



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, PROPRIEDADES
MECÂNICAS E TÉRMICAS DE SISTEMAS EPDM/CAULIM E
EPDM/NANOCAULIM**

RODRIGO CERCENÁ

**FLORIANÓPOLIS
2013**

Rodrigo Cernená

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, PROPRIEDADES
MECÂNICAS E TÉRMICAS DE SISTEMAS EPDM/CAULIM E
EPDM/NANOCAULIM**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Valdir Soldi, Dr.

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cercená, Rodrigo

Preparação, caracterização, propriedades mecânicas e
térmicas de sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim. /
Rodrigo Cercená ; orientador, Valdir Soldi - Florianópolis,
SC, 2013.

205 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Borrachas. 3.
Cargas minerais. 4. Propriedades mecânicas. 5. Propriedades
térmicas. I. Soldi, Valdir. II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. III. Título.

Rodrigo Cercená

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, PROPRIEDADES
MECÂNICAS E TÉRMICAS DE SISTEMAS EPDM/CAULIM E
EPDM/NANOCAULIM**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Local, 29 de Abril de 2013.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Valdir Soldi, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Alfredo T. N. Pires, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof^a. Carmen M. O. Muller, Dr^a.
Universidade Estadual de
Londrina

Prof. Ricardo V. B. Oliveira, Dr.
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Prof. Rogério G. Araújo, Dr.
IST/SOCIESC

Dedico este trabalho aos meus pais (Mário e Vera) e meus irmãos (Daniel, Eduardo e Lígia).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais (Mário e Vera) e meus irmãos (Daniel, Eduardo e Lígia) que sempre me apoiaram e me incentivaram.

Ao professor Valdir Soldi pela orientação, paciência e convivência ao longo desses anos.

Aos meus tios e tias que sempre me ajudaram, incentivaram e me acolheram desde os primeiros dias na ilha da magia.

Aos meus grandes amigos Sandro Mireski e Rafael Jovito, pela amizade desde o primeiro dia de graduação (faz tempinho).

Aos meus amigos do POLIMAT que sempre estiveram dispostos a ouvir as lamentações de um doutorando e pelo companheirismo nas horas boas e ruins. (Um agradecimento especial para a Carmem Muller).

A Marly, pela ajuda com as análises térmicas e por ouvir, discutir e colaborar com os trabalhos.

Ao pessoal do POLICOM pela colaboração e disponibilidade.

Aos amigos e companheiros de banda (Helder, Lio, Cristiano).

Aos amigos de casa (Lilian e Ricardo).

Aos amigos e colegas do departamento de química e de materiais.

A UFSC, PGMAT, Departamento de química, e a CAPES pelo apoio estrutural, técnico e financeiro.

Em geral a todos que contribuíram de uma forma ou outra.

A humildade exprime uma das raras certezas de que estou certo: a de que ninguém é superior a ninguém.

(Paulo Freire)

RESUMO

Borrachas representam uma das principais matérias primas disponíveis no mercado, sendo que sua utilização é em parte restrita devido as baixas propriedades mecânicas, ex: módulo elástico, tensão na ruptura, etc.. As formas para melhorar suas propriedades têm sido os processos de vulcanização e pela incorporação de cargas orgânicas ou inorgânicas em sua matriz. Neste trabalho foi realizado o estudo da incorporação de partículas de caulim de dimensões micrométricas e nanométricas (nanotubos de haloisitas) na matriz da borracha de etileno-propileno-etilideno norborneno (EPDM). Os estudos foram baseados em dois tipos de sistemas de EPDM com carga e/ou nanocarga: i) sistemas não vulcanizados; ii) sistemas vulcanizados por enxofre. As quantidades de caulim e de nanocaulim incorporadas na matriz de EPDM foram definidas na faixa de 0 até 60 phr (partes por cem de borracha). Os efeitos da incorporação do caulim e nanocaulim foram avaliados por diferentes técnicas de caracterização. Para o sistema não vulcanizado observou-se um aumento da tensão e rigidez quando foi incorporado caulim e nanocaulim. Por outro lado, a incorporação destas cargas produziu uma diminuição da temperatura de degradação térmica indicando uma menor estabilidade térmica dos sistemas. A energia necessária para degradação da matriz de EPDM diminuiu consideravelmente com a adição de nanocaulim, observado pelo menor valor de energia de ativação (E_a). O mecanismo de degradação térmica do sistema não vulcanizado seguiu o modelo de nucleação e crescimento de Avrami Eroféev (A_n). O processo de vulcanização das amostras com e sem incorporação de cargas (caulim e nanocaulim) foi estudado através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Observou-se que a incorporação das cargas não favoreceu o processo de vulcanização do EPDM uma vez que houve um aumento da energia de ativação (E_a) necessária para formação de ligações cruzadas. O processo de vulcanização juntamente com a interação matriz/carga favoreceram as propriedades mecânicas e térmicas da matriz de EPDM. A energia de ativação (E_a) de degradação diminuiu com a adição de cargas e nanocargas e os mecanismos de degradação definidos para estes sistemas foram coerentes com os modelos de nucleação e crescimento de Avrami Eroféev (A_n) e nucleação randômica do tipo segunda e terceira ordem (F_n).

Palavras-chave: Borrachas, Cargas, Nanocargas, Vulcanização, Energia de ativação, Mecanismo de degradação.

ABSTRACT

Rubbers are one of the main commercially available raw materials, being its use in part restricted due to its low mechanical properties. The manner to improve its properties has been the vulcanization processes and by the incorporation of organic or inorganic fillers into its matrix. In this work was study the incorporation of kaolin particles of micrometric and nanometer (haloisites nanotubes) dimensions in the ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber matrix. The studies were based on two types of EPDM systems with filler and/or nanofiller: i) non-vulcanized systems, ii) vulcanized systems by sulfur. The amount of kaolin and nanokaolin incorporated into the EPDM matrix were set in the range of 0 to 60 phr (parts per hundred rubbers). The effects of the kaolin and nanokaolin incorporation were evaluated by different characterization techniques. For the non vulcanized system an increase in the tension and rigidity were observed when kaolin and nanocaolim was incorporated. Moreover, the filler incorporation decreased the thermal degradation indicating a lower thermal stability of the systems. The energy required for the EPDM matrix degradation decreased considerably with the addition of nanokaolin observed at the lower activation energy (E_a). The thermal degradation mechanisms for the non vulcanized systems were associated to nucleation and growth of Avrami - Erofeev (A_n). The vulcanization process of the systems with and without incorporation of filler (kaolin and nanokaolin) was investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC). It was observed that the fillers incorporation not favored the vulcanization process of EPDM because more energy was required for the crosslink process. The vulcanization process together with the matrix-filler interaction favored the mechanical and thermal properties of the EPDM matrix. The activation energy (E_a) of degradation decreased with the fillers and nanofiller addition and the degradation mechanisms of the systems were related to nucleation and growth Avrami-Erofeev (A_n) and random nucleation of second and third order (F_n) types.

Keywords: Rubber, Filler, Nanofiller, Vulcanization, Activation Energy, Degradation Mechanism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturada unidade de repetição do EPDM com destaque para os segmentos de (a) etileno, (b) propileno e (c) etilideno norborneno (ENB).	33
Figura 2: Representação esquemática da estrutura cristalina do caulim.	42
Figura 3: Estrutura cristalina do nanotubo de haloisita.	44
Figura 4: Gráficos de $d\alpha/dt$ vs. α e α vs. Tempo (min.) dos modelos de reação no estado sólido da Tabela 3; dados simulados com uma taxa constante de $0,049 \text{ min}^{-1}$: acelerante (A); desacelerante (B) e sigmoidal (C).	61
Figura 5: (A) FTIR do caulim em pó, do sistema EPDM puro (sem carga) e do sistema EPDM carregado com 10, 20, 40 e 60 phr de caulim, (B) ampliação de $500\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ do caulim, do EPDM puro e do EPDM caulim60 e (C) FTIR do nanocaulim pó, do EPDM puro e do sistema de EPDM carregado com 3, 5, 10, 15, 20 e 40 phr de nanocaulim (nanotubo de haloisita), (D) ampliação de $500\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ do nanocaulim, do EPDM puro e do nano5 e nano40.	76
Figura 6: Efeito do caulim e nanocaulim no (A) módulo de elasticidade, (B) na tensão máxima e (C) na elongação na ruptura das amostras dos sistemas de EPDM puro e EPDM/ caulim e EPDM/nanocaulim.	79
Figura 7: Micrografias na forma de pó para o caulim (A e C) e nanocaulim (B e D).	83
Figura 8: Micrografias de MEV-FEG para filmes de EPDM puro: (A) superfície, e (B) fratura.	84
Figura 9: Micrografias de MEV-FEG para o sistema EPDM/caulim (20 phr): (A) superfície, e (B) fratura; e para o sistema EPDM/nanocaulim (20 phr): (C) superfície, e (D) fratura.	85
Figura 10: Curvas de (A) TGA e (B) DTG para o caulim pó, do EPDM puro e do sistema EPDM/caulim.	87
Figura 11: Curvas de (A) TGA e (B) DTG para o nanocaulim pó, do EPDM puro e do sistema EPDM/nanocaulim.	89
Figura 12: Curvas de TG/DTG para o (A) EPDM puro, (B) EPDM /20 caulim, (C) EPDM /20 nanocaulim nas taxas de aquecimento de 5, 10 e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	92
Figura 13: Gráfico do método de (A) OWF, (B) KAS (C) FR e (D) Ozawa para o EPDM puro, com inclinações correspondentes a variação da fração de conversão.	95
Figura 14: Dependência da energia de ativação na conversão para a degradação térmica do (A) EPDM puro, (B) EPDM/caulim e (C)	

EPDM/nanocaulim20 obtidos pelos métodos cinéticos de OWF, KAS, FR e Ozawa (software).	100
Figura 15: Curvas de DSC em diferentes taxas de aquecimento para os diferentes sistemas após vulcanização: (a) EPDMvulc; (b) EPDM/C10; (c) EPDM/C20; (d) EPDM/N10; (e) EPDM/N20.	103
Figura 16: Inclinações para o cálculo de E_a a partir dos dados de DSC utilizando os métodos de: (A) Ozawa, e, (B) Kissinger.	107
Figura 17: Porcentagem de intumescimento para a matriz de EPDM carregado com diferentes quantidades de caulim e nanocaulim após vulcanização.	109
Figura 18: Densidade de ligação cruzada para a matriz de EPDM carregado com diferentes quantidades de caulim e nanocaulim após vulcanização.	109
Figura 19: Equação de Kraus para os testes de intumescimento do EPDM vulcanizado contendo caulim e nanocaulim.	110
Figura 20: Equação de Cunen-Russel para os testes de intumescimento do EPDM vulcanizado contendo caulim e nanocaulim.	112
Figura 21: Efeito da adição de caulim e nanocaulim no (A) módulo de elasticidade, (B) tensão máxima e (C) no alongamento na ruptura para os sistemas EPDM sem carga, EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim. ...	113
Figura 22: (A) FTIR da borracha de EPDMvulc. (sem carga) carregada com 10, 20, 40 e 60 phr de caulim (B) ampliação de $500-1500\text{ cm}^{-1}$ do caulim, do EPDMvulc. e da amostra C60, (C) FTIR da borracha de EPDMvulc. carregada com 3, 5, 10, 15, 20 e 40 phr de nanocaulim e (D) ampliação de $500-1500\text{ cm}^{-1}$ do nanocaulim, do EPDMvulc e das amostras N5 e N40.	116
Figura 23: Micrografias de MEV-FEG da superfície das amostras: (A) EPDMvulc., (C) C10, (E) C20, (G) N10 e (I) N20 e das fraturas: (B) EPDMvulc., (D) C10, (F) C20, (H) N10 e (J) N20.	118
Figura 24: Curvas de (A) TGA e (B) DTG do EPDMvulc, do caulim e dos sistemas EPDM/caulim.	120
Figura 25: Curvas de (A) TGA e (B) DTG do EPDMvulc, do nanocaulim e dos sistemas EPDM/nanocaulim.	122
Figura 26: TGA e DTG para os sistemas: (a) EPDMvulc, (b) C10, (c) C20, (d) N10 e (e) N20 nas taxas de aquecimento de $5, 10$ e $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	124
Figura 27: Inclinações da reta para os diferentes métodos cinéticos (A) OWF, (B) KAS e (C) FR para os estágio I e II da amostra de EPDMvulc.	127

Figura 28: Dependência da energia de ativação com a conversão para os estágios I e II de degradação térmica do EPDMvulc. para os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.	130
Figura 29: Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a degradação térmica do sistema C10 de acordo com os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.	131
Figura 30; Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a degradação térmica da amostra C20 de acordo com os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.	131
Figura 31: Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a degradação térmica do sistema N10 de acordo com os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.	132
Figura 32: Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a degradação térmica do sistema N20 de acordo com os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.	132
Figura 33: Gráfico de $\ln g(\alpha)/T^2$ versus $1/T$ segundo método de CR para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ para o EPDM puro na taxa de aquecimento de 5°C min^{-1}	134
Figura 34: Curvas mestra de diferentes modelos cinéticos e dados experimentais em $5, 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$. referentes à degradação térmica do EPDM puro.	136
Figura 35: Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ do EPDMvulc. na taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} . para o Estágio I..	138
Figura 36: Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ do EPDMvulc. na taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} . para o Estágio II..	139
Figura 37: Curvas mestra de diferentes modelos cinéticos e dados experimentais em $5, 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$. referentes ao estágio II de degradação térmica do EPDMvulc.....	142
Figura 38: Espectros de FTIR em diferentes graus de conversões (α) da degradação térmica do EPDMvulc.: (A) estágio I e (B) estágio II.....	146
Figura 39: Espectro de TGA-FTIR em diferentes graus de conversões (α) da degradação térmica da amostra C10: (A) estágio I e (B) estágio II.	147
Figura 40: Espectro de TGA-FTIR em diferentes graus de conversões (α) da degradação térmica da amostra N10: (A) estágio I e (B) estágio II.	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeitos da adição de nanocargas em diferentes matrizes poliméricas para o aumento de algumas propriedades.	41
Tabela 2: Energias de ligação para algumas ligações químicas encontradas em polímeros.	52
Tabela 3: Expressões algébricas para $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ utilizadas em reações cinéticas no estado sólido.	64
Tabela 4: Composição das misturas de EPDM/Caulim e /ou nanocaulim.	68
Tabela 5: Formulação da vulcanização de EPDM.	68
Tabela 6: Bandas de FTIR e atribuições para o EPDM, caulim e nanocaulim (nanotubo de haloisita).	75
Tabela 7: Valores médios e desvio padrão (DP) para os resultados do módulo dos sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim sem vulcanização.	81
Tabela 8: Valores médios e desvio padrão (DP) para os resultados da elongação na ruptura (%) dos sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim sem vulcanização.	82
Tabela 9: Temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz de EPDM pura e com adição de 20 e 40 phr de caulim e nanocaulim.	86
Tabela 10: Valores da temperatura inicial de degradação e dos resíduos em 600 °C do EPDM puro, caulim e sistema EPDM/caulim na taxa de aquecimento de 10°C min. ⁻¹	88
Tabela 11: Valores da temperatura inicial, de degradação e dos resíduos em 600 °C do EPDM puro, nanocaulim e dos sistemas EPDM/nanocaulim na taxa de aquecimento de 10°C min. ⁻¹	90
Tabela 12: Energias de ativação (E_a) médias (\pm desvio padrão) para as amostras de EPDM puro, EPDM/caulim20 e EPDM/nanocaulim20 calculado através dos diferentes métodos cinéticos.	97
Tabela 13: Valores da energia de ativação correspondente a cada grau de conversão obtido a partir dos métodos cinéticos estudados para o (A) EPDM puro, (B) EPDM/caulim e (C) EPDM/nanocaulim.	99
Tabela 14: Energias de ativação dos processos de vulcanização para os sistemas estudados, avaliados por DSC sob condições não isotérmicas.	106
Tabela 15: Densidade de ligações cruzadas e parâmetros de intumescimento de acordo com as equações de Kraus e Cunnen-Russel para os sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim vulcanizados...	111

