borracha EPDM crua (Keltan 5470) irradiados e não irradiados, em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	56
FIGURA 27: Espectro de FTIR dos extratos do <i>master-batch</i> com keltan 96 (amostra 2): (a) espectro original das amostras irradiadas e não irradiadas, (b) espectro da subtração da amostra não irradiada pelas irradiadas.	58
FIGURA 28: Espectro de FTIR dos extratos do <i>master-batch</i> do keltan5470 (amostra 3).....	59

FIGURA 29: Termogramas da borracha EPDM referente à EPDM A1 em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	60
FIGURA 30: Termogramas da borracha EPDM referente à EPDM A2 em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	61
FIGURA 31: Termogramas da borracha EPDM referente à EPDM B1 em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	62
FIGURA 32: Termogramas da borracha EPDM referente à EPDM B2 em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	63
FIGURA 33: Resultados da tensão na ruptura e alongamento das amostras EPDM A1 e EPDM A2.	64
FIGURA 34: Resultados da tensão na ruptura e alongamento das amostras EPDM B1 e EPDM B2.	66
FIGURA 35: Índice de abrasão para amostra de EPDM A1 e A2.	68
FIGURA 36: Índice de abrasão para as amostras EPDM B1 e EPDM B2.	68
FIGURA 37: Resultados de dureza para as amostras EPDM A1 e EPDM A2.	70
FIGURA 38: Resultados de dureza para as amostras EPDM B1 e EPDM B2.	70
FIGURA 39: Resultados da reometria das amostras EPDM A1 e EPDM A2.	71
FIGURA 40: Resultados da reometria das amostras EPDM B1 e EPDM B2.....	72
FIGURA 41: Foto do ensaio de inchamento da borracha EPDM.	73
FIGURA 42: Ensaio de inchamento para as borrachas de EPDM.....	74
FIGURA 43: Espectros de FTIR pó de borracha de NBR.	76
FIGURA 44: Espectros de FTIR da borracha crua NBR.	78
FIGURA 45: Termogramas do pó da borracha NBR irradiados e não irradiados em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	79
FIGURA 46: Termogramas da borracha NBR crua irradiada e não irradiada em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	80
FIGURA 47: Espectros de infravermelho dos extratos do <i>master-batch</i> da amostra 1.	81
FIGURA 48: Termogramas da borracha nitrílica referente à NBR 1 em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	82
FIGURA 49: Termogramas da borracha nitrílica referente à NBR 2 em atmosfera N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	83
FIGURA 50: Resultados da tensão na ruptura e o alongamento das NBR 1 e NBR 2. .	84
FIGURA 51: Resultados de abrasão para as amostras NBR 1 e NBR 2.	87
FIGURA 52: Resultados de Dureza das amostras NBR 1 e NBR 2.	88
FIGURA 53: Resultados das reometrias das amostras NBR 1 e NBR 2.....	88
FIGURA 54: Ensaio de inchamento para a borracha NBR.	90
FIGURA 55: Resultados de tensão versus deformação da borracha EPDM A1.....	103
FIGURA 56: Resultados de tensão versus deformação da borracha EPDM A2.....	104
FIGURA 57: Resultados de tensão versus deformação da borracha EPDM B1.....	104
FIGURA 58: Resultados de tensão versus deformação da borracha EPDM B2.....	105
FIGURA 59: Resultados de tensão versus deformação da borracha NBR 1.	105
FIGURA 60: Resultados de tensão versus deformação da borracha NBR 2.	106

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Classificação das borrachas.	7
TABELA 2: Valores de energia para ligações cruzadas em elastômeros.	13
TABELA 3: Influência do tipo de ligação (enxofre-elastômero) nas propriedades físicas das borrachas vulcanizadas.....	15
TABELA 4: Influência do grau de reticulação (ligação cruzada) nas propriedades físicas das borrachas vulcanizadas.....	15
TABELA 5: Classificação dos aceleradores em função da velocidade de vulcanização.	16
TABELA 6: Efeitos da irradiação gama nas propriedades dos polímeros.....	22
TABELA 7: Classificação de polímeros segundo o efeito predominante.....	25
TABELA 8: Material dos <i>master-batch</i> e suas quantidades.	40
TABELA 9: Formulações para as borrachas.....	42
TABELA 10: Principais picos encontrados no pó de borracha EPDM, δ = deformação angular, ν = estiramento.	50
TABELA 11 : Dados de Tensão e alongamento na ruptura das formulações da borracha EPDM A 1 e A 2.	65
TABELA 12: Dados de Tensão e alongamento na ruptura das formulações da borracha EPDM B 1 e B 2.....	66
TABELA 13: Principais picos encontrados borracha crua NBR, δ = deformação angular, ν = estiramento.	77
TABELA 14: Dados da tensão e alongamento na ruptura das formulações da borracha NBR.....	85

LISTA DE ABREVIACÃO E SIMBOLOS

6PPD - N-(1,3-Dimetibutil)-N'-fenil-P-fenilenodiamina

ABS - Acrilonitrila butadieno estireno

CAN - Acrilonitrila

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials)

BR – Borracha de polibutadieno

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CR – Borracha de Neoprene

CSM – Borracha Hypalon

DOP – Di Octil Ftalato

DTG - Derivada da curva de termogravimetria

EPDM – Borracha Etileno-Propileno-Dieno

EPDM-R – Resíduo da Borracha Etileno-Propileno-Dieno

EVA - Poli (etileno-co-acetato de vinila)

EVAR – Resíduo de poli (etileno-co-acetato de vinila)

FTIR- Espectroscopia no Infravermelho

GMA - Metacrilato de glicidila

GTR – Grated tire rubber

HDPE – Polietileno de alta densidade

IIR – Borracha butílica

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MBTS – Dissulfeto de dibenzotiazol

NBR – Borracha nitrilica

PAN – Poli-acrilonitrila

PDMS – Borracha de silicone

PHR – Partes por 100 partes de borracha, “per hundred of rubber”

PU – Poliuretano

R – Cadeia do polímero

RMN – Ressonância magnética nuclear

SBR – Copolímero de butadieno e estireno

RSE - Ressonância de spin eletrônico

T₉₀ – Tempo onde o material apresenta 90% de cura

TG - Termogravimetria

TMTD – Dissulfeto de tetratiltiuram

T_{S1} - Tempo no qual a amostra apresenta torque mínimo (menor ponto da curva)

T_{S2} - Tempo no qual a amostra começa a vulcanizar, indica a segurança de pré-vulcanização à temperatura de cura

UV - Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A preservação e a conscientização ambiental como forma de garantir um desenvolvimento sustentável é atualmente um grande enfoque social. Dentre os diversos danos causados ao meio ambiente, alguns estão relacionados com os resíduos industriais, 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. Os resíduos poliméricos, em geral, levam muito tempo para sofrerem degradação natural e quando queimados, produzem gases tóxicos¹. A reciclagem representa uma alternativa econômica e ambientalmente recomendável para os polímeros consumidos e descartados pela sociedade.

A emergente conscientização ambiental da sociedade associada às novas legislações, as quais restringem a disposição inadequada de rejeitos sólidos, principalmente os artefatos de borracha, tem estimulado as indústrias e centros de pesquisas a buscarem alternativas tecnológicas para a destinação e, principalmente, o reaproveitamento econômico e sustentável desses materiais².

No que se refere às borrachas, objeto desse trabalho, sua decomposição natural é muito lenta, devido às suas estruturas vulcanizadas serem reticuladas formando uma rede tridimensional, o que torna esse material insolúvel e infusível³. Desta forma, o reprocessamento desse material é extremamente difícil.

A degradação de borrachas foi observada pela primeira vez, acidentalmente, pelos exploradores que acompanharam Cristovão Colombo em uma de suas viagens à América. Observaram que a bola de borracha feita com o látex, depois de algum tempo, não pulava mais quando arremessada ao chão. Existia a percepção de que a borracha pulava porque estaria viva, já que havia sido retirada de uma árvore, e teria morrido durante a travessia do oceano. Hoffman, em 1861, demonstrou que o oxigênio estava envolvido neste processo, criando o termo “oxidação”. Em 1917 foi tratada pela

primeira vez na literatura científica a influência da luz na degradação de polímeros, com estudos da exposição de soluções de borracha natural à radiação ultravioleta ⁴.

Segundo Chapiro ⁵, a degradação de alguns polímeros conduz a uma redução na massa molecular média, com alterações na viscosidade e nas propriedades mecânicas quando expostos a radiação de alta energia. Estas alterações podem ser atribuídas à ruptura da cadeia principal ocorrendo um rearranjo dos átomos perto do ponto de cisão estabilizando assim os grupos terminais.

Segundo Canevaloro ⁶, a degradação em polímeros é um conjunto de reações que abrangem quebras de ligações primárias de cadeia principal do polímero e formação de outras, com natural mudança da estrutura química e redução da massa molar. Isto é, uma alteração química que pode provocar transformações nas propriedades físico-químicas.

De acordo com a IUPAC ⁷ as causas da degradação podem ser designadas como:

Fotodegradação - causada pela luz visível ou ultravioleta;

Oxidativa ou Fotooxidativa - induzida por ação de oxigênio ou por combinação da ação da luz com oxigênio, respectivamente;

Termoquímica - induzida por ação do calor ou por combinação de efeitos de agentes químicos e calor;

Termooxidativa - induzida por ação de combinação de calor e oxigênio

É importante ressaltar que a reticulação é um processo indispensável para a utilização prática da borracha. Mundialmente conhecido como processo de vulcanização, foi descoberta pelo norte-americano Charles Goodyear; contudo, é difícil executar o processo reverso da vulcanização de borrachas, a desvulcanização, que é a quebra das ligações cruzadas, principalmente as ligações de carbono-enxofre (C—S) e as ligações enxofre-enxofre (S—S). A desvulcanização é utilizada como recurso para reciclar/recuperar as borrachas, resultando numa economia dos recursos não renováveis (petróleo) e também para destinação final adequada dos artefatos de borracha.

Apesar dos vários processos já desenvolvidos e aplicados para reciclagem de borracha, a operação prática desses processos ainda apresenta vários desafios, sejam eles de ordem de escala ou em relação à qualidade do material recuperado,

principalmente no que diz respeito ao comprometimento da estrutura principal da borracha, responsável pelas propriedades físico-mecânicas finais dos artefatos ⁸.

A incorporação desses resíduos como carga em outras formulações de borracha tem sido uma prática bastante utilizada e estudada nas indústrias de reciclagem e centros de pesquisas ⁹. No entanto, os problemas associados ao tamanho de partícula, à adesão, à viscosidade e à processabilidade ainda são os mais desafiadores na busca por uma metodologia adequada para recuperação total da borracha.

O uso da radiação gama em polímeros vem crescendo cada vez mais devido às grandes possibilidades de modificação das estruturas poliméricas e conseqüentemente de suas propriedades, minimizando ou evitando o uso de solventes, iniciadores ou aditivos potencialmente tóxicos.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da aplicação da radiação gama na desvulcanização de formulações de borracha EPDM (terpolímero etileno-propileno-dieno) e NBR (copolímero de Acrilonitrila-Butadieno) reticuladas por mistura convencional à base de enxofre. A fim de buscar uma alternativa sustentável para a reciclagem/reaproveitamento da borracha vulcanizada. Avaliando também a interação desses elastômeros com a radiação ionizante de fonte gama investigando as alterações nas propriedades físico-químicas dos materiais.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 História da borracha

Os índios utilizavam a borracha mesmo antes do descobrimento da América. Colombo (1493-1496) em sua segunda viagem à América relatou ter visto os índios mexicanos jogarem com bolas elásticas. A borracha era muito usada em roupas, tornando-as impermeáveis, em espécies primitivas de botinas e em seringas ¹⁰.

Em 1735 *Charles de la Condamine*, um engenheiro francês, iniciou estudos científicos sobre a borracha. Ele acreditava que a borracha era "uma espécie de óleo resinoso condensado" ¹¹.

Magellan propôs o primeiro emprego prático da borracha, como apagador. Priestley, na Inglaterra, difundiu-o e a borracha recebeu em inglês o nome de "Índia Rubber", que significa "Borracha da Índia" ¹¹.

Macquer propôs a fabricação de tubos flexíveis de borracha em 1750. Desde então alguns artesãos se interessaram pela borracha: o ourives Bernard, o boticário Winch, Grossart, Landolles, e outros. Nadier, em 1820, fabricou fios de borracha utilizando-o em acessório para vestuário. Nessa época iniciou-se a febre da borracha: os calçados impermeáveis confeccionados pelos índios chamavam a atenção. Produziam-se tecidos impermeáveis e botas de neve na Nova Inglaterra ¹².

Porém, as transformações que os artefatos de borracha natural não vulcanizada sofriam sob a influência do frio e calor (material quebradiço e pegajoso) desinteressaram os consumidores ¹³.

Em 1838 Hayward descobriu que a partir da mistura de enxofre com borracha sob exposição ao calor, a superfície do composto deixava de ser pegajosa superando um dos grandes problemas da época. Logo após Charles Goodyer, em 1840, na tentativa de desenvolver um mecanismo para aprimorar a qualidade da borracha, descobriu acidentalmente que, após a adição de enxofre à borracha e sob aquecimento, era obtida uma goma elástica que não esfarelava e nem colava. Esse processo foi denominado "vulcanização" ¹⁴ e foi patenteada por Goodyear em 1844 ¹⁵.

O termo vulcanização derivada de Vulcano, o deus do fogo, foi sugerido por Hancock e William Brockedon, denotando assim que na vulcanização tanto o calor como o enxofre (que é de origem vulcânica) fazem parte do processo ¹⁶.

3.2 Borrachas

A borracha se diferencia dos demais materiais poliméricos por sua característica única de, sob solicitação mecânica, retornar rapidamente à forma e à dimensão originais, especialmente quando se encontram vulcanizadas. Esse fenômeno, denominado elasticidade, foi primeiramente observado na borracha natural ¹⁷. Apesar de conhecidas e utilizadas para fins lúdicos ou ornamentais, há muito tempo por povos indígenas das Américas, as borrachas só começaram a ter utilização industrial a partir de princípios do século XIX. Existem hoje mais de 500 tipos e variedades de borrachas, que podem ser classificadas em cerca de 20 grupos principais conforme a TAB.1 ¹⁸.

TABELA 1: Classificação das borrachas.

SIGLA	DESCRIÇÃO
CR	Policloropreno (Neoprene da DuPont)
EPR	Borrachas de Etileno-Propileno
IIR	Poliisobutileno
IR	Poliisopreno
NBR	Borracha Nitrílica (Acrilonitrila-Butadieno)
NR	Borracha Natural
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
BR	Borracha butílica
EPDM	Borracha de Etileno-Propileno Dieno
ACM	Borrachas Acrílicas
ECO	Borracha de Epicloridrina
CSM	Polietilenos Cloro Sulfonados (Hypalon)
CFM	Borrachas Fluoradas (Viton da DuPont)
T	Polissulfetos (Thiokol)
PUR	Borrachas de Poliuretano
MVQ	Borrachas de Silicone
FMVQ	Borrachas de Silicone Fluoradas
HNBR	Borracha Nitrílica Hidrogenada
TPE	Borrachas Termoplásticas
GPO	Elastômeros de Óxido de Propeno

Fonte: Panorama do Setor de Borracha ¹⁸.

Como esta dissertação abrange o estudo da interação da radiação gama nas borrachas EPDM e NBR é importante tecer algumas considerações sobre esses elastômeros.

3.3 Borracha EPDM

Dentre as borrachas sintéticas, o elastômero de EPDM (terpolímero etileno-propileno-dieno) destaca-se como a terceira borracha mais consumida depois do SBR (copolímero estireno-butadieno) e da BR (borracha butílica), as quais contribuem com aproximadamente 12 e 17% do consumo mundial respectivamente ¹⁹.

O EPDM é um dos principais constituintes dos artefatos automotivos e, dentre, eles podemos destacar pneus, mangueiras, friso de vedação, entre outros. A quantidade

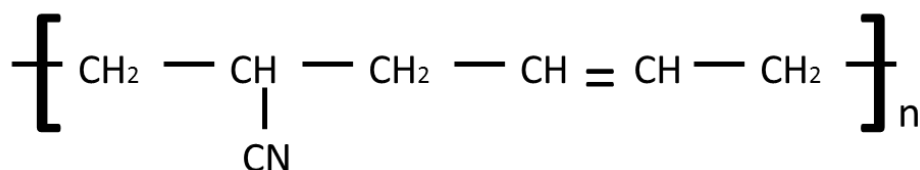


FIGURA 2: Estrutura química da borracha nitrílica.

O copolímero elastomérico constituído de acrilonitrila e butadieno, também comumente conhecido por borracha nitrílica, apresenta um acentuado interesse econômico. Comercialmente disponível há, aproximadamente, 60 anos, NBR tem grande utilização principalmente devido a sua resistência a solventes apolares²³. Essa característica é interessante, do ponto de vista comercial, quando são necessários materiais resistentes a solventes à base de hidrocarbonetos.

Existe uma ampla variedade de composições para NBR. Essas variações na composição do elastômero determinam diferenças importantes entre os vários tipos comerciais. Entre essas variações estão a do conteúdo de acrilonitrila no elastômero (15 a 51%), de monômeros adicionais, de massa molar, de distribuição de massa molar, de teor de ramificações, de microestrutura e de estabilizantes incorporados no produto²⁴.

Dependendo do teor de acrilonitrila ou butadieno no elastômero, o produto terá propriedades químicas e físicas diferentes. A estrutura química do NBR contém duplas ligações (geradas pelo butadieno) e o grupamento polar nitrila. A dupla ligação permite a vulcanização com enxofre, mas também é suscetível à oxidação e ataque por ozônio e oxigênio. Dessa forma, dependendo da aplicação do produto, o fabricante determina a composição do elastômero.

O teor de acrilonitrila é um dos principais critérios para definir as propriedades básicas do elastômero. A polaridade do grupamento nitrila faz com que o elastômero apresente resistência a óleos e solventes à base de hidrocarbonetos e apresente também boa flexibilidade e resistência à abrasão²⁵. A borracha contendo altos teores de ACN oferece melhor resistência a óleos e combustíveis, derivados de petróleo. Porém, sua flexibilidade em baixas temperaturas é baixa. Já a borracha que contém menor percentual de ACN apresenta-se ótima para artefatos usados em baixas temperaturas, porém, tem baixa resistência a derivados do petróleo²⁶.

As principais aplicações de NBR são na indústria automotiva. NBR, normalmente, é utilizado em mangueiras que tenham contato direto com combustíveis ou gases. NBR também é bastante utilizada em misturas com outros elastômeros, para aumentar a resistência a óleos ²⁴.

3.5 Formulação de artefato de borracha

Na formulação de um artefato de borracha suas propriedades não são definidas somente pela estrutura da cadeia polimérica do elastômero, mas também por outras matérias-primas presentes na formulação. Ao se elaborar uma formulação, a primeira etapa a ser considerada é a averiguação das condições de serviço a que será submetido o produto. Além dos ingredientes da formulação, o processo de mistura desses ingredientes e o processo de conformação do artefato afetam consideravelmente as propriedades do artefato.

Na elaboração de uma formulação são utilizadas matérias-primas como: elastômero, agente de vulcanização, ativadores de vulcanização, cargas reforçantes, cargas de enchimento, plastificantes, antioxidantes, antiozonantes, peptizantes, aceleradores de vulcanização, pigmentos entre outros. Cada um desses componentes desempenha uma função importante, tanto nas propriedades quanto no custo da formulação ²⁷.

Em uma formulação de borracha a quantidade de cada componente é expressa por *phr* (partes por cem de borracha - *parts per hundred rubber*)²⁸. O componente principal é a borracha. Desta forma, a quantidade dos outros ingredientes está sempre relacionada à quantidade de borracha.

3.6 Vulcanização da borracha

Vulcanização é o termo utilizado para definir uma reação intermolecular irreversível, onde as macromoléculas se unem formando ligações cruzadas (reticulação) em uma rede tridimensional (FIG.3). Esse processo melhora a resiliência, diminui a

deformação permanente, melhora a elasticidade e reduz a plasticidade do elastômero²⁹. Artefatos de borracha não podem ser obtidos sem que ocorra a vulcanização, visto que a borracha crua não apresenta resistência suficiente para as solicitações em serviço.

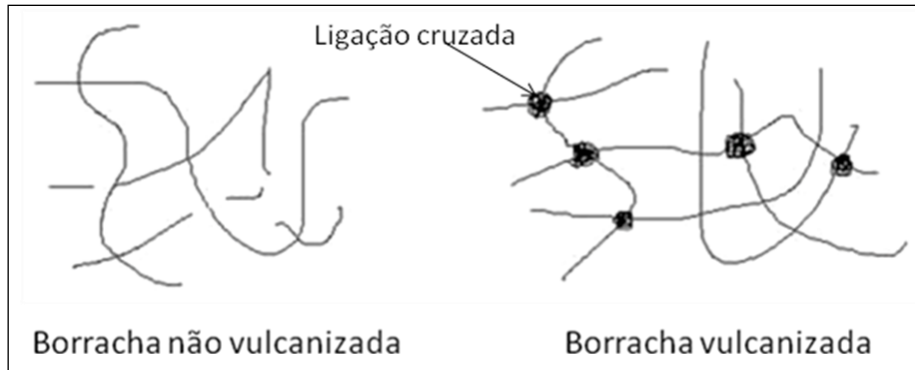
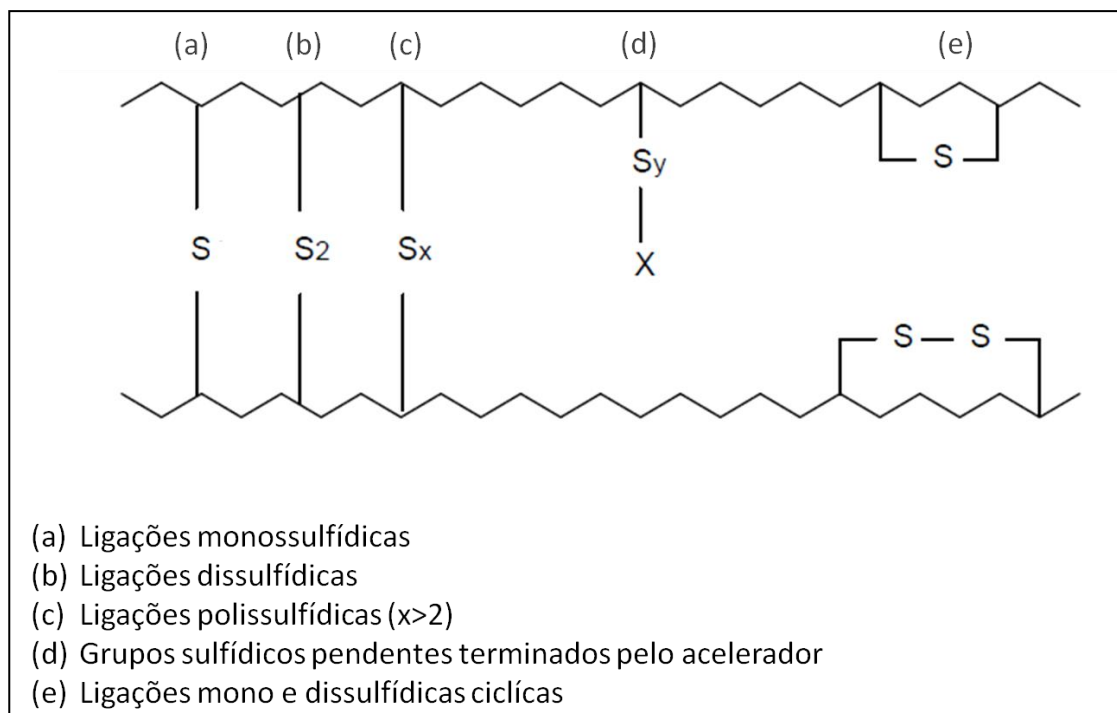


FIGURA 3: Esquema estrutural de borracha antes e após a vulcanização.

A vulcanização de elastômeros via enxofre envolve um processo químico muito complexo com reações simultâneas e sucessivas. O tipo e a quantidade de ligações formadas influenciam nas propriedades finais dos artefatos. O sistema de vulcanização mais empregado é formado por enxofre, acelerador e óxido de zinco como ativador. O enxofre elementar (S_8) é convertido em uma variedade de ligações sulfídicas, que são apresentadas na FIG 4, e cuja distribuição depende do tipo e da quantidade do acelerador utilizado, do tempo de vulcanização, da temperatura e da quantidade do ativador³⁰.



Fonte: Rubber Products Manufacturing³¹.

FIGURA 4: Tipos de ligações cruzadas formadas em borrachas.

Segundo os estudos realizados por Bin Chung e Miller³², em 2001, a razão entre as quantidades de enxofre e de acelerador de um composto de borracha influencia o sistema de vulcanização, assim como os tipos de ligações cruzadas (monossulfídicas, dissulfídicas e polissulfídicas). São influenciadas também as propriedades do produto final, afetando diretamente sua processabilidade em virtude da modificação do tempo de pré-vulcanização, assim como o tempo máximo que a composição pode ser exposta à temperatura durante o processo, sem a formação de um teor de ligações cruzadas que comprometem o comportamento reológico e a processabilidade.

Os sistemas de vulcanização podem ser classificados de acordo com os teores de enxofre e acelerador, como: Eficiente (teor de enxofre entre 0,3 a 1,0 phr e de acelerador entre 2,0 a 6,0 phr); semi-eficiente (teor de enxofre entre 1,0 a 2,0 phr e de acelerador entre 1,0 a 2,5phr); e convencional (teor de enxofre entre 2,0 a 3,5 phr e de acelerador entre 0,5 a 1,0 phr)³³.

A estabilidade dos sistemas de vulcanização representados na FIG. 4 é variável. Quanto maior for a cadeia de enxofre maior será a facilidade de cisão dessas ligações, como no processo de envelhecimento. Isto está relacionado com a energia de ligação dos átomos³⁴, conforme TAB. 2.

TABELA 2: Valores de energia para ligações cruzadas em elastômeros.

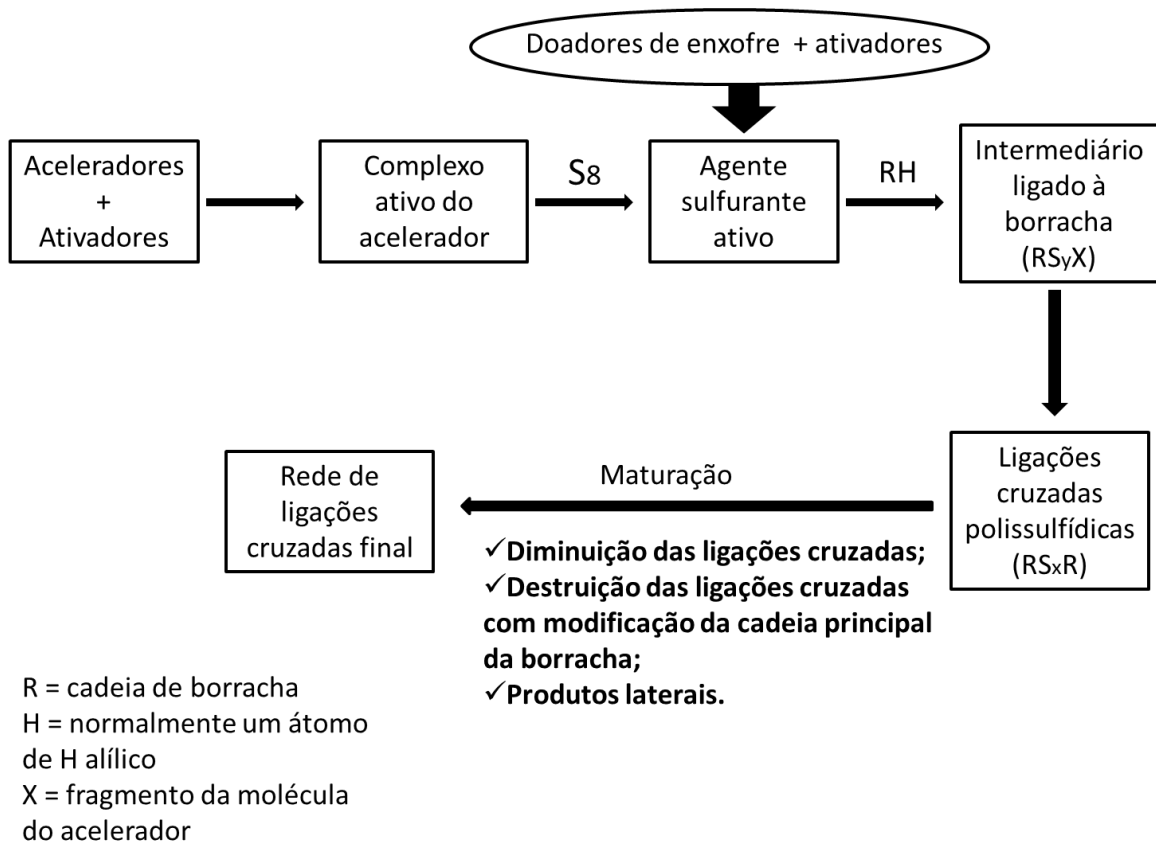
Tipo de ligação cruzada	Energia de ligação (KJ mol⁻¹)
-C—C-	351
-C—S—C-	285
-C—S—S—C-	267
-C—S _x —C-	< 267

O sistema eficiente leva à formação de ligações mono e dissulfídicas que aumentam a resistência ao envelhecimento do material, causadas pela maior energia de ligação (TAB. 2), induzindo maior estabilidade térmica e oxidativa e reduzindo o tempo de pré-vulcanização. Nos sistemas convencionais, sistema de aceleração empregado nesta dissertação, ocorre maior percentual das ligações polissulfídicas reduzindo a resistência ao envelhecimento e conferindo ao artefato alta resistência mecânica³⁴.

A sequência geral do processo de vulcanização com enxofre e acelerador é ilustrada na FIG. 5. Inicialmente, um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador (óxido de zinco). O complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel de S₈, formando um agente sulfurante³⁵. Este reage com as cadeias de borracha formando um precursor de ligações cruzadas. Este precursor já foi detectado por evidências experimentais^{36, 37} na forma de um polissulfeto, ligado a um fragmento da molécula do acelerador, e está presente como grupo pendente na cadeia principal da borracha. O precursor, em seguida, induz à formação de ligações cruzadas polissulfídicas.

Durante o processo, a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas pode ocorrer devido a reações laterais como decomposição ou dessulfurização (diminuição do comprimento das ligações cruzadas, podendo ocasionar ligações monossulfídicas) dos precursores^{36,37}. Devido a estas reações laterais, podem ser observadas: a formação de dienos conjugados, trienos, sulfetos cíclicos, sulfeto de zinco e grupos monossulfídicos. Estas espécies não são apropriadas para contribuir para a geração de ligações cruzadas. Foi observado que a atividade, a concentração do complexo zinco-acelerador³⁸ e a temperatura são as principais variáveis de controle para as possíveis reações laterais citadas.

Enfim, a rede de ligações cruzadas inicialmente formada sofre maturação e, durante esse processo ocorrem a dessulfurização e/ou a decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas ³⁸.



Fonte: Rubber Chem. Technol³⁸.

FIGURA 5: Sequência geral do processo de vulcanização com enxofre e acelerador.

Alguns trabalhos têm mostrado o efeito do tipo de ligação cruzada e sua distribuição na propriedade final dos elastômeros ³⁹. As Tabelas 2 e 3 apresentam um resumo dos efeitos do tipo de ligação cruzada, polissulfídica, e da reticulação nas principais propriedades exigidas para os artefatos de borracha.

TABELA 3: Influência do tipo de ligação (enxofre-elastômero) nas propriedades físicas das borrachas vulcanizadas.