Tabela 16: Valores médios e desvio padrão (\pm DP) para os resultados do módulo de elasticidade para os sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim vulcanizados.	114
Tabela 17: Valores médios e desvio padrão (\pm DP) para os resultados do alongamento na ruptura (%) das composições de EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim vulcanizado.	115
Tabela 18: Valores das temperaturas inicial, de degradação e dos resíduos em 600 °C, para o EPDMvulc, caulim e sistemas EPDM/caulim, para os dois estágios de degradação.	121
Tabela 19: Valores da temperatura inicial, de degradação e dos resíduos em 600 °C para o EPDMvulc, nanocaulim e dos sistemas de EPDM/nanocaulim, para os dois estágios de degradação.	123
Tabela 20: Valores médios das E_a para as amostras vulcanizadas de EPDMvulc., C10, C20, N10 e N20.	129
Tabela 21: Energias de ativação para o EPDM puro obtido pelo método de Coats-Redfern (CR) nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min ⁻¹	135
Tabela 22: Resultados dos possíveis mecanismos referentes às comparações dos dados experimentais (E_a Ozawa e curvas teóricas) com os métodos de CR e de Criado para a taxa de aquecimento de 5°C min ⁻¹	137
Tabela 23: Energias de ativação para o EPDMvulc. obtido pelo método de Coats-Redfern nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min ⁻¹ . para os estágios I e II.	140
Tabela 24: Prováveis mecanismos de degradação térmica para os sistemas estudados segundo os métodos de Coats-Redfern e de Criado.	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SBR	Borracha de Butadieno Estireno
NBR	Borracha de Nitrilo Butadieno
EPDM	Borrachas de Etileno-Propileno-Dieno
EPM	Borrachas de Etileno-Propileno
TPO	Termoplástico de polipropileno – borracha de etileno
TGA	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
IRSG	The International Rubber Study Group
DCPD	Dicloropentadieno
1,4 HD	1,4-Hexadieno
ENB	Etilideno-Norborneno
Bt	Bentonita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMT	Montmorilonita
μm	Micrômetro
UV	Ultravioleta
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
MS	Espectroscopia de massa
CG	Cromatografia gasosa
EGA	Análise de gás evoluído
PXRD	Difração de pó por raios-X
RMN	Ressonância magnética nuclear
ASTM	American Society for Testing and Materials
phr	Partes por cem de borracha
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de efeito de campo

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Extensão de conversão
A	Fator pré-exponencial
E_a	Energia de Ativação
$f(\alpha)$	Função derivada de conversão (modelo da reação)
$d\alpha/dt$	Velocidade da reação
ΔH_t	Calor acumulado no tempo t
ΔH_∞	Calor total envolvido durante a vulcanização
R	Constante universal dos gases
K	Constante de velocidade específica
$\beta = dT/dt$	Taxa de aquecimento
m_0	Massa inicial
m_t	Massa no tempo t
m_f	Massa final
$g(\alpha)$	Função integral de conversão
$Z(\alpha)$	Curva do mecanismo do método Criado
V_{r_0}	Fração da amostra da borracha não carregada intumescida
V_{r_f}	Fração da amostra da borracha carregada intumescida
ϕ	Fração em volume da carga na amostra vulcanizada
C	Constante característica da carga
a	Constante característica do sistema
b	Constante característica do sistema
v	Número de mols de ligação cruzada por unidade de volume
V_s	Volume molar do solvente
V_r	Fração em volume do polímero na massa intumescida
χ	Parâmetro de interação de Flory-Huggins
D_s	Peso da amostra desinchada
F_f	Fração insolúvel
A_w	Peso da amostra
A_s	Peso do solvente absorvido
ρ_r	Densidade do polímero
ρ_s	Densidade do solvente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS.....	29
1.1.1 Objetivo Geral.....	29
1.1.2 Objetivos Específicos.....	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.2 BORRACHAS OU ELÁSTOMEROS.....	31
2.2.1 Borracha de EPDM.....	33
2.2.2 Compósitos e nanocompósitos a base de borracha (matrizes poliméricas).....	36
2.3 CARGAS MINERAIS.....	39
2.3.1 Caulim.....	41
2.3.2 Nanocaulim (Nanotubos de haloisita).....	43
2.4 VULCANIZAÇÃO DE BORRACHAS.....	45
2.4.1 Cinética de vulcanização.....	46
2.4.2 Densidade de ligação cruzada e interação matriz - carga.....	49
2.5 ESTABILIDADE TÉRMICA DE POLÍMEROS.....	51
2.5.1 Degradação térmica de polímeros.....	51
2.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	53
2.5.3 Análise de gás evoluído (EGA).....	53
2.5.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	54
2.6 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA.....	54
2.6.1 Método isoconversional.....	56
2.6.2 Modelos cinéticos de degradação térmica.....	59
2.6.3 Métodos de ajuste do modelo.....	63
2.6.4 Método Criado.....	65
3 PARTE EXPERIMENTAL	67
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1.1 Materiais.....	67
3.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS.....	67
3.2.1 Formulação das misturas.....	67
3.2.2 Processamento das misturas.....	69
3.2.3 Processo de vulcanização.....	69
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS.....	69
3.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	69
3.3.2 Ensaio de resistência à tração.....	70
3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	70
3.3.3.1 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).....	70

3.3.3.2 <i>Análise da cinética de vulcanização por DSC</i>	70
3.3.4 Análise termogravimétrica (TG)	71
3.3.4.1 <i>Determinação da Temperatura de degradação ($T_{máx}$)</i>	71
3.3.4.2 <i>Determinação da Energia de ativação aparente (E_a)</i>	71
3.3.4.3 <i>Determinação do modelo da reação</i>	71
3.3.5 Análise dos produtos voláteis	72
3.3.6 Determinação do intumescimento, da densidade de ligação cruzada e das características de interação matriz-carga	72
3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 SISTEMAS NÃO VULCANIZADOS	75
4.1.1 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	75
4.1.2 Propriedades mecânicas dos sistemas não vulcanizados	78
4.1.3 Análise morfológica dos sistemas não vulcanizados	82
4.1.4 Propriedades térmicas dos sistemas não vulcanizados	85
4.1.4.1 <i>Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	86
4.1.4.2 <i>Avaliação da estabilidade térmica via análise termogravimétrica (TGA)</i>	86
4.1.4.3 <i>Degradação térmica</i>	91
4.2 SISTEMAS VULCANIZADOS.....	102
4.2.1 Avaliação do processo de vulcanização através de DSC	102
4.2.2 Interação EPDM caulim/nanocaulim dos sistemas vulcanizado	108
4.2.2.1 <i>Intumescimento e densidade de ligação cruzada</i>	108
4.2.3 Ensaios de tração dos sistemas vulcanizados	112
4.2.4 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	115
4.2.5 Análise morfológica dos sistemas vulcanizado	117
4.2.6 Propriedades térmicas dos sistemas vulcanizados	120
4.2.6.1 <i>Estabilidade térmica</i>	120
4.2.6.2 <i>Cinética de degradação térmica</i>	123
4.3 DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DOS SISTEMAS EPDM PURO E EPDM/CAULIM E/OU NANOCAULIM.....	133
4.3.1 Mecanismos de degradação para os sistemas não vulcanizados	133
4.3.2 Mecanismos de degradação dos sistemas vulcanizados	138
4.3.3 Análises dos gases evoluídos via TGA-FTIR	145
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DOS SISTEMAS VULCANIZADOS E NÃO VULCANIZADO.....	149
CONCLUSÕES	150
REFERÊNCIAS	153

APÊNDICE A.....	169
APÊNDICE B.....	172
APÊNDICE C.....	178
APÊNDICE D.....	183
APÊNDICE E.....	187
APÊNDICE F.....	188
APÊNDICE G.....	189
APÊNDICE H.....	197
APÊNDICE I.....	201

1 INTRODUÇÃO

Borrachas ou elastômeros são materiais de grande importância no dia a dia, alcançando cada vez mais espaço em diversas aplicações. Um grande número de borrachas com diferentes composições e propriedades é encontrado no mercado. Passado alguns anos do descobrimento da borracha natural e motivado pela grande demanda, iniciaram-se pesquisas para obtenção de borrachas sintéticas, que após a segunda guerra mundial tiveram um grande avanço neste sentido possibilitando o desenvolvimento de diversas borrachas sintéticas, por exemplo: estireno-butadieno (SBR), nitrílicas (NBR), neoprene, borrachas de etileno-propileno (EPDM e EPM) entre outras.

Pode-se destacar a borracha de EPDM que é um terpolímero composto pelos meros de etileno, propileno e dieno, sendo este último responsável pela introdução de uma insaturação na cadeia que possibilita a vulcanização por enxofre. Devido as suas excelentes propriedades, entre as que se destacam a resistência ao ozônio, ao calor e à oxidação, fizeram do EPDM uma das principais borrachas consumidas no mundo.

Um problema encontrado para o uso das borrachas em geral está relacionado com suas propriedades mecânicas, térmicas entre outras, que mesmo quando vulcanizadas não são suficientemente apropriadas para ser utilizada na preparação de peças, utensílios, etc.. Para contornar essas dificuldades e alcançar as propriedades requeridas, uma das opções consiste na utilização de cargas de reforço que possibilitaram uma melhora no desempenho mecânico.

O uso de cargas em borrachas teve início entre os anos 60 e 70, onde sua principal função era atuar como carga de enchimento com a finalidade de reduzir os custos industriais, mas com o passar dos tempos pesquisadores observaram que algumas cargas apresentavam melhoras nas propriedades mecânicas dos materiais vulcanizados. Hoje em dia, uma infinidade de cargas tanto de enchimento quanto de reforço é encontrada comercialmente, destacando-se entre elas carbonato de cálcio, caulim, talco, silicatos, negro de fumo entre outras.

Durante muitos anos, estas cargas apresentavam dimensões na escala micrométrica. Devido ao avanço tecnológico e à necessidade de novos materiais com propriedades específicas, não alcançadas pelo uso das cargas micrométricas, surgiu no mercado uma nova classe de cargas com dimensões nanométricas. Estas nanocargas possibilitaram o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas ampliando sua utilização. A adição de nanocargas pode trazer melhoras

nas propriedades mecânicas, de estabilidade térmica e resistência à chama, de permeação a gás, entre outras. Uma importante observação a ser feita sobre o uso das nanocargas está relacionada à quantidade utilizada para alcançar às propriedades finais desejadas.

Se compararmos algumas das propriedades citadas anteriormente utilizando cargas nas dimensões micro e nano, a quantidade necessária de nanocargas é bem menor. No trabalho de (LEE, FASULO, *et al.*, 2005) é mostrado um exemplo comparando um nanocompósito baseado na matriz de TPO (termoplástico de polipropileno – borracha de etileno) carregado com montimorilonita (MMT) com TPO carregado com talco convencional (micro). Os resultados mostraram que a adição de apenas 5% de MMT na matriz de TPO foi suficiente para alcançar a rigidez quando se utilizou 20% de talco. As vantagens encontradas pelo uso de nanocargas em polímeros, mais especificamente em borrachas, estão relacionadas às suas características diferenciadas, tais como, uma grande área de superfície específica, uma elevada relação comprimento-espessura (elevada razão de aspecto) e uma concentração muito baixa necessária para alcançar um limiar de percolação, ou seja, estabelecer uma rede de percolação entre as cadeias poliméricas.

Outra propriedade importante e modificada pelo efeito das nanocargas são as propriedades térmicas e conseqüentemente a degradação térmica que é muito importante quando se estuda materiais retardantes a chama. As nanocargas tendem a aumentar a estabilidade térmica das borrachas ou polímeros devido à dispersão das nanocargas na matriz o que favorece a formação de uma camada protetora que evita a degradação térmica do material.

Os efeitos na estabilidade térmica da adição das nanocargas podem ser avaliados por métodos termogravimétricos como, por exemplo, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise térmica diferencial (DTA), entre outras.

A degradação térmica das borrachas com o auxílio da TGA nas condições isotérmicas e não isotérmicas, fornece informações cinéticas que são decisivas para o entendimento dos mecanismos de degradação térmica desses materiais. O conhecimento desses mecanismos permite uma melhor avaliação do tempo e das temperaturas associadas com o processamento, tempo de vida e estocagem destes materiais.

O objetivo do estudo cinético de degradação é muitas vezes fornecer uma relação matemática entre tempo, temperatura e extensão de conversão (α). Numerosos métodos baseados na equação de Arrhenius foram empregados para calcular os parâmetros cinéticos (energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e modelo ($f(\alpha)$)).

Esses parâmetros cinéticos são obtidos através da aplicação dos métodos isoconversionais de Friedman, Ozawa-Flynn-Wall e de Kissinger-Akahira-Sunose. Com o conhecimento da E_a , a determinação do modelo da reação ($f(\alpha)$) no estado sólido por meio da aplicação dos métodos de Coats-Redfern e de Criado permite conhecer qual o mecanismo mais provável envolvido no processo de degradação térmica dos materiais.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo estudar os efeitos da adição de caulim e nanocaulim (nanotubo de haloisita) na matriz de etileno-propileno-dieno (EPDM). Serão avaliados os efeitos da incorporação das cargas no processo de vulcanização, nas propriedades mecânicas e térmicas e no mecanismo de degradação das amostras.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da incorporação de caulim e de nanocaulim (nanotubo de haloisita) na matriz da borracha de EPDM (terpolímero de etileno-propileno-etilideno norborneno) em dois tipos de sistemas: não vulcanizados e vulcanizados. Foram investigados os efeitos nas propriedades mecânicas de tração, térmicas, morfológicas e cinéticas de degradação dos sistemas estudados.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Obter sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim com e sem vulcanização do elastômero;
- ❖ Avaliar o intumescimento, a densidade de ligação cruzada e a interação entre matriz e carga;
- ❖ Avaliar as propriedades mecânicas de resistência à tração (módulo de elasticidade, módulo de elasticidade em 100% de deformação (M100), tensão máxima e alongação na ruptura) da matriz de EPDM;
- ❖ Avaliar a morfologia de superfície e fratura dos sistemas matriz/carga utilizando MEV-FEG;
- ❖ Avaliar a estabilidade térmica dos diferentes sistemas via análise termogravimétrica;
- ❖ Avaliar as mudanças na temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC;

- ❖ Determinar a energia de ativação (E_a) para o processo de degradação térmica da matriz de EPDM;
- ❖ Estimar os mecanismos ou modelos de degradação térmica utilizando os métodos de Coats-Redfern e de Criado;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2 BORRACHAS OU ELASTÔMEROS

As borrachas, tanto natural quanto sintéticas fazem parte dos polímeros comerciais mais importantes na indústria, suas características únicas fazem das borrachas uma matéria prima essencial para a fabricação de diversos componentes, tanto para aplicações simples quanto para as mais avançadas. O termo borracha tem sido originalmente usado para caracterizar o material extraído da seringueira *Hevea brasiliensis*.

Atualmente, é comum distinguir borracha natural “in natura” de borrachas vulcanizadas - conhecidas como elastômeros ou borrachas reticuladas.

De acordo com a pesquisa atual de mercado, o consumo mundial de borrachas natural e sintética teve um crescimento de 6,0% no ano de 2011 comparado com 2010, alcançando a quantidade aproximada de 26 milhões de toneladas, sendo desse montante 11 milhões referentes ao consumo de borracha natural e 15 milhões referentes ao consumo de borracha sintética. O grande produtor e consumidor de borrachas em geral é o continente Asiático com aproximadamente 18 milhões de toneladas e 16 milhões de toneladas ano, respectivamente. (The International Rubber Study Group (IRSG), 2012)

Estima-se que o consumo global de borrachas alcance a casa de 32 milhões toneladas até 2015 com alta de 4,3 % ao ano. Essa demanda será estimulada pelo crescente aumento na produção de veículos automotores, principalmente para a produção de pneus, que representa o maior mercado para as borrachas. (Rubber World Magazine, 2012)

O primeiro contato com as borrachas ocorreu quando os primeiros Europeus desembarcaram na América do Sul e se depararam com os habitantes locais brincando com uma bola feita de um material bruto, retirado de uma árvore quando sua casca era cortada. A elasticidade e sua capacidade de impermeabilização atraíram a atenção dos cientistas da Europa, porém, estes observaram que a borracha se tornava dura no inverno e mole, pegajosa no verão, impossibilitando seu uso para alguns fins. Em 1839, Charles Goodyear nos EUA, descobriu que quando a borracha era aquecida com enxofre tornava-se forte e mais elástica e o mais importante, já não era suscetível a mudanças de temperatura. Thomas Hancock no Reino Unido também fez a mesma descoberta, tornando o processo conhecido como vulcanização. Até

1890 a produção de borracha era pequena e com custo muito elevado devido à única fonte disponível de borracha localizar-se na América do Sul. Por esse motivo, Sir Henry Wickham coletou mudas de *Hevea brasiliensis* do Brasil, germinando-as e as plantando em algumas cidades do Sri Lanka, Malásia e Vietnam, chegando a alcançar em 1920 cerca de 90% da demanda de borracha necessária do mercado na época.

Em 1930, na Alemanha, as primeiras borrachas sintéticas eram produzidas. O maior avanço se deu durante a Segunda Guerra Mundial devido à interrupção do fornecimento de borracha natural. A indústria americana se motivou a desenvolver um método de produção em grande escala de borrachas sintéticas, com a produção focada principalmente em SBR (estireno-butadieno), base para a manufatura de pneus. (WHITE e KWANG-JEA, 2008)

Este avanço científico na área de borrachas sintéticas proporcionou o desenvolvimento de outros tipos de borrachas, tais como as Nitrílicas (NBR), a base de Neoprene, Silicone, Poliuretano, Etileno-propileno (EPDM, EPM), entre outras. O desenvolvimento de uma variedade de borrachas sintéticas foi necessário para compensar as deficiências da borracha natural, tais como, alta deformação, baixa resistência à luz, ao oxigênio e ao ozônio; baixa resistência ao calor e a fluídos orgânicos.

Em geral, tanto as borrachas sintéticas quanto a natural, são materiais que podem ser deformados em altas temperaturas, não sendo, portanto, adequadas para serem usadas na forma como são fornecidas, ou seja, brutas.

As características de flexibilidade e deformação das borrachas podem ser substituídas por um estado de elasticidade reversível através da incorporação de certos aditivos na borracha bruta. Quando a mistura da borracha e dos aditivos é aquecida ocorre uma reação química chamada de vulcanização ou cura da borracha. Neste processo as cadeias moleculares são unidas rapidamente em vários pontos por ligações cruzadas, prevenindo dessa forma o escorregamento das cadeias umas sobre as outras, reduzindo a possibilidade de fluir sob determinada tensão.

Diferente das borrachas brutas, os elastômeros vulcanizados são materiais elásticos que têm a propriedade de se deformarem substancialmente sob a aplicação de uma força e com capacidade de retornar a sua forma original quando essa força é retirada. Esta habilidade de recuperação de suas dimensões originais faz desses materiais fortes candidatos para serem utilizados nas mais variadas

As propriedades das borrachas de etileno-propileno conforme citado acima são superiores às das borrachas de uso comum tais como SBR, Silicone, NBR, etc.. Seu desempenho quando comparado com outras borrachas tem resultados muito superiores, possuindo maior durabilidade, menor necessidade de manutenção e muitas vezes um custo bem mais baixo de produção. O principal uso do EPDM é em aplicações automotivas como perfis, mangueiras e vedações (41 % do consumo global); construção civil como perfis, vedações e mantas para telhado (21% do consumo); cabos isolantes e revestimentos (6% do consumo).

As propriedades do EPDM são dependentes de alguns parâmetros, tais como:

- *peso molecular médio*: aumentando o peso molecular aumenta a viscosidade Mooney. As mudanças observadas estão associadas tanto a melhora nas propriedades mecânicas (p.ex. tensão e deformação), como a exigência de menores quantidades de aceleradores e aumento da possibilidade de incorporação de cargas e óleos.

- *distribuição do peso molecular*: Polímeros com larga distribuição de peso molecular possuem excelente processamento em moinho. Sua desvantagem é a lenta velocidade de vulcanização. Já os polímeros com estreita distribuição, a mais comum no EPDM, possibilita uma vulcanização mais rápida e de melhor qualidade.

- *proporção etileno/propileno*: a proporção de etileno/propileno pode ser controlada e estabelecida durante o processo de polimerização, dando origem a uma variada gama de proporções entre esses monômeros. Comercialmente podemos encontrar copolímeros com proporções de etileno/propileno variando desde 40/60% até 80/20%. Copolímeros com baixo teor de etileno (menor que 60%) são considerados amorfos, com melhor processabilidade em misturadores internos (Banbury) e ou cilindro aberto, facilitando a moldagem por transferência ou injeção. Copolímeros com teor de etileno maior que 60%, tendem a ser semicristalinos, característica que se acentua à medida que o teor do monômero aumenta. Os EPDM's que apresentam essa semicristalinidade tendem a apresentar maior termoplasticidade, assim o processamento da mistura é melhorado quando elaborado em misturadores internos. Esses EPDM's admitem grandes quantidades de cargas e plastificantes nas formulações. (Borracha atual, 2011)

- *tipo e conteúdo de dieno*: a densidade de ligação cruzada e a velocidade de vulcanização dependem diretamente do tipo e teor de dieno contido no copolímero. O aumento do teor de dieno proporciona vulcanização mais rápida, maiores tensões e módulos, melhorando a resistência à deformação por compressão e diminuindo o alongamento.

Normalmente três tipos diferentes de dieno são usados como terceiro monômero na produção de EPDM: ENB (Etilideno-Norborneno), 1,4 HD (1,4-Hexadieno) e o DCPD (Dicloropentadieno). Comparativamente, podemos dizer que o EPDM contendo ENB é 1,2 vezes mais energético (vulcanização mais rápida) que o EPDM contendo 1,4 HD e 1,8 vezes mais que o EPDM contendo DCPD. A polimerização com o dieno ENB é a mais utilizada pelos produtores de EPDM, por promover uma significativa redução das ramificações e principalmente por proporcionar uma vulcanização mais rápida com alta densidade de ligações cruzadas. (GROSSMAN, 1997), (RODGERS, 2004), (THOMAS, STEPHEN e ALEX, 2012)

As características e as propriedades do EPDM serviram de motivação para um grande número de trabalhos reportados na literatura com ênfase no estudo de blendas, compósitos e nanocompósitos a base de EPDM. Recentemente pesquisadores desenvolveram um nanocompósito de EPDM/poliimida carregado com nanosílica para utilização como isolante térmico em motores de foguete. A adição desses materiais aumentou as características isolantes e térmicas dos compostos. (SINGH, GUCHHAIT, *et al.*, 2013). Outro trabalho apresentou os estudos de blendas de borracha natural com EPDM virgem (BN/EPDM) e com EPDM reciclado (BN/R-EPDM) nas proporções de 90/10 até 50/50 (phr/phr) para cada mistura utilizando a quantidade fixa de 30 phr de negro de fumo como carga. Os pesquisadores avaliaram as propriedades mecânicas e de vulcanização para as diversas proporções de ambas as blendas e os resultados indicaram que em todas as proporções houve diminuição na resistência a tração e na elongação na ruptura à medida que se aumentou a quantidade de EPDM e R-EPDM na mistura. Os parâmetros de vulcanização (torque máximo, torque mínimo, tempo de pré-vulcanização e tempo de cura) das misturas aumentaram com o aumento de EPDM e R-EPDM na mistura. (NABIL, ISMAIL e AZURA, 2013).

Outros pesquisadores estudaram os efeitos da substituição parcial de sílica e/ou carbonato de cálcio (CaCO_3) por bentonita (Bt) no comportamento de cura, nas propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas e nas características morfológicas dos compósitos de EPDM. Os compósitos EPDM/sílica/Bt e EPDM/ CaCO_3 contendo 5 diferentes

quantidades de EPDM/carga/Bt (ex: 100/30/0, 100/25/5, 100/15/15, 100/5/25 e 100/0/30 phr foram preparados e os resultados mostraram que o tempo de cura e de pré cura diminuíram, enquanto que o índice de taxa de cura aumentou com o aumento de bentonita. As propriedades de tração do compósito de EPDM/CaCO₃/Bt aumentaram com a substituição de CaCO₃ por Bt de 0 a 30 phr de Bt. Já para o compósito EPDM/sílica/Bt o aumento nas propriedades foram alcançadas com 15 phr de Bt. Os estudos dinâmico mecânico revelaram uma forte interação carga-matriz, quando se aumentou a quantidade de Bt manifestada pelo abaixamento na temperatura de transição vítrea (T_g). As micrografias do MEV, mostraram que a incorporação de 15 phr Bt, melhorou a dispersão de sílica e aumentou a interação entre sílica e EPDM. (ISMAIL e MATHIALAGAN, 2012)

2.2.2 Compósitos e nanocompósitos a base de borracha (matrizes poliméricas)

A nanotecnologia pode ser considerada como uma ciência revolucionária dentro da pesquisa e desenvolvimento abrangendo diversas áreas da ciência. Contrariamente aos sistemas convencionais, a nanotecnologia envolve pesquisa e aplicações em materiais e estruturas em dimensões nanométricas, ou seja, na faixa de 1 a 100 nm.

Considerando a grande diversidade de aplicações tecnológicas, a nanotecnologia oferece novidades e versatilidade em diferentes campos da pesquisa. Por exemplo, além dos inúmeros estudos já descritos na literatura, recentemente a nanotecnologia foi aplicada nas áreas de nanoeletrônicos (KASHIMURA, NAKASHIMA, et al., 2003), biomateriais a base de polímeros (QIANA, XUA, et al., 2013), sistemas de liberação de fármacos (LIANG, ZHAO, et al., 2013), eletrodos poliméricos para células a combustível (GANDAVARAPUA, SABOLSKYB, et al., 2013), filmes poliméricos agregados camada por camada (KANGARLOU, AGHGONBAD e BARJISI, 2013), blendas poliméricas (APOSTOLO e TRIULZI, 2004) e nanocompósitos (WITT, TANG, et al., 2013).

Particularmente com relação aos nanocompósitos a base de materiais poliméricos, a pesquisa e desenvolvimento tem se beneficiado nos últimos anos dos processos de adição de cargas em dimensões nanométricas, ou seja, o “efeito nano” tem sido incorporado e avaliado nestes sistemas. Em muitos casos a presença de nanocargas proporcionou uma melhora nas propriedades dos compósitos poliméricos tradicionais. Como exemplo, uma importante aplicação

industrial de nanocompósitos poliméricos foi desenvolvida por Okada et al para utilização como cobertura da correia dentada nos motores dos automóveis da Toyota. Os pesquisadores desenvolveram um nanocompósito de Nylon-6 com argila mineral (montmorilonita) no qual a presença de somente 4,7% de argila em peso aumentou consideravelmente as propriedades mecânicas e térmicas do Nylon-6, possibilitando esta importante aplicação. (OKADA, FUKOSHIMA e INAGAKI, 1988)

Os termos compósitos e nanocompósitos referem-se a todos os materiais sólidos compostos por mais de um componente em fases separadas, ou seja, uma combinação de dois ou mais materiais. (STRONG, 2008), (WIEBECK e HARADA, 2005) Em termos conceituais, os materiais compósitos e/ou nanocompósitos são constituídos de uma fase contínua denominada matriz (podendo ser metal, cerâmica ou polímero) e de outra fase descontínua (dispersa) denominada reforço ou material reforçante nas dimensões micro- e/ou nanométricas (fibras/nanofibras, partículas/nanopartículas, whiskers, etc.). As propriedades podem variar em função de suas fases constituintes, de suas quantidades relativas, da interação matriz-reforço e da geometria da fase dispersa, isto é, de sua forma, tamanho, distribuição e orientação. (SHEIKH-AHMAD, 2009)

A distinção entre compósitos convencionais e nanocompósitos é basicamente relacionada à grande interação interfacial proporcionada pela dispersão uniforme das nanocargas. Essa propriedade se tornou uma característica peculiar dos nanocompósitos e que principalmente o diferencia dos compósitos convencionais. (MORALES, DE PAIVA e GUIMARÃES, 2006), (VAIA e WAGNER, 2004) (KUMAR, DEPAN, *et al.*, 2009)

No campo de estudo de borrachas, a necessidade de se adicionar cargas na matriz se tornou essencial para melhorar as propriedades mecânicas, tais como: módulo de elasticidade ou resistência à abrasão. Uma fina dispersão das partículas resultando em boa adesão na interface polímero/carga são requisitos básicos para alcançar o reforço ideal e baixa histerese em borrachas.

O negro de fumo e as cargas minerais são utilizados com frequência como carga de reforço em várias formulações de borrachas. As cargas de um modo geral podem ser definidas como partículas finamente divididas que são usadas para melhorar as propriedades desejadas em uma matriz polimérica, incluindo borrachas.

Em geral, a incorporação de cargas (argilas ou silicatos em camadas) em matrizes poliméricas fornece quatro diferentes estruturas:

(i) *a denominada convencional*, na qual a preparação de compósitos convencionais ou microcompósitos envolve a formação de agregados de partículas que podem se associar formando aglomerados, não favorecendo, dessa forma, a melhoria das propriedades desejadas; (ii) *parcialmente intercalado e esfoliado*, (iii) *completamente intercalado e disperso*, e, (iv) *completamente esfoliado e disperso*.

Nestas estruturas, os nanocompósitos intercalados consistem de uma inserção regular de polímeros entre as camadas de silicato, gerando, em consequência, uma forma cristalográfica regular. Em um nanocompósito esfoliado, as camadas individuais de silicatos são separadas e dispersas em uma matriz polimérica contínua, na qual a distância média entre as camadas é dependente da concentração da argila. Nanocompósitos esfoliados se caracterizam por possibilitar a máxima interação polímero/carga, exibindo, dessa forma, melhores propriedades. (THOMAS, STEPHEN e ALEX, 2012)

No contexto dos nanocompósitos a base de borrachas (matriz amorfa), a dispersão das nanocargas na matriz amorfas é um fator determinante para melhoria ou mudanças, tanto das propriedades mecânicas como térmicas do material. Por outro lado, a dispersão é particularmente dependente das interações carga-carga e carga-matriz na estrutura do nanocompósito. Uma forma de avaliar o efeito das interações nas características térmicas do material tem sido a análise via termogravimetria (TG), através da qual são avaliados parâmetros como a temperatura de decomposição, a taxa de variação de massa e a energia de ativação de processos de degradação térmica. Por exemplo, uma elevada interação carga-matriz resulta em valores de energia de ativação maiores devido à formação de ligações cruzadas e a consequente redução da mobilidade das cadeias poliméricas. (KRAKOVSKY, IKEDA e KOHJIYA, 2010), (THOMAS e STEPHEN, 2010)

Entre os inúmeros estudos descritos na literatura, destacam-se as pesquisas envolvendo borrachas como matrizes e a adição de cargas e nanocargas em sistemas como: estireno-butadieno e acrilonitrila-butadieno (MOSTAFA, ABOUEL-KASEM, *et al.*, 2009), blendas de borracha natural e borracha com alto teor de estireno (PAL, RAJASEKAR, *et al.*, 2010), monômeros de etileno-propileno-dieno (ZHENG, ZHANG, *et al.*, 2004) e borracha natural (ARROYO, LÓPEZ-MANCHADO e HERRERO, 2003). Os efeitos observados devido à adição de carga e nanocargas foram principalmente à diminuição no intumescimento e o aumento na resistência a compressão e abrasão, nas propriedades mecânicas, na temperatura de transição vítrea e na reação de vulcanização.

Na sequência serão descritas as propriedades e funções de cargas e nanocargas em geral, bem como as características e especificidades do caulim e nanocaulim utilizados no presente trabalho.

2.3 CARGAS MINERAIS

Uma alternativa adotada pelos fabricantes de peças à base de polímeros durante a crise do petróleo nos anos 60 e 70, foi adicionar cargas minerais como enchimento com objetivo principal de reduzir os custos dos produtos finais. O termo “carga de enchimento” ou “não reforçante” é muitas vezes enganoso, pois o principal objetivo na indústria era de redução de custos. Mais tarde, pesquisadores observaram que algumas dessas cargas tinham um papel importante também em modificar as propriedades mecânicas de diversos materiais poliméricos.

O termo “cargas minerais” tem sido muito utilizado e incluem qualquer partícula inorgânica de origem natural ou sintética, assim como as fibras de vidro. As cargas podem ser definidas de acordo com a sua capacidade de reforço como:

a) cargas inertes ou de enchimento: são utilizadas para diminuir os custos de produção de determinado artefato, os mais frequentemente utilizados são o caulim e o carbonato de cálcio. Também são usadas com frequência as baritas (sulfato de bário), mica, dióxido de titânio e silicatos.

b) cargas ativas ou de reforço: utilizadas com o objetivo de modificar as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, reológicas, etc., de um material. As principais cargas utilizadas são o negro de fumo e a sílica. (EHRENSTEIN, 2001)

Em compósitos tradicionais, a melhoria do desempenho (melhoria das propriedades) geralmente ocorre com a adição de 20 a 40% em massa de cargas, ou seja, uma quantidade muitas vezes excessiva em relação à massa do material. A adição em excesso pode promover o aparecimento de fatores indesejados como a redução da processabilidade e aumento do peso do produto final.