Propriedades	Aumento da proporção de polissulfídicas
Inchamento em solventes	Aumenta
Relaxação sob tensão	Aumenta
Tração e rasgamento	Aumenta
Resistência térmica ao envelhecimento	Diminui
Resistência à fadiga	Diminui
Resiliência	Aumenta

Fonte: Science and Technology of Rubber⁴⁰.

TABELA 4: Influência do grau de reticulação (ligação cruzada) nas propriedades físicas das borrachas vulcanizadas.

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

Fonte: Science and Technology of Rubber⁴⁰.

A descoberta dos aceleradores revolucionou a química da vulcanização: Anilina (1906); Difenilguanidina (1919); Ditiocarbamatos (1920); Benzotiazol (1925); MBTS (1920); TMTD (1920) e Benzotiazol sulfenamida (1937)⁴¹. Além de aumentar a velocidade de vulcanização, o uso de aceleradores permitiu o emprego de temperaturas mais baixas em menores tempos de cura. Por conseguinte, não houve mais a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas de temperatura e pressão o que possibilitaria a degradação térmica e oxidativa. Com o uso de aceleradores a quantidade de enxofre pode ser reduzida sem prejuízo para as propriedades físicas do vulcanizado⁴². A TAB. 5 apresenta a classificação dos aceleradores em função da velocidade de vulcanização^{41,43}.

TABELA 5: Classificação dos aceleradores em função da velocidade de vulcanização.

Classe	Velocidade de vulcanização
Ditiocarbamatos, tiuram	Muito rápida
Tiurea, Sulfenamida	Rápida
Tiofosfato	Semi-rápida
Tiazóis	Moderada
Guanidina	Lenta

3.7 Reciclagem/Reaproveitamento de borrachas

A desvulcanização é um processo que tem sido largamente estudado com o objetivo de reciclar a borracha⁴⁴. Este processo consiste na quebra das ligações cruzadas carbono-enxofre (C-S) e enxofre-enxofre (S-S)⁸, da borracha vulcanizada, recuperando assim sua plasticidade e a capacidade de moldagem. Este processo origina um material degradado com algumas potencialidades para ser utilizada como matéria-prima substituta da borracha virgem.

A pesquisa relativa à cinética da desvulcanização de borrachas é bastante escassa. Contudo, são conhecidos diferentes métodos de desvulcanização : (I) Química (solventes orgânicos utilizados como agentes de regeneração)⁴⁵, e com o recurso a óleos e produtos químicos; (II) Por ultrassom⁴⁶; (III) Por micro-ondas^{47,48}; (IV) Biológica⁴⁹, embora, os materiais vulcanizados são extremamente resistentes a ataques biológicos;

(V) Mecânica com ou sem produtos químicos⁵⁰. Nesta dissertação iremos estudar o uso da radiação ionizante de fonte gama como meio de desvulcanização.

A cada dia buscam-se diferentes maneiras de reciclar este material, encontrando finalidades alternativas, onde a reutilização mostra-se presente, seja como matéria prima para outros artefatos, seja como agregado de compostos diversos para emprego em construção civil, aditivos asfálticos para rodovias, impermeabilizações ou qualquer outra aplicação.

Em 1999, foi aprovada no Brasil a Resolução nº 258 / 99 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que instituiu a responsabilidade do produtor e do importador pelo ciclo total do produto, ou seja, a coleta, o transporte e a disposição final de seus produtos, o que inclui também os pneus inservíveis. Desde 2010, órgãos governamentais utilizam dispositivos legais como a Lei Federal nº 12.305 de 2010, que define a Política Nacional de Resíduos Sólidos e praticamente obriga os produtores e beneficiadores de qualquer produto manufaturado a dar um destino reciclável e ecológico ao objeto de sua produção.

Binglin⁵¹ e colaboradores, em 1993 estudaram o uso da radiação gama para reaproveitar 400 toneladas de BIIR provenientes de câmaras de pneus. As borrachas foram irradiadas com doses de 45 a 100 kGy. A borracha butílica recuperada foi misturada com borracha butílica virgem, e o composto produzido foi usado para fabricar câmaras e revestimento interno de pneus. Esta mistura apresentou um melhor desempenho nos processos de mistura e extrusão e diminuição no tempo de vulcanização. A borracha recuperada pôde ser misturada com o copolímero de etileno-propileno e ser usada para produzir materiais de construção à prova d'água.

Moreira e Soares⁵², em 2003 estudaram a influência do resíduo de poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA) no desempenho mecânico de composições vulcanizadas de NBR. Verificaram um aumento da resistência à tração da borracha nitrílica (NBR), com o aumento da quantidade de EVA reciclado em até 50 phr. Este resultado sugere que há um teor ótimo de carga a ser adicionado, de modo a conferir o reforço do material.

Santos⁵³, em 2006 estudou o efeito da adição de carga, EPDM-R (resíduos de borracha de copolímeros de etileno-propileno-dieno), em compostos de EPDM. O autor verificou uma melhora da resistência ao rasgamento com o teor de EPDMR na mistura, indicando boa dispersão e afinidade da carga com a matriz polimérica. Observou um aumento da resistência à tração na ruptura com aumento do teor de cargas, para as misturas com e sem compatibilizante. Isto indica uma excelente aplicação do resíduo de

EPDM, visto que, com a adição de elevados teores de carga, foi possível manter e até mesmo melhorar o comportamento mecânico.

Carmo⁵⁴, em 2008 estudou a recuperação de resíduos de borracha de copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM-R) usando agentes compatibilizantes. Foram analisados os efeitos das duplas ligações e do tamanho da cadeia do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas e de processamento das misturas. Além disso, foi também estudado o efeito da quantidade de agente compatibilizante 5 e 10 phr. O copolímero de etileno-octeno foi utilizado na mistura para facilitar a dispersão dos resíduos (EPDM-R) e dos agentes compatibilizantes. Os resultados mostraram que a presença de agente compatibilizante melhorou as propriedades mecânicas das misturas e auxiliou fortemente a incorporação dos resíduos durante o processamento por extrusão, uma vez que as misturas contendo apenas resíduo não eram processadas facilmente e não apresentaram boas propriedades mecânicas finais. Além disso, os melhores resultados de propriedades mecânicas foram observados para as misturas contendo Engage associado a 5 phr de agente compatibilizante, apesar destas composições terem apresentado os menores valores de densidade de ligações cruzadas, indicando que as melhorias observadas decorrem principalmente da efetiva compatibilização.

Wenlai⁵⁵ e colaboradores, em 2004 avaliaram o uso de ultrassom para a reciclagem de borrachas, com a finalidade de estudar as mudanças estruturais em grande variedade de borrachas, como: pneu de borracha moída, borracha natural, borracha etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha de estireno-butadieno (SBR), poli dimetilsiloxano (PDMS, borracha de silicone), borracha de poliuretano (PU) e borracha butadieno (BR). A maioria dos resultados mostrou um efeito destrutivo das ligações físicas e químicas da cadeia polimérica, porém fração gel e sol obtidos indicaram que o ultrassom induziu a formação de reticulações.

Tang⁵⁶, em 2003 estudou um processo para a recuperação de borrachas vulcanizadas com enxofre, tais como: borracha natural (NR), polibutadieno (BR), estireno-butadieno (SBR), polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), neoprene (CR) e borracha nitrílica (NBR). O estudo emprega uma combinação pequena de produtos químicos e uma extrusora com dupla rosca. Os produtos químicos adicionados à borracha vulcanizada, em combinação com o processo de extrusão, contribuem com o cisalhamento adequado para desvulcanizar borrachas naturais e sintéticas vulcanizadas com enxofre.

Van Duin⁵⁷ e colaboradores, em 2009 desenvolveram um método para desvulcanizar borracha EPDM curada com enxofre. A desvulcanização ocorreu sob aquecimento (275°C) da borracha na presença de um agente desvulcanizante, um composto de amina. Uma desvantagem deste método foi que apenas uma parte das reticulações entre enxofre e a cadeia principal foi quebrada. Observaram-se cisão da cadeia principal e reações secundárias indesejadas.

3.8 Radiação ionizante

Radiações são ondas eletromagnéticas ou partículas que se propagam em altas velocidade e energia e ao interagir com a matéria produzem vários efeitos. Cada material absorve a radiação de forma distinta, esta radiação provoca alterações nas propriedades físicas e químicas dos materiais⁵⁸.

As radiações são divididas em dois tipos, as de baixa energia e as de alta energia:

- a. Radiações não-ionizantes: são radiações que não possuem a capacidade de induzir ionizações, isto é, não possuem energia capaz de produzir emissão de elétrons da eletrosfera de átomos ou moléculas com as quais interagem; são de baixa frequência (baixa energia): ultravioleta, infravermelho, luz visível, microondas, frequência de radio, radar, ondas curtas e de ultra frequência (celular).
- b. Radiações ionizantes: são radiações eletromagnéticas ou de partículas (elétrons, núcleos atômicos) que conduzem energia suficiente para ionizar os átomos. A radiação ionizante inclui essencialmente as partículas alfa e beta, raios-X e radiação gama^{5, 59}.

As absorções das radiações ionizantes ocorrem através de interações com o núcleo e a nuvem eletrônica dos átomos. As alterações químicas e físicas, bem como sua extensão, dependem da composição química do material irradiado, da natureza e da energia da radiação.

O poder de penetração da radiação ionizante depende da sua natureza e da respectiva energia inicial. Define-se “alcance” da radiação como sendo a distância máxima percorrida em um dado meio até que toda sua energia seja perdida. Esta grandeza é definida somente para radiação ionizante particulada. Partículas alfa têm alcance menor do que partículas beta de mesma energia. Um fator importante para o alcance da radiação é o tipo de material em que se propaga. Uma dada radiação com energia fixa possui alcances diferentes em meios de propagação diferentes.⁶⁰

Muitos estudos sobre a interação da radiação ionizante com polímeros, com objetivos de preparação de novos materiais ou modificação das suas propriedades têm sido realizados com feixes de elétrons e com radiação gama⁶².

As fontes de raios gama mais comuns são as de isótopos radioativos cobalto-60 e céscio-137. O cobalto-60 é produzido artificialmente a partir do isótopo estável cobalto-59, em reatores nucleares, por captura neutrônica. Com uma meia-vida de 5,27 anos, o cobalto-60 é o radioisótopo industrialmente mais utilizado. Este fato deve-se à maior intensidade energética das suas emissões gama e à sua menor reatividade química (insolúvel em água) e conseqüente maior segurança radiológica em termos de armazenamento^{59,61}.

A quantidade de energia absorvida por um material é usualmente medida em Gray (Gy), sendo 1 Gy definido como a absorção de 1 J/kg. Outra unidade muito empregada é o rad, que corresponde a 10^{-2} Gy. A dose absorvida é frequentemente, expressa em eV. Essas unidades estão relacionadas da seguinte forma^{63,64}:

$$\text{Gy} = 100 \text{ rad} = 1 \text{ J/kg} = 6,24 \times 10^{15} \text{ eV/g};$$

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy}.$$

3.9 Efeito da radiação ionizante em polímeros

A interação da radiação ionizante em polímeros produz alterações em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. São formadas espécies ionizadas e excitadas, predominando a formação de radicais livres e cadeias poliméricas que perderam um átomo de hidrogênio. As alterações na estrutura e massa molar podem provocar modificações nas propriedades mecânicas, com aumento ou redução das mesmas, perda de transparência, microfissuras, amarelamento, etc. Outra conseqüência

da irradiação é a evolução de gases (hidrogênio e gases orgânicos). Essas mudanças podem ser permanentes ou temporárias⁵⁸.

Os efeitos produzidos nas cadeias poliméricas pela irradiação são:

- a. Reticulação: é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são unidas por ligações covalentes, um processo conhecido como “crosslinking” ou de ligações cruzadas. Estas ligações produzem polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida. A vulcanização da borracha é um exemplo de ligação cruzada.
- b. Cisão: degradação da cadeia principal do polímero, evidenciada pela diminuição da massa molecular, produzindo uma perda de suas propriedades mecânicas.

Os dois processos, cisão e reticulação, podem ocorrer simultaneamente ou pode ocorrer à predominância de um sobre o outro. Quando o número de pontos de reticulação for duas vezes maior do que a cisão de cadeia principal, ocorre o aumento das ligações cruzadas. Esse efeito já foi largamente estudado por vários autores como Charlesby⁶⁵, Lawton e Balwit⁶⁶. Estas descobertas foram confirmadas por estudos posteriores realizados por Chapiro⁵ entre outros.

O efeito produzido pela radiação gama depende da estrutura do polímero e da natureza das condições de irradiação (temperatura, dose, ambiente e taxa de dose). A estabilidade dos polímeros na presença de radiações ionizantes é influenciada pela estrutura molecular do retículo⁶⁷.

Em geral, a reticulação modifica as propriedades dos polímeros, ocorrendo aumento da massa molecular, da temperatura de fusão e da resistência à tração, diminuindo a solubilidade e o alongamento do polímero. O processo de cisão de cadeias resulta em líquidos menos viscosos e sólidos mais dúcteis. Os efeitos produzidos pela reticulação nos polímeros podem ser considerados, de uma maneira simples, opostos aos da cisão.

A TAB. 6 apresenta alguns efeitos da irradiação gama nas propriedades de materiais poliméricos^{63,64}.

TABELA 6: Efeitos da irradiação gama nas propriedades dos polímeros.

Propriedade	Reticulação	Cisão
Massa molar	Aumenta	Diminui
Resistencia mecânica	Aumenta	Diminui
Dureza	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Elasticidade	Diminui	Diminui
Fragilização	Ocorre	Ocorre
Solubilidade	Diminui	Aumenta

Bradeley⁵⁸ descreve que, quando um polímero é irradiado, podem acontecer reações primárias e secundárias. Nas reações primárias os polímeros sofrem ionização, quando um átomo ou molécula perde um elétron, excitação (ocorrendo rapidamente) apenas passando para um estado de maior energia e seguidas da estabilização térmica de elétrons, neutralização de íons e formação de radicais livres. A formação de radicais livres ocorre pela cisão da cadeia polimérica ou pela dissociação da ligação C-H da extremidade da cadeia polimérica. Na FIG.6 são mostrados os processos primários dessa interação adaptados de Makuuchi e Chengs⁶⁷.

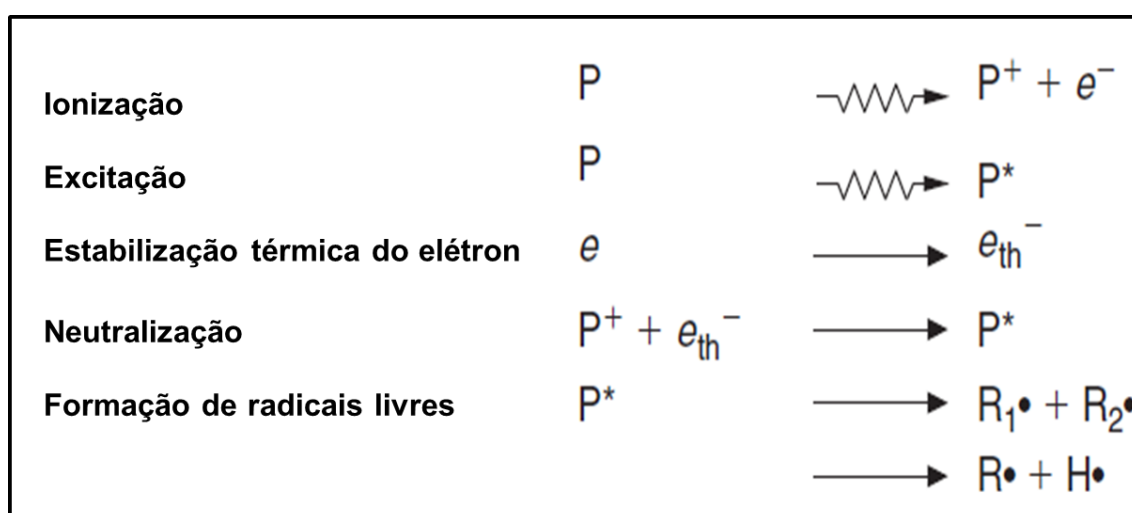


FIGURA 6: Processos primários (P = polímero, R = radical, th = térmico).

As espécies primárias são muito reativas e instáveis, depois que são formados os radicais livres, ocorrem reações secundárias que incluem: abstração de hidrogênio, formação de dupla ligação, recombinação (reticulação ou ramificação), cisão de cadeia, oxidação e enxertia, conforme mostrado na FIG.7 ⁶⁷.

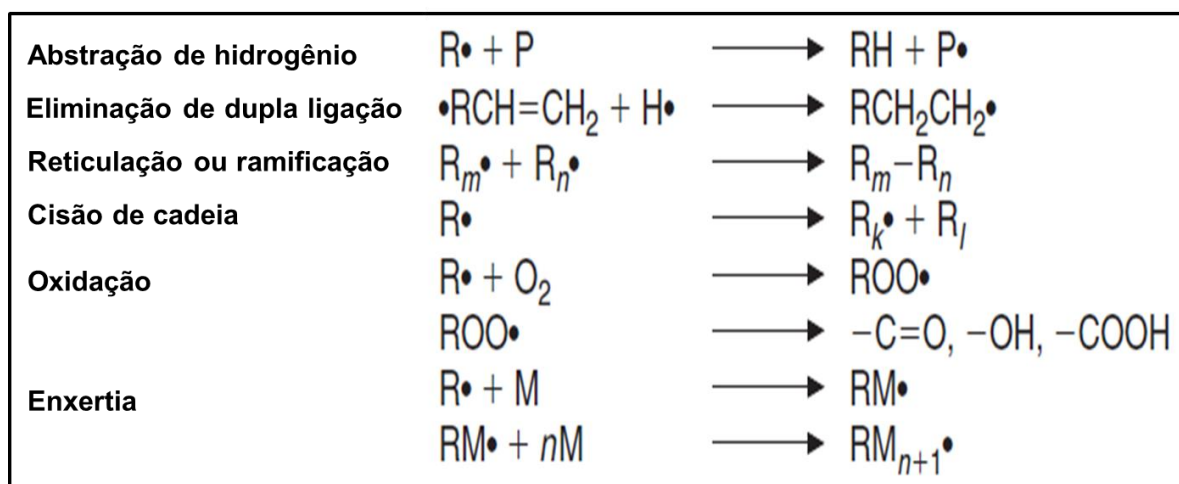


FIGURA 7: Reações secundárias (M = monômero).

Assim que a radiação ionizante interage com os materiais poliméricos, a energia é absorvida por estes materiais e cria espécies ativas que iniciam várias reações químicas⁶⁷. Os processos fundamentais gerados por essas reações são:

- ✓ Reticulação: ocorre quando é formada a ligação entre as cadeias poliméricas formando uma rede de ligações.
- ✓ Cisão de cadeias: ocorre quando há redução da massa molar do polímero.
- ✓ Oxidação: ocorre quando as moléculas do polímero reagem com o oxigênio por meio dos radicais peróxidos em que oxidação e cisão de cadeia podem ocorrer simultaneamente.
- ✓ Enxertia: ocorre quando um novo monômero é polimerizado e enxertado no polímero

De acordo com Grassie e Scott⁶⁸, as mudanças químicas mais evidentes que ocorrem em polímeros como resultado da radiação gama, são a formação de produtos voláteis, a formação de ligações duplas (C=C), quebra da cadeia principal e reticulação.

Segundo De Paoli⁶⁹ uma vez iniciada a degradação com a formação de um macroradical livre, na presença de oxigênio sempre se iniciará também o processo autocatalítico de oxidação (auto-oxidação) em um polímero. A auto-oxidação ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminação gerada no processo de polimerização. Inicia-se a partir da reação de um radical alquila com o O₂, formando o primeiro radical peroxila. É necessário que ocorra uma cisão homolítica de uma ligação química na cadeia polimérica ou em um grupo lateral, para que se forme o primeiro macroradical alquila. A presença de carbonos terciários leva a uma maior formação de radicais peroxila na cadeia polimérica. Na etapa de propagação, o macroradical peroxila reage com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila.

A energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa e os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente. O rompimento dessa ligação também é homolítica, formando dois radicais, um alcoxila e um hidroxila. O radical alcoxila gera outro macroradical alquila e um grupo álcool, enquanto o radical hidroxila gera água e outro macroradical alquila. A terminação poderá ocorrer quando dois radicais livres recombinam-se. Também pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido⁶⁹.

Os polímeros com ligações duplas (C=C) ao longo da cadeia principal também podem reagir com o oxigênio à temperatura ambiente iniciando o processo de auto-oxidação, como os derivados do butadieno: polibutadieno, BR, os copolímeros de butadieno com estireno (poli(butadieno-co-estireno), SBR) ou acrilonitrila (poli(butadieno-co-acrilonitrila), borracha nitrílica ou NBR) e o terpolímero com acrilonitrila e estireno (poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno), ABS) que é um termoplástico. Estes polímeros são muito pouco estáveis devido à presença das insaturações a cada quatro átomos de carbono na cadeia polimérica principal. A borracha natural, poli(cis-isopreno), também se enquadra nesta categoria. O EPDM, que é um copolímero de etileno, propileno e um dieno, também é desestabilizado pela presença das ligações duplas C=C da unidade repetitiva dieno. No entanto, no EPDM a concentração de dieno está na faixa de 5 a 10 wt % e o efeito é menos pronunciado⁶⁹.

Segundo Makuuchi⁷⁰, a proporção de ligações cruzadas e degradação diferem pelo tipo de polímero e dependem das condições de irradiação. A TAB. 6 classifica os polímeros pela reação predominante, reticulação ou degradação, quando o polímero é

irradiado à temperatura ambiente no vácuo. Na presença de oxigênio ocorrerá a degradação por oxidação. Irradiação em alta temperatura produz uma classificação diferente. Por exemplo, politetrafluoretileno é classificado como um polímero que degrada na presença de radiação quando sua temperatura for inferior à sua temperatura de fusão (315°C). E reticula a uma temperatura superior a 315°C. Todos os polímeros naturais, tais como celulose e outros polissacarídeos, são facilmente decompostos por radiação. Uma exceção é a borracha natural e seu isômero, guta-percha. Todas as borrachas são polímeros reticuláveis por radiação, com exceção de borracha butílica e IIR (copolímero de isobutileno e isopreno). Porém, IIR clorados e bromados são polímeros reticuláveis.

TABELA 7: Classificação de polímeros segundo o efeito predominante.

Reticulação	Degradação
NR	Polissacarídeos
IR, SBR, BR, CR, NBR, BR, Borracha de Silicone, CIIR, BIIR	IIR, Borracha Butílica
Polisiloxano	Poliisobutadieno
Polietileno	
Poliestireno	Politetrafluoretileno
Poliamida	Poli(α -metilestireno)
Poliéster	Polimetacrilato
Poliacrilato	Polimetacrilatoamida
Poliacrilamida	Polivinil álcool
Polivinil acetato	Cloridrato de polivinideno
Fluoreto de polivinilideno	Polivinilclorídrico
Polivinilfluorado	

Scagliusi ^{71,72} e colaboradores, em 2012 estudaram os efeitos da radiação gama sobre as propriedades das borrachas butílicas e clorobutílicas, vulcanizadas por três sistemas de cura diferentes, tais como, os baseados em enxofre, doador de enxofre e resina fenólica, a fim de identificar qual o sistema de cura é a mais estável sob irradiação. As borrachas foram irradiadas nas doses de 25 kGy , 50 kGy , 100 kGy , 150

kGy e 200 kGy . Nas borrachas butílicas, observou-se que em doses superiores a 150 kGy praticamente foram destruídas as propriedades avaliadas independentemente do sistema de cura utilizado. Os compostos vulcanizados com a resina fenólica mostraram uma diminuição nas propriedades proporcionalmente à dose. Os ensaios mecânicos de tensão e alongamento na ruptura, de modo geral, mostraram cisão de cadeia para doses até 25 kGy e para doses superiores a 50 kGy degradação intensa, principalmente para a borracha butílica, sendo a borracha clorobutílica um pouco mais resistente à radiação. Nas borrachas clorobutílicas o sistema curado com resina não mostrou proteção do polímero contra o efeito de degradação causado pela radiação. A maior degradação ocorreu em compostos vulcanizados por enxofre. Em doses baixas de 25 kGy foi evidenciada a reticulação, no entanto para doses elevadas de 200 kGy, ocorreu apenas degradação.

Segundo Kircher e Bowman,⁷³ a borracha natural está entre os elastômeros mais resistentes à radiação. A irradiação de borracha natural induz à reticulação. As propriedades elásticas diminuem enquanto a dureza do composto aumenta. As borrachas de acrilonitrila são moderadamente estáveis à radiação. Ambas reticulação e cisão de cadeia ocorrem em doses baixas e intermediárias de exposição. Já em doses mais altas predominam a reticulação. A cisão de cadeia predomina quando a resistência à tração diminui e a reticulação predomina quando esta propriedade aumenta.

Ainda segundo Kircher e Bowman⁷³, a borracha neoprene é semelhante à borracha nitrílica em relação à resistência à radiação. O estudo sugere que em neoprene a cisão de cadeia ocorre em doses de exposição inferiores. Em doses mais elevadas de exposição ocorre um aumento da resistência à tração e a reticulação predomina.

O principal efeito causado pela radiação gama na borracha de silicone é a reticulação. Os parâmetros de dureza, alongamento, histerese, módulo aumentam durante a irradiação. Já a resistência à abrasão e tração diminuem⁷³.

Stanley e Delman⁷⁴ estudaram sobre a estabilidade relativa das principais ligações estruturais na borracha de SBR. Observaram que os grupos contendo a dupla ligação externa o cis-1,2 - butadieno são mais rapidamente degradados por radiação ionizante do que as unidades internas trans-1,4-butadieno. A concentração do grupo fenil nas cadeias de SBR é moderadamente afetada por irradiação pela influência estabilizadora do anel fenilênico na estrutura. No processo de degradação por radiação,

fatores ambientais, tais como a presença de pequenas quantidades de oxigênio no sistema, são importantes e devem ser levados em conta.

A irradiação é um método muito útil para a modificação das características de um polímero, pois, sendo um processo de fácil aplicação e controle, permite a obtenção de propriedades adequadas para um fim específico.

3.10 Efeitos da radiação gama na borracha EPDM

A importância do estudo da aplicação da radiação ionizante na borracha EPDM está na possibilidade de utilização de produtos de EPDM na área nuclear, tal como, usinas nucleares, naves espaciais, irradiadores, aceleradores de partículas, entre outros. Materiais poliméricos em cabos e acessórios para aplicações de engenharia nuclear devem resistir a condições ambientais extremas. EPDM é um dos polímeros mais indicados para este tipo de aplicação^{75,76}.

Pesquisas recentes buscam compreender o efeito da radiação gama na borracha EPDM⁷⁷⁻⁷⁹. Um dos efeitos importantes é o processo de degradação oxidativa, que depende de vários fatores como: a dose absorvida, taxa de dose, ambiente da exposição, estrutura química do material, entre outros. O papel do oxigênio em estudos de degradação é um ponto crucial para materiais expostos a doses baixas ou altas de radiação e por longos períodos de tempo^{75,76}.

Durante a radiação da borracha Etileno-Propileno algumas ligações são quebradas e outras novas são formadas. Ocorrem reações intermediárias, recombinações ou oxidações, através dos quais dá-se origem a produtos finais. O dieno incorporado na estrutura do elastômero, o EPDM (Etileno-Propileno-Dieno-Monômero) pode formar ligações entre as cadeias moleculares. O EPDM apresenta carbono terciário, cuja energia de ligação C-H é 404 KJ mol^{-1} , que é menor que a energia de ligação C-H do carbono primário 425 KJ mol^{-1} ou secundário 411 KJ mol^{-1} .

Deste modo, a presença de átomos de carbono terciário implica na existência de ligações C-H que podem ser rompidas mais facilmente. Em presença de oxigênio os carbonos terciários possibilitam uma maior formação de radicais peroxila na cadeia polimérica facilitando a oxidação⁶⁹.

A FIG. 8 ilustra o mecanismo de degradação do elastômero Etileno-Propileno⁸⁰ que serve de apoio para o mecanismo do elastômero EPDM estudado nesta dissertação.

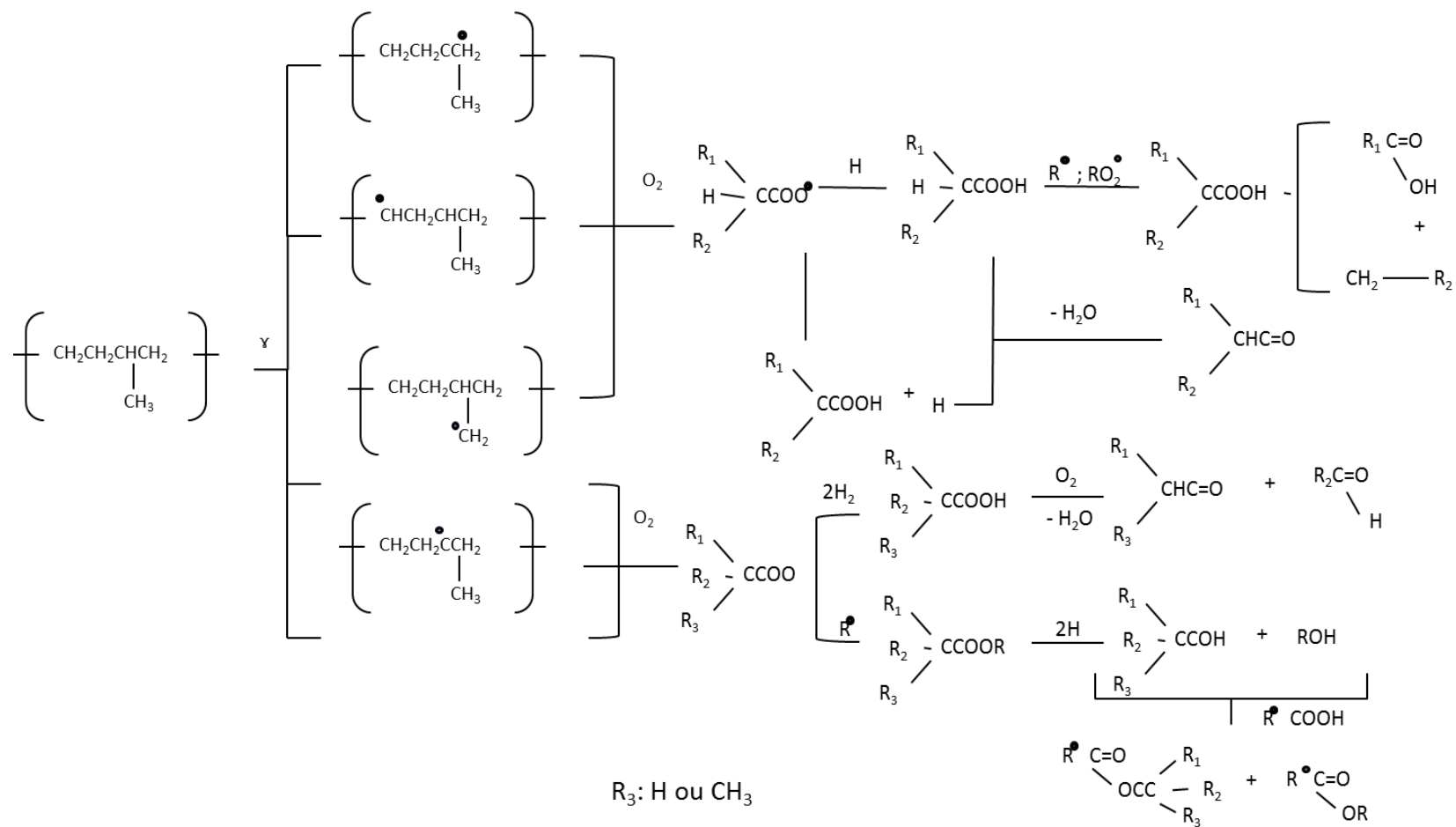


FIGURA 8: Mecanismo da degradação do elastômero Etileno-Propileno.