Com o objetivo de contornar estes problemas, durante os últimos anos uma nova geração de cargas em dimensões nanométricas tem sido avaliada com o intuito de substituir as cargas tradicionalmente utilizadas. É conhecido que as propriedades finais dos compósitos são

influenciadas pela natureza, propriedades e conteúdo dos componentes, assim como as dimensões dos componentes e interação entre matriz e fase dispersa. A eficiência quanto à melhoria das propriedades depende fortemente das características, da interação com a matriz polimérica e especialmente da razão de aspecto da carga (proporção comprimento/diâmetro). Neste contexto, compósitos poliméricos desenvolvidos com nanocargas que apresentam elevada razão de aspecto, por exemplo, os silicatos em camadas, nanotubos e nanofibras de carbono, tem sido bastante estudado nos últimos anos. Exemplos da literatura mostram que a combinação das dimensões das nanocargas e de uma razão de aspecto elevada, juntamente com uma boa dispersão na matriz polimérica, possibilita alcançar aumentos significativos nas propriedades desejadas, mesmo utilizando frações em volume de nanocargas na faixa de 5 a 10%, ou seja, a adição de nanocargas em quantidades relativamente pequenas. (MITTA, KIM e PAL, 2011), (OLAD, 2011)

Dimensionalmente três tipos diferentes de nanocargas são geralmente usadas para a preparação dos nanocompósitos. O primeiro tipo é aquele que apresenta somente uma dimensão em escala nano. Neste caso as nanocargas estão presentes na forma de camadas com espessura usualmente menores que 100 nm, enquanto que as dimensões laterais estão na faixa de centenas de nanômetros até microns. Argilas (camadas de silicatos) é um bom exemplo deste tipo de nanocarga. O segundo tipo possui duas dimensões em escala nanométrica enquanto que a terceira dimensão é maior que poucas centenas de nanômetros em tamanho. Em geral, possuem estrutura alongada e os principais exemplos são os nanotubos de carbono e as fibras de nanocelulose. No terceiro tipo estão incluídas as nanopartículas metálicas e as sílicas esféricas, ou seja, as três dimensões se apresentam em escala manométrica. (KARAK, 2009), (XANTHOS, 2010)

A Tabela 1 mostra exemplos da literatura nos quais foram adicionadas nanocargas a diferentes matrizes poliméricas. É possível observar que as nanocargas utilizadas possibilitam, além do aumento na rigidez e no módulo de reforço, alterar propriedades como a barreira a gases, estabilidade térmica, condutividade, etc. nas matrizes poliméricas avaliadas.

Tabela 1: Efeitos da adição de nanocargas em diferentes matrizes poliméricas para o aumento de algumas propriedades.

Nanocarga	Matriz polimérica	Propriedades modificadas	Bibliografia
MMT	Poliiolefina termoplástica	Rigidez.	(LEE, FASULO, <i>et al.</i> , 2005)
Cloisita (MMT)	Poliuretano	Barreira a gás.	(HERRERA-ALONSO, MARAND, <i>et al.</i> , 2009)
Sílica modificada	Poliestireno alta densidade	Estabilidade térmica e retardante a chama.	(KATANCIC, TRAVAS-SEJDIC e HRNJAK-MURGIC, 2011)
Nanotubo de carbono	Quitosana	Condutividade elétrica, estabilidade térmica e propriedades mecânicas.	(MARROQUIN, RHEE e PARK, 2013)
Garamite [®]	Poli(etileno-co-etil acrilato)	Reológicas e elétricas.	(FELLER, BRUZAUD e GROHENS, 2004)
Óxido de grafeno reduzido	Poli-isobutileno	Mecânicas, sensorial e de barreira a gás.	(KUMAR, CASTRO, <i>et al.</i> , 2013)

MMT: montmorilonita; Garamite[®]: mistura de montmorilonita intercalada com amônio alquila- amino.

Considerando que no presente trabalho foram utilizados como cargas caulim e nanocaulim, é apresentada a seguir uma breve descrição das propriedades desses materiais.

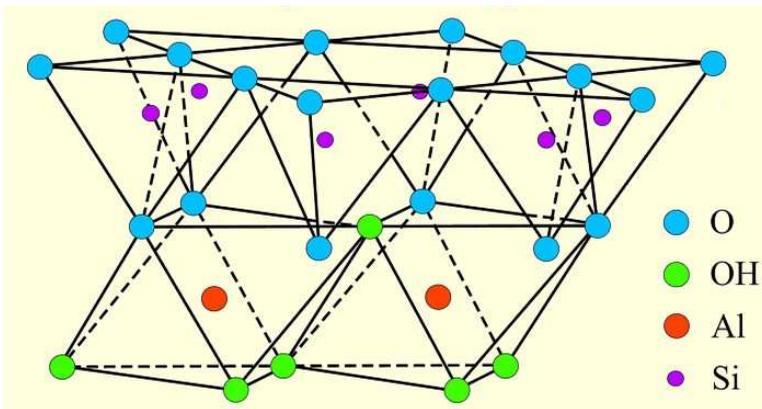
2.3.1 Caulim

Na indústria de borracha, os silicatos (argilas) minerais representam o maior volume de cargas e neste contexto, o caulim é um dos mais utilizados.

O caulim é um dos minerais mais importantes comercialmente e um dos mais abundantes do topo da crosta terrestre (profundidade de 10 metros). O caulim é extraído, pulverizado, refinado e purificado para remover contaminantes como areia, quartzo, mica, óxidos de ferro, entre outros, que em geral podem alcançar até 50% em volume. São obtidas ambas as argilas moles e duras, sendo que as moles possuem tamanhos de partículas $< 2 \mu\text{m}$ e as duras possuem partículas com tamanhos maiores.

O caulim possui a fórmula química básica $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, ou seja, é formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, incluindo, em seu subgrupo principalmente caulinita e haloisita. (WHITE e KIM, 2008) Em termos estruturais, os minerais de caulim são considerados filossilicatos dioctaédral do grupo 1:1, significando que a rede atômica contém basicamente uma folha de átomos de silício em coordenação tetraédrica com quatro átomos de oxigênio e uma folha de átomos de alumínio em coordenação octaédrica com dois átomos de oxigênio e quatro moléculas de água (Figura 2).

Figura 2: Representação esquemática da estrutura cristalina do caulim.



Fonte: Adaptado de (GRIM, 1962).

Inicialmente, o caulim foi utilizado basicamente na indústria cerâmica, porém, ainda em 1920 foi incorporado às indústrias de papel e de borracha. Atualmente, é considerado um dos principais minerais com imensa aplicação nas áreas tradicionais, mas também em setores como plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios, farmacêuticos entre outros. (TRIVEDI, BARKER, *et al.*, 2006)

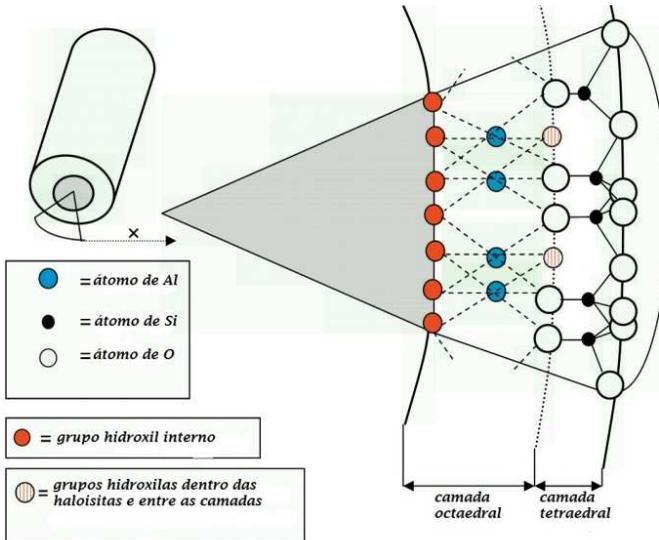
Estudos recentes têm avaliado as propriedades do caulim na forma modificada e não modificada como carga em borrachas e outros polímeros. (SUKUMAR e MENON, 2007), (XIANG e GU, 2006), (DE CARVALHO, CURVELO e AGNELLI, 2001). Foi estudado também como modificador na cristalização do polipropileno (LIU, HU, *et al.*, 2005), (ARIFIN, ARIFF e JIKAN, 2011), em sistemas aplicados na liberação controlada de nutrientes (SOLIHIN, ZHANG, *et al.*, 2011) e de fármacos (BONINA, GIANNOSI, *et al.*, 2007).

2.3.2 Nanocaulim (Nanotubos de haloisita)

A haloisita é uma argila mineral que faz parte do grupo do caulim com composição química semelhante e estrutura tubular. A haloisita contém dois tipos de grupos hidroxila, internos e externos, que estão situados entre suas camadas e a superfície dos nanotubos, respectivamente. Devido à estrutura em multicamadas, muitos dos grupos hidroxilas são grupos internos e somente poucos estão localizados na superfície da haloisitas. A superfície é praticamente composta de grupos O-Si-O (siloxanos) (Figura 3).

As partículas de haloisita podem adotar uma variedade de morfologias, sendo a mais frequente do tipo tubos ocos, curtos ou alongados com uma faixa ampla de comprimentos, embora também sejam encontradas nas formas esféricas, em placas e em prismas alongados e maciços. Muitos estudos de caracterização das haloisitas mostraram que dependendo da região de extração essas dimensões podem variar de 10-50 nm de diâmetro externo, 5-20 nm de diâmetro interno enquanto que os comprimentos podem ter cerca de 0,2-4 μm . (RAWTANI e AGRAWAL, 2012), (SANTOS, TOLEDO e SANTOS, 2009), (DU, GUO e JIA, 2010)

Figura 3: Estrutura cristalina do nanotubo de haloisita.



Fonte: Adaptado de (PASBAKSH, ISMAIL, *et al.*, 2009)

Comparado com outros silicatos assim como o caulim e a montmorilonita, a combinação da superfície de siloxano e geometria tubular favorecem a dispersão em uma matriz. (FROST e SHURVELL, 1997)

Devido a sua alta razão diâmetro-comprimento e baixa densidade de grupos hidroxilas na superfície, os nanotubos de haloisitas atraíram a atenção de pesquisadores de diferentes áreas. Em polímeros e borrachas, a haloisita tem sido utilizada na fabricação de nanocompósitos com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica e a resistência à chama e também como aditivo para aumentar o desempenho mecânico. Exemplos incluem o uso em matrizes poliméricas de polipropileno (PRASHANTHA, LACRAMPE e KRAWCZAK, 2011), resinas epóxi (TANG, YE, *et al.*, 2012) e borrachas (RYBINSKI e JANOWSKA, 2012), (MARNEY, RUSSELL, *et al.*, 2008), (LECOUVET, SCLAVONS, *et al.*, 2011), (ISMAIL e SHAARI, 2010), (PASBAKSH, ISMAIL, *et al.*, 2010), (ROOJ, DAS e HEINRICH, 2011) (GUO, CHEN, *et al.*, 2009). Outras aplicações incluem o uso em sistemas de liberação controlada e sustentada de agentes ativos

(AGUZZI, VISERAS, *et al.*, 2013), remoção de contaminantes e poluentes. (LIU, WAN, *et al.*, 2012)

2.4 VULCANIZAÇÃO DE BORRACHAS

Borrachas não vulcanizadas geralmente são pegajosas, facilmente deformáveis quando quente e quebradiça quando frio, e, geralmente, após aplicação de uma grande deformação sua forma original não é restabelecida, não favorecendo muitas aplicações. Dessa forma, a modificação das borrachas via processo de vulcanização é fundamental para a grande maioria das aplicações. A reação de vulcanização é um processo irreversível onde as ligações cruzadas formadas entre as cadeias da borracha originam estruturas de rede tridimensional. As cadeias da borracha são reticuladas em vários pontos ao longo do seu comprimento, não permitindo o movimento independente das mesmas. O processo de vulcanização converte os líquidos viscoelásticos a sólidos viscoelásticos com alta elasticidade. Assim, estes materiais podem sofrer uma considerável deformação sob tensão, no entanto, após a liberação da tensão, a borracha retornará a sua forma inicial, recuperando a energia armazenada durante a deformação. (VERDEJO, HERNANDEZ, *et al.*, 2011)

Entre os diversos processos para a formação de ligações cruzadas (vulcanização) em borrachas destacam-se a utilização de enxofre, e doadores de enxofre, peróxidos orgânicos, silanos, radiação UV, ondas ultrassônicas e micro-ondas. Em geral, os processos que utilizam enxofre e peróxido são os mais frequentemente utilizados.

A reação da borracha apenas com enxofre é muito lenta, de baixa eficiência e inadmissível a nível industrial, sendo necessária além do enxofre, a utilização de outros tipos de produtos químicos que forneçam o curso desejado da vulcanização. Uma formulação padrão de vulcanização inclui enxofre como agente de ligação cruzada, ativadores (usualmente óxido de zinco e ácido esteárico), um ou mais aceleradores (tiurans, sulfenamidas, guanidinas, etc.), retardantes e inibidores de pré-vulcanização. A adição de ativadores e aceleradores contribui para a diminuição do tempo de cura em cerca de 2-5 min. e abaixamento da temperatura de vulcanização. Os aceleradores ainda permitem uma reação mais eficiente com perfeito controle sobre o processo, e em adição, reduzem a quantidade de enxofre usado, evitando assim o florescimento (blooming) do enxofre que não reagiu, melhorando o envelhecimento do material.

O mecanismo de vulcanização por enxofre é complexo e controverso e pode ser resumido nas etapas seguintes: inicialmente o acelerador reage com o enxofre para produzir um polissulfeto mais reativo. Neste ponto, o Zn^{2+} (formado pela interação entre óxido de zinco e o ácido esteárico) forma complexos com os aceleradores e o composto de polissulfeto. Finalmente, a borracha de polissulfeto reage para formar ligações cruzadas de enxofre, do tipo cíclico ou C-S_x-C. (VERDEJO, HERNANDEZ, *et al.*, 2011), (HEIDEMAN, DATTA, *et al.*, 2005)

Diferentemente da vulcanização com enxofre que requer a presença de duplas ligações na cadeia da borracha, a vulcanização por peróxidos pode ocorrer em cadeias saturadas. Uma variedade de peróxidos pode ser usada para formar ligações cruzadas em diferentes tipos de borrachas. Esses peróxidos tem a habilidade de criar ligações cruzadas entre carbonos via radicais livres. A reação de vulcanização via peróxidos ocorre em três etapas: (i) o processo é iniciado pela cisão térmica homolítica de uma molécula de peróxido para formar dois radicais altamente energéticos, (ii) esses radicais reagem com a cadeia do polímero (borracha) removendo o átomo de hidrogênio alílico mais instável, (iii) na sequência, dois radicais adjacentes se unem para formar uma ligação cruzada. Esta ligação cruzada é forte e rígida e mais estável termicamente comparada com a ligação com enxofre. (IGNATZ-HOOVER e TO, 2004) Contrariamente ao sistema com enxofre, a velocidade de vulcanização com peróxido orgânico não pode ser modificada pela adição de outras substâncias, este depende somente do tempo de meia-vida do peróxido em uma dada temperatura. Além disso, a vulcanização por radicais produz reações secundárias de cisão polimérica, a clivagem beta dos radicais oxi e a destruição de macrorradicais pela dismutação¹ molecular. Essas reações competem entre si e consomem radicais em caminhos não produtivos, reduzindo a eficiência do processo de vulcanização e produzindo efeitos indesejados.

2.4.1 Cinética de vulcanização

O processo de vulcanização é bastante complexo e várias técnicas tem sido desenvolvidas para monitoramento do mesmo e para análise dos produtos formados. (VERGNAUD e ROSCA, 2009)

¹Dismutação: Este tipo de reação redox envolve os elementos que podem existir sob a forma de vários estados de oxidação (pelo menos três). (NIC, JIRAT e KOSATA, 2005-2012)

Especificamente com relação à vulcanização de borrachas a reometria de disco oscilatório (ODR) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), têm sido bastante utilizados.

As medidas no reômetro são baseadas no fato da densidade de ligação cruzada ser proporcional à rigidez da borracha e seu cálculo é baseado nas propriedades viscoelásticas dinâmicas obtidas em testes com equipamentos que acompanham o processo de cura.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) acompanha através da entalpia mudanças nos eventos físicos e químicos podendo ser estes endotérmicos ou exotérmicos, ou seja, determina a energia requerida durante as reações de vulcanização. Estas medidas podem ser monitoradas em função da temperatura ou do tempo. Assim, o grau de cura ou extensão de conversão (α) pode ser calculado através do pico do fluxo de calor de uma curva do DSC ou das propriedades viscoelásticas dinâmicas obtidas dos testes em reômetros.

A cinética da reação de cura após a etapa de indução pode ser relacionada com o tempo e a temperatura através da equação 1, onde,

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (1)$$

$d\alpha/dt$ é a velocidade de vulcanização, t é o tempo, K é a constante de velocidade específica na temperatura T e $f(\alpha)$ é a função correspondente ao modelo cinético do processo. Através de medidas de DSC sob condições isotérmicas, o grau de conversão (α) pode ser facilmente calculado a partir da equação 2, na qual ΔH_t é o calor acumulado no tempo t e ΔH_∞ é o calor total envolvido durante a vulcanização.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} \quad (2)$$

A função $K(T)$ na equação 1 é relacionada com a energia de ativação pela equação de Arrhenius (equação 3), onde, A é o fator pré – exponencial, E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases.

$$K(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

Combinando as equações 1 e 3, a seguinte relação (Equação 4) pode ser obtida:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (4)$$

A função $f(\alpha)$ depende do mecanismo seguido pela reação de cura ou reação de degradação. Assim, em uma reação simples, a função $f(\alpha)$ assume que a taxa de conversão é proporcional à fração de material não vulcanizado (Equação 5).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, n \geq 1 \quad (5)$$

Uma forma mais complexa da equação cinética assume o modelo conhecido como autocatalítico, que é representado pela equação 6, onde n e m indicam as ordens de reação.

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n, 0 \leq m \leq 1, \quad n \geq 1 \quad (6)$$

Para as reações não isotérmicas usando medidas de DSC, a mudança do grau de conversão com a temperatura é dada pela equação 7, onde $\beta = dT/dt$ é a taxa de aquecimento, $T_{\text{máx}}$ é a temperatura no ponto de máxima conversão, quando $d(d\alpha/dt)/dt = 0$. (GALIMBERTI, 2011)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT_{\text{máx}}} \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

A energia de ativação (E_a) da reação de vulcanização pode ser calculada usando os métodos de Kissinger e Ozawa, (Equações 8 e 9, respectivamente). (KISSINGER, 1957), (OZAWA, 1965)

$$E_a = -R \frac{d \ln(\beta/T_{\text{máx}}^2)}{d(1/T_{\text{máx}})} \quad (8)$$

$$E_a = -R \frac{d \ln \beta}{d(1/T_{\text{máx}})} \quad (9)$$

Os gráficos $\ln(\beta/T_{\text{máx}}^2)$ versus $1/T_{\text{máx}}$ para o método Kissinger ou $\ln \beta$ versus $1/T_{\text{máx}}$ para o de Ozawa permitem que um único valor de energia de ativação (E_a) seja determinado sem necessidade do conhecimento da ordem da reação. (ABDUL KADER e NAH, 2004)

2.4.2 Densidade de ligação cruzada e interação matriz - carga

No processo de vulcanização a quantidade ou densidade de ligações cruzadas formadas entre as cadeias da borracha é de fundamental importância para obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas, térmicas entre outras, quando comparado com materiais à base de borracha não vulcanizada. Características importantes relacionadas com o aumento no módulo de elasticidade e na diminuição do intumescimento da borracha em solventes adequados podem ser utilizadas como critério de comparação. O módulo de elasticidade e o intumescimento são utilizados para determinar a densidade de ligação cruzada dos materiais vulcanizados. No caso do intumescimento, esse envolve difusão de pequenas e móveis moléculas para o interior da estrutura da borracha, alojando-se entre as cadeias poliméricas até alcançar o equilíbrio de intumescimento, ou seja, quando a concentração do líquido é uniforme em toda a borracha. (DA COSTA, NUNES, *et al.*, 2001)

Para um dado solvente, quanto maior a quantidade da densidade de ligação cruzada menor será o intumescimento da borracha. Esta relação é expressa quantitativamente pela equação de Flory-Rehner (Equação 10) (FLORY, 1953). Esta equação é utilizada frequentemente para calcular a densidade de ligação cruzada (ν) a partir dos valores obtidos das medidas de intumescimento.

$$\nu = \frac{[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{\left[V_s \times \left(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right) \right]} \quad (10)$$

Nesta equação, V_s é o volume molar do solvente ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), V_r é a fração em volume do polímero no gel intumescido e χ é o parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins que é fornecido pela equação proposta por Hildebrand. (HILDEBRAND e SCOTT, 1950)

A fração de volume da borracha no gel intumescido V_r pode ser obtida através da Equação 11,

$$V_r = \frac{(M1 - \phi A_w) \rho_r^{-1}}{(M1 - \phi A_w) \rho_r^{-1} + A_s \rho_s^{-1}} \quad (11)$$

onde $M1$ é a massa da amostra antes do intumescimento, ϕ é a fração em massa dos componentes no vulcanizado, A_w perda de massa da amostra durante o intumescimento ($M1-M3$), A_s a massa do solvente absorvido ($M2-M3$), ρ_r é a densidade do polímero ou dos compósitos e ρ_s é a densidade do solvente.

No caso de borrachas vulcanizadas carregadas a densidade de ligação cruzada não pode ser somente atribuída às ligações químicas obtidas pelo processo de vulcanização, mas também deve ser considerada a densidade de interações entre borracha e carga. Levando em consideração esse argumento, as análises de intumescimento dos vulcanizados carregados é utilizado para avaliar a interação entre borracha e carga. Com os valores de V_{r0} e V_{rf} determinados com ajuda da equação 11 é possível determinar a extensão de reforço das cargas na borracha com ajuda das equações do modelo de Kraus (equações 12 e 13). (KRAUS, 1963)

$$\frac{V_{r0}}{V_{rf}} = 1 - m\phi / (1 - \phi) \quad (12)$$

Sendo m ,

$$m = 3C(1 - V_{r0}^{1/3}) + V_{r0} - 1 \quad (13)$$

Conforme visto anteriormente, V_{r0} e V_{rf} representam as frações em volume da borracha intumescida no solvente da amostra não carregada e da amostra carregada, respectivamente; ϕ é a fração em volume da carga no vulcanizado; C é uma constante característica da carga, porém independente do solvente. O parâmetro m é obtido da inclinação de V_{r0}/V_{rf} versus $\phi/(1-\phi)$ e fornece informações sobre a extensão de reforço ou seja, a medida de interação polímero-carga durante processo de intumescimento.

Se fortes interações são estabelecidas entre borracha e carga a restrição no intumescimento da borracha leva para diminuição da proporção V_{r0}/V_{rf} com o aumento da fração de carga, por outro lado, o aumento dessa proporção com aumento da fração de carga indica que a carga é do tipo não aderente à borracha. (BOKOBZA, 2004)

A capacidade de reforço ou interação borracha-carga, também pode ser analisada usando a Equação 14 (CUNNEEN e RUSSELL, 1969), onde z significa a fração em massa da carga no vulcanizado e a e b são constantes características do sistema.

$$\frac{V_{ro}}{V_{rf}} = ae^{-z} + b \quad (14)$$

Utilizando-se do gráfico de V_{ro}/V_{rf} versus e^{-z} , é possível determinar os valores de a (inclinação) e b (intercepto) e conforme o modelo de Cunneen e Russell, quanto maior o valor de a , maior será a capacidade de reforço da carga na matriz (borracha). (JAYASREE e PREDEEP, 2008)

2.5 ESTABILIDADE TÉRMICA DE POLÍMEROS

Os materiais produzidos a base de polímeros são de fundamental importância para manutenção e melhoramento da qualidade de vida das pessoas. A aplicação desses materiais está alcançando níveis nos quais são necessários materiais com propriedades cada vez melhores, aliado a um excelente desempenho. Esses materiais poliméricos têm uma durabilidade limitada, definida pelos seus processos de degradação, que podem ser muitas vezes mais curtas ou mais longas do que o desejado. (MARINOVIC-CINCOVIC, JANKOVIC, *et al.*, 2013)

A degradação de polímeros inclui todas as mudanças na estrutura química e nas propriedades físicas devido a reações que podem ser intra ou intermoleculares. Essas reações envolvem cisão de ligações químicas ou reticulação da cadeia da macromolécula levando a materiais com características diferentes daquelas do material inicial. A degradação pode ocorrer por processos físicos (ação térmica, mecânica, fotoquímica e por radiação de alta energia) ou processos químicos (oxidação, hidrólise, ozonólise, entre outras).

A degradação pode ocorrer durante o processamento, estocagem e/ou durante o uso do produto. Na prática quase sempre a degradação ocorre simultaneamente por mais de um processo, podendo ser termohidrolítica, termoxidativa, fotoxidativa, etc. (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005)

2.5.1 Degradação térmica de polímeros

O estudo e conhecimento da degradação térmica é uma ferramenta importante para o desenvolvimento de novas tecnologias, no processamento de polímeros e no entendimento dos mecanismos de decomposição dos materiais poliméricos. A sensibilidade térmica dos polímeros orgânicos está associada à característica estrutural formada

basicamente de átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de 300-850 kJ mol⁻¹. Na tabela 2 são apresentadas as energias de ligação mais frequentemente encontradas nos polímeros comerciais. Estas ligações poderão ser rompidas se for fornecida uma energia (aquecimento) igual ou superior à energia de ligação do polímero. (DE PAOLI, 2008)

Em geral, a degradação térmica pode ser dividida em três tipos. O primeiro é caracterizado pela completa degradação com quebra da cadeia principal. O segundo é caracterizado pela ruptura de fragmentos laterais da cadeia com formação de produtos voláteis e resíduos carbonizados. A ligação cruzada torna-se o terceiro tipo, formando pequenas quantidades de voláteis e grandes quantidades de resíduos. (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005)

Tabela 2: Energias de ligação para algumas ligações químicas encontradas em polímeros.

Tipo de ligação	Energia de ligação (kJ mol⁻¹)
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390
C-H aromático	460
C-F	486
C-Cl	340
C-C	348
C=C	612
C≡C	838
C-O	419
S-S	226

Fonte: Adaptado de (DE PAOLI, 2008)

O controle da degradação depende de diferentes fenômenos, incluindo os mecanismos químicos que são diversos, morfologia dos polímeros mudanças estruturais em polímeros, complexidade das reações de oxidação química, interação com cargas e outros aditivos, do processo de difusão e das reações complexas formadas com os aditivos estabilizantes.

Diferentes métodos de degradação térmica foram desenvolvidos ao longo do tempo, com destaque para a análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005)

2.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) ou termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a massa de um polímero é medida como uma função da temperatura ou do tempo. A TGA pode ser utilizada para avaliar tanto a decomposição e estabilidade térmica de materiais sob diferentes condições, como também a cinética dos processos (físico-químicos) que ocorrem na amostra. Em geral, somente com a TGA é difícil elucidar claramente o mecanismo de degradação térmica de um material polimérico. (MENCZEL e PRIME, 2009)

Entre os métodos de análise, o dinâmico (não isotérmico) é frequentemente utilizado, uma vez que possibilita estudar a cinética de degradação térmica global de polímeros, fornecendo informações confiáveis para o cálculo da energia de ativação, fator exponencial e ordem global de reação. Ao mesmo tempo, uma desvantagem do método é que este não fornece com precisão o mecanismo de degradação térmica devido à dificuldade para analisar misturas de gases produzidos.

Em função desta dificuldade, foi desenvolvido um método para a análise direta da composição do gás via monitoramento contínuo em função do tempo. A técnica de análise térmica combinada com técnicas analíticas (ex: espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de massa (MS) e cromatografia gasosa (CG)), são as mais comumente utilizadas e de grande importância na identificação dos produtos gasosos durante a pirólise, e, em particular, para estudo dos mecanismos de reação envolvidos no processo.

2.5.3 Análise de gás evoluído (EGA)

A análise de gás evoluído (EGA) é um termo geral para qualquer técnica que determina a natureza e a quantidade de produtos voláteis de uma amostra quando submetida a um programa controlado de temperatura. Esta liberação é acompanhada por efeitos térmicos e obviamente por perda de massa, que pode ser detectado por DTA ou DSC e TGA, respectivamente. Quando utilizado em combinação com TG ou DTA, a EGA é empregada para determinar a composição e a concentração dos gases evoluídos das reações de perda de massa. Dois métodos mais comumente utilizados de EGA, são a espectroscopia de massa (MS) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), neste o gás são monitorados continuamente como função de tempo ou temperatura. (HATAKEYAMA e QUINN, 1994)

A combinação de TGA e FTIR se caracteriza como uma ferramenta importante para avaliação dos processos de degradação de polímeros, copolímeros ou compósitos. O produto volátil do processo de decomposição da amostra é transportado através de uma linha de transferência para uma célula de gás no FTIR, sendo obtidos espectros em intervalos de tempo pré-determinados para avaliação dos gases produzidos. (GABBOTT, 2007)

2.5.4 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é outro método de análise térmica que determina a quantidade de calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico) por uma substância quando algum evento térmico - mudança química ou física - ocorre dentro da amostra. No DSC a diferença no fluxo de calor entre amostra e referência é registrada como uma função de temperatura. A referência é um material inerte assim como a alumina ou somente um cadinho de alumínio vazio. A temperatura de ambas a amostra e referência em um experimento são aumentadas em taxa constante.

O DSC fornece um rápido método para a determinação das propriedades térmicas dos materiais poliméricos, incluindo estudos da história térmica, testes do tempo de indução para reação de oxidação (OIT) e estudos cinéticos isotérmicos e não isotérmicos.

Uma das vantagens do DSC é que as amostras são facilmente inseridas no amostrador, necessitando de pouca ou nenhuma preparação resultando na obtenção das análises mais fácil e rapidamente. (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005), (GABBOTT, 2008)

2.6 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A análise termogravimétrica (TGA) conforme colocado anteriormente é utilizada para investigar a velocidade cinética da reação de degradação de polímeros, borrachas e outros materiais. As duas abordagens básicas para determinação dos parâmetros cinéticos da reação envolvem: i) o método isotérmico, em que a amostra é rapidamente aquecida a uma temperatura pré-determinada e o comportamento da amostra é monitorado como função do tempo; ii) o método não isotérmico (dinâmico) onde a resposta da amostra é registrada usualmente em uma taxa constante através de um programa de temperatura. (HATAKEYAMA e QUINN, 1994)

O interesse pelas reações cinéticas de sólidos iniciou no século 20 em função do desenvolvimento de técnicas experimentais como a termogravimetria (TG), análise termodiferencial (DTA) e análise de gases evoluídos (EGA). Inicialmente, os estudos cinéticos de degradação de materiais foram realizados sob condições isotérmicas, e os métodos não isotérmicos foram utilizados basicamente para seguir reações no estado sólido, porém sem avaliação cinética do processo. Desta forma, os conceitos associados com cinética de degradação de polímeros, borrachas e outros materiais no estado sólido foram estabelecidos, tendo como base experimental, condições isotérmicas. (VYAZOVKIN e WIGHT, 1998)

Em geral, a maioria dos métodos usados na área de análises térmicas considera a taxa de conversão como sendo somente função de duas variáveis, T e α , conforme equação 1.

A dependência com a velocidade do processo é representada pela constante de velocidade $k(T)$ e com a extensão da conversão por $f(\alpha)$. A equação 1 descreve a velocidade de um processo em uma única etapa.

A extensão de conversão, α , (Equação 15) é determinada experimentalmente como uma fração da mudança total em uma propriedade física que acompanha um processo. Se um processo é acompanhado por perda de massa, a extensão de conversão é avaliada como uma fração da perda de massa total no processo, no caso contrário se um processo é acompanhado de liberação ou absorção de calor, a extensão de conversão é avaliada como fração do calor total liberado ou absorvido no processo. Em ambos os casos, α varia de 0 até 1,0 a medida que o processo avança de um estado inicial ao final. A equação 15 representa a extensão de conversão (α) na qual m_0 , m_t e m_f definem as massa inicial, num tempo desejado e final das amostras.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (15)$$

A dependência da temperatura com a velocidade do processo é tipicamente definida pela equação de Arrhenius (Equação 3). Conforme demonstrado anteriormente, a combinação da equação 3 com a equação 1, resulta na equação 4, que representa a base para métodos cinéticos diferenciais. Esta equação é aplicável para qualquer programa de temperatura, seja este isotérmico ou não isotérmico.