A radiação gama pode produzir concentrações de radicais livres no material ao longo da exposição. Estes radicais livres gerados poderão se combinar de forma competitiva entre si ou com o oxigênio molecular. É conhecido que a difusão do oxigênio gasoso nos materiais poliméricos pode ser minimizada por imersões em água ou soluções aquosas, de modo que o agente oxidante não seja alimentado com uma quantidade suficiente para promover o envelhecimento do polímero². Nestas circunstâncias a recombinação de radicais amplia a rede molecular porque sua taxa excede a taxa de oxidação. Isso significa que a maior parte do montante de radicais livres é consumida e apenas uma pequena quantidade de unidades reativas estará disponível para a oxidação⁸¹.

Zaharescu⁸² e colaboradores, em 1996 destacaram a competição dos radicais livres, gerados pela exposição à radiação gama da borracha EPDM, em diferentes reações de reticulação e de degradação oxidativa. Esta competição foi estudada na faixa de temperaturas de 130°C a 150°C em água destilada, dose total de 150 kGy a uma taxa de 0,54 kGy/h. Durante a irradiação foram gerados os radicais livres que reticularam antes de ocorrer a oxidação térmica. Isto ocorre quando a radiação é feita em água, a penetração de oxigênio no polímero é muito lenta, dificultando assim a degradação oxidativa e favorecendo a recombinação dos radicais livres que induzem à reticulação. A energia de ativação necessária para promover a oxidação do polímero na água é menor do que o valor correspondente em ambiente oxidativo (ar). Assim, o método de absorção de oxigênio pode apontar os efeitos causados pelas condições em serviço, ou seja, a temperatura, pressão, o ambiente de oxidação, e prever o comportamento futuro de produtos poliméricos.

Em outro estudo Zaharescu e Podina⁸³ em 2000, observaram a estabilidade da radiação de terpolímero de etileno-propileno (EPDM). Foi utilizado o método de consumo de oxigênio em três temperaturas (170, 180 e 190°C) para a determinação de efeitos induzidos na radioquímica do polímero durante a sua exposição à radiação gama em doses que variaram de 50 até 500 kGy em ar à temperatura ambiente. A competição entre reticulação e degradação durante a irradiação de alta energia influencia a estabilidade do material exposto. A presença de dienos no elastômero EPDM aumenta a probabilidade de cisão por causa da reatividade das duplas ligações presentes. Observa-se que o consumo de oxigênio diminui para as duas primeiras doses (50 e 100 kGy) . A ocorrência simultânea de reticulação e oxidação durante a fase inicial de irradiação não

impede a formação de maior taxa de fração gel. A concentração de radicais livres é muito baixa nessas doses e os intermediários formados pela cisão de cadeias podem recombinar em vez de reagir com o oxigênio molecular. Em doses elevadas (500 kGy) a oxidação ocorre muito rapidamente a 190°C por causa da alta concentração de posições reativas e o movimento de radicais livres. Para as duas temperaturas menores, a oxidação ocorre sem problemas, porque a teor em fração gel é alto, o que dificulta a abordagem de centros reativos. Observaram que nas doses iniciais de irradiação a energia de ativação necessária para a degradação radioquímica é menor do que a energia necessária para as doses de 250 kGy. A provável explicação é o baixo conteúdo de fração gel e a quebra mais fácil das ligações fracas. Em doses mais elevadas, o processo de degradação ocorre com a diminuição da energia de ativação, porque o material foi submetido a progressivos danos por radiação.

Rivaton⁷⁷ e colaboradores, em 2006 estudaram o efeito da radiação gama na borracha de EPDM em temperatura e atmosfera ambiente demonstrando que dois processos ocorrem na degradação do EPDM: quebra aleatória de ligações na cadeia principal, gerando macroradicais alquila, que iniciam a oxidação por meio de reações radicalares, e a abstração de átomos de hidrogênio em sítios onde a ligação C-H tem menor energia (carbonos terciários, por exemplo). Nesse mesmo trabalho também foi estudada a irradiação do EPDM reticulado com peróxido de dicumila. É interessante notar que a taxa de formação de carbonila, detectada por FTIR (espectroscopia de infravermelho), em função da dose de radiação não varia para o EPDM vulcanizado em comparação ao EPDM cru, mesmo na presença de estabilizantes. Como a ligação C=O é a evidencia mais clara de um processo oxidativo, concluíram que a vulcanização não limita o processo degradativo induzido pela radiação- γ . Apesar dos espectros de FTIR não serem quantitativos, notou-se que o perfil do espectro para a amostra de EPDM vulcanizada foi diferente do perfil da amostra de EPDM crua, indicando que há uma diferença significativa no tipo de produtos formados em cada caso. Isso pode estar relacionado com a menor difusão de oxigênio na amostra vulcanizada em relação à crua.

Özdemir,⁷⁸ em 2008, analisou o efeito da radiação gama em dois tipos de borracha EPDM (com diferente percentual de dieno e etileno), com taxas de dose diferentes e em sistema de vulcanização via peróxido a fim de observar e entender as diferenças nas propriedades mecânicas, térmicas e da estrutura química em diferentes doses, e como essas propriedades se comportaram diante da degradação sofrida pela

radiação gama. Observou que a irradiação em alta taxa de dose degradou a borracha EPDM mais rapidamente em comparação com a baixa taxa de dose nas amostras irradiadas para a mesma dose total de cerca de 180 kGy. Além disso, a cisão de cadeia foi o mecanismo dominante da degradação até cerca de 30 kGy da dose total absorvida, e o aumento da dose induziu a reticulação, como mecanismo dominante, para a borracha EPDM com alta taxa de dose. Aumento do teor de etileno na borracha EPDM demonstrou tendência à reticulação.

Hacioglu⁷⁹ e colaboradores, em 2012, realizaram um estudo semelhante, porém, alteraram o ambiente envolvido na radiação e compararam o ambiente aquoso com atmosfera oxidante (ar). Observaram que as condições do ambiente, o tipo de peróxido e a taxa de dose de irradiação apresentaram alterações nas propriedades da borracha EPDM. A irradiação em meio aquoso resultou em menor degradação em comparação com as amostras em atmosfera ambiente. A perda das propriedades mecânicas foi menor em alta taxa de dose, provavelmente devido à rápida recombinação dos radicais gerados. Muitas das diferenças observadas entre a alta e baixa taxa de dose de irradiação são relacionadas à difusão do oxigênio que foi limitada pela alta taxa de dose. Em taxas de dose baixa, o oxigênio se difunde mais lentamente e mais profundamente no elastômero, com isso sua degradação é superior.

Zeid⁸⁴ e colaboradores, em 2008 pesquisaram a mistura de compósitos de borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), polietileno de alta densidade (HDPE) e de pó de borracha de pneus (GTR) em diferentes proporções e submetidos à radiação gama, doses que variaram até 250 kGy. Foram investigadas as propriedades físicas, mecânicas e térmicas em função da dose de irradiação e composição da mistura. A irradiação gama mostrou uma melhoria expressiva nas propriedades de todas as composições de mistura. Os resultados demonstraram que as melhorias nas propriedades são inversamente proporcionais à razão de GTR substituído. Essa melhoria pode ser atribuída ao surgimento de uma adesão interfacial entre GTR e componentes da mistura. Os resultados foram confirmados pelas análises das superfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura.

Existe também a preocupação de alguns pesquisadores não só com o efeito da radiação gama no elastômero como também o efeito da radiação nas cargas adicionadas nas formulações. A exemplo o estudo de Planes⁸⁵ e colaboradores, em 2010, observou-

se que as cargas nos compostos de borracha EPDM aceleram o processo de degradação causada pela radiação gama. A aceleração da degradação pelas cargas pode ser devido à formação de radicais na superfície da carga que em temperatura ambiente favorece a degradação da estrutura do elastômero. Os mecanismos envolvidos na aceleração da degradação ainda não são bem compreendidos.

Ainda para Planes⁸⁵ as aplicações de materiais poliméricos em cabos e acessórios para engenharia nuclear devem ser tipicamente projetadas para suportar condições ambientais extremas. EPDM é um dos polímeros mais comuns para este tipo de aplicação, usado, por exemplo, em usinas nucleares. Neste tipo de aplicação, um revestimento de polímero sendo exposta a temperaturas elevadas, a radiação gama irá acelerar o seu envelhecimento e, conseqüentemente, prejudicar a sua vida útil.

Durante a pesquisa bibliográfica não foram encontrados estudos que abordassem o efeito da radiação gama em borrachas EPDM derivadas do processamento de *masterbatch* (borracha crua adicionada ao pó de borracha) com a finalidade de reciclagem/reaproveitamento, que é objetivo central deste trabalho.

3.11 Efeitos da radiação gama na borracha NBR

Na literatura existem poucos estudos sobre os efeitos da radiação gama em borracha nitrílica⁸⁶⁻⁸⁸. Nestes estudos, os autores relatam que a reticulação⁸⁹ ocorre em doses elevadas (a partir de 100 kGy) de radiação, mas em doses mais baixas (até 50 kGy) pode ocorrer a cisão⁹⁰. A presença de negro de fumo influencia consideravelmente as propriedades dos compostos de polímeros incluindo sua degradação ou sua estabilidade. A presença de negro de fumo pode beneficiar a formação de radicais livres favorecendo a cisão de cadeia ou a reticulação do polímero⁹¹.

A radiação gama pode induzir alterações estruturais nas borrachas NBR, dependendo da composição das diferentes formas isoméricas das unidades de butadieno. Uma grande taxa de consumo das duplas ligações pode ocorrer durante as fases iniciais de irradiação, e o isômero cis pode sofrer isomerização a estrutura trans. Borracha nitrílica é conhecida por sofrer reticulação durante exposição à radiação ionizante, mas

existem várias reações que podem ocorrer, dependendo da dose de radiação, conforme mostra a FIG. 9 ⁹².

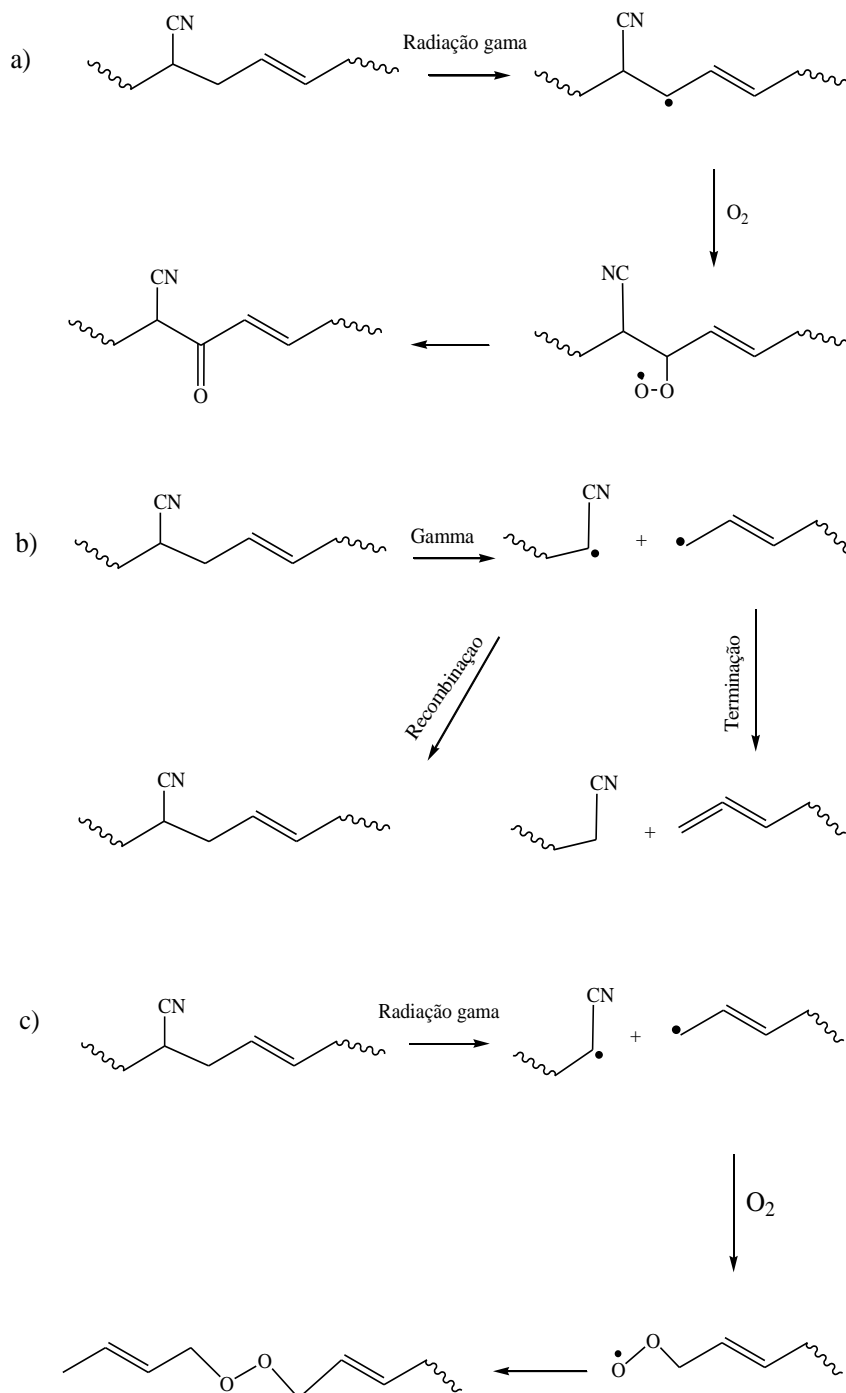


FIGURA 9: Possibilidades de reações de borracha nitrílica pela irradiação gama. a) Irradiação seguida pela reação de O_2 e formação de carbonila. b) Cisão de cadeia seguida de terminação ou recombinação. c) Formação de éter por meio de rearranjo de hidroperóxidos.

Mudanças estruturais no polibutadieno, induzidas por radiação, que é um dos componentes de copolímeros de borracha nitrílica, dependem da composição das diferentes formas isoméricas das unidades de butadieno. O efeito dominante observado na radiação do polibutadieno é a diminuição de insaturações. Esta diminuição da instauração é resultado de ciclizações e reações de reticulação⁹³.

Nota-se que pouca atenção tem sido dispensada para a acrilonitrila, outro componente da borracha nitrílica. Um estudo com ressonância de spin eletrônico (*RSE*)⁹⁴ relatou a formação de um radical secundário por abstração de um átomo de hidrogênio a partir do grupo metileno e da formação de um radical conjugado.

Um estudo com espectroscopia de infravermelho (FTIR) sobre o mecanismo de degradação via radiação gama da borracha nitrílica indicou que o processo envolve ciclizações intramoleculares das duplas ligações e grupos cianeto. Porém a participação do grupo cianeto nas reações de ciclização é duvidoso⁹⁵.

Hill⁹² e colaboradores, em 1996 estudaram o mecanismo induzido pela radiação gama nas mudanças estruturais em borrachas nitrílicas com diferentes conteúdos de acrilonitrila por ressonância de spin eletrônico (RSE), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os radicais gerados pelos grupos acrilonitrila ligaram-se aos hidrogênios, abstraídos das unidades de butadieno adjacentes ao polímero resultando na formação de radicais alílicos. Estes radicais alílicos reagiram formando reticulações intermoleculares e ciclizações. A ciclização das unidades de butadieno foi observada e ocorreu nas fases iniciais da irradiação. A reticulação ocorreu em doses mais elevadas e não foi encontrada nenhuma evidência para a cisão da cadeia durante a irradiação. Algumas reações foram conduzidas por grupos cianeto em altas doses de radiação. Nenhuma reação de ciclização envolvendo apenas os grupos cianeto foi detectada. O aumento no teor de acrilonitrila dos polímeros reduziu os agrupamentos das ligações cruzadas. Quanto maior o conteúdo de acrilonitrila no polímero, maior foi a criação de radicais gerados pela radiação gama. Contudo a densidade de ligações cruzadas (ambos inter- e intramolecular) não foi afetada pelo teor de acrilonitrila. No entanto, a reticulação intermolecular foi mais elevada e os agrupamentos das ligações cruzadas foram menores em polímeros com alto porcentual de acrilonitrila.

Cardona⁹⁶ e colaboradores em 1999 investigaram a estabilidade do PAN (poli (acrilonitrila)), BR (poli (butadieno)) e borrachas NBR com diferentes composições de AN / BD, pela radiação gama e radiação UV sob vácuo. Um mecanismo diferente de degradação foi encontrado para os dois tipos de radiação. Os resultados obtidos por RSE, e as medições de FTIR, das frações solúveis das amostras irradiadas, indicaram que as unidades de acrilonitrila das borrachas nitrílicas são mais sensíveis à radiação gama, o conteúdo de acrilonitrila aumenta com os efeitos da irradiação. Foram observadas reações de quebra das duplas ligações, reticulação e ciclização com a formação de duplas ligações conjugadas. Não foram detectadas reações de cisão de cadeia. Em contraste com a radiação gama, os efeitos de fotólise foram centradas nas unidades de butadieno, e aumentos no teor de acrilonitrila resultaram numa diminuição proporcional na sensibilidade dos copolímeros. Reticulação e cisão de cadeia foram identificados como os principais efeitos da fotólise de borrachas NBR.

Hassan⁹⁰ e colaboradores, em 2013 observaram o efeito da radiação gama nas doses de 50 até 250kGy na borracha NBR contendo pó de borracha tratada com metacrilato de glicidila (GMA) através do comportamento mecânico de amostras irradiadas e não irradiadas. Os resultados de tensão na ruptura mostraram que as amostras irradiadas em comparação com as amostras não irradiadas obtiveram um aumento de tensão com o aumento da dose. A radiação gama gerou radicais livres pela cisão de cadeia, estes radicais reagiram uns com os outros ou com o oxigênio molecular, levando assim, a um aumento da densidade de reticulação. Houve um aumento do alongamento na ruptura em dose de 50 kGy e posteriormente uma diminuição deste valor até a dose de 250kGy, indicando cisão de cadeia até a dose de 50kGy e um aumento da densidade de reticulação nas doses superiores.

As degradações podem ocorrer devido ao ataque do oxigênio. Estas degradações são causadas por reações do oxigênio com a dupla ligação nas moléculas de borracha promovendo cisão da cadeia e a formação de vários produtos oxidados de decomposição. Com esta preocupação Ahmed⁹⁷ e colaboradores, em 2009 estudaram o efeito da borracha nitrílica em altas doses com o uso de diferentes antioxidantes, através do comportamento mecânico e do inchamento em solvente. Observaram que a adição de antioxidantes (PPDs) na borracha NBR teve um bom papel na proteção das vedações de borracha contra a radiação gama até 3 mGy, como também melhorou as suas propriedades mecânicas. NBR com o antioxidante parafenilenodiamina (6PPD)

apresentou melhores propriedades físicas mecânicas em comparação com os outros antioxidantes. Este tipo de antioxidante representou um bom material de proteção para borrachas NBR em altas doses de radiação.

Marković⁹¹ e colaboradores, em 2009 avaliaram o efeito da radiação gama (100, 200, 300 e 400 kGy) em blendas com NBR/CSM reforçadas com negro de fumo (0, 20, 40, 50, 60, 80 e 100 phr). As variações das propriedades mecânicas do material foram avaliadas após envelhecimento acelerado pela radiação gama. A resistência à tração, módulo de tração a 100% e dureza foram aumentadas com o aumento da dose de radiação, assim como com a incorporação de negro de fumo. Mas os valores do alongamento na ruptura diminuíram com o aumento da dose de radiação e com o conteúdo de negro de fumo. A técnica de espectroscopia no infravermelho (ATR- FTIR) indicou que após a doses de 100 kGy são formados álcoois, éteres, lactonas, anidridos, ésteres e ácidos carboxílicos nos materiais. Foram também encontradas sequências de polímeros curtos e anéis aromáticos nas amostras envelhecidas. Mudanças significativas nos espectros foram verificadas pela cisão de cadeia nas absorções espectrais entre 1620-1450 cm⁻¹. As doses de 200, 300 e 400 kGy provocaram acentuadas modificações químicas nas amostras de borracha comprovada pela espectroscopia no infravermelho.

Assim como na borracha EPDM, não foram encontrados estudos que abordassem o efeito da radiação gama em borrachas NBR, derivadas do processamento de *master-batch* com a finalidade de reciclagem/reaproveitamento, também objetivo deste trabalho.

Assim, esta dissertação apresenta-se como uma contribuição inédita, tanto na forma de processamento do refugo industrial como nos resultados encontrados. Buscando através de uma ideia sustentável uma contribuição prática para uso industrial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Neste trabalho foram usados os pós de borracha de NBR e EPDM, advindos do refugo da indústria de borracha. Estes pós foram fornecidos pela Rpolymers LTDA, com tamanho de partícula de 30 mesh de ambas as borrachas.

As borrachas virgens utilizadas foram: borracha nitrílica N-615B com teor em acrilonitrila (AN) de 31-34%, viscosidade Mooney (ML 1 + 4@ 100 °C) 42-52, fornecido pela empresa NITRIFLEX; borracha EPDM Keltan 96 com 6,3% de dienos, viscosidade Mooney (ML 1 + 4@ 100 °C) 61 e estendido em 33% de óleo, e o Keltan 5470 com 4,6% de dienos, viscosidade Mooney (ML 1 + 4@ 100 °C) 55. As borrachas EPDMs foram fornecidas pela empresa LANXESS.

Os demais materiais que constituem a formulação de borracha como ativadores (estearina e óxido de zinco), negro de fumo (N-550), plastificantes (DOP e B-140) e aceleradores (enxofre, MBTS e TMTD) foram fornecidos pela Basile Química LTDA.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das amostras

Foram realizados ensaios preliminares de análise térmica (TG) e infravermelho (FTIR) do pó de borracha e na borracha crua irradiada e não irradiada antes do início da preparação do *master-batch*, conforme FIG. 10.

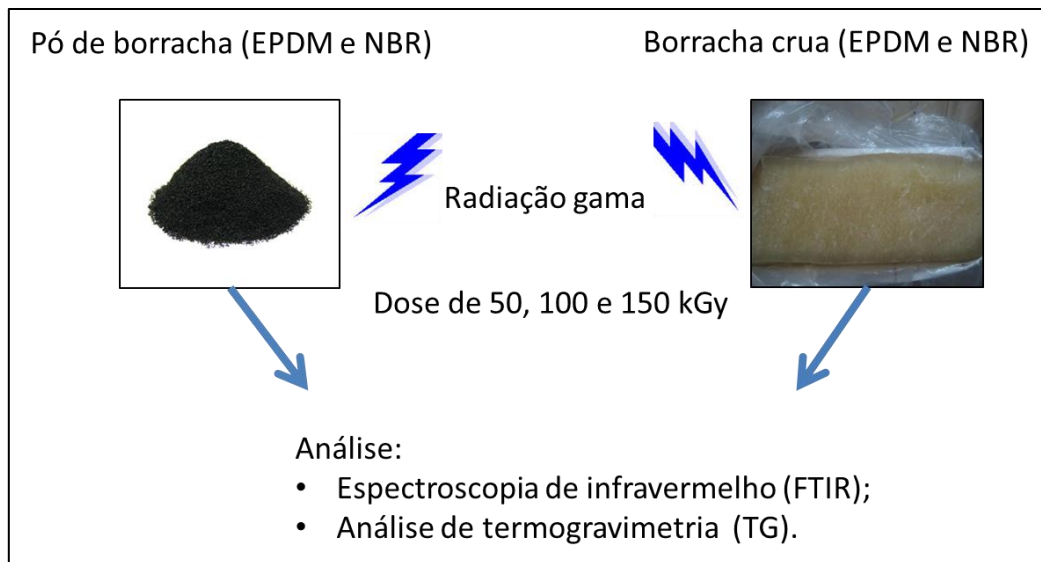


FIGURA 10: Ilustração dos ensaios preliminares dos materiais utilizados nesta dissertação.

A FIG. 11 apresenta um fluxograma do processo de preparação do master-batch nesta dissertação.

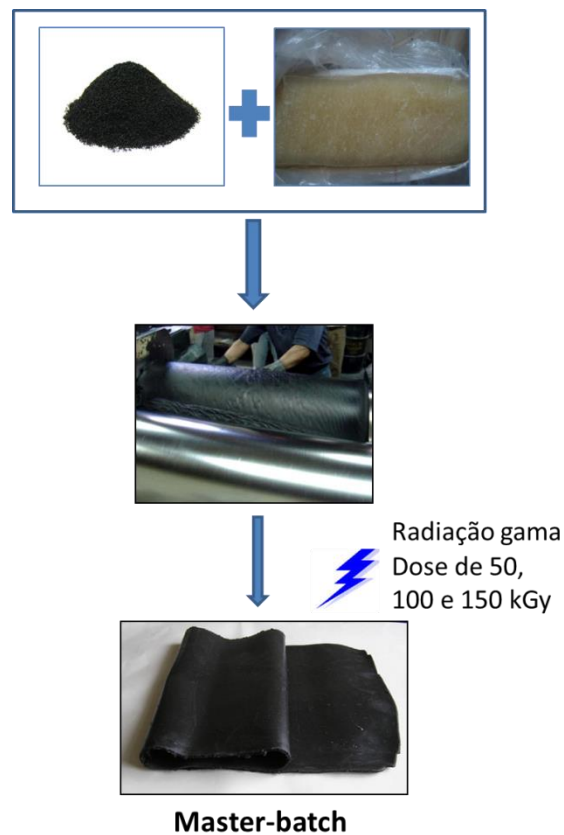


FIGURA 11: Processo de preparação do master-batch.

A FIG. 12 apresenta um fluxograma restante dos processos e análises realizadas nesta dissertação.

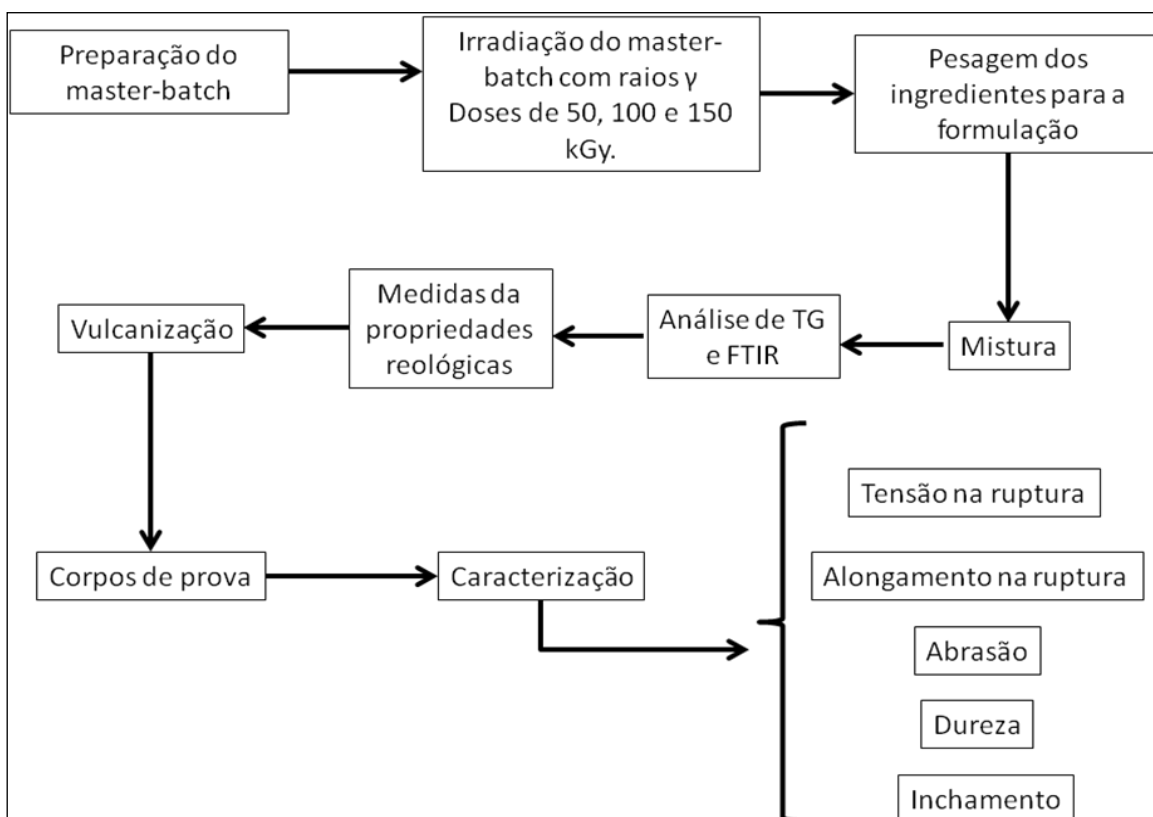


FIGURA 12: Fluxograma dos processos e das caracterizações das amostras.

4.2.2 Processamento do *master-batch*

Para o preparo do *master-batch* foram misturados o pó de borracha com a borracha crua, conforme TAB. 8. As amostras foram preparadas em um misturador de cilindro aberto (Copê), com dois rolos, capacidade para 40 kg, segundo a norma ASTM D-3182⁹⁸, em temperatura de 50 a 60°C, FIG. 11.

TABELA 8: Material dos *master-batch* e suas quantidades.

<i>Master-batch</i>	Material e quantidade
<i>Master-batch</i> de NBR (amostra 1)	2kg de borracha virgem (N-615B) + 2kg de pó de borracha de NBR
<i>Master-batch</i> de EPDM (amostra 2)	1 kg de borracha virgem (Keltan-96) + 2 kg de pó de borracha de EPDM
<i>Master-batch</i> de EPDM (amostra 3)	1 kg de borracha virgem (keltan-5470) + 2 kg de pó de borracha de EPDM



FIGURA 13: Misturador de cilindro aberto para o processamento das borrachas.

4.3 Irradiação

O material processado (*master-batch*) foi irradiado em fonte de ^{60}Co nas doses de 50, 100, 150kGy e taxa de dose de 5 kGy h^{-1} , à temperatura ambiente. As amostras foram irradiadas na empresa EMBRARAD/CBE.

4.4 Processamento das formulações e caracterização

Foram preparadas formulações das borrachas com *master-batch*, na proporção de 30 e 50 phr, irradiado e não irradiado, como mostrado na TAB. 9.

Para a caracterização das amostras do material irradiado e não irradiado, foram realizados ensaios de cada formulação em triplicata, e os resultados obtidos foram iguais a média aritmética dos valores parciais. Os corpos de prova para as análises foram realizados de acordo com a norma ASTM 3182 ⁹⁸, em prensa Luxor, com dimensões de mesa de 300/350 mm. Todas as formulações foram vulcanizadas a 170°C por 10 minutos.

TABELA 9: Formulações para as borrachas.

Componentes	Quantidades em PHR*	Quantidades em PHR*
Borracha NBR		
	NBR 1	NBR 2
N-615B	100	100
Amostra 1	30	50
Ativadores	6	6
Negro de fumo N-550	20	20
DOP	10	10
<i>Vulcanização clássica</i>	2 + 2	2 + 2
<i>Aceleração convencional</i>	2 + 2	2 + 2
Borracha EPDM		
	EPDM A1	EPDM A2
Keltan-96	100	100
Amostra 2	30	50
Ativadores	6	6
Negro de fumo N-550	40	40
Óleo B-140 (parafínico)	10	10
<i>Vulcanização clássica</i>	2 + 2	2 + 2
<i>Aceleração convencional</i>	2 + 2	2 + 2
	EPDM B1	EPDM B2
Keltan-5470	100	100
Amostra 3	30	50
Ativadores	6	6
Negro de fumo N-550	40	40
Óleo B-140 (parafínico)	10	10
<i>Vulcanização clássica</i>	2 + 2	2 + 2
<i>Aceleração convencional</i>	2 + 2	2 + 2

* PHR: partes por cem de borracha

As amostras das formulações foram caracterizadas por métodos de análise para as propriedades mecânicas e físico-químicas como: tensão na ruptura, alongamento, abrasão, dureza, espectroscopia de infravermelho, inchamento e análise de termogravimetria.

4.4.1 Tensão e Alongamento na Ruptura

Os valores de resistência à tensão e alongamento na ruptura foram determinados seguindo a norma ASTM D412 ⁹⁹, em um dinamômetro da marca INSTRON, modelo 5567, FIG. 12, com célula de carga de 10 kN e com velocidade de separação entre as garras de 510 mm/min na temperatura de 25° C.

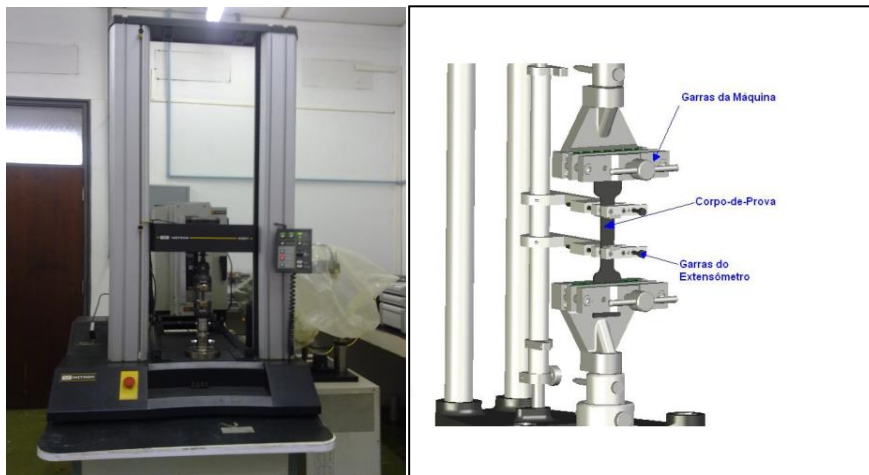


FIGURA 14: Equipamento de ensaios mecânicos: Dinamômetro da marca INSTRON, modelo 5567.

4.4.2 Resistência à abrasão

Para a realização do teste de abrasão de acordo com a norma DIN 53516 ou sua equivalente ISO 4649, o poder abrasivo médio da lixa deve estar entre 180 e 220 mg. Se a lixa estiver fora desse padrão deve-se utilizar o fator da lixa f para se obter o ótimo de abrasividade. Esta padronização é feita com uma amostra vulcanizada (padrão mundial) na forma de um disco de 1,6 cm de diâmetro e 1 cm de comprimento. O procedimento para a realização do teste é o seguinte:

1. Obtenção de cinco corpos de prova;
2. Pesagem, em balança analítica, dos corpos de prova;
3. Colocação dos corpos de prova no porta amostra;

4. Submetem-se os corpos de prova ao ensaio do desgaste pela lixa abrasiva;
5. Pesagem, em balança analítica, dos corpos de prova após o ensaio.

O índice de abrasão (IA) é calculado através da equação 1:

$$IA = \frac{(m_i - m_f)}{f \cdot d} \cdot 200 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

IA = índice de abrasão (mm³)

m_i = massa do corpo de prova não submetido ao ensaio

m_f = massa do corpo de prova submetido ao ensaio

f = fator da lixa

d = densidade do corpo de prova

Denomina-se resistência à abrasão a resistência oposta pelas composições de borracha ao desgaste pelo contato com superfícies abrasivas em movimento. A resistência ao desgaste é uma das propriedades mais importantes de um composto de borracha. É definido como a perda de material que resulta da ação mecânica sobre a superfície de borracha. Os testes foram repetidos cinco vezes de acordo com a norma DIN 53516¹⁰⁰.

O aparelho de ensaio compõe-se, basicamente, de um cilindro giratório sobre o qual está presa uma lixa de teste, e de um suporte móvel lateral para o corpo-de-prova, conforme representado nas FIG. 13 e FIG. 14.

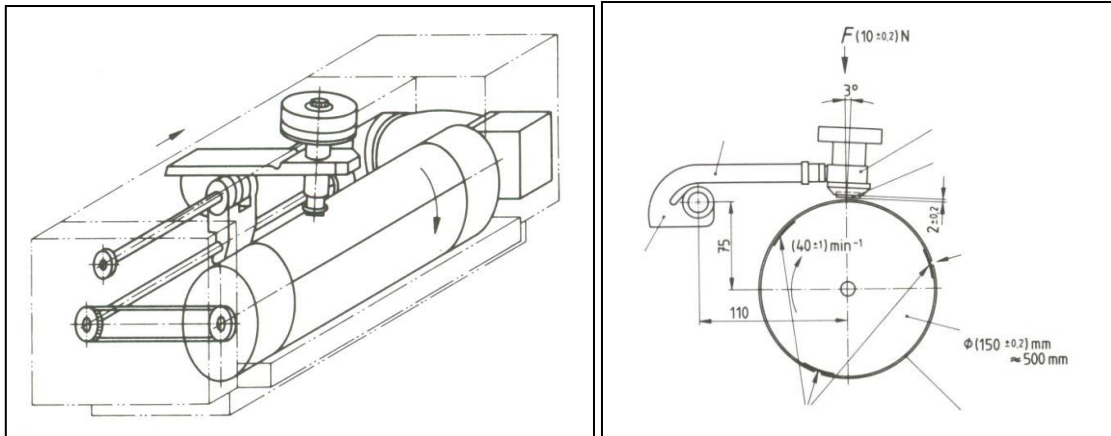


FIGURA 15: Representação esquemática e vista lateral do aparelho de ensaio para teste de abrasão.

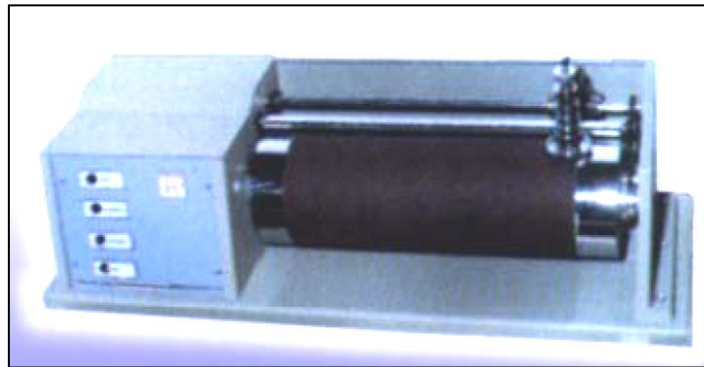


FIGURA 16: Foto do aparelho de ensaio para o teste de abrasão.

4.4.3 Dureza

Este ensaio é a medida da resistência imposta à penetração de uma superfície, por um instrumento de dimensões e carga determinadas. O aparelho utilizado foi um durômetro shore A, Bareiss, que possui uma agulha de formato tronco cônico, mantida na posição zero da escala por ação de uma mola. A calibração é arbitrária, desde zero (mole) até 100 (dura). Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D-2240 ¹⁰¹.



FIGURA 17: Aparelho utilizado para medidas de dureza shore A.

4.4.4 Reometria

As determinações dos parâmetros reométricos foram feitas de acordo com a norma ASTM D-2084¹⁰². Os parâmetros de cura avaliados serão: T_{S1} – tempo no qual a amostra apresenta torque mínimo (menor ponto da curva); T_{S2} – tempo no qual a amostra começa a vulcanizar e indica a segurança de pré-vulcanização à temperatura de cura; T_{90} – o material apresenta 90% de cura. As condições utilizadas foram: temperatura, 160°C; arco de oscilação, 3° e tempo, 12 min. As curvas de vulcanização são obtidas pelo torque (lbf.in) em função do tempo (min), FIG. 16.

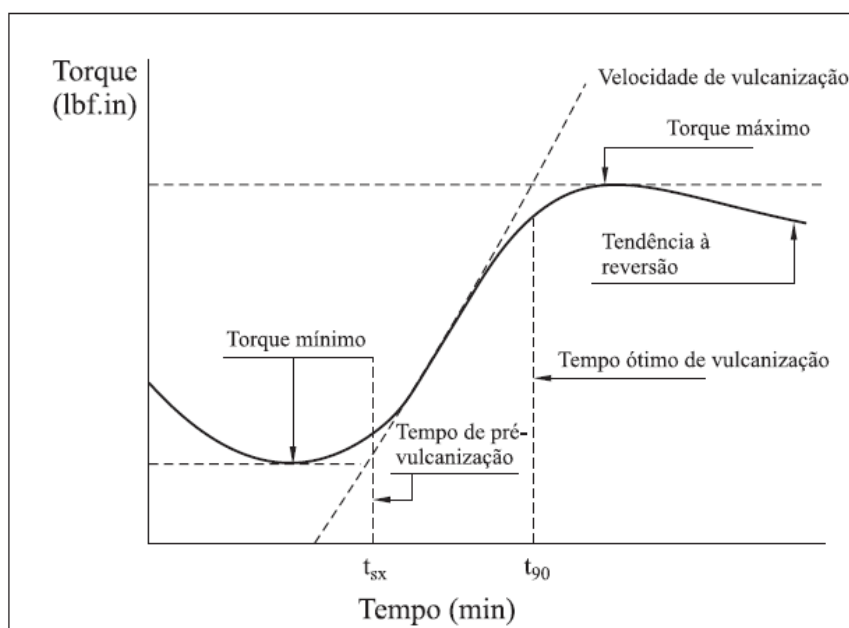


FIGURA 18: Curva de vulcanização, torque (lbf.in) em função do tempo (min).

4.4.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

Obteve-se a espectroscopia de absorção na região do infravermelho em equipamento FTIR, marca da Thermo Nicolet, modelo Nexus 6700 FT-IR, na região de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram obtidas por extrações (FIG.17) com acetona em refluxo por 16 horas. Posteriormente, as soluções contidas nos balões foram secadas lentamente. Foram preparadas pastilhas de KBr (100mg de KBr para 3mg de amostra) com o extrato seco e foram analisadas.



FIGURA 19: Foto do aparelho para realizar as extrações.

4.4.6 Inchamento

O índice de inchamento é determinado, comparando-se a massa inicial da amostra com a massa final após intumescimento em solvente adequado. As variações indicam mudanças no grau de reticulação. Os ensaios de inchamento foram realizados, utilizando-se tolueno como solvente de acordo com a norma ASTM D-3616¹⁰³, FIG. 18. As amostras foram pesadas e imersas em tolueno por um período de 24 h, em seguida foram repesadas.

O grau de inchamento foi calculado de acordo com a equação 2:

$$Q = \frac{(m - m_0)}{m_0} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: m_0 é a massa inicial da amostra (g) e m é a massa final da amostra (g).



FIGURA 20: Ensaio de inchamento utilizando-se tolueno como solvente.

4.4.7 Análise de termogravimetria (TG)

Foram empregadas as técnicas de análise térmica para avaliação da estabilidade térmica e termooxidativa dos materiais.

A Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura^{104,105}. É um método para determinação da taxa de decomposição de substâncias. É bastante utilizada no estudo da estabilidade térmica e oxidativa dos materiais poliméricos e borrachas.

A estabilidade térmica e termooxidativa foram determinadas por análise de termogravimetria (TG/DTG) em sistema TG/SDTA-851^e Mettler- Toledo sob as condições: 25°C a 600°C, com 10°C min⁻¹, em atmosfera de N₂.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As maiores alterações nas propriedades dos materiais poliméricos com o efeito da exposição à radiação ionizante resultam basicamente de duas reações principais que ocorrem na molécula do polímero: a cisão de cadeia (degradação) e a reticulação. Embora estes dois processos possam ocorrer simultaneamente em todos os polímeros, a predominância de um ou outro efeito depende, sobretudo, da estrutura química de cada polímero, assim como, das condições de irradiação (ambiente de irradiação, dose absorvida e taxa de dose) ⁵⁹. Como relatado por Paoli ⁶⁹ a degradação pode ocorrer ainda sem que ocorra a cisão das cadeias e no que se refere às borrachas esta degradação ocasiona diminuição nas propriedades mecânicas.

5.1 Ensaios preliminares da borracha EPDM

Foram realizados os ensaios nas borrachas cruas e no pó de borracha EPDM separadamente, a fim de observar o efeito da radiação gama em cada componente do *master-batch*.

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho do extrato do pó de borracha EPDM e da borracha crua EPDM

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) é um método sensível para identificar modificações químicas em um material polimérico. Os produtos de oxidação, advindos de degradação de polímeros, por FTIR geralmente apresentam bandas no espectro na região de 1700 a 1750 cm^{-1} que correspondem a grupos carbonílicos (C=O) de diversos tipos de funções orgânicas (cetona, aldeído, ácido carboxílico e éster).

Na FIG.19 observam-se os espectros de infravermelho do extrato do pó de borracha EPDM irradiados e não irradiado. Os principais picos de FTIR encontrados nos espectros do pó de borracha EPDM estão descritos na TAB.10.

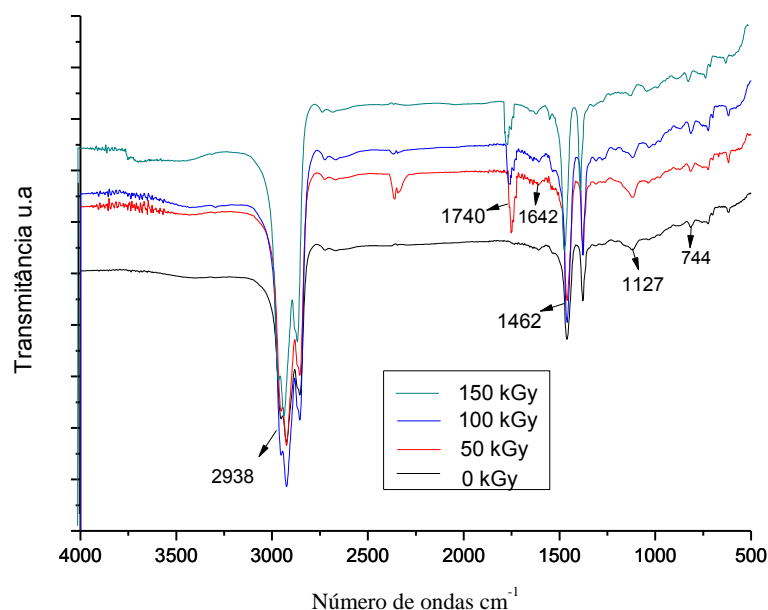


FIGURA 21: Espectros de FTIR do pó de borracha EPDM irradiado e não irradiado.

TABELA 10: Principais picos encontrados no pó de borracha EPDM, δ = deformação angular, ν = estiramento.

Absorção (cm^{-1})	Atribuições
2938	ν C-H
1740	ν C=O
1642	ν CH=CH
1462	δ CH ₃
1127	ν C-O
744	δ (CH ₂) _n

A região de 720-750 cm^{-1} corresponde à presença da cadeia de hidrocarbonetos (CH₂)_n, e sua intensidade é proporcional ao comprimento da cadeia. Esses sinais aparecem em todos os espectros. O grupo funcional sulfídico (CS) apresenta um estiramento de intensidade médio, na região entre 710-570 cm^{-1} . Esses picos surgem na mesma região de aparecimento de sinais referentes à cadeia de hidrocarboneto (CH₂)_n, podendo contribuir para a intensidade dos picos nessa região.

Os picos presentes na região 1380-1370 cm^{-1} (deformação simétrica) correspondem ao grupo CH_3 presente em compostos alifáticos, esse pico é confirmado na região 1465 a 1440 cm^{-1} (deformação assimétrica). Nessa região são encontradas as vibrações do grupo CH_2 (1475-1450 cm^{-1}). Analisando os espectros do pó de EPDM verifica-se a presença desses sinais em todos os espectros. Na região de 1642 cm^{-1} , observa-se a presença do pico referente à $\text{CH}=\text{CH}$ (1680-1630 cm^{-1}), indicando a existência de duplas ligações para as amostras.

Conforme FIG. 19 observa-se que os espectros apresentaram alterações nas amostras irradiadas, como a absorção na região de 1740 cm^{-1} , atribuindo-se a grupos carbonílicos de produtos oxidados, evidenciando a degradação oxidativa com cisão de cadeias poliméricas do pó de borracha.

Na FIG.20 observam-se os espectros referentes à borracha crua EPDM (Keltan 96). Os principais picos de FTIR encontrados nos espectros da borracha EPDM crua estão descritos também na TAB.10. Porém, diferentemente dos espectros do pó de borracha os espectros da borracha crua não apresentaram o estiramento da ligação C-O de produtos oxidados. Não foi detectada absorção na região de 1740 cm^{-1} na amostra não irradiada e na dose de 50 kGy, atribuídos a grupos carbonílicos de produtos oxidados. Porém, foram detectados picos de pequena intensidade na região de 1740 cm^{-1} nas doses de 100 e 150 kGy. Isto pode indicar que a borracha keltan 96 praticamente não sofreu alteração perante a radiação gama. Este resultado é importante, pois, pode indicar que no *master-batch* a borracha crua somente contribuiu como uma solução prática para a incorporação do pó de borracha nas formulações de borracha EPDM.

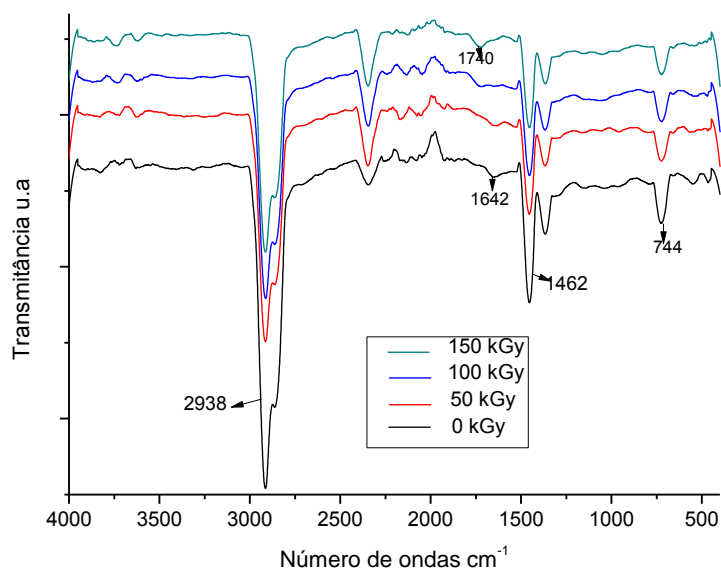


FIGURA 22: Espectros de FTIR para a borracha crua EPDM (Keltan 96).

Para a borracha crua EPDM (Keltan 5470) observa-se que os espectros apresentaram alterações nas amostras irradiadas, como a absorção na região de 1740 cm^{-1} , atribuindo-se a grupos carbonílicos de produtos oxidados, estando ausente na amostra não irradiada conforme FIG. 21. Todas as bandas características a borracha EPDM estão presentes no espectro, conforme TAB.10.

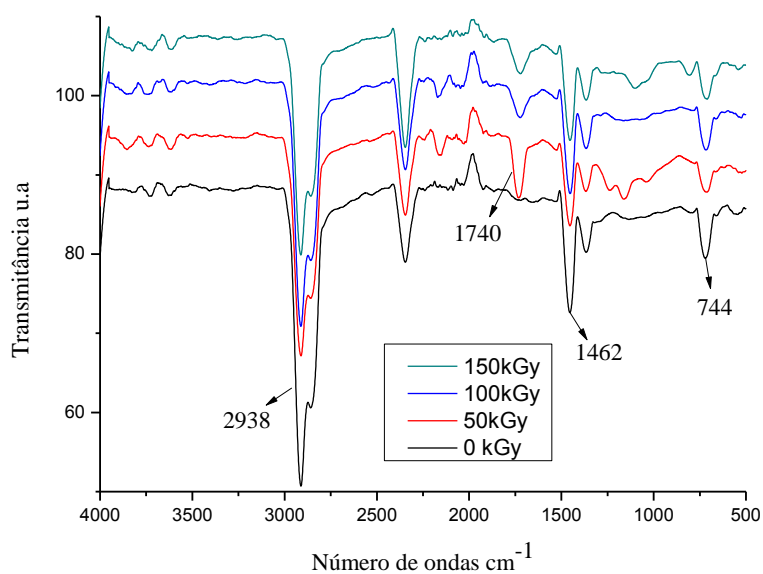


FIGURA 23: Espectros de FTIR para a borracha EPDM crua (Keltan 5470).

5.1.2 Análise térmica (TG) do pó de borracha EPDM e da borracha crua EPDM

A análise térmica é uma técnica que permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, e, as temperaturas de início de decomposição (T_{onset})¹⁰⁵.

Nas borrachas de EPDM a perda de massa entre a temperatura de 50°C e 350°C está relacionada à perda de material volátil como os plastificantes. Entre as temperaturas de 400°C e 500°C ocorre a perda de massa referente ao material orgânico, principalmente do elastômero.

Na FIG. 22 observam-se os termogramas referentes ao pó de borracha EPDM das amostras irradiadas e não irradiada.

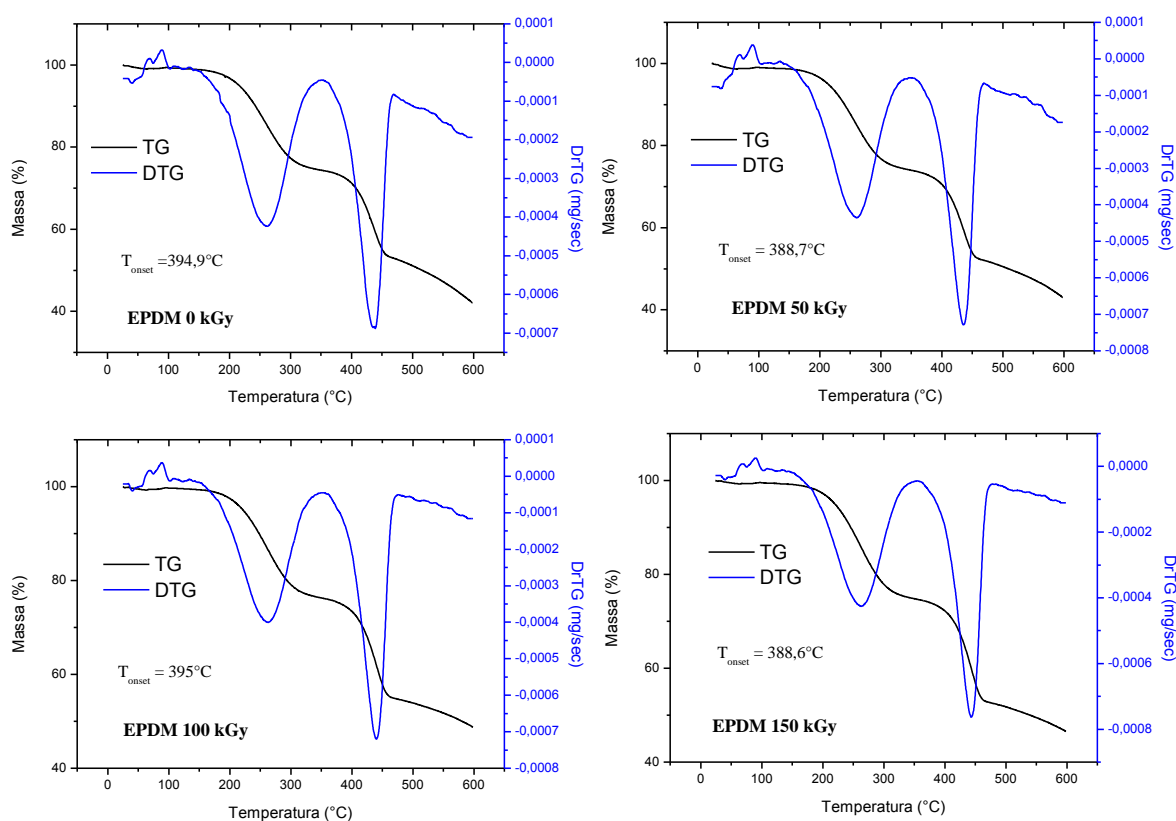


FIGURA 24: Termogramas do pó da borracha EPDM irradiados e não irradiados, em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$.

Observa-se que a temperatura de decomposição (T_{onset}) para a amostra não irradiada foi de $394,9^\circ C$ já para a dose de 50 kGy a temperatura de decomposição diminuiu para $388,7^\circ C$, para a dose de 150 kGy o T_{onset} diminuiu para $388,6^\circ C$, isto pode indicar o predomínio de cisão de cadeia para estas doses. Para a dose de 100 kGy a variação da temperatura de decomposição não foi significativa ficando em $395^\circ C$, indicando a competição entre cisão e reticulação.

A FIG. 23 mostra os termogramas referentes à borracha EPDM crua (keltan 96), estendida em óleo, das amostras irradiadas e não irradiada. A perda de massa entre a temperatura de $50^\circ C$ e $350^\circ C$ está relacionada à perda de material volátil como óleo de aproximadamente 33%. Entre as temperaturas de $350^\circ C$ e $550^\circ C$ ocorre a perda de massa referente ao material orgânico, principalmente do elastômero.

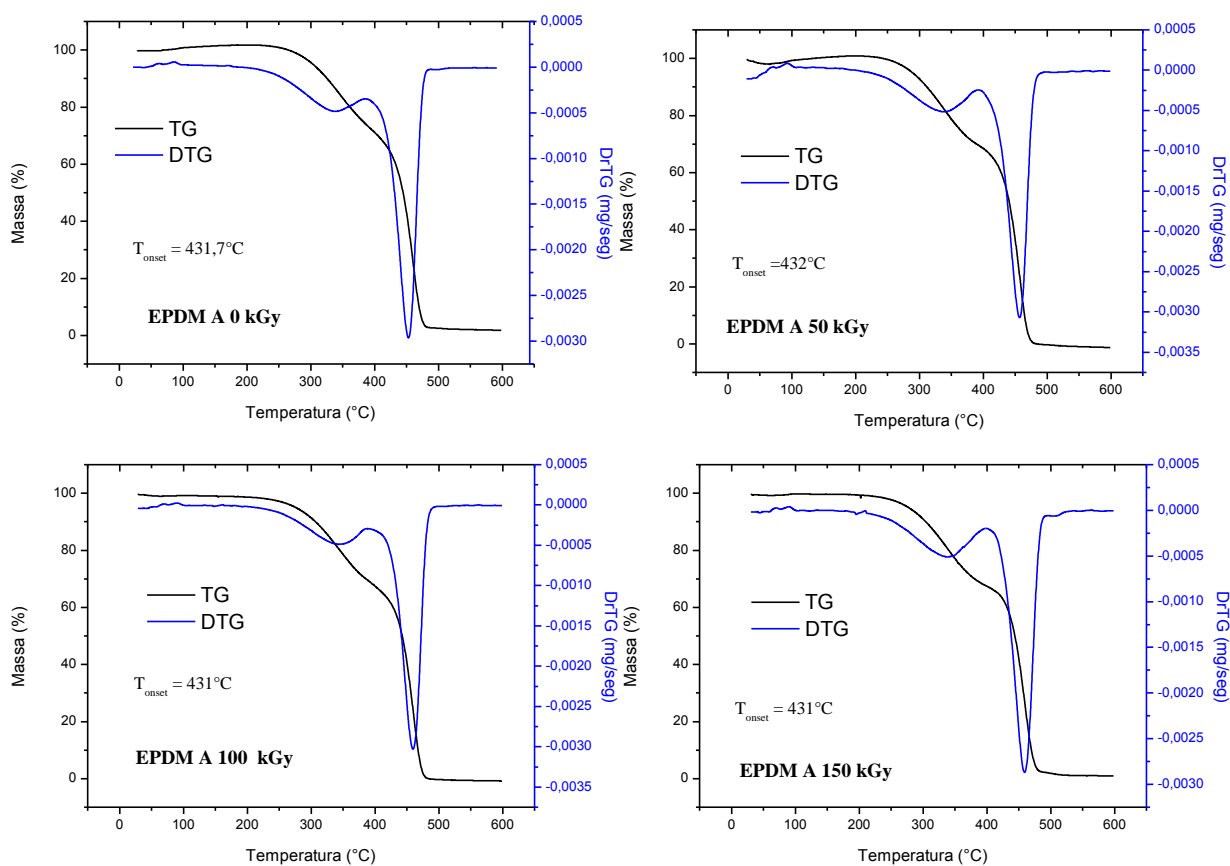


FIGURA 25: Termograma da borracha EPDM crua (keltan 96) irradiados e não irradiados, em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$.

Observa-se que as temperaturas de início de decomposição, para as amostras irradiadas, não apresentaram variações significativas em relação à amostra não irradiada, demonstrando uma estabilidade térmica para a borracha crua Keltan 96. Esta estabilidade térmica é de suma importância, pois, indica que a borracha crua no *master-batch* contribui somente como forma de incorporação do pó de borracha nas formulações de borracha, que serão exemplificadas mais adiante nesta dissertação.

A FIG. 24 mostra os termogramas referentes à borracha EPDM crua (Keltan 5470) das amostras irradiadas e não irradiada. Observa-se que a variação no T_{onset} das amostras irradiadas em relação a não irradiada foi mais significativa que as amostras das borrachas Keltan 96.

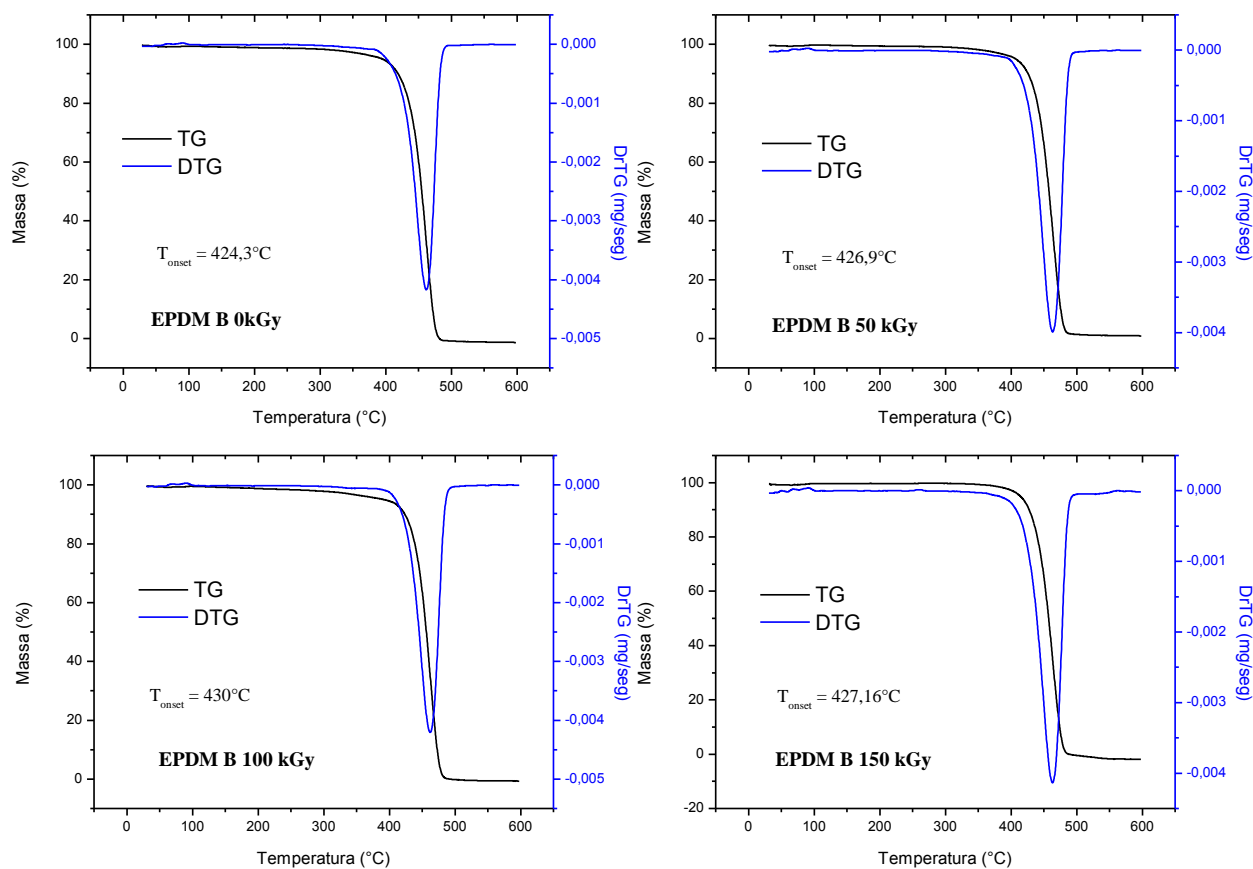


FIGURA 26: Termogramas da borracha EPDM crua (Keltan 5470) irradiados e não irradiados, em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Para todas as doses observa-se um aumento da temperatura de decomposição (T_{onset}) quando comparadas com a amostra não irradiada. Na dose de 50 kGy observa-se um aumento do T_{onset} de $424,3^{\circ}\text{C}$ (amostra não irradiada) para $426,9^{\circ}\text{C}$, para a dose de 100 kGy o T_{onset} foi para de 430°C , para a dose de 150 kGy o T_{onset} foi para $427,16^{\circ}\text{C}$. Estas variações na temperatura de decomposição podem indicar o predomínio de reticulação.