Dessa forma, integrando a equação 4, obtém-se a equação 16, que tipicamente representa o modelo de reação na sua forma integrada.

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt} = A \int \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt \quad (16)$$

As análises cinéticas podem ser direcionadas para um propósito experimental ou teórico. A análise experimental estaria associada à previsão das velocidades dos processos e dos tempos de vida dos materiais. O uso como proposta teórica de análises cinéticas está associada à interpretação de parâmetros cinéticos determinados experimentalmente. Cada parâmetro cinético pode ser associado a algum conceito teórico fundamental. Particularmente com referência a equação 16, E está associado com a barreira de energia, A com a frequência de vibração do complexo ativado e $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ com o mecanismo de reação.

Entre os métodos cinéticos, o isoconversional tem sido o mais utilizado, embora os resultados obtidos devam ser cuidadosamente interpretados para que não ocorram conclusões errôneas quanto à natureza do mecanismo que rege a transformação.

2.6.1 Método isoconversional

O método isoconversional tem como princípio a condição de que as velocidades da reação de conversão (α) constante são unicamente função da temperatura. Nesta condição, é possível estabelecer que a derivada logarítmica da equação da velocidade de reação (Equação 1), considerando α constante, é representada pela Equação 17, onde o subscrito α indica valores relacionados com um determinado grau de conversão. Sendo α constante, $f(\alpha)$ é também uma constante, e neste caso,

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha \quad (17)$$

o segundo termo do lado direito da equação 17 é igual zero, obtendo-se portanto a Equação 18.

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha = -\frac{E_\alpha}{R} \quad (18)$$

De acordo com a equação 18, a dependência da temperatura com a extensão de conversão pode ser usada para avaliar os valores de energia de ativação (E_α) isoconversional, sem assumir ou determinar qualquer modelo de reação.

A dependência da E_α com α é importante para avaliar processos cinéticos com mais de uma etapa de reação. Uma variação significativa de E_α com α indica que o processo é cineticamente complexo, isto é, não seria possível aplicar uma equação relacionada a uma única etapa (Equação 1) para descrever a cinética de um processo ao longo de toda a faixa de conversão e temperatura experimental. A ocorrência de um processo em várias etapas não invalida a aplicação do princípio isoconversional, embora este seja rigorosamente mais adequado para um processo de etapa única.

O método isoconversional pode ser dividido em duas categorias: diferencial e integral. O método diferencial mais comum é o de Friedman, (FRIEDMAN, 1964), (VYAZOVKIN, BURNHAM, *et al.*, 2011) que tem como base a Equação 19, aplicável para qualquer programa de temperatura.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (19)$$

Para um específico α , o valor de E_α é determinado através da inclinação de uma reta de $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ versus $1/T_{\alpha,i}$. O índice i é introduzido para denotar vários programas de temperatura e $T_{\alpha,i}$ é a temperatura na qual a extensão de conversão α é alcançada nesta temperatura.

O método integral tem como base a aplicação do princípio isoconversional descrito pela equação 16. A integral na equação 16 não tem uma solução analítica para um programa de temperatura arbitrário. Embora, uma solução analítica possa ser obtida por um programa de temperatura isotérmico representado pela Equação 20 que possibilita ser rearranjada para obtenção da Equação 21, onde, $t_{\alpha,i}$ significa o tempo para alcançar um determinado valor de conversão em diferentes temperaturas T_i . O valor de E_α é determinado da inclinação da reta de $\ln t_{\alpha,i}$ versus $1/T_i$.

$$g(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) t \quad (20)$$

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln \left[\frac{g(\alpha)}{A_\alpha} \right] + \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad (21)$$

Para um programa de taxa de aquecimento linear $\beta=dT/dt$, a equação 16 se transforma na equação 22 onde sua integral também não possui solução analítica.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (22)$$

Assim, a integral da equação 22 pode ser substituída por várias aproximações que fornecerão simples equações lineares (Equação 23) usadas para estimar a energia de ativação (E_a). (STARINK, 2003), (VYAZOVKIN, 2001)

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B}\right) = \text{Const} - C \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (23)$$

Na equação 23, os parâmetros B e C são determinados pelo tipo de aproximação integral utilizada. Por exemplo, a aproximação de Doyle (DOYLE, 1962) fornece B=0 e C=1,052 e permite que a equação 23 se transforme na forma conhecida de Ozawa e/ou Flynn and Wall:

$$\ln(\beta_i) = \text{const} - 1.052 \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (24a)$$

ou

$$\log(\beta_i) = \text{const} - 0,457 \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (24b)$$

A aproximação integral de Doyle pode introduzir alguns erros na estimativa da E_α , principalmente se esta última variar com o grau de conversão (α). Uma aproximação mais precisa feita por Murray e White (MURRAY e WHITE, 1955) dá origem aos parâmetros B=2 e C=1 que fornece outra equação conhecida de Kissinger-Akahira-Sinose:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{Const} - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (25)$$

Comparado com o método de Ozawa e/ou Flynn-Wall, o método de Kissinger-Akahira-Sinose oferece um aumento significativo na precisão dos valores de E_α .

Uma vez que as citadas equações 24a ou 24b e 25 são facilmente resolvidas por análise de regressão linear, é recomendado usar a equação com maior precisão, nesse caso a equação 25. (VYAZOVKIN, BURNHAM, *et al.*, 2011)

2.6.2 Modelos cinéticos de degradação térmica

Quando um sólido é aquecido podem ocorrer processos de desolvatação, fusão, transformação polimórfica, sublimação e degradação. As reações de degradação e transformação polimórfica são as que mais comumente ocorrem. Embora as reações em estado sólido possam ocorrer via diferentes processos, os mais estudados são aqueles que envolvem variação de massa ou mudança na entalpia e suas cinéticas podem ser seguidas principalmente por métodos termoanalíticos como termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Outras técnicas como difração de pó por raios-X (PXRD) (CHEN, STOWELL, *et al.*, 2010) e ressonância magnética nuclear (RMN) (JONES, WINTE, *et al.*, 2005) também tem sido consideradas. Para estes métodos, será necessário relacionar o parâmetro medido com o grau de conversão (α) que é um dos fatores importantes nas equações cinéticas.

Conforme apresentado anteriormente, análises cinéticas podem ser realizadas tanto por métodos de modelo livre (isoconversional) ou de modelo de ajuste. Os modelos livres tem a vantagem de calcular a E_a sem a necessidade de assumir um modelo de reação. Embora, alguns métodos necessitem de um modelo de reação para uma completa descrição da reação no estado sólido. (KHAWAM e FLANAGAN, 2006)

Um modelo é uma descrição teórica, matemática do que ocorre experimentalmente. Nas reações no estado sólido, diferentes formas matemáticas diferenciais $f(\alpha)$ e integrais $g(\alpha)$ dependendo do mecanismo físico assumido nas derivações e integrações matemáticas foram propostas na literatura. (VYAZOVKIN, 2006) Esses modelos foram propostos por assumir uma força motriz, por exemplo, nucleação e crescimento, difusão, interface de crescimento e uma simplificada e homogênea geometria. As funções diferenciais $f(\alpha)$ e integrais $g(\alpha)$ para os mecanismos frequentemente mais utilizados nas reações no estado sólido estão apresentadas na Tabela 3. Embora, algumas funções $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ não possam descrever com sucesso determinados processos reais no estado sólido devido à heterogeneidade dos reagentes no estado sólido. Essas funções são, conforme colocado acima, expressões

algébricas dos modelos físicos simplificados que assumem, por exemplo, que o sistema tem uma simples e homogênea geometria. Alguns desvios dos modelos cinéticos são esperados, e implicam numa limitação das análises cinéticas porque nenhum dos modelos cinéticos propostos ajustará corretamente todos os dados experimentais. Para contornar essas limitações uma solução alternativa é o uso dos modelos cinéticos empíricos.

Uma das principais equações empíricas foi à proposta por Sestak e Berggren (ŠESTÁK e BERGGREN, 1971) (Equação 26) representada por,

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n (-\ln(1 - \alpha))^p \quad (26)$$

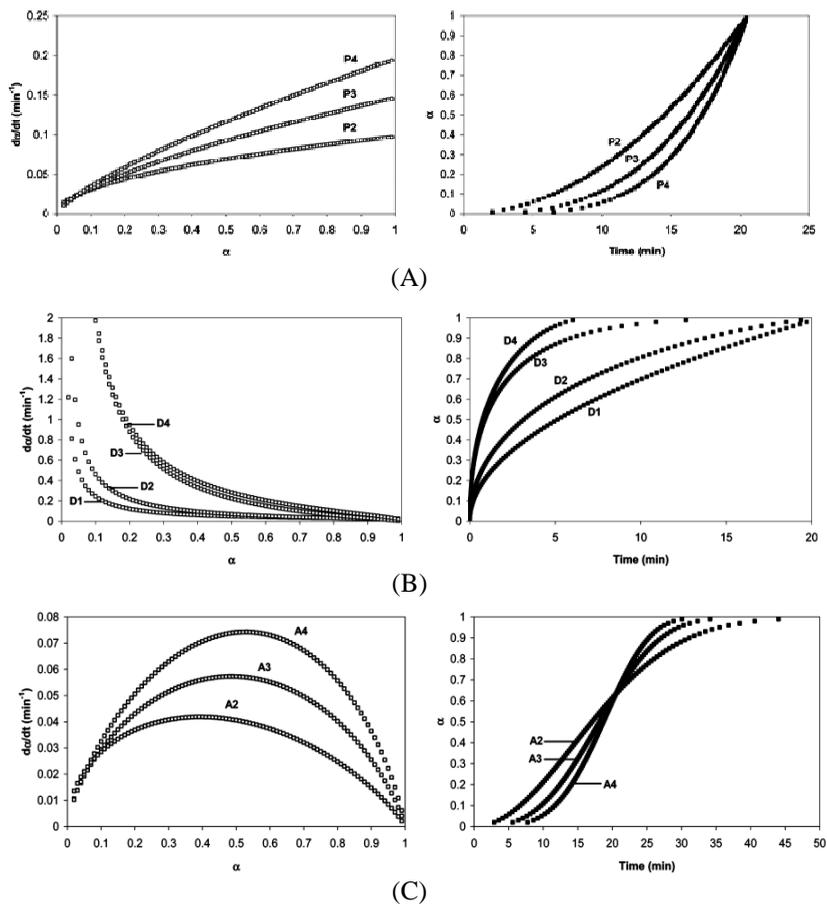
onde m , n e p são os expoentes (geralmente não inteiros) e independentes da temperatura e que possui significado dos parâmetros cinéticos do processo. (MÁLEK e CRIADO, 1992) Dependendo da combinação desses três expoentes um número de diferentes modelos de reação pode ser representado. Alguns modelos específicos serão discutidos mais adiante.

Os modelos de reação são geralmente classificados de acordo com a forma gráfica de suas curvas isotérmicas (α vs t ou $d\alpha/dt$ vs α) ou curvas não isotérmicas (α vs T ou $d\alpha/dT$ vs α) e em função de representações matemáticas.

Os modelos cinéticos podem ser reduzidos entre três principais tipos: acelerantes, desacelerantes e sigmoidais (muitas vezes chamado de autocatalítico). O modelo acelerante representa o processo cuja taxa de conversão ($d\alpha/dt$) aumenta continuamente à medida que se aumenta a extensão da reação e alcança seu máximo no final do processo. O modelo do tipo desacelerante representa o processo cuja taxa tem um máximo no início do processo e diminui continuamente à medida que a conversão aumenta. O modelo sigmoidal representa o processo cujo estado inicial e final demonstram respectivamente o comportamento acelerante e desacelerante de modo que a taxa alcance seu máximo em algum valor intermediário da extensão de conversão.

Na Figura 4 são apresentados alguns exemplos dos modelos de reação no estado sólido para os dados isotérmicos. (KHAWAM e FLANAGAN, 2006), (GALWEY e BROWN, 1998)

Figura 4: Gráficos de $d\alpha/dt$ vs. α e α vs. Tempo (min.) dos modelos de reação no estado sólido da Tabela 3; dados simulados com uma taxa constante de $0,049 \text{ min}^{-1}$: acelerante (A); desacelerante (B) e sigmoidal (C).



Fonte: Adaptado de (VYAZOVKIN e WIGHT, 1997)

Conforme apresentado anteriormente, a combinação dos expoentes da equação de Sestak e Berggren (Equação 26), uma variedade de modelos de reação pode ser descrito. Alguns desses modelos específicos serão discutidos em seguida.

Modelo de Nucleação: As cinéticas de muitas reações no estado sólido foram descritas por modelos de nucleação, especificamente, baseados no modelo de Avrami. (AVRAMI, 1939) Essas reações incluem cristalização, transição cristalográfica, decomposição, adsorção

e desolvatação. Os cristais têm energias locais flutuantes devido a impurezas, superfícies, bordas, deslocamentos, rachaduras e defeitos. Muitas imperfeições são locais para reação de nucleação desde que a energia de ativação da reação seja minimizada neste local. Assim, estes são chamados de locais de nucleação.

Uma reação comum em cinética no estado sólido pode ser representada pela equação 27, onde, um sólido (A) decompõe pela ação



do calor para produzir um sólido (B) e um gás (C). A nucleação pode ser definida como a formação de uma fase com um novo produto (B) em pontos reativos (locais de nucleação) na rede do reagente (A).

Modelo de Difusão (D): O processo de difusão participa em muitos tipos de mudanças químicas envolvendo sólidos. Dois importantes modelos de reação em que a difusão controla a cinética podem ser destacados: (i) a decomposição de sólidos em que a taxa de reação é controlada pela liberação difusiva de um produto volátil; (ii) as reações entre sólidos onde um produto sólido é formado entre os reagentes, de modo que o progresso é mantido pelo transporte através da camada de barreira (interfaces de reação). Em reações controladas por difusão, a taxa de formação dos produtos diminui proporcionalmente com a espessura da camada de barreira do produto. (GALWEY e BROWN, 1999)

Modelo de contração geométrica (R): Esses modelos assumem que a nucleação ocorre rapidamente na superfície do cristal. A taxa de degradação é controlada pela reação resultante da interface em direção ao centro do cristal. Dependendo da forma do cristal, diferentes modelos matemáticos podem ser derivados. (KHAWAM e FLANAGAN, 2006)

Ordem da reação (F): Modelos baseados na ordem da reação são os modelos mais simples uma vez que são similares àqueles utilizados em cinéticas homogêneas. Nesses modelos, a taxa de reação é proporcional à concentração, quantidades ou frações remanescentes dos reagentes elevados a uma potência específica (inteira ou fracional) que corresponde à ordem de reação (n).

Para encontrar qual modelo cinético é o mais provável para as reações de degradação térmica de sólidos, as metodologias mais utilizadas são os métodos propostos por Criado (CRIADO, 1978) que permitem a comparação dos dados experimentais com as curvas padrão

teóricas e o método de Coats-Redfern (COATS e REDFERN, 1964) que avalia o melhor ajuste linear para um dado modelo cinético. (BADIA, SANTONJA-BLASCO, *et al.*, 2010)

2.6.3 Métodos de ajuste do modelo

Ajuste do modelo é a derivação dos parâmetros cinéticos associados com um modelo de reação ($g(\alpha)$ ou $f(\alpha)$) particular que é considerado para representar a dependência da taxa de conversão da reação. As formas integral e diferencial do modelo da reação são definidas pelas equações 1 e 11 que representam a equação geral das reações cinéticas e a forma integral do modelo da reação, respectivamente. Alguns modelos cinéticos mais comuns para as reações no estado sólido são mostrados na Tabela 3.

O método de Coats-Redfern é um método integral e um dos mais utilizados para avaliar o mecanismo de degradação térmica a partir de dados não isotérmicos. Esse método utiliza aproximações assintóticas (SENUM e YANG, 1977) para a resolução da equação integral 22, resultando na equação 28:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (28)$$

Este método consiste em inserir no lado direito da equação 28 várias funções integrais $g(\alpha)$ descritas na Tabela 3. A resultante é um conjunto de inclinações obtidas pelo gráfico de $\ln [g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para cada função $g(\alpha)$, onde é possível determinar o fator de frequência (A) pelo intercepto da reta e a E_a da inclinação da reta. A E_a encontrada pelo método de Coats-Redfern é comparada com a E_a obtida pelos métodos isoconversionais (OWF, KAS e FR). Então o modelo que apresentar E_a com valor próximo e com coeficiente de correlação (R^2) bom, será o modelo ou mecanismo de reação de degradação mais provável para as amostras estudadas.