Os resultados para a borracha crua Keltan 5470 indicam que a utilização deste tipo de borracha no *master-batch* pode favorecer a reticulação nas formulações utilizadas nesta dissertação, tendo assim, um menor reaproveitamento do pó de borracha

EPDM, pois o ideal seria que a borracha não apresentasse alteração na temperatura de decomposição, como observou-se na borracha keltan 96.

5.2 Caracterizações das formulações da borracha EPDM A1, A2, B1 e B2.

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) para a borracha EPDM

Produtos de oxidação geralmente apresentam bandas no espectro de infravermelho correspondentes a grupos carbonílicos (C=O) de diversas funções orgânicas.

A FIG. 25 (a) mostra o espectro de infravermelho para o extrato do *master-batch* de borracha EPDM com o keltan 96 (amostra 2) das amostras irradiadas e não irradiadas. Observam-se bandas características da borracha EPDM como o pico em 2938 cm^{-1} , atribuído a estiramento de C-H alifático, presente nos espectros em todas as doses. Foi encontrada a deformação axial do grupo carbonílico (C=O) na região de 1740 cm^{-1} e o estiramento do grupo funcional C-O na região de 1127 cm^{-1} em todas as doses. Com o objetivo de evidenciar a degradação oxidativa das amostras irradiadas, eliminando uma provável contaminação com o solvente (acetona), foi necessário fazer a subtração dos espectros em relação a amostra não irradiada, conforme a FIG. 25 (b).

Estas bandas de produtos oxidados são também confirmadas nos espectros do pó de borracha (FIG. 19). Já na borracha crua (keltan 96) os picos de produtos oxidados somente apareceram com pequena intensidade (1740 cm^{-1}) nas doses de 100 e 150 kGy. Em comparação a FIG. 20 observa-se uma intensa contribuição da degradação do pó de borracha.

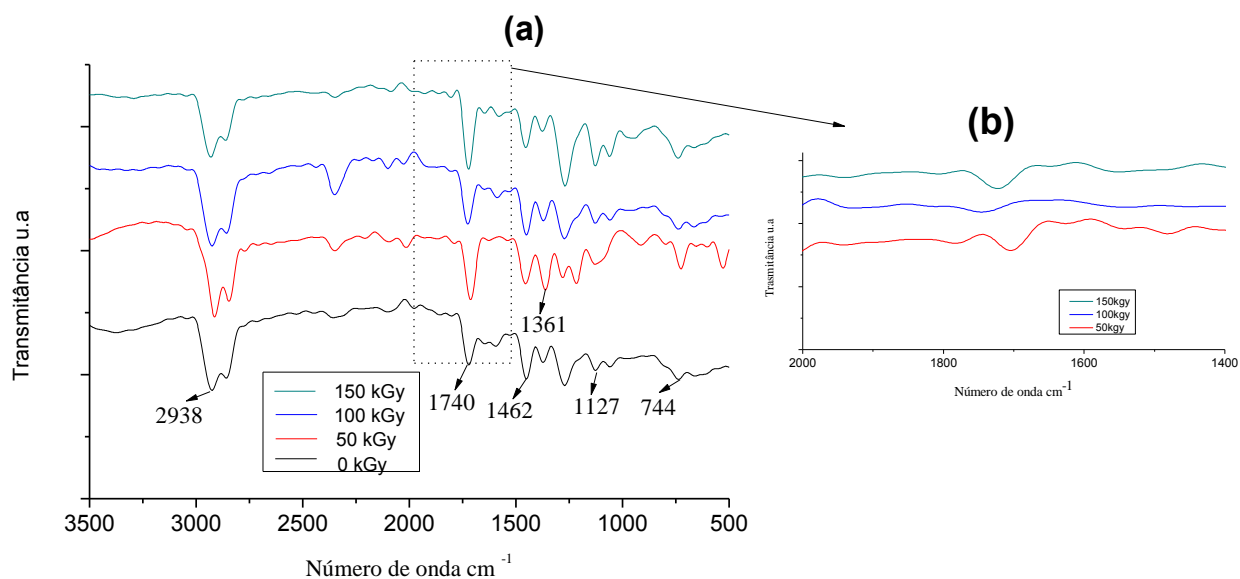


FIGURA 27: Espectro de FTIR dos extratos do *master-batch* com keltan 96 (amostra 2): (a) espectro original das amostras irradiadas e não irradiadas, (b) espectro da subtração da amostra não irradiada pelas irradiadas.

A FIG. 26 mostra os espectros do *master-batch* da borracha EPDM com keltan 5470 (amostra 3) das amostras irradiadas e não irradiadas. Assim como a amostra 2, observam-se bandas características da borracha EPDM na região de 2938 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de C-H alifático, presente em todas as doses. Foi encontrada a deformação axial do grupo carbonílico (C=O) na região de 1740 cm^{-1} e o estiramento do grupo funcional C-O na região de 1127 cm^{-1} , para todas as doses estudadas. Diferentemente da amostra 2 a borracha crua keltan 5470 do *master-batch* da amostra 3 pode ter contribuído para o aparecimento dos produtos de oxidação no espectro, portanto o efeito da radiação é observado como combinação dos efeitos na borracha e no pó de borracha.

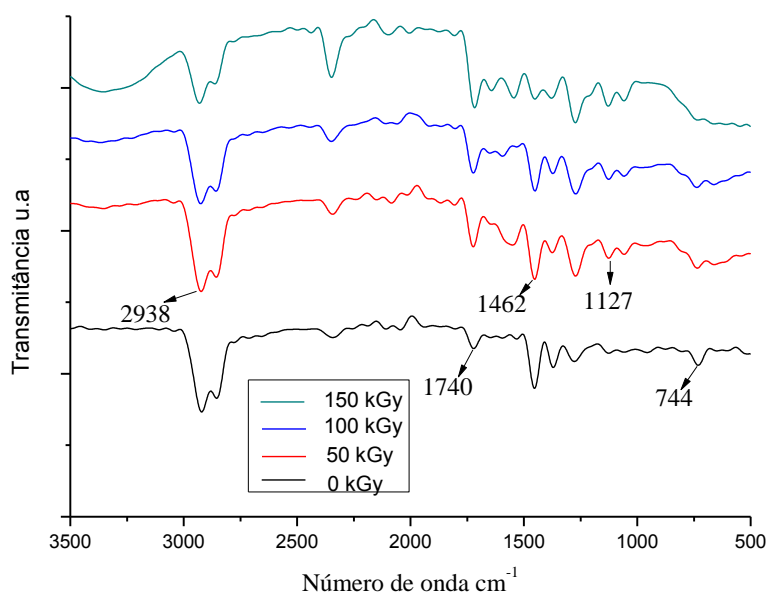


FIGURA 28: Espectro de FTIR dos extratos do *master-batch* do keltan5470 (amostra 3).

5.2.2 Análises de termogravimetria (TG) para a borracha EPDM

Na FIG. 27 observam-se os termogramas referentes à EPDM A1. Percebe-se uma mudança, referente ao elastômero, no início das temperaturas de perda de massa (T_{onset}) das amostras irradiadas em relação à amostra não irradiada. Verifica-se um pequeno aumento da estabilidade térmica das amostras irradiadas em relação as não irradiadas.

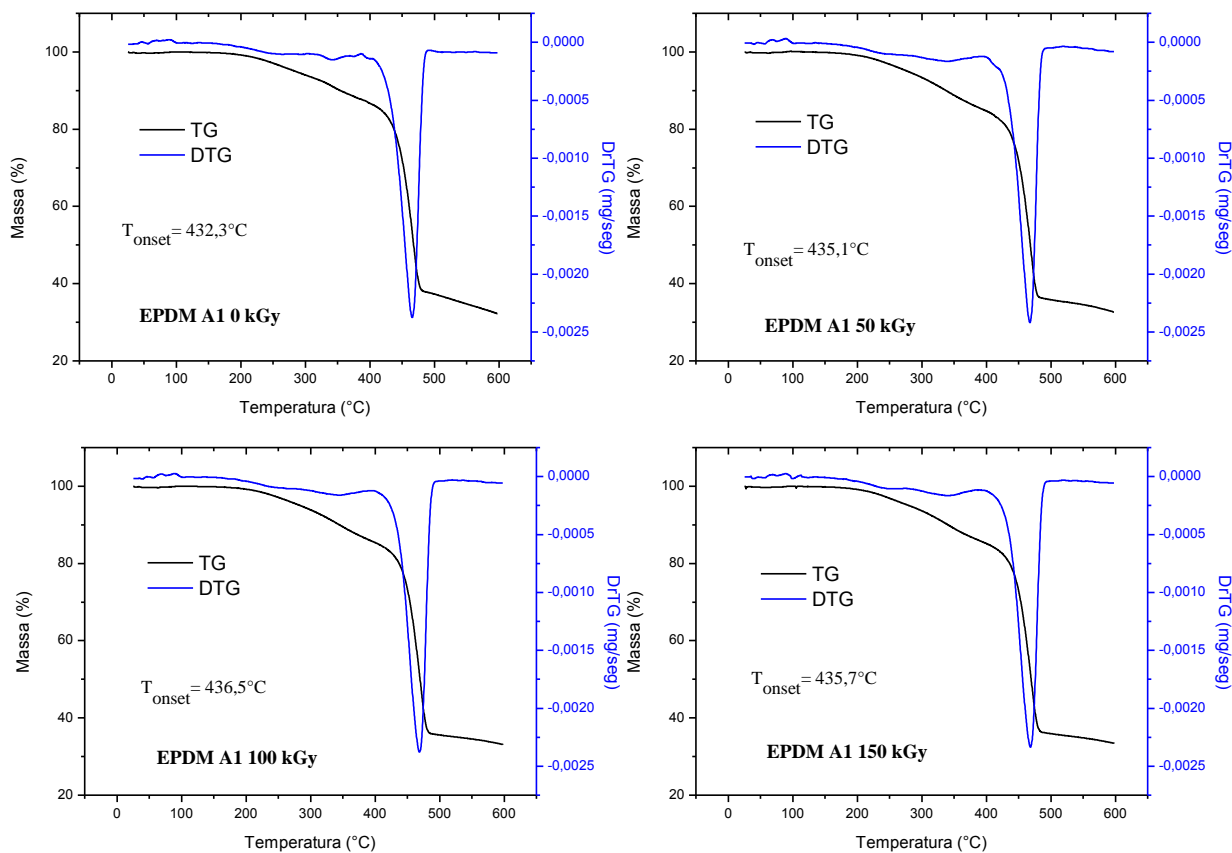


FIGURA 29: Termogramas da borracha EPDM referente à EPDM A1 em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$.

Observa-se o aumento do T_{onset} para a dose de 50 kGy de $432,3^\circ C$ (amostra não irradiada) para $435,1^\circ C$, para a dose de 100 kGy o T_{onset} foi para $436,5^\circ C$ e para a dose de 150 kGy o T_{onset} foi para $435,7^\circ C$. Estes resultados mostram a predominância de reticulação para as amostras irradiadas.

A FIG. 28 mostra os termogramas referentes à EPDM A2. Observa-se a diminuição do início da temperatura de perda de massa (T_{onset}) para todas as amostras irradiadas e a não irradiada.

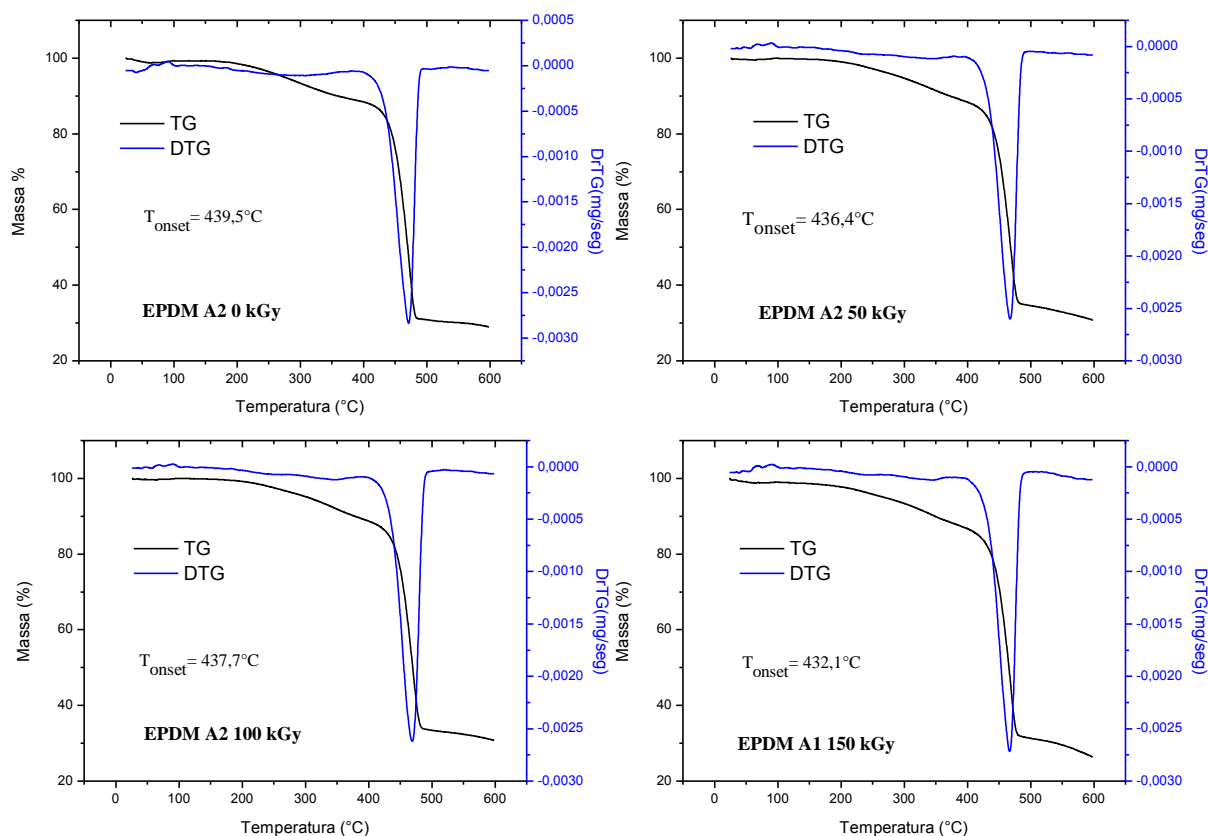


FIGURA 30: Termogramas da borracha EPDM referente à EPDM A2 em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$.

Na dose de 50 kGy a temperatura de decomposição (T_{onset}) diminui de $439,5^\circ C$ (amostra não irradiada) para $436,4^\circ C$, para a dose de 100 kGy, de $439,5^\circ C$ (amostra não irradiada) diminui para $437,7^\circ C$, para a dose de 150 kGy o T_{onset} diminui para $432,1^\circ C$. Estas mudanças indicam um predomínio de cisão de cadeia para todas as doses. Observa-se que a utilização do *master-batch* com a borracha keltan 96 contribuiu positivamente para o reaproveitamento da borracha EPDM, pois como mostrado anteriormente, provavelmente, somente o pó de borracha EPDM apresentou reação de degradação na mistura do *master-batch*.

A FIG. 29 mostra os termogramas referentes à EPDM B1. Assim como as amostras EPDM A1 e A2, as de EPDM B1 irradiadas apresentaram aumento nas

temperaturas iniciais de decomposição (T_{onset}) quando comparadas com a amostra não irradiada.

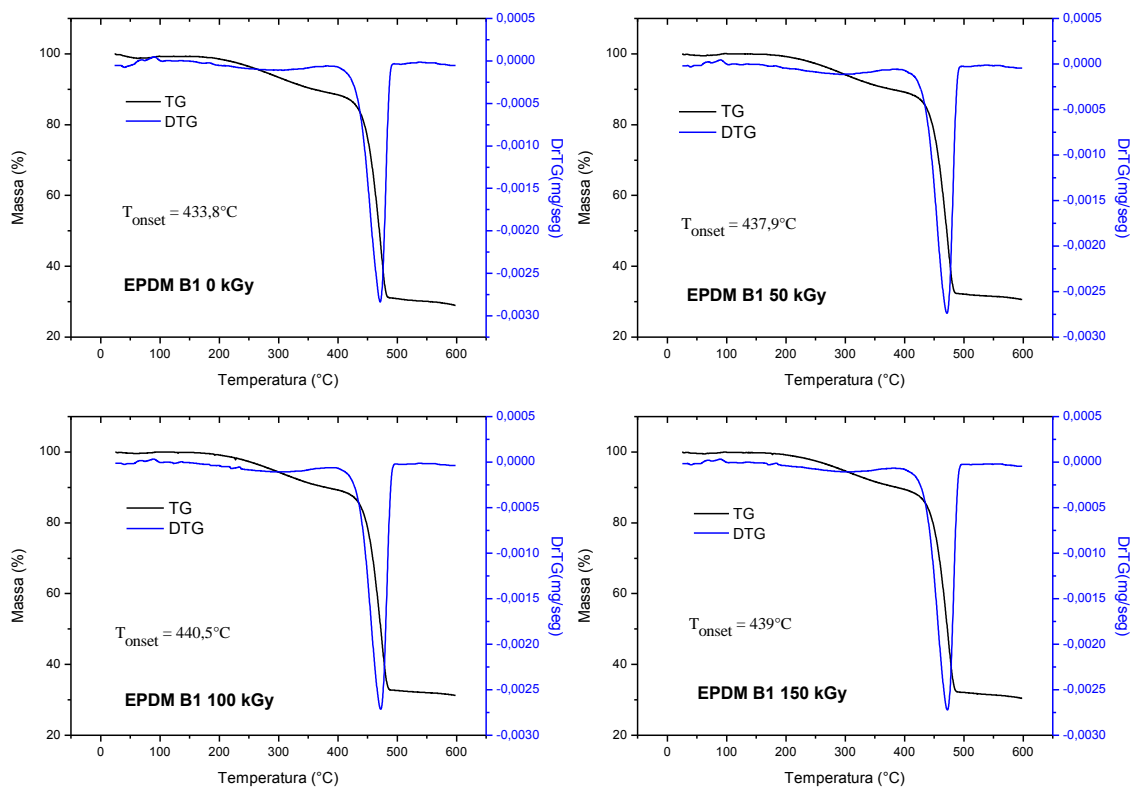


FIGURA 31: Termogramas da borracha EPDM referente à EPDM B1 em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Na dose de 50 kGy observa-se um aumento na temperatura de decomposição de $433,8^\circ\text{C}$ (amostra não irradiada) para $437,9^\circ\text{C}$, para as doses de 100 e 150kGy a temperatura de decomposição foi para $440,5^\circ\text{C}$ e 439°C respectivamente. Estes resultados indicam a predominância de reticulação para todas as doses estudadas, em decorrência da contribuição da borracha crua do *master-batch*, pois, como visto anteriormente os ensaios na borracha crua Keltan 5470 apresentaram tendência a reticulação nas doses estudadas.

Na FIG. 30 foram obtidos os termogramas referentes à EPDM B2. As amostras irradiadas sofreram alterações nas temperaturas iniciais de decomposição (T_{onset}) quando comparadas com a amostra não irradiada.

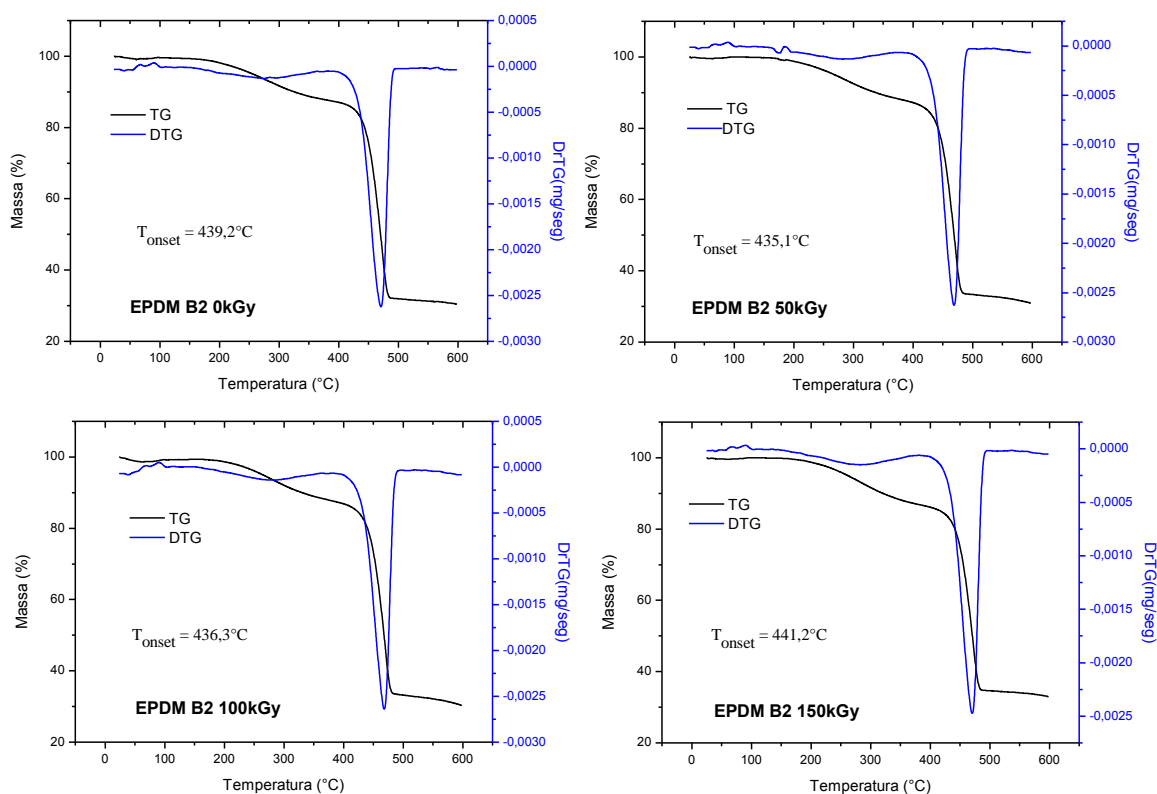


FIGURA 32: Termogramas da borracha EPDM referente à EPDM B2 em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Nestes termogramas verifica-se que para a dose de 50 kGy ocorreu uma diminuição do T_{onset} de $439,2^\circ\text{C}$ (amostra não irradiada) para $435,1^\circ\text{C}$, para a dose de 100 kGy observa-se também uma diminuição do T_{onset} para $436,3^\circ\text{C}$. Já para a dose de 150 kGy obteve-se um aumento do T_{onset} de $439,2^\circ\text{C}$ para $441,2^\circ\text{C}$.

Para as doses de 50 e 100 kGy ocorreu o predomínio de cisão de cadeia. Para a dose de 150 kGy observa-se o predomínio de reticulação. Isto pode ser devido a maior quantidade de pó de borracha nestas formulações que levaram consequentemente a uma maior degradação quando comparada com as formulações de EPDM B1.

A predominância de cisão de cadeia é um fator importante para a reciclagem/reaproveitamento de qualquer polímero. Pode-se observar que ocorreu a

maior evidência de cisão de cadeia nas formulações com maior quantidade de pó de borracha (50 phr) que são as formulações EPDM A2 e EPDM B2.

É difícil relacionar os dados obtidos neste trabalho com os poucos que existem na literatura, pois existem diversas possibilidades devido às diferentes composições e sequências de distribuição gerando a obtenção de dados diferentes.

5.2.3 Tensão e Alongamento na ruptura da borracha EPDM

O ensaio de tensão e alongamento na ruptura foi um importante instrumento para avaliar a perda de propriedades e a evolução do processo degradativo do elastômero. Em todos os casos, para cada ensaio, foram utilizados conjuntos de 10 corpos de prova e estabelecida uma média com desvio padrão.

Na FIG. 31 e TAB. 11, são apresentados os resultados dos ensaios de tensão e alongamento na ruptura realizada para as amostras EPDM A1 e EPDM A2. Estes resultados foram extraídos das curvas de tensão versus deformação, comprovando o comportamento elástico das formulações estudadas (Anexo 1)

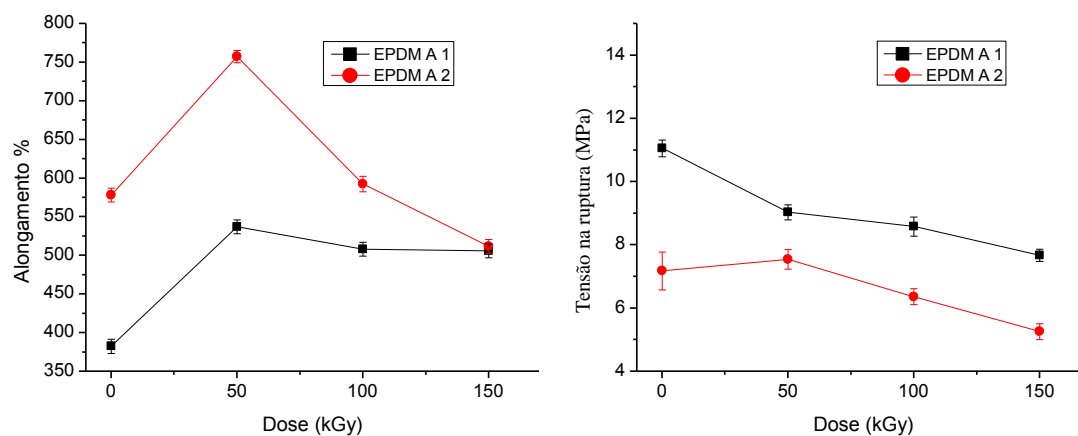


FIGURA 33: Resultados da tensão na ruptura e alongamento das amostras EPDM A1 e EPDM A2.

TABELA 11 : Dados de Tensão e alongamento na ruptura das formulações da borracha EPDM A 1 e A 2.

Dose (kGy)	Tensão na ruptura (Mpa) (A 1)	Alongamento na ruptura (%) (A1)	Tensão na ruptura (Mpa) (A 2)	Alongamento na ruptura (%) (A2)
0	11 ± 0,263	381 ± 9,1	7 ± 0,6	582 ± 9,0
50	9 ± 0,24	532 ± 9,3	7,5 ± 0,31	755 ± 8,3
100	8 ± 0,3	509 ± 8,7	6 ± 0,25	596 ± 10,3
150	7 ± 0,19	502 ± 8,5	5 ± 0,25	512 ± 9,2

As amostras EPDM A1 e EPDM A2 apresentaram um aumento do alongamento na dose de 50 kGy, mais acentuada na EPDM A2, indicando diminuição das ligações cruzadas. Com a diminuição da densidade de ligações cruzadas ocorre um aumento do alongamento¹⁰⁶, sugerindo que para dose de 50 kGy ocorreu cisão de cadeia.

Na amostra EPDM A1 ocorreu uma diminuição da tensão na ruptura para todas as doses, enquanto a amostra EPDM A2 isto foi evidenciado nas doses de 100 e 150 kGy. Verifica-se, portanto, a degradação oxidativa dos materiais com perda de suas propriedades mecânicas⁶⁹ com a exposição à radiação gama.

A radiação ionizante afetou consideravelmente as formulações com maior quantidade de pó de borracha (EPDM A2), comprovando o relatado por Planes⁸⁵ e colaboradores em 2010, onde o autor expõe que as cargas presentes nas formulações de borracha EPDM podem acelerar o processo de degradação da borracha, com a formação de radicais livres favorecendo assim a cisão de cadeia.

Na FIG. 32 e TAB. 12 observam-se os resultados dos ensaios de tensão e alongamento na ruptura para as amostras EPDM B1 e EPDM B2. Estes resultados

foram obtidos das curvas de tensão versus deformação em anexo (anexo 1) nesta dissertação e comprovam o comportamento elástico das formulações estudadas.

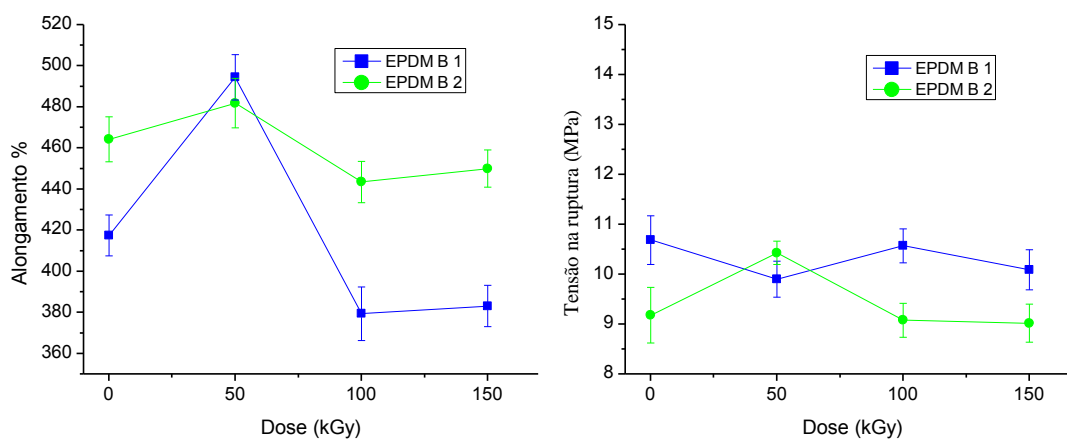


FIGURA 34: Resultados da tensão na ruptura e alongamento das amostras EPDM B1 e EPDM B2.

TABELA 12: Dados de Tensão e alongamento na ruptura das formulações da borracha EPDM B 1 e B 2

Dose (kGy)	Tensão na ruptura (Mpa) (B 1)	Alongamento na ruptura (%) (B1)	Tensão na ruptura (Mpa) (B 2)	Alongamento na ruptura (%) (B2)
0	9,2 ± 0,49	418 ± 10	10,7 ± 0,56	465 ± 11
50	10,4 ± 0,36	495 ± 11	9 ± 0,23	482 ± 12
100	9,1 ± 0,34	380 ± 13	10,5 ± 0,34	445 ± 10
150	8,9 ± 0,4	382 ± 10	10 ± 0,38	449 ± 9

Na amostra EPDM B1 observa-se um aumento do alongamento e uma diminuição da tensão na ruptura para a dose de 50 kGy indicando a predominância de cisão de cadeia. Nas doses de 100 e 150 kGy pode estar ocorrendo a competição entre cisão e reticulação.

Na amostra EPDM B2 para a dose de 50 kGy houve um pequeno aumento para a tensão e alongamento na ruptura. Já na dose de 100 e 150 kGy ocorreu uma diminuição da tensão e alongamento na ruptura. Nesta amostra fica evidenciada a competição da cisão e reticulação.

O processo de irradiação afetou significativamente as propriedades mecânicas dos compostos de borracha EPDM, como relatado por Özdemir⁷⁸, que observou a predominância de cisão de cadeia na dose de 50 kGy em alguns ensaios mecânicos como o alongamento e a tensão na ruptura.

5.2.4 Resistência à abrasão para a borracha EPDM

Denomina-se resistência à abrasão, a resistência imposta pelas composições de borracha ao desgaste pelo contato em movimento com superfícies abrasivas. A resistência ao desgaste é uma das propriedades mais importantes de um composto de borracha. É definido como a perda de material que resulta da ação mecânica sobre a superfície de borracha. Os testes foram repetidos cinco vezes estabelecendo-se uma média com desvio padrão.

Na FIG. 33, são apresentados os resultados dos ensaios de resistência à abrasão para as amostras EPDM A1 e EPDM A2 e na FIG. 34 os resultados dos ensaios de resistência à abrasão para as amostras EPDM B1 e EPDM B2.

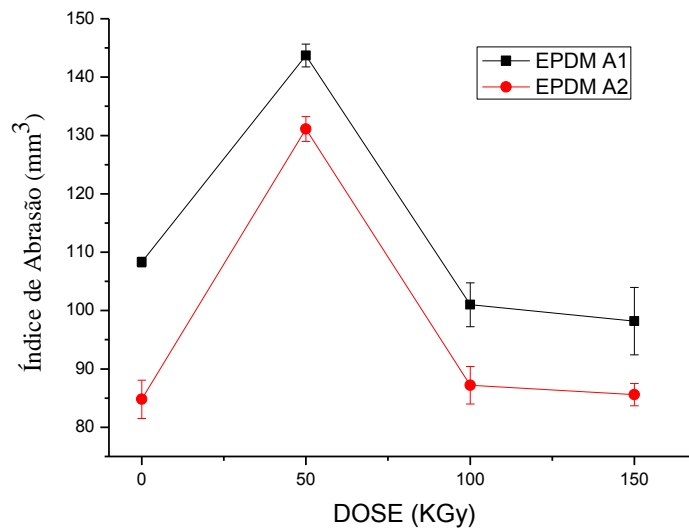


FIGURA 35: Índice de abrasão para amostra de EPDM A1 e A2.

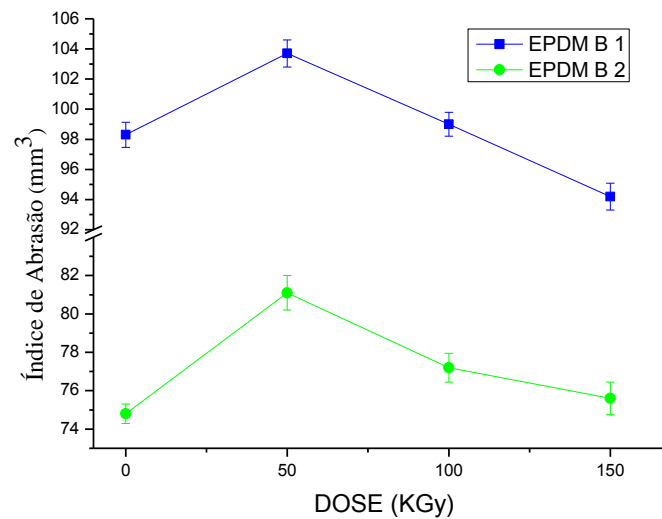


FIGURA 36: Índice de abrasão para as amostras EPDM B1 e EPDM B2.

Nas amostras EPDM A1 e EPDM A2 observa-se um aumento na abrasão para a dose de 50 kGy evidenciando a cisão de cadeia, como já visto nos ensaios de tensão e alongamento na ruptura. Nas doses de 100 e 150 kGy verifica-se uma diminuição da abrasão indicando a predominância de reticulação.

Para as amostras EPDM B1 e EPDM B2 observa-se o mesmo fenômeno, porém, um pouco menos acentuado que as amostras EPDM A1 e EPDM A2.

O tipo de borracha utilizado também é um fator importante para avaliar a resistência à abrasão. A diferença entre as formulações de EPDM A e EPDM B pode estar relacionada ao tipo de borracha utilizado, pois, o Keltan 5470 é mais resistente à abrasão por isso a perda em relação ao volume ser menor que a EPDM A que foi formulada com o Keltan 96.

5.2.5 Dureza para a borracha EPDM

Na ciência dos materiais, dureza é a propriedade característica de um material sólido, que expressa sua resistência a deformações permanentes e está diretamente relacionada com a força de ligação dos átomos.

Na FIG. 35, são apresentados os resultados dos ensaios de dureza para as amostras EPDM A1 e EPDM A2 e na FIG. 36 os resultados dos ensaios de dureza para as amostras EPDM B1 e EPDM B2.

O ensaio revelou que não foram encontradas consideráveis alterações nos valores de dureza, ou seja, mudanças em sua microestrutura.

Este mesmo parâmetro foi estudado por Özdemir⁷⁸, onde o autor observou que em taxas de dose elevada os valores de dureza na borracha EPDM diminuíram diferentemente do encontrado neste trabalho. Em seu estudo o autor conclui que em alta taxa de dose, na borracha EPDM, o predomínio é de cisão de cadeia.

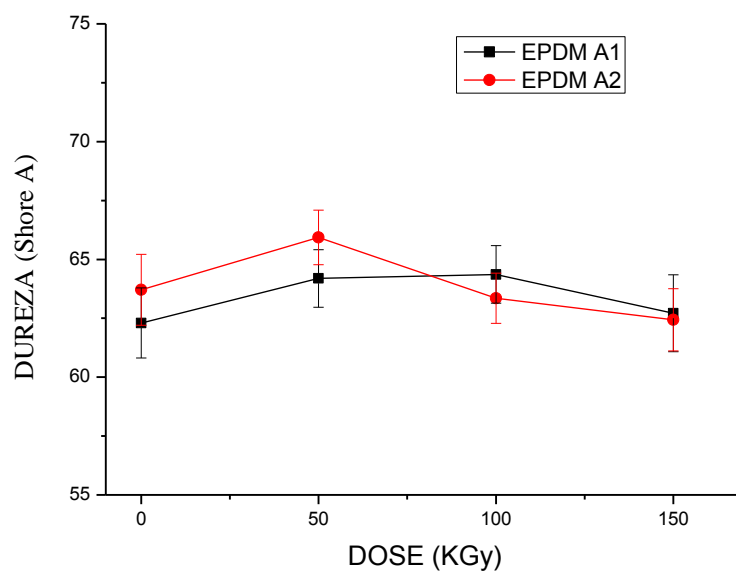


FIGURA 37: Resultados de dureza para as amostras EPDM A1 e EPDM A2.

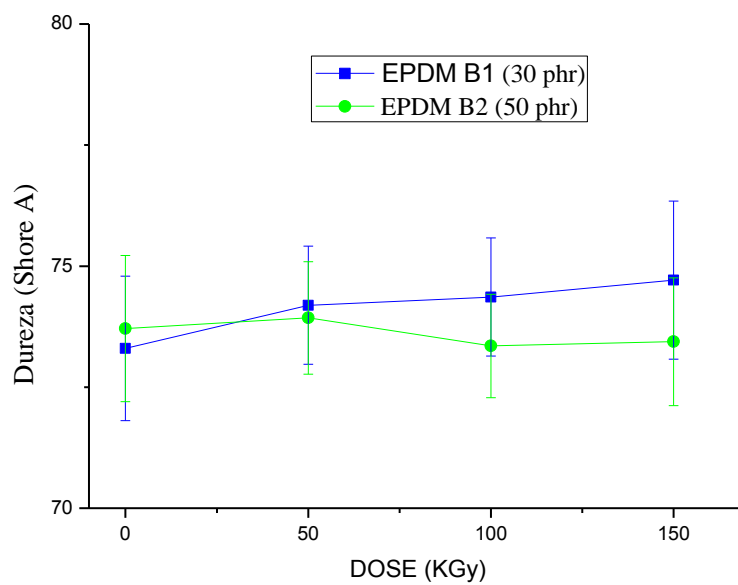


FIGURA 38: Resultados de dureza para as amostras EPDM B1 e EPDM B2.

5.2.6 Reometria para borracha EPDM

O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio de ligações cruzadas visando à formação de uma rede tridimensional elástica que confere ao material as propriedades desejadas. Embora este processo seja basicamente de natureza química, os testes para avaliação da vulcanização do material são baseados em mudanças físicas que ocorrem na borracha¹⁰⁷.

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

Neste contexto, o estudo do comportamento reométrico permite avaliar o efeito da adição do pó de borracha, irradiadas e não irradiadas, no estado de cura das misturas.

Na FIG. 37 observam-se os resultados dos ensaios reológicos para as amostras EPDM A1 e EPDM A2. As duas amostras apresentaram um aumento do tempo de vulcanização para todos os parâmetros na dose de 50 kGy. Este aumento foi mais acentuado na amostra EPDM A2, que apresenta uma quantidade maior de pó de borracha em sua formulação. Já nas doses de 100 e 150 kGy o tempo de vulcanização foi reduzido em todos os parâmetros e nas duas amostras.

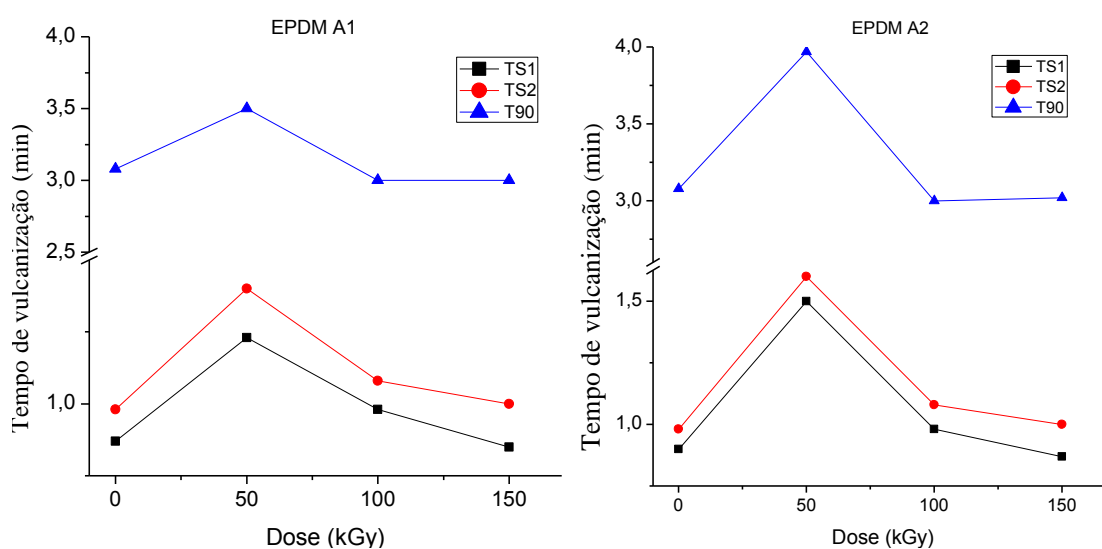


FIGURA 39: Resultados da reometria das amostras EPDM A1 e EPDM A2.

Estes resultados indicam que pode ter ocorrido a predominância de cisão de cadeia na dose de 50 kGy e de reticulação para as doses de 100 e 150 kGy.

Quando ocorre cisão de cadeia pode ocorrer uma menor eficiência no sistema de cura devido ao rompimento de alguns pontos de reticulação no composto elastomérico. Sendo assim, um tempo mais elevado torna-se necessário para que a reação de cura ocorra maior T_{S2} e conseqüentemente um maior tempo para que ela termine, T_{90} .

A FIG. 38 mostra os resultados dos testes reológicos para as amostras EPDM B1 e EPDM B2. Como pode ser observado no parâmetro T_{90} , a EPDM B2 teve um ligeiro aumento na dose de 100 kGy, mostrou que há uma redução nas ligações cruzadas da borracha, ou seja, provavelmente por cisão de cadeias. Na EPDM B1, uma ligeira redução para uma dose de 50 kGy foi revelada, o que pode indicar um aumento das ligações cruzadas.

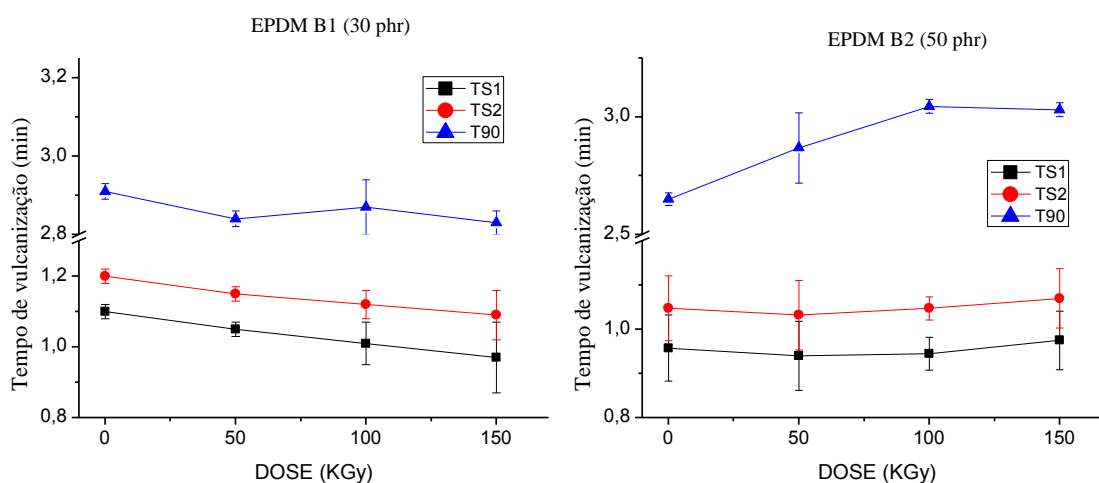


FIGURA 40: Resultados da reometria das amostras EPDM B1 e EPDM B2.

A diferença entre as duas formulações estudadas pode ser explicada pela diferença na quantidade de pó de borracha. A EPDM B2 tem uma maior quantidade de pó de borracha, indicando a sua possível desvulcanização pela criação de mais radicais livres como relatado por Planes⁸⁵ e colaboradores em 2010.

5.2.7 Inchamento para a borracha EPDM

As borrachas vulcanizadas são insolúveis em solventes porque a presença de ligações cruzadas entre as cadeias impede que as suas moléculas sejam rodeadas pelo solvente. Porém, todas as borrachas vulcanizadas podem absorver líquidos em maior ou menor grau, o que causa um aumento do seu volume, conhecido como fenômeno do inchamento em solventes. O inchamento no equilíbrio por solvente orgânico é um dos métodos mais simples para caracterizar a estrutura reticulada dos elastômeros¹⁰⁸. O ensaio pode ser visto na FIG. 39.



FIGURA 41: Foto do ensaio de inchamento da borracha EPDM.

Nas borrachas este fenômeno de inchamento é inversamente proporcional à densidade de ligações cruzadas¹⁰⁹, ou seja, quanto maior o inchamento mais espaço livre existe entre as cadeias moleculares, ou seja, menor densidade de ligações cruzadas, podendo indicar uma provável desvulcanização.

No ensaio de inchamento para as formulações notamos que na EPDM A2 com a amostra 2 de borracha, o inchamento foi maior, na dose de 50 kGy, em comparação com as outras formulações, conforme o gráfico da FIG. 40. Isto pode indicar que nesta dose ocorreu a cisão com possível desvulcanização da borracha. Nas amostras EPDM B1 e EPDM B2 podemos observar que em comparação com a EPDM A1 e EPDM A2 não ocorreu uma variação do inchamento muito significativa.

Esta diferença entre os gráficos (FIG. 40) está de acordo com os ensaios de tensão e alongamento bem como os resultados reológicos. A diferença entre as amostras de EPDM A e EPDM B pode estar vinculada ao maior percentual de dieno na borracha da formulação EPDM A. A presença de dienos no elastômero EPDM aumenta a probabilidade de cisão devido às duplas ligações adicionais⁸³.

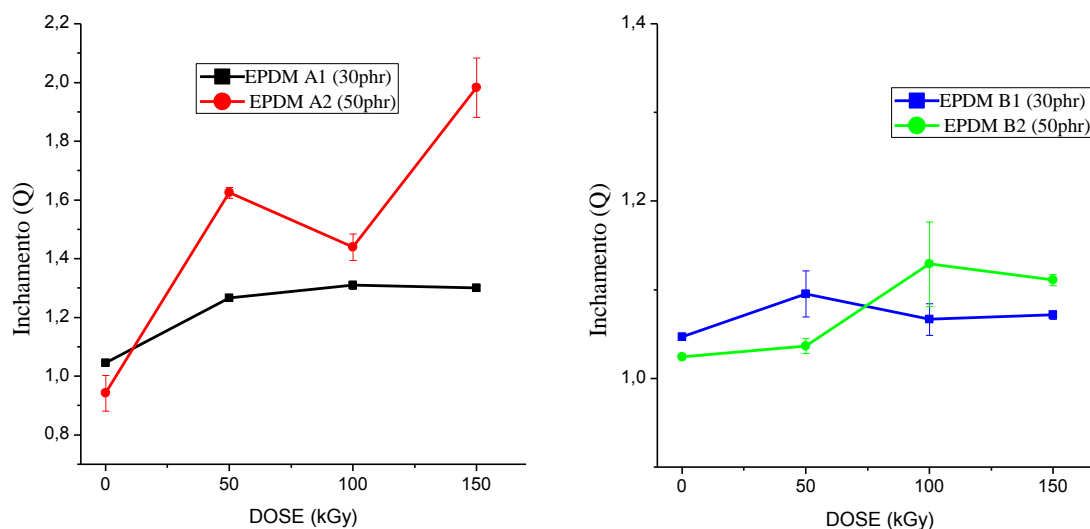


FIGURA 42: Ensaios de inchamento para as borrachas de EPDM.

Através dos ensaios preliminares do master-bacht e das caracterizações das formulações das borrachas EPDMs pode-se observar que o pó de borracha EPDM com a borracha keltan 96 apresentou um resultado mais satisfatório que o pó de borracha com a borracha keltan 5470. Ou seja, a formulação com a borracha keltan 96 mostrou uma maior degradação química (cisão de cadeia) favorecendo assim sua desvulcanização em uma dose mais baixa (50 kGy).

Isto pode estar vinculado à diferença de composição química das borrachas estudadas. A borracha keltan 96 além de ser estendida em óleo, o que facilita o seu processamento, ela apresenta 6,3 % de dieno, enquanto a borracha keltan 5470 apresenta 4,6 % de dieno. A presença de dienos no elastômero EPDM pode aumentar a probabilidade de cisão por causa da

reatividade das duplas ligações presentes, como também relatado por Zaharescu e Podina⁸³ em 2000.

5.3 Ensaios preliminares da borracha NBR

Foram realizados o ensaio na borracha crua de NBR e no pó de borracha NBR separadamente, a fim de observar o efeito da radiação gama em cada componente do *master-batch*.

5.3.1 Espectroscopia no Infravermelho do extrato do pó de borracha NBR e da borracha crua NBR

Na FIG. 41 observam-se os espectros referentes ao pó de borracha NBR. Foram observados os principais picos referentes à borracha nitrílica nos espectros do pó da borracha NBR, conforme a TAB. 11.

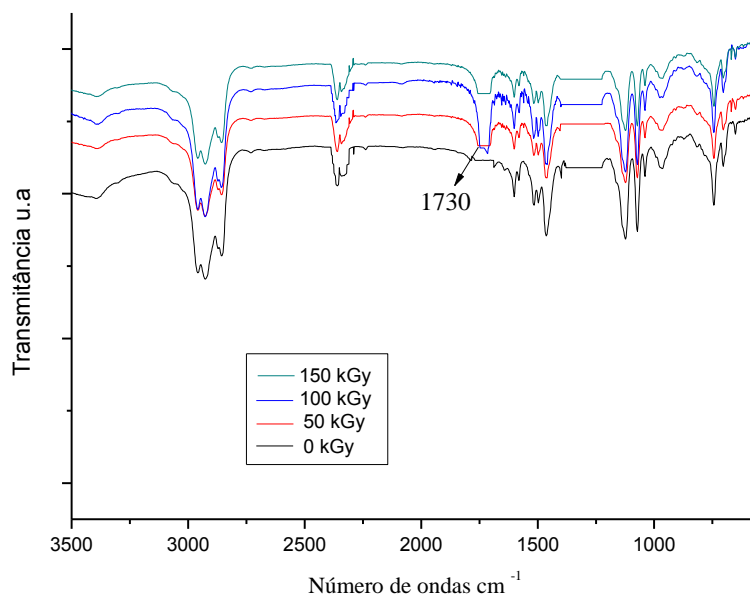


FIGURA 43: Espectros de FTIR pó de borracha de NBR.

TABELA 13: Principais picos encontrados na borracha crua NBR, δ = deformação angular, ν = estiramento.

Absorção (cm^{-1})	Atribuições
2928	ν C-H
2260	ν -CN
1730	ν C=O
1640	ν CH=CH
1460	δ CH ₃
1277	ν C-O
974	δ -CH=CH ₂

Alterações como a absorção na região de 1730 cm^{-1} foram detectadas nas amostras irradiadas, atribuindo-se a grupos carbonílicos de produtos oxidados, com maior intensidade para a dose de 100 kGy. Na região de 2260 cm^{-1} observa-se pico atribuído ao grupo nitrila $\text{C}\equiv\text{N}$ de AN (acrilonitrila) que não sofreu alteração com a irradiação.

Na FIG. 42 observam-se os espectros de infravermelho das amostras irradiadas e não irradiadas para a borracha crua de NBR. Os principais picos da borracha crua de NBR irradiada e não irradiada também são observados na TAB. 13.

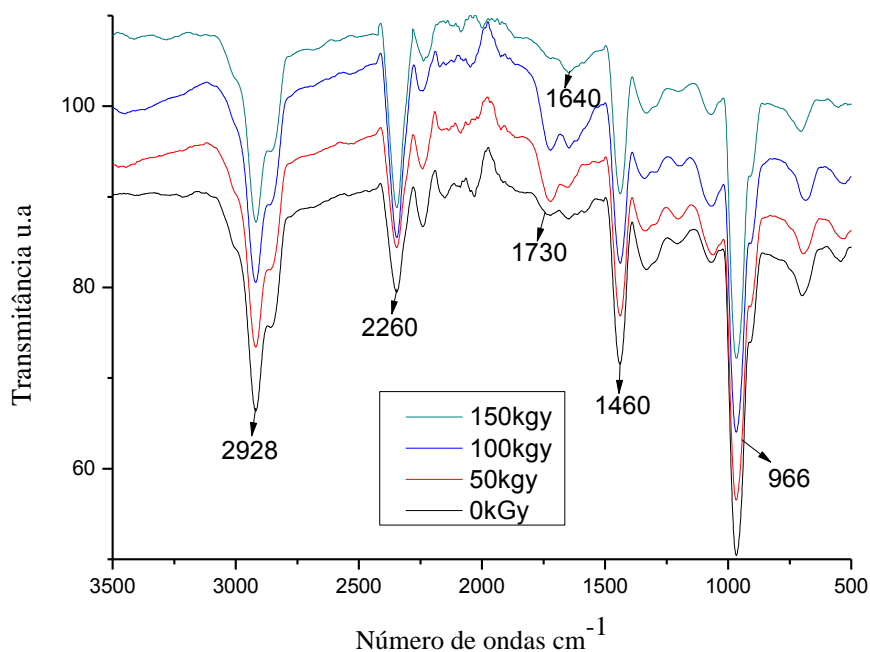


FIGURA 44: Espectros de FTIR da borracha crua NBR.

Foi detectada a absorção na região de 1730 cm^{-1} para as amostras irradiadas nas doses de 50 e 100 kGy da borracha nitrílica crua. Observa-se que as deformações de $\text{CH}=\text{CH}_2$ dos grupos vinílicos do butadieno na região de 974 cm^{-1} não sofreram alterações. Estes espectros podem indicar que a borracha crua está sofrendo uma pequena alteração com a irradiação, podendo assim, contribuir para a degradação no *master-batch*.

5.3.2 Análise térmica (TG) do pó de borracha NBR e da borracha crua NBR

Assim como nas borrachas de EPDM nas borrachas NBR a perda de massa ocorre entre a temperatura de 50°C e 350°C relacionada à perda de material volátil como os plastificantes. Entre as temperaturas de 400°C e 500°C ocorre a perda de massa referente ao material orgânico, principalmente do elastômero.

A FIG. 43 mostra os termogramas referentes ao pó de borracha NBR irradiadas e não irradiada. Para todas as amostras irradiadas observa-se uma diminuição do T_{onset} .

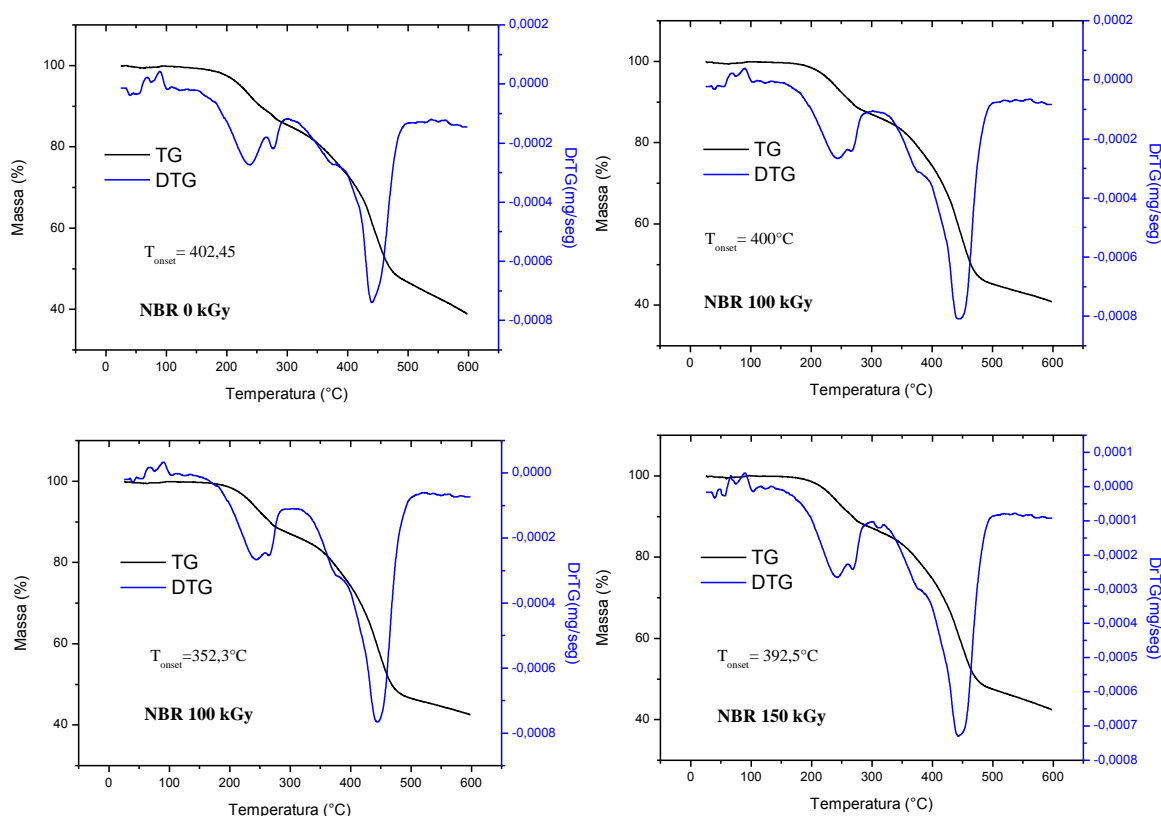


FIGURA 45: Termogramas do pó da borracha NBR irradiados e não irradiados em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Esta redução é mais significativa para a dose de 100 kGy onde houve uma diminuição do T_{onset} de $402,4^{\circ}\text{C}$ (amostra não irradiada) para $352,3^{\circ}\text{C}$, revelando o predomínio de cisão de cadeia. Já para as doses de 50 e 150 kGy o T_{onset} também diminuiu para 400°C e $392,5^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A diminuição da temperatura de decomposição não foi tão pronunciada quanto na dose de 100 kGy mas, também indica o predomínio de cisão de cadeia para estas doses.

Na FIG. 44 encontram-se os termogramas referentes às borrachas NBR cruas das amostras irradiadas e não irradiadas. Observa-se que foram encontradas mudanças na temperatura de decomposição das amostras irradiadas em relação à amostra não irradiada. A estabilidade térmica da borracha NBR crua foi afetada pela radiação gama nas doses estudadas.

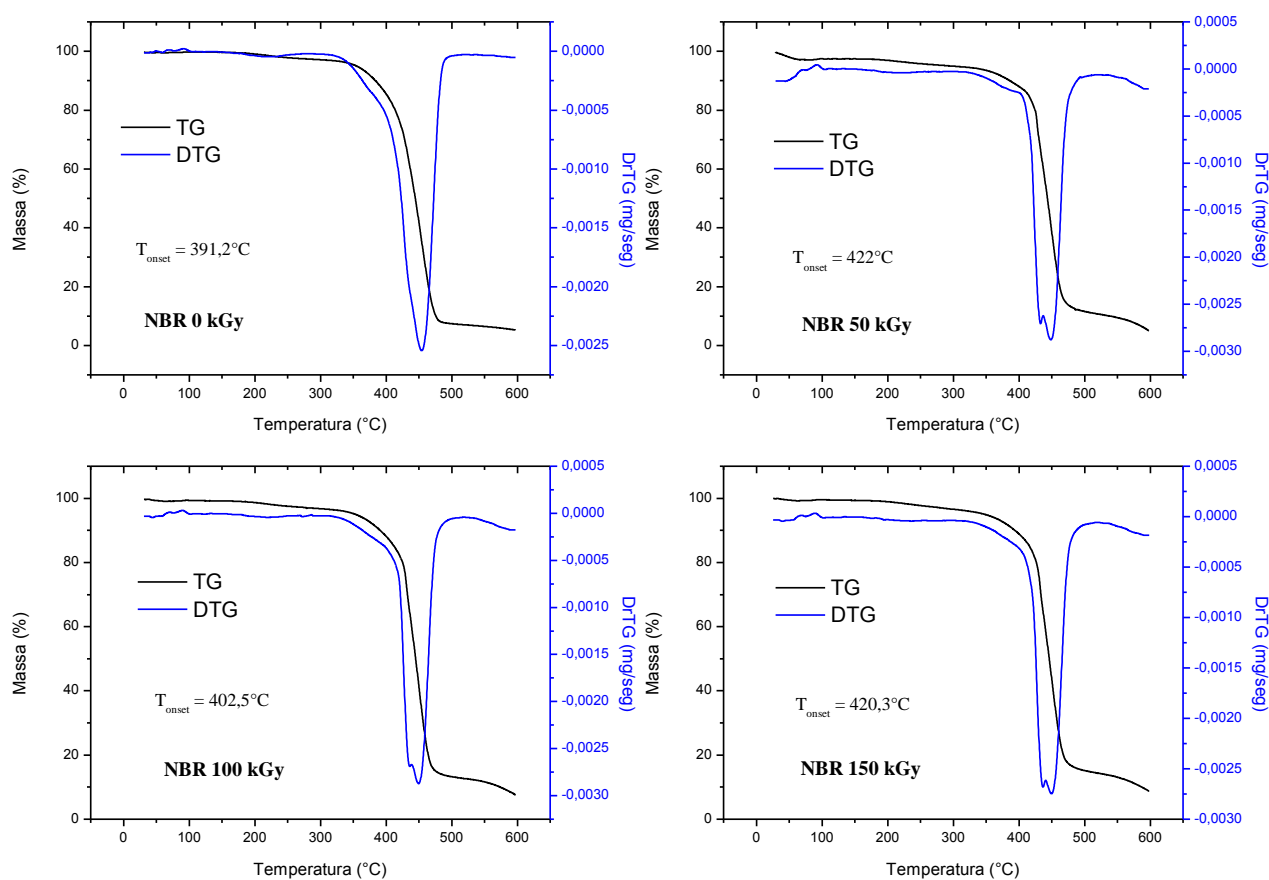


FIGURA 46: Termogramas da borracha NBR crua irradiada e não irradiada em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Para todas as doses observa-se um aumento na temperatura de decomposição (T_{onset}) em relação à amostra não irradiada. Na dose de 50 kGy observa-se um aumento do T_{onset} de $391,2^{\circ}\text{C}$ (amostra não irradiada) para 422°C , enquanto para a dose de 100 kGy o T_{onset} foi para $402,5^{\circ}\text{C}$. Já para a dose de 150 kGy o T_{onset} foi para $420,3^{\circ}\text{C}$. Estes resultados podem indicar a predominância de reticulação, pois as amostras apresentaram uma maior estabilidade térmica frente à radiação gama.