Tabela 3: Expressões algébricas para $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ utilizadas em reações cinéticas no estado sólido.

Modelo	Forma diferencial ($f(\alpha)$)	Forma integral ($g(\alpha)$)
Lei das potências (P_2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Lei das potências (P_3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Lei das potências (P_4)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Nucleação e crescimento unidimensional Avrami –Erofejev (A_2)	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Nucleação e crescimento bidimensional Avrami –Erofejev (A_3)	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Nucleação e crescimento tridimensional Avrami –Erofejev (A_4)	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Contração unidimensional (R_1)	1	α
Contração de área (R_2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
Contração de volume (R_3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
Difusão unidimensional (D_1)	$1/(2\alpha)$	α^2
Difusão bidimensional (equação de Valensi) (D_2)	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
Difusão tridimensional (equação de Jander) (D_3)	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Difusão tridimensional (equação de Ginstling-Brounshrein) (D_4)	$3/[2((1-\alpha)^{1/3} - 1)]$	$1-(2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$
Ordem zero (F_0/R_1)	1	α
Primeira ordem (F_1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Segunda ordem (F_2)	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)] - 1$
Terceira ordem (F_3)	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2} - 1]$

Fonte: (KHAWAM e FLANAGAN, 2006)

2.6.4 Método Criado

O método de Criado emprega curvas teóricas de referência, muitas vezes chamadas de curvas mestras, que possibilita uma análise fácil e rápida dos possíveis mecanismos da reação através dos dados experimentais da primeira derivada de degradação térmica. Partindo da equação 4 que descreve a velocidade da reação e considerando que a temperatura da amostra aumenta em uma taxa constante, β , a equação 4 pode ser integrada e tornar-se a equação 29,

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{E\beta} e^{-E/RT} \quad (29)$$

Das equações 4 e 29, obtém-se:

$$g(\alpha) = \frac{RT^2}{E\beta} \frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{f(\alpha)} \quad (30)$$

usando um ponto de referência em $\alpha = 0,5$ a equação 31 pode ser obtida

$$g(\alpha) = \frac{RT_{0,5}^2}{E\beta} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{0,5} \frac{1}{f(0,5)} \quad (31)$$

onde $T_{0,5}$ e $(d\alpha/dt)_{0,5}$, são respectivamente, a temperatura e a taxa da reação quando $\alpha = 0,5$.

Combinando as equações 29 e 30, a Equação 32 pode ser facilmente obtida,

$$\left(\frac{T}{T_{0,5}} \right)^2 \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{0,5}} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)} \quad (32)$$

Dessa forma, o modelo de Criado pode ser expresso pela Equação 33, na qual o lado esquerdo da equação $\frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)}$ representa a curva teórica ou curvas mestras que são características de cada mecanismo de reação,

$$\frac{Z(\alpha)}{Z(0,5)} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}} \right)^2 \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0,5}} \quad (33)$$

Enquanto que o lado direito da equação pode ser obtido de dados experimentais. A comparação de ambos os lados da equação 33, nos

permitirá identificar qual o modelo cinético descreve um processo experimental. (ABOULKAS, EL HARFI e EL BOUADILI, 2010)

Na literatura são encontrados diversos métodos para estimar os mecanismos de degradação no estado sólido. Neste trabalho foram escolhidos os dois métodos apresentados acima devido a seu grande número de aplicações na literatura em diferentes sistemas poliméricos. O intuito aqui é de propor qual o mecanismo de degradação é o mais provável de ocorrer para as amostras tanto vulcanizadas quanto não vulcanizadas de EPDM sem carga e carregadas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1.1 Materiais

O elastômero utilizado como matriz foi o EPDM Keltan 21 (Monômeros de Etileno, Propileno e Dieno) com teor de norborneno (ENB) 6,1 % (determinado pela norma ASTM D-6047) e teor de etileno 60,3 % (pela norma ASTM D-3900), semicristalino, com valor viscosidade Mooney (ML 1+4 a 125°C) de 25 MU (ISO 289), gentilmente doado pela Regional Química, Canoas-RS. As cargas utilizadas foram o caulim OB 2870 com dimensões das partículas de aproximadamente 2 μm , cedido pela Minérios Ouro Branco Ltda. e o nanocaulim (nanotubo de haloisita) com diâmetro de 30-70 nm e comprimento de 0,25-4 μm adquirido da Sigma-Aldrich. O agente de vulcanização (enxofre puro) e os ativadores da vulcanização (óxido de zinco e o ácido esteárico) utilizados foram da marca Vetec. Os aceleradores utilizados foram o dissulfeto de mercaptobenzotiazila (MBTS) e o dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD) fornecidos pela NSO Borrachas.

3.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

3.2.1 Formulação das misturas

Para o estudo do efeito da presença de caulim e de nanocaulim na matriz de EPDM foram preparados dois tipos de formulações: a primeira consiste em preparar misturas somente de EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim sem aditivos de vulcanização e as composições preparadas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Composição das misturas de EPDM/Caulim e /ou nanocaulim.

Composição (phr)	EPDM	Caulim	Nanocaulim
EPDM puro	100	-	-
Caulim10	100	10	-
Caulim20	100	20	-
Caulim40	100	40	-
Caulim60	100	60	-
Nanocaulim3	100	-	3
Nanocaulim5	100	-	5
Nanocaulim10	100	-	10
Nanocaulim15	100	-	15
Nanocaulim20	100	-	20
Nanocaulim40	100	-	40

phr - parts per hundred rubber

A segunda formulação foi preparada adicionando-se aditivos específicos para o processo de vulcanização. A Tabela 5 mostra as quantidades e variações das cargas utilizadas no processo de vulcanização. Os aditivos foram adicionados respeitando a ordem da tabela 5. (GARBIM, 2012)

Tabela 5: Formulação da vulcanização de EPDM.

Formulação (phr)	
EPDM	100,00
Ácido esteárico	1,50
Óxido de zinco	5,00
Caulim	variável*
Nanocaulim	variável**
MBTS	0,80
TMTD	1,50
Enxofre	1,50
Total	110,30

* Composições estudadas 10, 20, 40 e 60 phr de caulim.

** Composições estudadas 3, 5, 10, 15, 20 e 40 phr de nanocaulim.

3.2.2 Processamento das misturas

As misturas do EPDM, cargas e aditivos foram realizadas em um reômetro de torque (HAAKE PolyLab QC, Thermo Scientific) na temperatura de 110 °C e velocidade dos rotores de 50 rpm por um tempo aproximado de 9 minutos (torque constante).

A quantidade em massa das composições foi calculada considerando o volume da câmara interna (69 cm³) utilizando um fator de enchimento total de 80%. A quantidade de massa adequada para fornecer um torque ideal foi definida a partir do cálculo (densidade x volume x fator de enchimento = 0,86 g/cm³ x 69 cm³ x 0,80 = 47,50g).

Assim a quantidade em massa de cada componente da formulação foi calculada e adicionada na câmara interna. As condições de processamento iniciaram com o aquecimento da câmara de mistura até a temperatura pré-definida. Primeiramente adicionou-se o EPDM na câmara interna e após 3 minutos para a estabilização do torque, foi adicionada a carga (caulim ou nanocaulim) e o sistema foi deixado misturar até o torque tornar-se novamente constante.

No caso das amostras preparadas pelo processo de vulcanização, após a adição do EPDM e das cargas, foram adicionados os aditivos na seguinte ordem: ácido esteárico, óxido de zinco, MBTS, TMTD e por último o enxofre. A mistura foi considerada completa (tempo de processamento) após a estabilização do torque.

3.2.3 Processo de vulcanização

As amostras preparadas no misturador interno foram vulcanizadas em molde para compressão utilizando uma termoprensa com controle de pressão e aquecimento. A temperatura utilizada foi de 170 °C e a pressão aplicada foi de 20 kgf m⁻² por um período de 15 minutos.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS (AMOSTRAS)

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR para os sistemas foram realizadas em um espectrofotômetro IR Prestige-21 da marca Shimadzu, utilizando o acessório de ATR (Refletância Total Atenuada). Os espectros foram obtidos na região espectral de 4000-650 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.2 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração, tais como o módulo de elasticidade, a tensão máxima e a alongação na ruptura foram medidas em uma máquina universal de ensaio da marca EMIC modelo DL 500, com velocidade entre as garras de 500 mm min.⁻¹. As amostras dos sistemas não vulcanizados e vulcanizados foram condicionadas em temperatura ($25,5 \pm 1^\circ\text{C}$) e umidade (25%) controladas por dois dias antes dos experimentos. Os corpos de prova nas dimensões de (C x L x E= 11 cm x 1 cm x 0,1 cm) foram obtidos através da moldagem por prensagem em termoprensa. Para cada formulação de todos os sistemas foram realizadas 10 replicações.

Para os resultados do módulo e da alongação na ruptura dos sistemas não vulcanizados e vulcanizados foi utilizada a análise de variância (ANOVA) com um fator para avaliar as diferenças significativas entre os tratamentos por meio do teste F, e em seguida foi utilizado o teste de Tukey para comparação das médias. O nível de significância utilizado foi de 5% e os dados foram tratados utilizando o software STATISTICA 7.0.

3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas para avaliar o efeito do caulim e nanocaulim na reação de vulcanização e na temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos de EPDM. As medidas foram realizadas em um equipamento modelo DSC-50 da Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 50 e 100 ml. min.⁻¹.

3.3.3.1 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)

Para determinação das T_g 's das amostras foram realizadas em uma única corrida na taxa de aquecimento de $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de aproximadamente 10 mg.

3.3.3.2 Análise da cinética de vulcanização por DSC

Para análises das reações de vulcanização do EPDM foi utilizado o método dinâmico (não isotérmico) em amostras com massa entre 10-15 mg. Os testes dinâmicos foram realizados nas taxas de aquecimento de $2,5, 5, 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$, determinando-se a partir das curvas obtidas, a entalpia de vulcanização (ΔH_v) e a temperatura na qual a velocidade

de vulcanização foi máxima ($T_{máx}$). Os valores de ($T_{máx}$) foram utilizados na determinação da energia cinética (E_a) de vulcanização.

3.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

A análise térmica por TG foi utilizada para avaliar a variação de massa da amostra dos sistemas de EPDM/caulim e/ou nanocaulim em função da temperatura. Estas análises foram realizadas em um equipamento modelo TG - 50 da Shimadzu com fluxo contínuo de 50 e 100 ml. min⁻¹ de nitrogênio (gás de arraste).

3.3.4.1 Determinação da Temperatura de degradação ($T_{máx}$)

As amostras foram aquecidas até 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min.⁻¹ e através do máximo da curva da derivada (DTG) foi possível obter a temperatura máxima de degradação ($T_{máx}$).

3.3.4.2 Determinação da Energia de ativação aparente (E_a)

As energias de ativação aparente das amostras foram obtidas através da aplicação dos métodos de análises cinéticas de Ozawa-Wall-Flynn (OWF), Friedman (FR) e de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). A faixa do grau de conversão (α) estudada foi de 0 até 1,0. Um método alternativo para comparação foi ainda utilizado (método de Ozawa) que tem como princípio a equação de Arrhenius (Equação 3) e se utiliza de software fornecido pelo fabricante do equipamento (Shimadzu TGA 50).

3.3.4.3 Determinação do modelo da reação

O mecanismo de degradação foi estudado pela aplicação dos métodos de ajuste de Coats – Redfern (CR) e pelo método de Criado a partir dos dados termogravimétricos não isotérmicos.

Para o método de CR foram utilizadas as taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min.⁻¹ e os mesmos graus de conversão utilizados para os métodos cinéticos. O provável mecanismo da reação será aquele que possuir valor de energia de ativação mais próxima daquela obtida pelos métodos cinéticos e consequentemente possuir um bom coeficiente de correlação. Os mesmos dados dos métodos cinéticos foram utilizados para o método de Criado, no entanto, os valores experimentais foram comparados com a curva mestra obtida para cada função cinética $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ (Equação 31).

3.3.5 Análise dos produtos voláteis

Para as análises dos produtos gasosos da degradação, foi utilizado um aparelho de TGA modelo STA 449 Júpiter da marca Netzsch acoplado a um Espectrômetro (FTIR) da marca Bruker modelo TENSOR 27 sob atmosfera de N₂ com taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de 30 a 600 °C. Os espectros de degradação foram registrados ao longo do processo.

3.3.6 Determinação do intumescimento, da densidade de ligação cruzada e das características de interação matriz-carga

A densidade de ligações cruzadas foi estimada com base nos valores de massa obtidos das medidas de intumescimento. As amostras dos sistemas de EPDM foram cortadas em tiras de dimensões de 20 x 10 x 1 mm (C x L x E), pesadas cuidadosamente (M₁) e imersas em 50 ml de tolueno (25 ± 2°C) por 72 h em frasco vedado e na ausência de luz. Após esse período de imersão as amostras foram secas superficialmente com papel absorvente, transferidas para um frasco devidamente tarado e a massa da amostra intumescida (M₂) foi obtida. Em seguida as amostras foram secas em temperatura ambiente e colocadas em estufa a vácuo na temperatura de 80 °C durante 24 h para retirar todo o excesso de tolueno até alcançar peso constante (M₃). O intumescimento das amostras foi calculado através da Equação 34, onde M₁ é a massa inicial da amostra e M₂ a massa da amostra após a imersão em tolueno.

$$\%intumescimento = \left[\left(\frac{M_2 - M_1}{M_1} \right) \right] \times 100 \quad (34)$$

A densidade de ligação cruzada (ν) para as amostras não carregadas e carregadas dos sistemas de EPDM foi calculada a partir das equações 10 e 11 utilizando os valores obtidos das medidas de intumescimento (Equação 34) e as suas respectivas densidades. Para os cálculos das equações 10 e 11 foram considerados o volume molar do tolueno ($V_s = 106,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) (PENG, LIANG, *et al.*, 2002), o parâmetro de interação Flory-Huggins para o tolueno – EPDM, $\chi = 0,49$ (PENG, LIANG, *et al.*, 2002) e as densidades do EPDM ($\rho_r = 0,87 \text{ g cm}^{-3}$) e do tolueno ($\rho_s = 0,85 \text{ g cm}^{-3}$). (VER STRATE e LOHSE, 1999)

A interação entre borracha e carga foi calculada com ajuda das equações de Kraus (Equação 12) e de Cunneen-Russell (Equação 13)

utilizando os valores de intumescimento obtidos pela aplicação da equação 34.