5.4 Caracterização das formulações da borracha NBR 1 e NBR 2.

5.4.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) para a borracha NBR

Na FIG. 45 observam-se os espectros de infravermelho do extrato do *master-batch* da borracha nitrílica. Observam-se bandas características da borracha NBR para as amostras irradiadas e não irradiada, conforme a TAB. 11. Podemos observar a substituição na dupla ligação C=C do butadieno (966 cm^{-1}) em todas as amostras. Pode-se observar nas amostras irradiadas de 100 e 150 kGy o produto de oxidação que corresponde a grupos carbonílicos (C=O) na região de 1730 cm^{-1} . As mudanças encontradas na amostra 1 e as observadas anteriormente nos espectros dos materiais podem indicar que possivelmente a radiação gama provocou alterações mais significativas no pó de borracha NBR ao invés da borracha crua de NBR. Isto é de suma importância, pois isto pode indicar que o pó de borracha NBR pode ser reaproveitado em novas formulações.

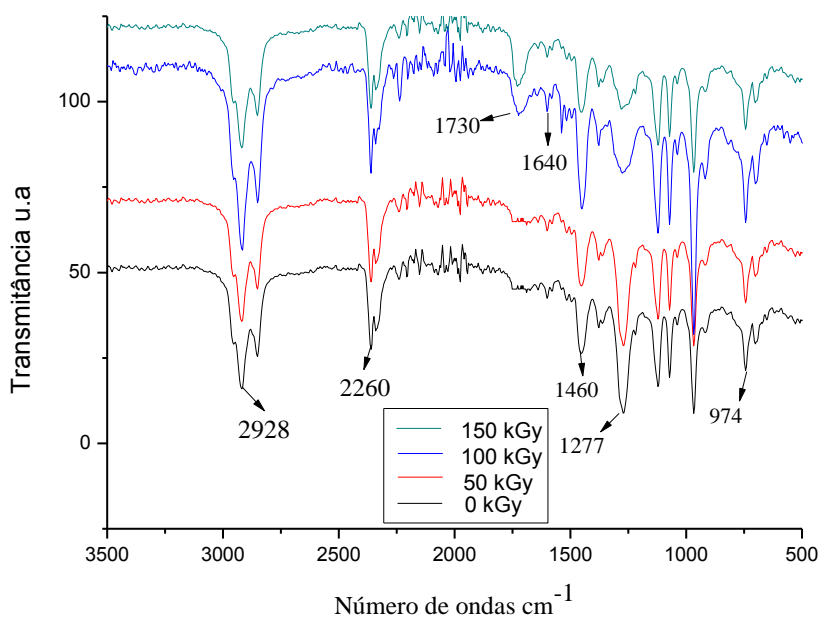


FIGURA 47: Espectros de infravermelho dos extratos do *master-batch* da amostra 1.

5.4.2 Análise de termogravimetria (TG) para a borracha NBR

Na FIG. 46 e 47 observam-se os termogramas referentes à decomposição da NBR 1 e NBR 2, respectivamente. Ocorreu a perda de massa entre a temperatura de 50,3°C e 350°C relacionada à perda de materiais voláteis tais como: óleo, plastificantes, antidegradantes, aceleradores e auxiliares de processo. Entre as temperaturas de 350°C e 550°C ocorre a perda de massa referente ao material orgânico, principalmente do elastômero e, entre 560°C e 600°C, há uma perda de massa relacionada principalmente à decomposição do negro-de-fumo²⁴.

Na FIG. 46, observam-se os termogramas referentes à NBR 1. Neste caso, não ocorreu uma mudança significativa no T_{onset} das amostras irradiadas em comparação com a não irradiada.

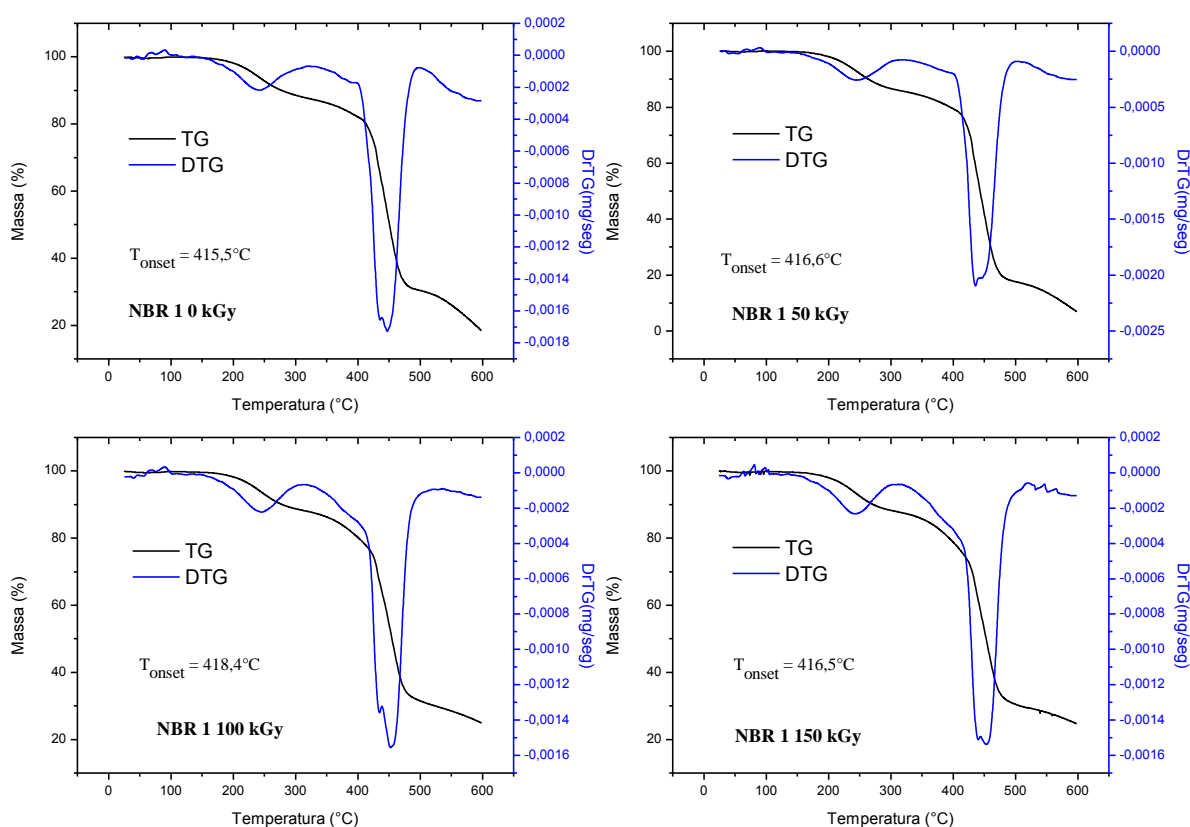


FIGURA 48: Termogramas da borracha nitrílica referente à NBR 1 em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Na dose de 50 kGy ocorreu um aumento do T_{onset} de 415,5°C para 416,6°C. Para a dose de 100 kGy observa-se um aumento do T_{onset} de 415,5°C para 418,4°C, enquanto para a dose de 150 kGy, um aumento também do T_{onset} para 416,5°C. Observa-se que para estas amostras a variação foi muito pequena.

Já na FIG. 47, observam-se os termogramas referentes à NBR 2. Observam-se mudanças na estabilidade térmica e no início das temperaturas de perda de massa (T_{onset}), referente ao elastômero, das amostras irradiadas em relação à amostra não irradiada.

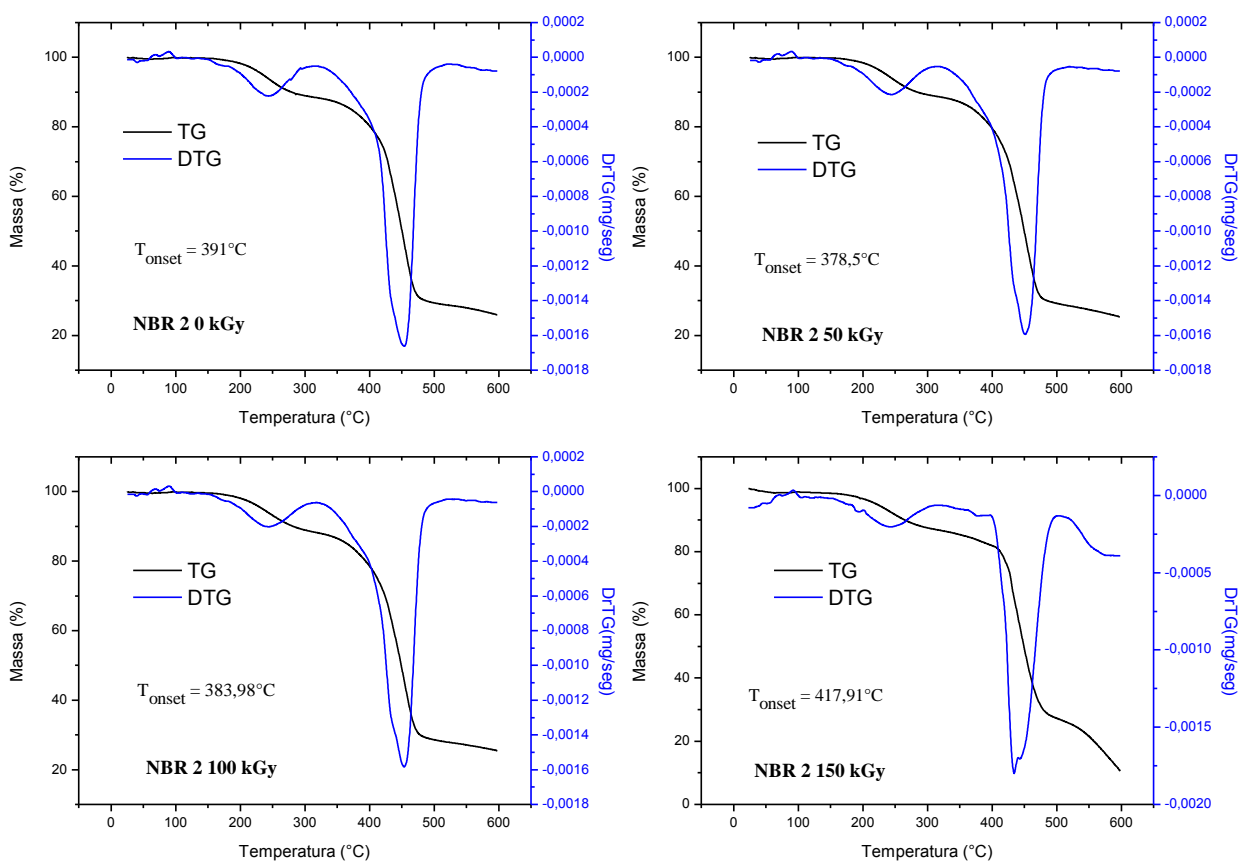


FIGURA 49: Termogramas da borracha nitrílica referente à NBR 2 em atmosfera N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Nota-se uma diminuição da temperatura de decomposição de 391°C (amostra não irradiada) para 378,5°C na dose de 50 kGy e até 383,9°C para a dose de 100 kGy. Isto pode indicar a predominância de cisão de cadeia para estas doses. Já na dose de 150 kGy ocorreu um aumento da temperatura de decomposição para 417,91°C, indicando o predomínio de reticulação.

Na formulação de NBR 2 observa-se uma mudança no T_{onset} mais expressiva se comparada com a formulação NBR 1. Este fato se deve à maior quantidade de pó de borracha NBR na formulação de NBR 2, ou seja, provavelmente ocorreu a maior formação de radicais livres e estes radicais livres reagiram com o oxigênio, gerando assim um material mais degradado.

5.4.3 Tensão na ruptura e Alongamento da borracha NBR

Na FIG. 48 e TAB. 14, são mostrados os resultados de tensão e alongamento na ruptura para a borracha NBR 1 e NBR 2. Estes resultados foram extraídos das curvas de tensão versus deformação em anexo nesta dissertação e comprovam o comportamento elástico das formulações estudadas.

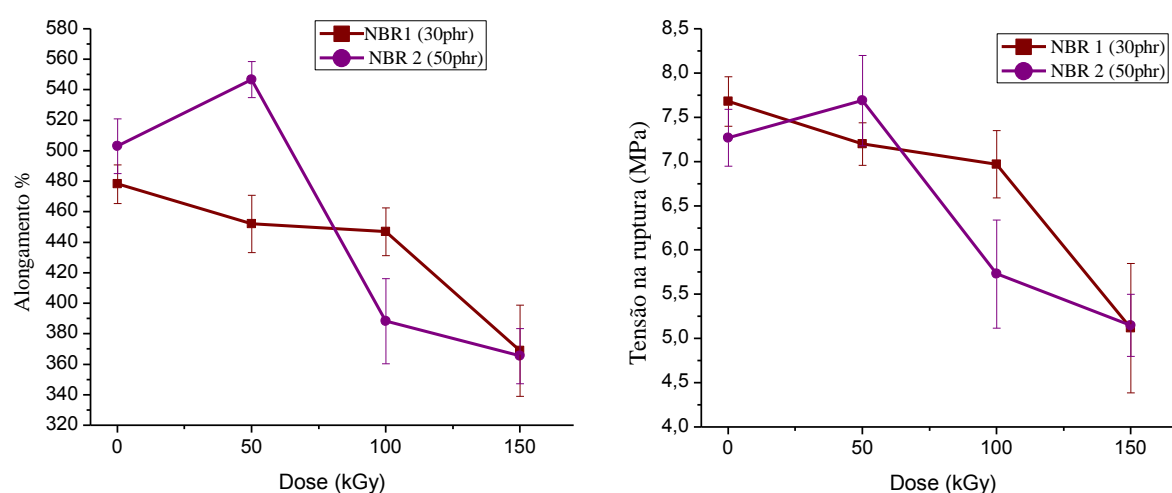


FIGURA 50: Resultados da tensão na ruptura e o alongamento das NBR 1 e NBR 2.

TABELA 14: Dados da tensão e alongamento na ruptura das formulações da borracha NBR.

Dose (kGy)	Tensão na ruptura (Mpa) (NBR1)	Alongamento na ruptura (%) (NBR1)	Tensão na ruptura (Mpa) (NBR2)	Alongamento na ruptura (%) (NBR2)
0	$7,6 \pm 0,28$	$477 \pm 12,59$	$7,2 \pm 0,32$	$503 \pm 17,94$
50	$7,2 \pm 0,24$	$450 \pm 18,69$	$7,7 \pm 0,51$	$548 \pm 11,88$
100	$6,9 \pm 0,38$	$445 \pm 15,66$	$5,7 \pm 0,61$	$389 \pm 27,91$
150	$5 \pm 0,73$	$364 \pm 29,87$	$5 \pm 0,35$	$364 \pm 18,06$

Verifica-se que, com a NBR 1, o alongamento e a tensão aumentaram na dose de 50kGy. Observa-se ainda uma ligeira queda em comparação com o material não irradiado. Além disso, na NBR 2, o alongamento e a tração aumentaram na mesma dose, caracterizando uma competição entre cisão de cadeia e reticulação. M Hassan e colaboradores⁹⁰ relataram o mesmo fenômeno na dose de 50 kGy. Em doses superiores observaram um decréscimo do alongamento, porém, um acréscimo da tensão.

Já na NBR 1, observa-se que tanto o alongamento quanto a tensão diminuíram em todas as doses, em comparação com o material não irradiado. Na NBR 1 pode estar predominando a reticulação até a dose de 100 kGy.

Esta diferença entre as duas formulações pode estar relacionada à maior quantidades de pó de borracha da NBR 2. Como relatado por Planes⁸⁵ e colaboradores em 2010, o efeito da radiação gama nas cargas presentes em formulações de borracha podem acelerar o processo de degradação da borracha, com a formação de radicais livres. A aceleração da degradação pelas cargas pode ser devido à formação de radicais complementares na superfície do material. As cargas podem modificar a forma como a

degradação do polímero ocorre, pela formação de subprodutos de degradação da carga, que podem interagir com as espécies químicas intermediárias envolvidas na degradação da cadeia principal do polímero.

Depois da dose de 100 kGy, verifica-se que tanto a NBR 1 quanto a NBR 2 apresentaram uma relativa perda de suas propriedades mecânicas comparando-se com o material não irradiado.

O alongamento na ruptura diminuiu para doses mais altas assim como foi observado por Ahmed⁹⁷, pois as estruturas mais reticuladas do elastômero produziram diminuição na mobilidade das cadeias, impedindo o alongamento.

5.4.4 Resistência à abrasão da borracha NBR

A resistência de abrasão é uma característica importante de artigos de borracha e está diretamente relacionada com a vida de serviço¹⁰². Abrasão de borrachas consiste na remoção de partículas de borracha por forças de atrito¹¹⁰. Sugere-se que o desgaste da borracha ocorre por uma competição entre dois processos muito diferentes^{111,112}. Uma delas é a remoção de partículas microscópicas da superfície da borracha por fissura mecânica, e a outra é a deterioração química da borracha, na região da superfície, iniciada pelo processo mecânico e promovida pelo oxigênio. A deterioração química da borracha é devido a efeitos térmicos e oxidativos.

Na FIG. 49, são apresentados os resultados do ensaio de abrasão para a borracha NBR. Ocorreu uma queda na dose de 50 kGy, para as duas formulações, o que sugere neste caso uma predominância de reticulação.

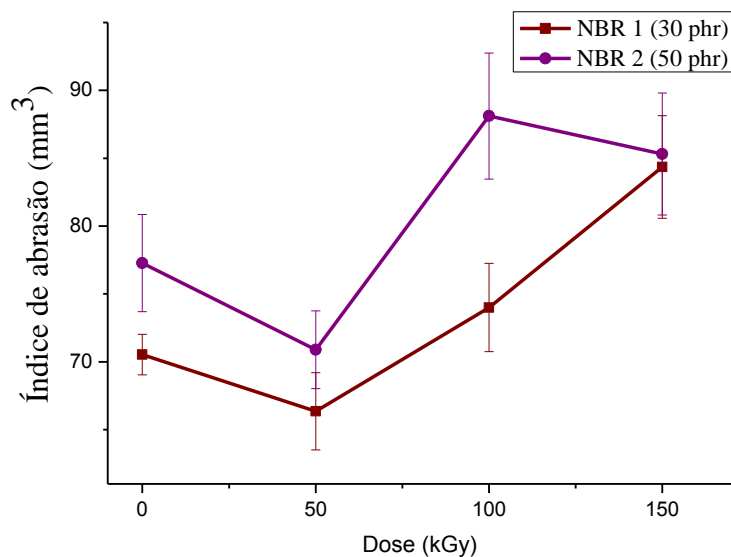


FIGURA 51: Resultados de abrasão para as amostras NBR 1 e NBR 2.

Observa-se o aumento do índice de abrasão na dose de 100 e 150 kGy para ambas as formulações. Neste caso a predominância é de cisão molecular, corroborando com as técnicas anteriores. Ahmed F. S. e colaboradores⁹⁷ também relataram um aumento na abrasão, porém em doses de radiação maiores. Eles sugerem que este evento esteja relacionado à densidade de reticulação.

5.4.5 Dureza da borracha NBR

Na FIG. 50 encontramos os ensaios de dureza. Podemos observar que não foram encontradas consideráveis alterações nos valores de dureza, ou seja, mudanças em sua microestrutura. Isto também foi observado por Marković⁹¹ e colaboradores em 2009, que relataram uma estabilidade na dureza em amostras carregadas com negro de fumo (N550).

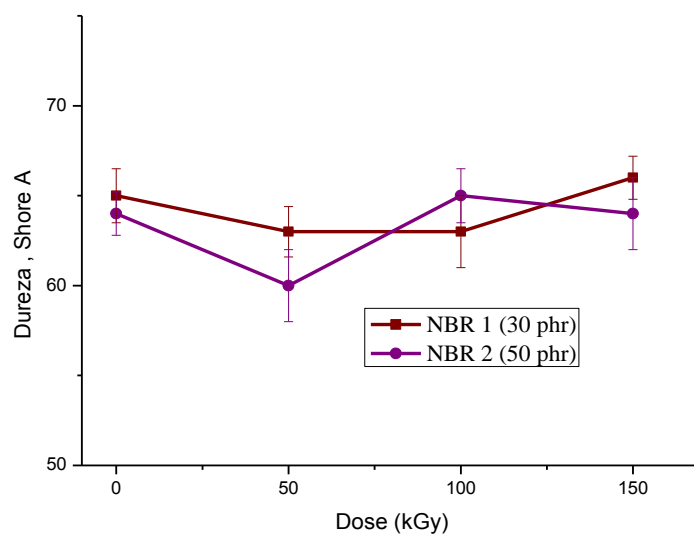


FIGURA 52: Resultados de Dureza das amostras NBR 1 e NBR 2.

5.4.6 Reometria da borracha NBR

A FIG. 51 mostra os resultados dos testes reológicos para as amostras NBR1 e NBR2.

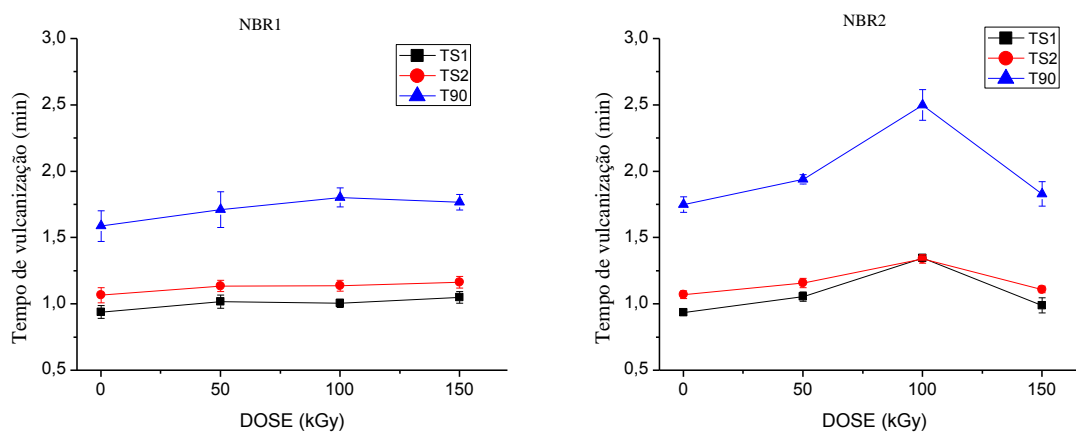


FIGURA 53: Resultados das reometrias das amostras NBR 1 e NBR 2.

Observa-se que no parâmetro T_{90} , o NBR1 apresentou um pequeno aumento do tempo de vulcanização até a dose de 100 kGy, revelando uma redução nas ligações cruzadas da borracha, ou seja, predominância de cisão de cadeia. Para os parâmetros de T_{S1} e T_{S2} a formulação NBR1 não apresentou consideráveis alterações. Para o NBR2 observa-se um aumento no tempo de vulcanização mais pronunciado que o NBR1. Observa-se que os parâmetros T_{90} , T_{S1} e T_{S2} aumentaram até a dose de 100 kGy e diminuíram na dose de 150 kGy. Isto indica que na dose de 100 kGy, como ocorreu uma redução das ligações cruzadas, há o predomínio da cisão. Já na dose de 150 kGy observa-se um predomínio de reticulação. Estes ensaios estão de acordo com os resultados encontrados nas curvas de TG que também revelaram uma importante cisão na dose de 100 kGy.

Assim como com a borracha EPDM a diferença entre as duas formulações estudadas pode ser explicada pela diferença na quantidade de pó de borracha. A NBR2 tem uma maior quantidade de pó de borracha, indicando a sua possível desvulcanização pela criação de mais radicais livres como relatado por Planes⁸⁵ e colaboradores em 2010.

5.4.7 Inchamento para a borracha NBR

Na FIG. 52 observa-se o gráfico de inchamento para a borracha nitrílica. Verifica-se que ocorreu um aumento do inchamento da dose de 50 até 150 kGy para a NBR 1 e NBR 2.

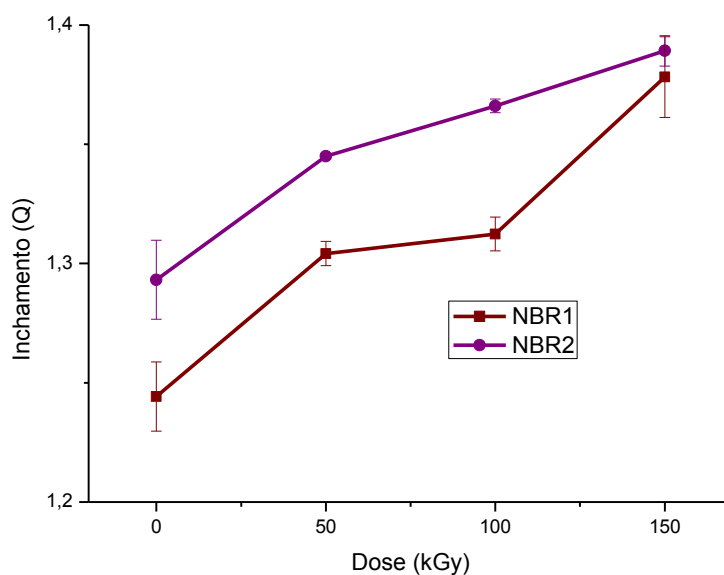


FIGURA 54: Ensaio de inchaço para a borracha NBR.

Estes resultados indicam uma diminuição de densidade de ligação cruzada no vulcanizado e foi dependente da dose de radiação feita nos *master-batch* das formulações. O inchaço foi mais intenso na formulação com maior quantidade de pó de borracha (NBR 2), pois este pode apresentar uma maior quantidade de borracha que não foi vulcanizada, ou seja, borracha desvulcanizada pela radiação gama.

Através dos ensaios no master-batch e da caracterização das formulações pode-se observar que ocorre a degradação no pó de borracha nitrílica com o uso da radiação gama. A degradação foi mais pronunciada na formulação com maior quantidade de pó de borracha (NBR 2) e na dose de 100 kGy. A degradação não foi tão pronunciada quanto na borracha EPDM. Isto pode estar relacionado a estrutura química da borracha NBR pois, esta não apresenta carbonos terciários que facilitam a cisão de cadeia como a borracha EPDM. Porém, o negro de fumo pode ter facilitado à formação de radicais favorecendo a cisão de cadeia.

6. CONCLUSÃO

Considerando as dificuldades em se reciclar elastômeros vulcanizados, principalmente no que tange ao reprocessamento destes resíduos e à baixa adesão com a matriz polimérica, os resultados alcançados nesta dissertação destacaram a importância e a possibilidade do uso da radiação gama na incorporação de resíduos elastoméricos em seu processo original.

Os ensaios de infravermelho e análise térmica mostraram que o uso da radiação gama para a incorporação do pó de borracha EPDM, na forma de master-batch, foi satisfatório e sugerem que o uso da borracha keltan 96 apresentou um melhor resultado por apresentar porcentual de dienos maiores que a borracha keltan 5470 e por ser estendida em óleo o que facilitou a processabilidade do material.

Os ensaios das formulações para as borrachas de EPDM revelaram que a predominância de cisão de cadeia prevaleceu para a dose de 50 kGy, e para as doses de 100 e 150 kGy a predominância foi de reticulação.

Os ensaios de alongamento e tensão na ruptura, abrasão, reometria e inchamento demonstraram que as formulações com maior quantidade de pó de borracha (A2 e B2) evidenciaram a cisão de cadeia em comparação com as formulações com menor quantidade de pó de borracha (A1 e B1).

Constata-se, portanto que o uso da radiação gama no master-batch, com a borracha keltan 96 e pó de borracha EPDM, mostrou-se eficiente para a reciclagem/reaproveitamento como foi observado pelos ensaios de propriedade físico-químicas (tensão na ruptura, alongamento na ruptura, abrasão, análise termogravimétrica e inchamento) que evidenciaram uma maior cisão de cadeia nas formulações com maior quantidade de pó de borracha (50 phr) e para a dose de 50 kGy.

Para a borracha de NBR, as mudanças encontradas nos FTIR na amostra 1, e as observadas anteriormente nos espectros de infravermelho dos materiais, podem indicar que possivelmente a radiação gama provocou alterações mais significativas no pó de borracha NBR ao invés da borracha crua de NBR. Isto é de suma importância, pois posteriormente o pó de borracha NBR pode ser reaproveitado em novas formulações.

Nos termogramas do pó de borracha NBR foi possível observar degradação para todas as doses, porém mais acentuada para a dose de 100 kGy. Já para a borracha crua foi observado reticulação para todas as doses estudadas. Nas formulações NBR 1 e NBR 2 pode-se observar mudanças no T_{onset} . Na formulação de NBR 2 observa-se uma mudança no T_{onset} mais expressiva se comparada com a formulação NBR 1. Este fato se deve a maior quantidade de pó de borracha NBR na formulação de NBR 2, ou seja, provavelmente aconteceu degradação mais intensa do pó de borracha, pois a ligação do retículo é mais frágil que a ligação C-C da cadeia principal da borracha.

Os ensaios de alongamento e tensão na ruptura, abrasão, reometria e inchamento, para as formulações com as borrachas de NBR, revelaram que a predominância de cisão de cadeia prevaleceu para a dose de 100 e 150 kGy, e para a dose de 50 kGy a predominância foi de reticulação. Indicando que a reciclagem/reaproveitamento do pó de borracha NBR também é possível na dose de 100 e 150 kGy e na formulação com maior quantidade de pó de borracha (50phr).

De um modo geral, foi possível concluir que apesar de ainda serem necessários aprofundamentos com relação ao efeito da radiação gama no processo de recuperação de resíduos elastoméricos vulcanizados, a estratégia do uso da irradiação mostrou-se com grande potencial no cenário da reciclagem/reaproveitamento. Destacando-se nesta dissertação a forma inédita de usar a radiação gama como forma de incorporação do pó de borracha, advindo do refugo industrial, em master-batch, com resultados que contribuíram com novas formas de reaproveitamento de borrachas vulcanizadas.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. MANO, E.B.; PACHECO E. B. A.V.; BONELI C.M.C. *Meio ambiente, Poluição e Reciclagem*. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.
2. FANG, Y.; ZANG, M.; WANG, Y. The status of recycling of waste rubber. *Materials and Desing.*, v. 22, p. 123-127, 2001.
3. HARPER, C. A.; *In: Modern plastics handbook*, McGraw-Hill, New York, 1999.
4. DE PAOLI, M.A. *Degradação e estabilização de polímeros*. Capítulo 1- Conceitos básicos sobre polímeros relacionados com a degradação. Chemkeys, 2. ed., 2008.
5. CHAPIRO, A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Interscience, New York: Interscience Publishier, 1962.
6. CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos Polímeros*. 2. Ed. São Paulo: Artliber, 2006.
7. IUPAC – Definitions of Terms Relating to Degradation, Aging and Related Chemical transformations of Polymers. *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, n.12, p. 2313-2323, 1996.
8. ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 909-948, 2000.
9. CRESPO J. S.; ZANCHET, A.; DAL'ACQUA, N.; WEBER, T.; BRANDALISE, R. N.; NUNES, R. C. R. Propriedades Reométricas e Mecânicas e Morfologia de Compósitos Desenvolvidos com Resíduos Elastoméricos Vulcanizados. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 17, p. 23-27, 2007.
10. HILLS, D. A., *Heat Transfer and vulcanization of rubber*. Londres: Elsevier Publishing Company Limited, v. 4, n. 8, p. 72-75, 1971.
11. MANO, E. B.; MENDES, L. C., *Introdução a Polímeros*. São Paulo: 2. ed. Editora Edgard Blucher, 1999.
12. Associação Brasileira da Indústria de Artefatos de Borracha – ABIARB. Disponível: http://www.goodyear.com/corporate/history/history_story.html. Acesso em: 19 dez 2013.
13. Anuário Brasileiro da Borracha, Artefatos Leves, *História da borracha*, Ano II, n. 12, Editora Borracha Atual, p. 10-11, Ed. 1997 (Set/Out 97).

14. AHEMED, R.; KLUDENDERT, A. V.; LARDINOIS, I., *Rubber Waste – Options for Small-scale Resource Recovery – Urban Solid Waste*, Series 3, Chap.1, p.11, 1996. Disponível em:
<http://www.waste.nl/en/content/download/292/23309/file/uw3%20rubber%20eng%20e%20book.pdf>. Acesso em 17 dez 2013.
15. GOODYEAR, C., *Improvement in Índia-Rubber Fabrics*. US Patent 3633, 15 jun.1844.
16. PETROFLEX. A Borracha – *Um pouco da história da borracha*. Disponível em: http://www.petroflex.com.br/perfil_borracha.htm. Acesso em 18 dez. 2013.
17. SANTOS, G.R.; MOTHÉ, C.G. Prospecção e perspectivas da borracha natural, *Hevea brasiliensis*. *Revista Analítica*, v. 26, p. 32-34, 2007.
18. MONTENEGRO, R. S. P.; PAN, S. S. K. *Panorama do setor de borracha*. Disponível em:
http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/c%20onhecimento/bnset/borrach2.pdf. Acesso em 20 dez. 2013.
19. SUTANTO, P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L.P.B.M. Modelling a continuous devulcanization in an extruder., *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 7077-7086, 2006.
20. FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K. Recycling technology of tire rubber. *JSAE Review*, v. 23, p. 259-264, 2002.
21. GARBIN, V. J. *Borracha Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)*. Disponível em: www.cenne.com.br/borrachaepdm.pdf. Acesso em: 25 set. 2013.
22. MORTON, M. *Rubber Technology*. New York: Van Nostrand Reinhold, 2. ed., 1989.
23. Lightsey, J. W. *Continuous polymerization process for producing NBR rubber having bound content of acrylonitrile*. US 5770660, 1998.
24. IOZZI, M. A.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, H. C. Propriedades de compósitos híbridos de borracha nitrílica, fibras de sisal e carbonato de cálcio, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 93-98, 2004.
25. Oyama, M.; Aimura, Y.; Nakajima, K.; Mori, O.; Ishihara, M. *Highly saturated nitrile rubber, process for producing same, vulcanizable rubber composition, aqueous emulsion and adhesive composition*. US 5651995, 1997.

26. GARBIN, V. J. *Borracha nitrilica (NBR)*. Disponível em: www.cenne.com.br/borrachanitrilica.pdf. Acesso em: 25 set. 2013.
27. BARLOW, F.W. *Rubber Compounding: principles, material and techniques*. New York, Marcel Dekker, 1993.
28. ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. *Tecnologia de Transformação dos Elastômeros*. Centro tecnológico de Polímeros SENAI-CETEP, São Leopoldo, 2000.
29. BHOWMICK, A.K., HALL, M.M. *Rubber Products Manufacturing Technology*. New York, Marcel Dekker, 1994.
30. CORAN, A. Y. in: *Handbook of elastomers – new developments and technology*, Stephens H. L., (ed.), Dekker Inc, New York, 1988.
31. CAPELLE, G. Calendering technology. In: Bhowmick A. N.; Hall, M. M.; Benarey, H. A. (Ed.) *Rubber Products Manufacturing*. Nova York, Marcel Dekker, cap. 4, 1994.
32. BIN CHUNG, H. R.; MILLER, T. Cure System and Carbon Black Effects on NR Compound Performance in Truck Tires. In: *Rubber Division Meeting, Out. 16-19, 2001*.
33. CHAKRABORTY, S. K.; BHOWMICK, A. K.; DE, S.K.J Mixed Cross-Link Systems in Elastomers. *J. Micromoles Sci Rev. Macromol Chem Phys.*, v. 82, C21, p. 313-332, 1981.
34. TOTH, W. J.; CHANG, J. P.; ZANICHEELLI, C. Finite Element Evaluation of Cure in a Tire. *Tire Science & Technology, TSTCA*, v. 19, n.4, 1991.
35. BATEMAN, L.; MOORE, C. G.; PORTER, B.; SAVILLE, B. Vulcanization, In: *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*, cap.15, Londres: Maclaren and Sons Ltd, 1963.
36. PARKS, C. R.; PARKER, D. K.; CHAPMAN, D. A.; COX, W. L. Pendent Accelerator Groups in Rubber Vulcanizates. In: *Rubber Chemistry and Technology*, v.43, n. 3, p.572-587, 1970.
37. PARKS, C. R.; PARKER, D. K.; CHAPMAN, D. A.; COX, W. L. Pendent Accelerator Groups in Rubber Vulcanizates. In: *Rubber Chemistry and Technology*, v.45, n. 2, p.467-480, 1972.
38. MORRISON, N. J.; PORTER, M. A. Thermal Analysis Study Of The Interactions Of Curatives in the Accelerated Sulphur Vulcanization System., *Rubber Chem. Technol.*, v. 57, p.63-85, 1984.

39. 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.*, v. 40, p. 4325-4344, 1999.
40. MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH. *Science and Technology of Rubber*, 2. Ed., San Diego, p. 345-751, 1994.
41. AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers, *Progress in Polymer Science*, v. 22, p. 475-521, 1997.
42. COLEMAN, M. M.; SHELTON, J. R.; KOENING, J. L. Sulfur Vulcanization of Hydrocarbon Diene Elastomers. *Industry Engineering Chemistry Research*, v. 13, p. 154, 1974.
43. CORAN, A. Y.; PATEL, R. P. Thermoplastic elastomers based on dynamically vulcanized elastomer thermoplastic blends. In: *Thermoplastic Elastomer*, Holden, G.; Legge, N. R.; Quirk, R. e shroederr, H. E, cap. 7, New York: ed Hanser publishers, p. 153-185, 1996.
44. De S. K; ISAYEV A. I.; KHAIT, K. *Rubber recycling*. New York: Taylor & Francis, 2005.
45. THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY. Hunt K. L., & Kovalak R. *Devulcanization of Cured Rubber*. U.S. Patent 5891926, 1999.
46. SHIM S. E.; ISAYEV A. I. Influence Effects of the Presence of Water on Ultrasonic Devulcanization of Polydimethylsiloxane, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, p. 2630-2638, 2003.
47. FIX S. R. Microwave Devulcanization of Rubber, *Elastomerics*, v. 112, p. 38-40, 1980.
48. KLEPS T., PIASKIEWICZ M.; PARASIEWICZ W. The use of Thermogravimetry in the Study of Rubber Devulcanization, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, v. 60, p. 271-277, 2000.
49. CHRISTOFI, N.; GEOFFREY, J.; EDWARD, D. *Rubber Treatment Method*. US Patent 2006/0293398 A1, 28 dec. 2006.
50. LEYDEN J. J. Cryogenic Processing and Recycling, *Rubber World*, v. 203, p. 28-29, 1991.
51. BINGLIN, W.; ZIYAN, X.; XINGMIAO, Z.; SHIMING, M.; YUXI, Z.; DAOMING, S. Study And Application of The Radiation Reclaiming Waste Butyl

Rubber Products By Gamma Rays. *Radiation Physics and Chemistry*. v. 42, p. 215-218, 1993.

52. MOREIRA, V. X.; SOARES, B. G. Avaliação da Incorporação de Resíduo de Poli(Etileno-co-Acetato de Vinila) em Borracha Nitrílica. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 13, 54-63, 2003.

53. SANTOS, G. C. *Recuperação de borracha EPDM utilizando EPDM modificado com 1-dodecanotiol como agente compatibilizante*. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

54. CARMO, D. M. *Recuperação de Borracha EPDM Vulcanizada: Estudo da Compatibilização e do Processamento*. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

55. WENLAI, F. ISAYEV, A. I.; MEERWLL, E. Molecular Mobility in Ultrasonically Treated Butyl Gum and Devulcanized Butyl Rubber. *Polymer Engineering and Science*, v. 45, p. 8459-8467, 2004.

56. TANG, Y. *Recycled Rubber Processing and Performance Enhancement*. US Patent 6590042, 7.Ago. 2003.

57. VAN DUIN, M.; NOORDERMEER, J. W. M.; VERBRUGGEN, M. A. L.; VAN DER, D. L. *Method for Devulcanizing Rubber with an Amine*. US Patent EP 200963131, 27. Jan. 2009.

58. BRADLEY, R. *Radiation Technology Handbook*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1984.

59. MAKHLIS, F. A. *Radiation Physics and Chemistry of Polymers*. Jerusalem: John Wiley & Sons, Inc., 1975.

60. BOVEY, F. A. *The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1958.

61. MCLAUGHLIN, W. L.; BOYD, A. W.; CHADWICK, K. H.; MCDONALD, J. C.; MILLER, A. *Dosimetry for Radiation Processing*. Taylor and Francis, London, 1989.

62. MILLER, A. A., Effects of High-Energy Radiation and High-Temperature Behavior of Textiles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v.82, n.3, p.647-795, 1959.

63. SCHNABEL, W. *Polymer degradation* - Principles and practical applications. Munique: Carl Hanser Verlag, 1981.

64. CLOUGH, RL. Radiation resistant polymers. In: *Encyclopedia of polymer Science and engineering*. 2 ed. v. 13. New York: John Wiley & Sons, 1988, p.667-708.
65. CHARLESBY, A. *Effect of High Energy Radiation on. Long Chain Polymers, Nature*. v. 171, n 167, 1953.
66. LAWNTON, E. J.; BALWIT, J. S. *Irradiation of Polymers by High Energy Eletrons. Nature*. v. 172, n. 76, 1954.
67. MAKUUCHI, K.; CHENG, S. *Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications*. Nova York: John Wiley & Sons Inc, p. 1, 2012.
68. GRASSIE N.; SCOTT G. *Polymer Degradation and Stabilisation*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
69. DE PAOLI, M.A. *Degradação e estabilização de polímeros*. Capítulo 1- Tipos de reações de degradações. Chemkeys, 2. ed., 2008.
70. MAKUUCHI K. *An Introdution to Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex*. Thailand: T.R.I. Global Co. Ltd., 2003.
71. SCAGLIUSI S. R.; CARDOSO E. C. L.; LUGÃO A. B. Radiation-induced degradation of butyl rubber vulcanized by three different crosslinking systems. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, p. 991–994, 2012.
72. SCAGLIUSI, S. R.; CARDOSO, E. C. L.; PARRA, D. F.; LIMA, L. S. C. E.; LUGÃO, A. B. Evaluation of “Payne Effec” in Radiation-Induced Modification of Chlorobutyl Rubber, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 84, p. 42-46, 2013.
73. KIRCHER J. F., BOWMAN R.E. *Effects of Radiation Materials and Components*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964.
74. STANLEY, I. J.; DELMAN, A. D. *Investigation of the Effects of High-Energy Radiation on Structural Changes in SBR Elastomers*. New York Naval Shipyard, Material Laboratory, Brooklyn, New York, Progress Report 1, March 9, 1960.
75. DAVENAS, J.; STEVENSON, I.; CELETTE, N.; CAMBON, S.; GARDETTE, J. L.; RIVATON, A.; VIGNOUD, L. Stability of polymers under ionising radiation: the many faces of radiation interactions with polymers. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, v. 191, p. 653–661, 2002.
76. ÖZDEMİR, T.; USANMAZ, A. Degradation of poly (carbonate urethane) by gamma irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 76, p. 1069–1074, 2007.
77. RIVATON, A.; CAMBON, S.; GARDETTE J.L. Radiochemical ageing of ethylene–propylene–diene elastomers. Evaluation of some anti-oxidants. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 91, p. 136-143, 2006.

78. ÖZDEMİR, T. Gamma irradiation degradation/modification of 5-ethylidene 2-norbornene (ENB)-based ethylene propylene diene rubber (EPDM) depending on ENB content of EPDM and type/content of peroxides used in vulcanization. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, p. 787–793, 2008.
79. HACIOGLU, F.; ÖZDEMİR, T., ÇAVDAR, S.; USANMAZ, A. Possible use of EPDM in radioactive waste disposal: Long term low dose rate and short term high dose rate irradiation in aquatic and atmospheric environment. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 83, p. 122–130, 2013.
80. ZAHARESCU, T.; GIURGINCA M.; JIJA, M. S., Radiochemical oxidation of ethylene-propylene elastomers in the presence of some phenolic antioxidants. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 63, p. 245–251, 1999.
81. LANGLOIS, V.; MEYER, M.; AUDOUIN, L.; VERDU, J. Physical aspects of the thermal oxidation of crosslinked polyethylene, **Polym. Degrad. Stab.**, v. 36, p. 207-216, 1992.
82. ZAHARESCU, T. Irradiation Effects on Ethylene-Propylene Elastomers in an Aqueous Environment, **Polymer Testing**, v. 15, p. 69-73, 1996.
83. ZAHARESCU, T.; PODINA C. Radiochemical stability of EPDM. **Polymer Testing**, v. 20, p. 141–149, 2001.
84. ZEID, M. M. A.; RABIE, S. T.; NADA, A. A.; KHALIL, A. M; HILAL, R. H. Effect of Gamma Irradiation on Ethylene Propylene Diene Terpolymer Rubber Composites., **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 266, n. 1, p. 111-116, 2008.
85. PLANES, E.; CHAZEUA, L.; VIGIER, G.; FOURNIER, J.; STEVENSON-ROYAUD, I. Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1029-1038, 2010.
86. BANIK I.; BHOWMICK A. K. Effect of electron beam irradiation on the properties of crosslinked rubbers, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 58, p. 293-298, 2000.
87. VIJAYABASKARA V.; TIKKUB V.K.; BHOWMICK A. K. Electron beam modification and crosslinking: Influence of nitrile and carboxyl contents and level of unsaturation on structure and properties of nitrile rubber, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 75, p. 779–792, 2006.

88. ZEID A. M. A. Radiation effect on properties of carbon black filled NBR/EPDM rubber blends, *European Polymer Journal*, v. 43, p. 4415-4422, 2007.
89. LOPITAUX G.; COQUERET X.; BOURSEREAU F.; LARNAC G. Immediate and long-term effects of electron beam irradiation on nitrile-butadiene rubber, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 208, p. 500–504, 2003.
90. HASSAN M. M.; ALY R. O.; EL-GHANDOUR A. H.; ABDELNABY H. A. Effect of gamma irradiation on some properties of reclaimed rubber/nitrile–butadiene rubber blend and its swelling in motor and brake oils, *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 45, p. 77–94, 2013.
91. MARKOVIĆ, G.; MARINOVIĆ, C.; JOVANOVIĆ, V.; SAMARŽIJA-JOVANOVIĆ, S.; BUDINSKI-SIMENDIĆ, J. The effect of gamma radiation on the ageing of sulfur cured NR/CSM and NBR/CSM rubber blends reinforced by carbon black. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, v. 15, n. 4, p. 291–298, 2009.
92. HILL, D. J.; O'DONNELL J. H.; PERERA M. C. S.; POMERY P. J. An Investigation of Radiation-Induced Structural Changes in Nitrile Rubber, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, v. 34, p. 2439-2454, 1996.
93. PARKINSON W. W.; SEARS W. C. Effects of Radiation on the Olefinic Groups in Polybutadiene, *Adv. Chem. Ser.*, v. 66, p. 57, 1967.
94. HASEGAWA S.; SHIMIZU T. ESR studies on pyrolyzed and irradiated polyacrylonitrile, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 8, p. 958, 1970.
95. DEGTEVA T. G.; PAK N. I. Mechanism of radiation crosslinking of SKN-26 and its protection with additives, *Polym. Sci. USSR*, v. 29, p. 1750, 1987.
96. CARDONA F.; HILL, D. J. T.; POMERY P. J.; WHITTAKER A. K. A comparative study of the effects of UV and γ -radiation on copolymers of acrylonitrile/butadiene, *Polym Int.*, v. 48, p. 985-992, 1999.
97. AHMED, F. S.; SHAFY, M.; ABD EL-MEGEED, A.A.; HEGAZI, E. M. The effect of γ -irradiation on acrylonitrile–butadiene rubber NBR seal materials with different antioxidants, *Materials and Design*, v. 36, p. 823–828, 2012.

98. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. *Standard Practice for Rubber-Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets*. v. 09.01, 1996. (ASTM D-3182).
99. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension*. v. 09.01, 1996. (ASTM D-412).
100. DIN Standards library, *Determination of abrasion Resistance Using a Rotating Cylindrical Drum Device*, DIN ISO 4649 2006.
101. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. *Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness*. v. 09.01, 1996. (ASTM D-2240).
102. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. *Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure*. v. 09.01, 1996. (ASTM D-2084).
103. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. *Standard Test Method for Rubber, Raw – Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity*. v. 09.01, 1996. (ASTM D-3616).
104. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. *Standard Test Method for Rubber- Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA)*, 2009. (ASTM D 6370-99).
105. CANEVAROLO, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2003.
106. OLIVEIRA, M. G.; SOARES, B. G. Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM. *Polímeros*, v.12, n.1, p. 11-19, 2002.
107. GUERRA, B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 289-294, 2004.
108. MARZOCCA, A. J. Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter χ for the system cured styrene butadiene rubber and toluene, *European Polymer Journal*, v. 43, p. 2682-2689, 2007.

109. ADACHI, K.; NAKMOTO, T.; KOTAKA, T. Swelling Equilibrium of Solution Crosslinked Polybutadieno Networks in Polyisoprene Solutions. *Macromolecules*, v. 22, p. 3106-3111, 1989.
110. WILLIAMS R.; CADLE S. Characterization of tire emissions using an indoor test facility, *J. Rubber Chem Technol.*, v. 51, p. 7-25, 1978.
111. BRISCO B.I.; MITTAL K. *Physicochemical aspects of polymer surface*. New York: Plenum Press, 1982.
112. CHO K.; LEE D. Viscoelastic effects in cutting of elastomers by a sharp object. *J. Polym Sci Part B: Polym Phys.*, v. 36, p. 1283-1291, 1998.

ANEXO 1

Resultados extraídos do equipamento INSTRON para o ensaio de tensão e alongamento na ruptura referente às formulações estudadas.

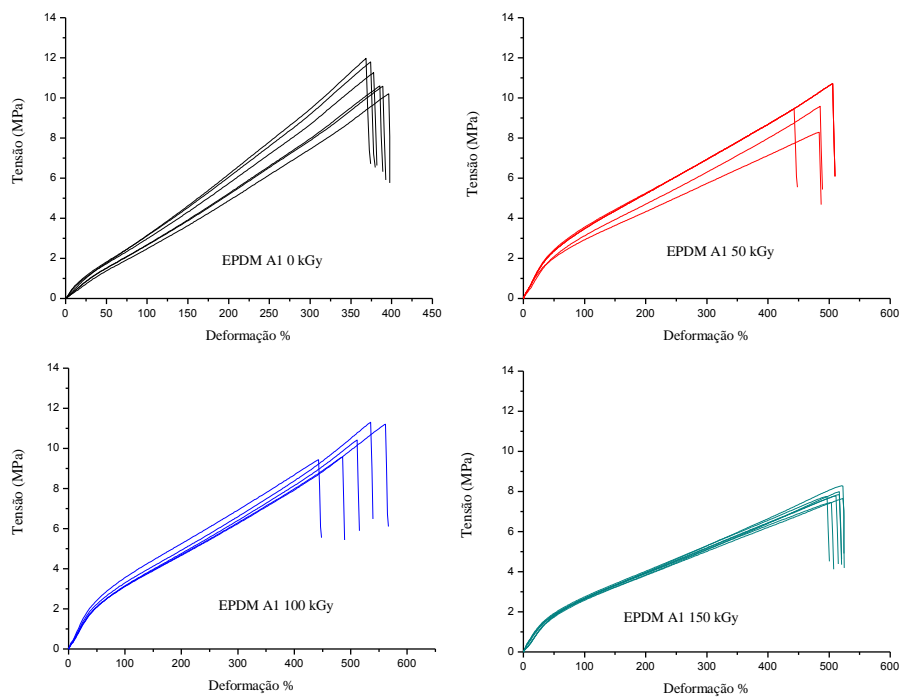


FIGURA 55: Resultados de tensão versus deformação da borracha EPDM A1.

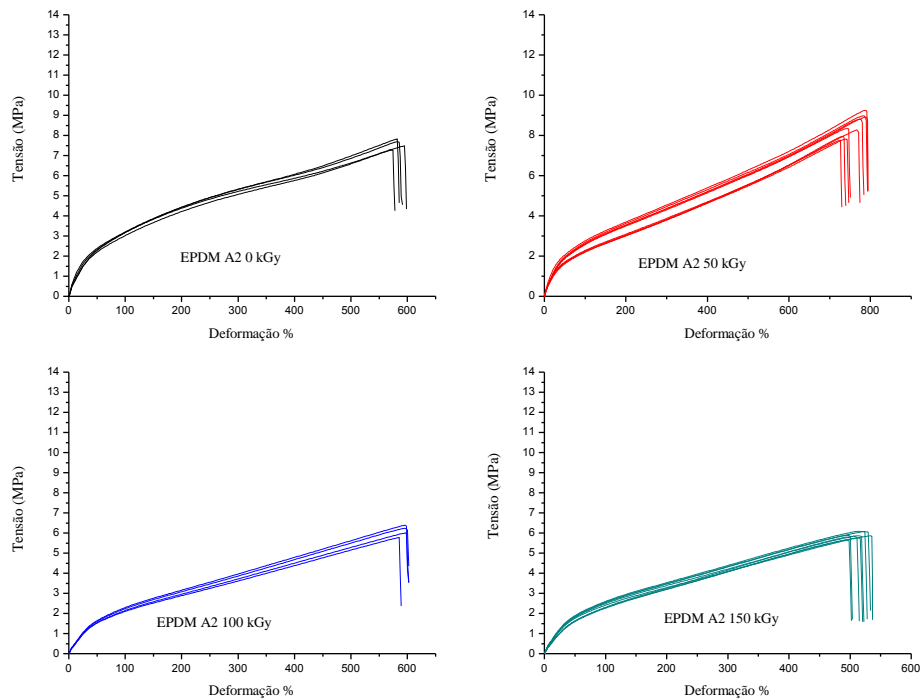


FIGURA 56: Resultados de tensão versus deformação da borracha EPDM A2.

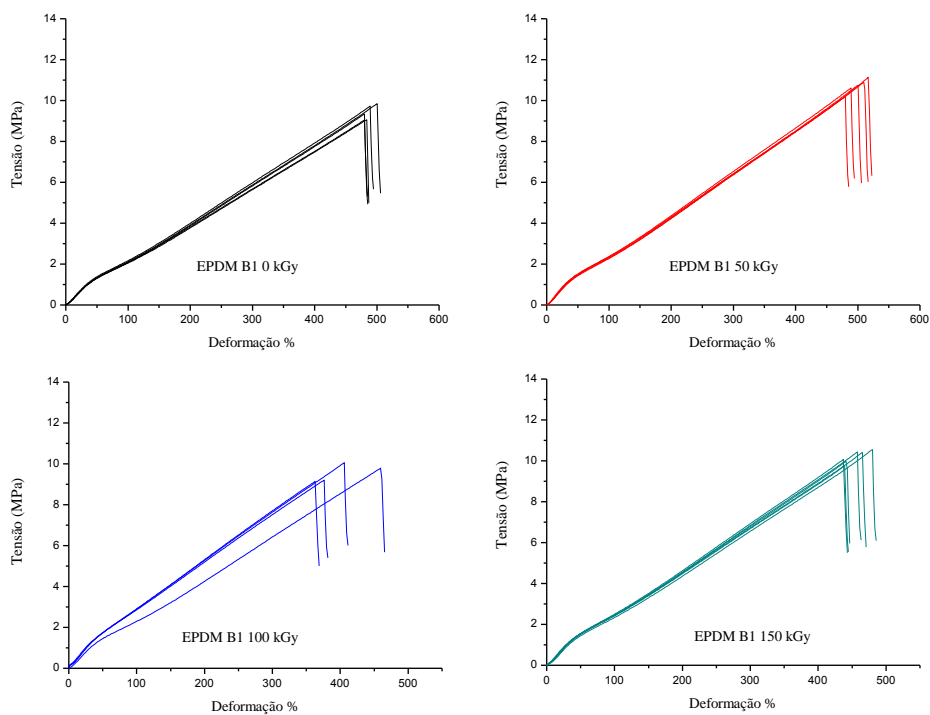


FIGURA 57: Resultados de tensão versus deformação da borracha EPDM B1.

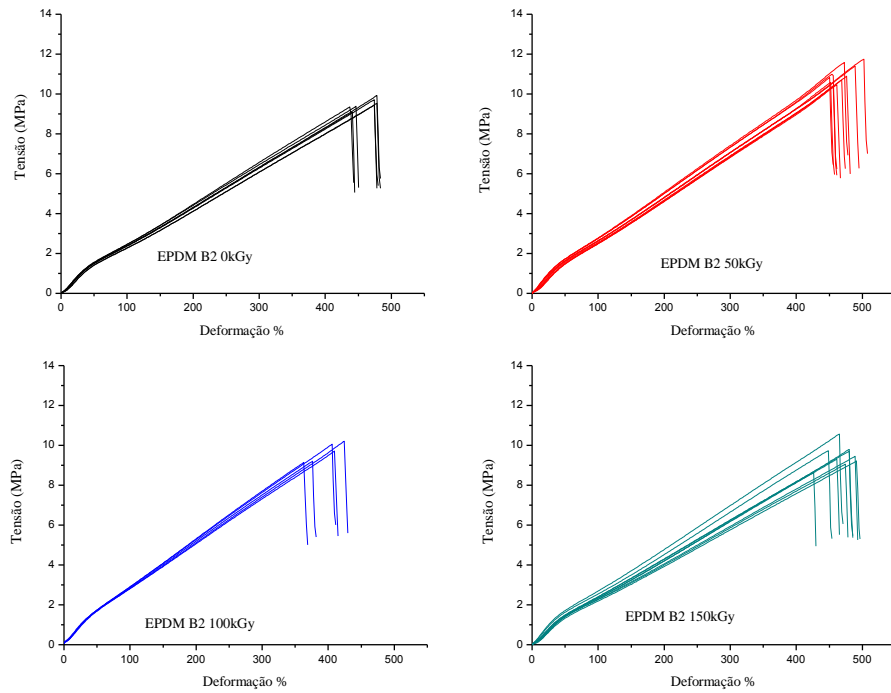


FIGURA 58: Resultados de tensão versus deformação da borracha EPDM B2.

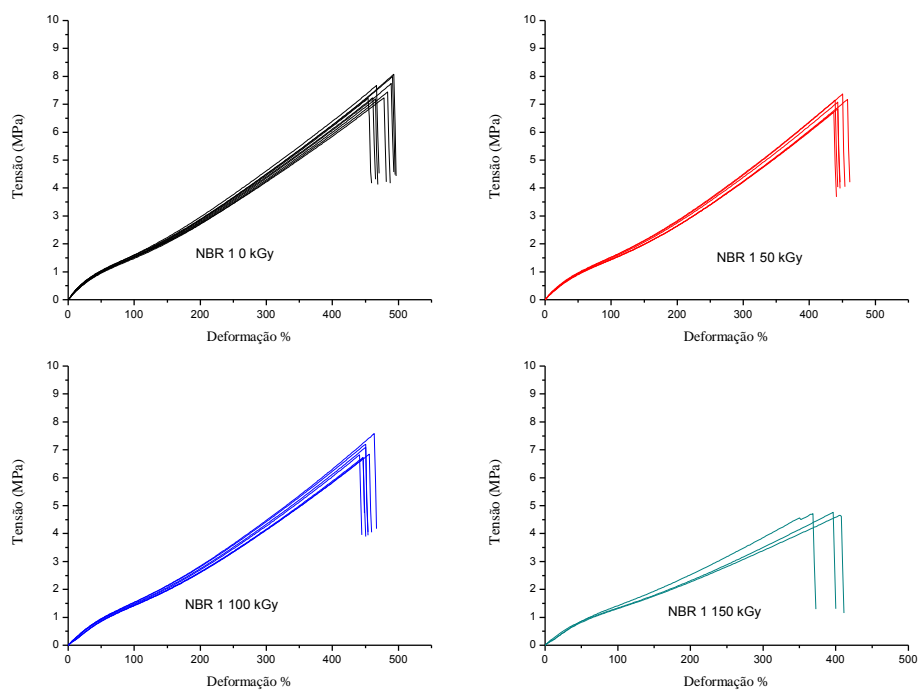


FIGURA 59: Resultados de tensão versus deformação da borracha NBR 1.

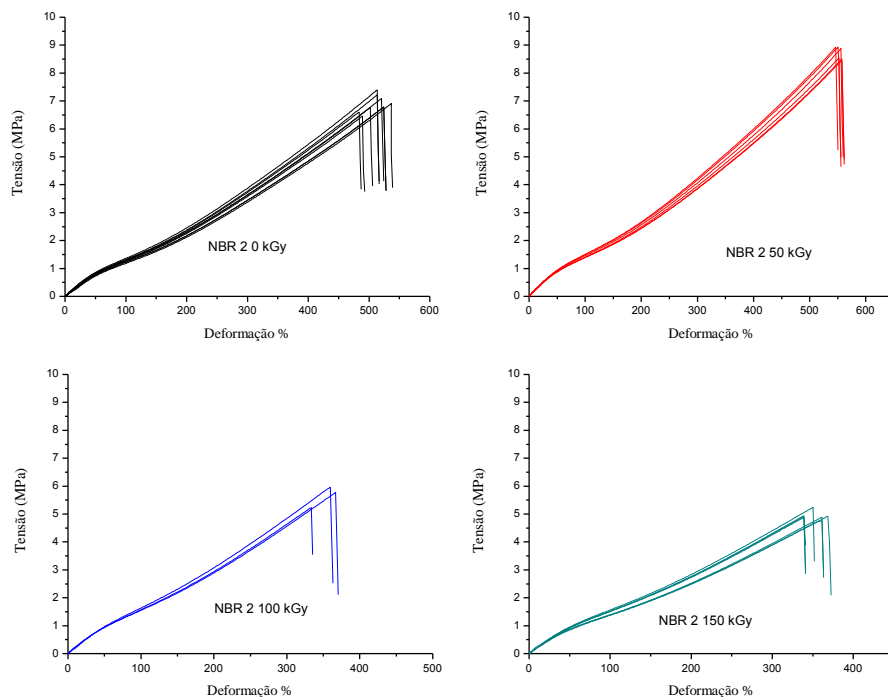


FIGURA 60: Resultados de tensão versus deformação da borracha NBR 2.