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície e da fratura do EPDM puro e dos sistemas de EPDM com caulim e nanocaulim foi avaliada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Foi utilizado o equipamento de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da marca JEOL modelo JSM-6701F. As amostras foram crio-fraturadas e recobertas com uma camada de ouro antes das análises.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SISTEMAS NÃO VULCANIZADOS

4.1.1 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

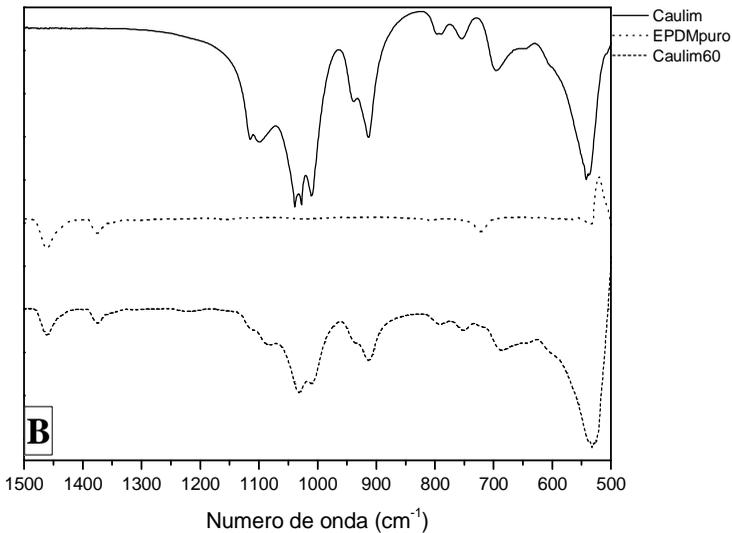
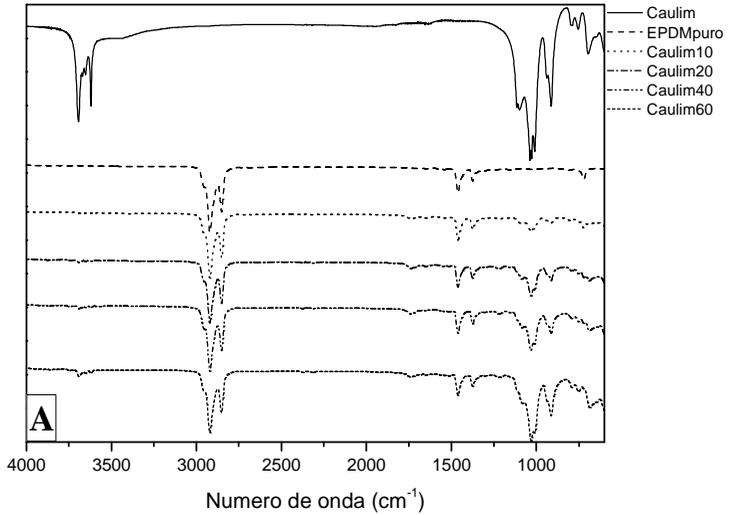
Para o EPDM, caulim e nanocaulim (espectros na Figura 5A-D), as seguintes bandas principais foram observadas e resumidas na tabela 6. (VACULÍKOVÁ, PLEVOVÁ, *et al.*, 2011), (BARRA, CRESPO, *et al.*, 1999)

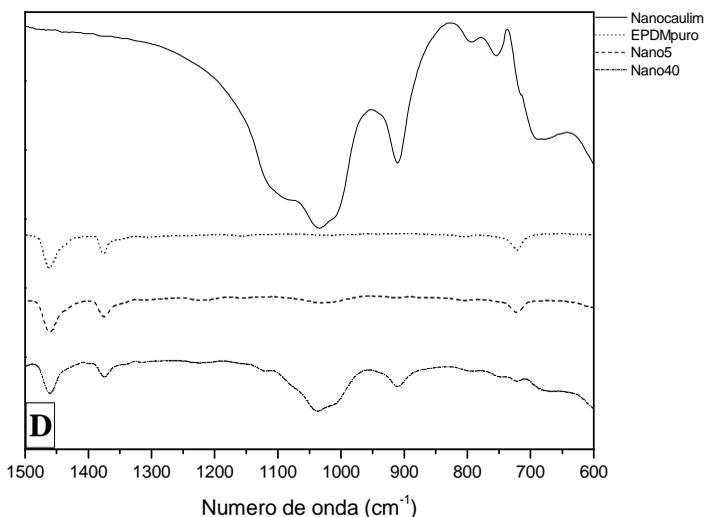
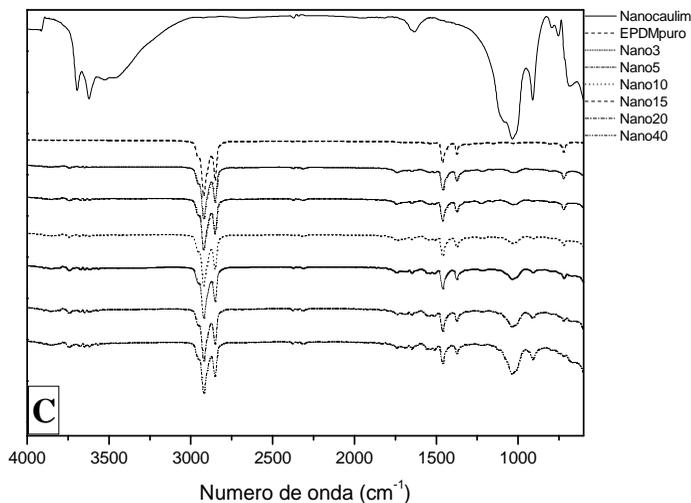
Para o nanocaulim (espectro nas Figuras 5 C-D) praticamente as mesmas bandas de absorção foram observadas, ressaltando, no entanto, o espectro mostra a presença de água (umidade) na região próxima a 3500 cm^{-1} .

Tabela 6: Bandas de FTIR e atribuições para o EPDM, caulim e nanocaulim (nanotubo de haloisita).

Atribuições	Posição das bandas (cm^{-1})
EPDM	
estiramento C-H	2925, 2850
deformação dos grupos CH_2	1460, 712
deformação dos grupos CH_3	1375
Caulim e nanocaulim (nanotubo de haloisita)	
estiramento O-H hidroxilas internos (no plano vibracional)	3706
estiramento O-H hidroxilas internos (fora do plano vibracional)	3653
estiramento O-H hidroxilas internos	3621
estiramento Si-O (no plano longitudinal e perpendicular)	1100
estiramento Si-O no plano vibracional	1034, 1001
deformação O-H hidroxilas internos	912
deformação Si-O (no plano)	795
deformação Si-O (perpendicular ao plano vibracional)	754, 695
deformação Al-O-Si	532

Figura 5: (A) FTIR do caulim em pó, do sistema EPDM puro (sem carga) e do sistema EPDM carregado com 10, 20, 40 e 60 phr de caulim, (B) ampliação de 500-1500 cm^{-1} do caulim, do EPDM puro e do EPDM caulim60 e (C) FTIR do nanocaulim pó, do EPDM puro e do sistema de EPDM carregado com 3, 5, 10, 15, 20 e 40 phr de nanocaulim (nanotubo de haloisita), (D) ampliação de 500-1500 cm^{-1} do nanocaulim, do EPDM puro e do nano5 e nano40.





Os espectros de FTIR para os sistemas EPDM/carga mostram bandas de absorção dos dois componentes, confirmando, portanto, a presença de caulim e nanocaulim na matriz de EPDM.

Para melhor observar os possíveis deslocamentos é apresentado nas Figuras 5B e 5D uma ampliação dos espectros referentes as principais bandas dos compostos na faixa de 500-1500 cm^{-1} para os sistemas de EPDM caulim e/ou nanocaulim, respectivamente. Através

da análise de FTIR não foram observadas interações específicas entre a matriz de EPDM e carga. Esta afirmação tem como base a ausência de deslocamentos ou aparecimento de novas bandas que poderiam ser indicativo de processos de interação. De uma maneira mais geral, é possível sugerir que as cargas foram adequadamente dispersas na matriz de EPDM, tendo em vista que ocorreu um aumento da intensidade das bandas de absorção com o aumento da quantidade de carga.

4.1.2 Propriedades mecânicas dos sistemas não vulcanizados

O comportamento mecânico dos polímeros pode ser alterado por parâmetros internos e externos, ou seja, pela cristalinidade, pela massa molar, pelas ramificações, pelas ligações cruzadas, pela presença de aditivos do tipo plastificantes, cargas de reforço (fibras, argilas, etc.).

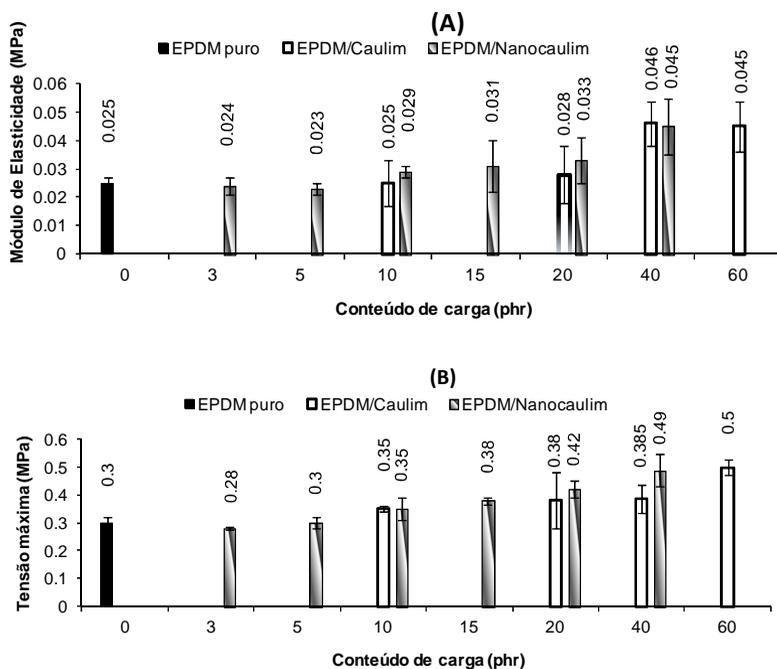
Neste estudo foi avaliada a presença de argilas do tipo caulim nas dimensões micro- e nanométricas, com o objetivo de caracterizar as mudanças na resistência à tração da matriz de EPDM através de propriedades, tais como módulo de elasticidade, tensão máxima e alongação na ruptura.

Os valores obtidos para o EPDM puro (sem carga) e para os sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim são mostrados nas Figuras 6A-C. A análise da Figura 6A mostra que o módulo de elasticidade aumenta significativamente com o aumento da quantidade de caulim na matriz de EPDM. Por exemplo, comparativamente ao EPDM puro, um aumento de até 80% no módulo de elasticidade foi observado para a matriz de EPDM com 60 phr de caulim. A mesma comparação pode ser feita considerando a tensão máxima (Figura 6B), cujos resultados mostraram um pequeno aumento na resistência do material quando a quantidade de caulim adicionada à matriz foi de até 40 phr. Por outro lado, um aumento de 66% na tensão máxima foi observado com 60 phr de carga adicionada. No caso do alongamento na ruptura (Figura 6C) esse diminuiu com o aumento da fração de caulim. Nesses sistemas o aumento da quantidade de caulim se tornou dominante na matriz de EPDM levando ao enrijecimento da matriz e conseqüentemente maior módulo de elasticidade, tensão máxima e diminuição da alongação. Diferentemente do sistema EPDM/caulim, o efeito da adição nanocaulim nas propriedades mecânicas da matriz de EPDM foi avaliada considerando a adição de quantidades menores que 10% (3% e 5%) e até um máximo de 40%. Neste contexto, um comportamento similar ao sistema EPDM/caulim foi observado. Por exemplo, com 40% de nanocaulim adicionado aumentou em 84% o módulo de elasticidade

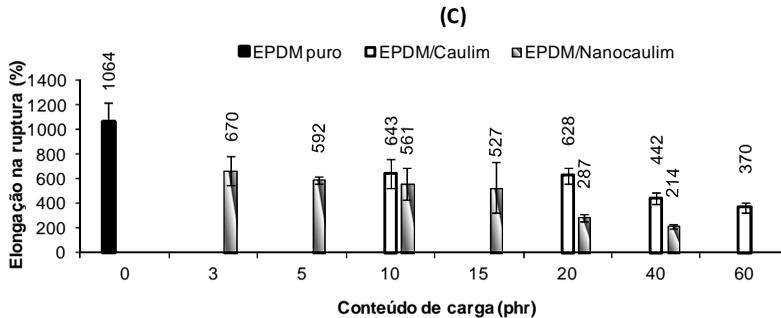
da matriz de EPDM. Em concordância com o efeito observado no módulo de elasticidade, ocorreu um aumento na tensão máxima e uma diminuição na elongação na ruptura com o aumento de nanocaulim na matriz de EPDM, resultados semelhantes ao encontrado na literatura. (ISMAIL e SHAARI, 2010)

Para ambos os sistemas, a presença das cargas aumentou a rigidez, a tensão máxima e a ductibilidade dos materiais.

Figura 6: Efeito do caulim e nanocaulim no (A) módulo de elasticidade, (B) na tensão máxima e (C) na elongação na ruptura das amostras dos sistemas de EPDM puro e EPDM/ caulim e EPDM/nanocaulim.



Continua próxima página.....



Os resultados apresentados acima mostram que o módulo e a tensão máxima apresentaram variação, ou seja, aumento dessas propriedades a partir da quantidade de 10 phr de caulim e nanocaulim adicionados na matriz de EPDM. Já no caso da elongação na ruptura é observada uma diminuição em todas as quantidades adicionadas para ambos os sistemas.

Os valores do módulo de elasticidade e elongação na ruptura foram tratados estatisticamente através do teste F e do teste Tukey, com o objetivo de avaliar a significância das diferenças de valores observadas. Primeiramente, as médias das amostras foram analisadas através do teste F e os resultados mostraram que existe diferença significativa entre os tratamentos ao nível de 5% de probabilidade, ou seja, os valores dos testes estatísticos são maiores do que o valor crítico. Estes dados sugerem que estatisticamente há diferença significativa entre as médias populacionais tanto com relação ao aumento do módulo de elasticidade, como para a diminuição da elongação na ruptura.

Um segundo passo foi analisar a magnitude destas diferenças utilizando o teste de comparações múltiplas de Tukey, que permite testar qualquer contraste entre duas médias de tratamento. Nas Tabelas 7 e 8 são mostrados os valores médios e o desvio padrão do módulo de elasticidade e elongação na ruptura para as amostras de EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim não vulcanizadas após avaliação pelo teste de Tukey. Os resultados mostrados na Tabela 7 para o módulo de elasticidade do sistema EPDM/caulim, é possível observar o módulo aumentou significativamente a partir da adição de 20 phr de caulim comparado com a amostra controle (EPDM puro) e o aumento na quantidade de carga produziu amostras mais rígidas.

Tabela 7: Valores médios e desvio padrão (DP) para os resultados do módulo dos sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim sem vulcanização.

Composição (phr)	Caulim Média ± DP	Nanocaulim Média ± DP
100/0	0,025 ± 0,002 A	0,025 ± 0,002 B
100/3	-	0,024 ± 0,003 A, B
100/5	-	0,023 ± 0,002 A
100/10	0,025 ± 0,008 A, ^a	0,030 ± 0,002 C, ^b
100/15	-	0,032 ± 0,009 D
100/20	0,028 ± 0,010 B, ^a	0,033 ± 0,008 E, ^b
100/40	0,046 ± 0,008 C	0,045 ± 0,010 F
100/60	0,045 ± 0,009 C	-

Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferenças estatísticas entre si utilizando nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparação entre linhas e letras minúsculas sobrescrita comparação entre colunas.

Já para o sistema EPDM/nanocaulim, a incorporação de 3 phr de nanocaulim não afetou significativamente o módulo de elasticidade quando comparado com a amostra controle (EPDM puro). Entretanto a partir da incorporação de 5 phr, observou-se um aumento significativo nos valores do módulo, sugerindo aumento na rigidez dos materiais.

Comparando o comportamento mecânico das amostras contendo 10 e 20 phr de caulim e nanocaulim, foram observadas diferenças significativas e com valores maiores para os sistemas EPDM/nanocaulim, sugerindo a obtenção de materiais mais rígidos, comparativamente ao sistema com caulim.

Analisando os resultados da elongação na ruptura das amostras do sistema EPDM/caulim (Tabela 8), observamos que a adição de caulim diminuiu significativamente a elongação dos materiais e quanto maior a quantidade de carga, em geral, observa-se uma diminuição da elongação.

Para o sistema EPDM/nanocaulim (Tabela 8) observou-se o mesmo efeito da diminuição da elongação com a adição de carga. Entretanto, observou-se que as amostras contendo 3, 5, 10 e 15 phr de nanocaulim não apresentaram diferenças significativas na elongação, porém, a adição de 40 phr produziu materiais significativamente menos elásticos do que o sistema com 15 phr de carga.

Comparando a elongação para as composições com 10 e 20 phr de caulim e nanocaulim, vemos que a elongação das amostras com 10

phr de caulim ou nanocaulim não apresentaram diferenças significativas, apresentando comportamento similar ao observado no módulo de elasticidade. Comparativamente ao sistema EPDM/caulim (20 phr), a adição da mesma quantidade de nanocaulim no EPDM reduziu significativamente a elongação na ruptura do sistema.

Tabela 8: Valores médios e desvio padrão (DP) para os resultados da elongação na ruptura (%) dos sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim sem vulcanização.

Composição (phr)	Caulim Média ± DP	Nanocaulim Média ± DP
100/0	1064 ± 155 C	1064 ± 155 D
100/3	-	670 ± 117 C
100/5	-	592 ± 32 C
100/10	643 ± 119 B, ^a	561 ± 131 B, C, ^a
100/15	-	527 ± 207 B, C
100/20	628 ± 67 B, ^b	287 ± 30 A, B, ^a
100/40	442 ± 48 A, B	214 ± 16 A
100/60	370 ± 41 A	-

Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferenças estatísticas entre si utilizando nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparação entre linhas e letras minúsculas sobrescrita comparação entre colunas.

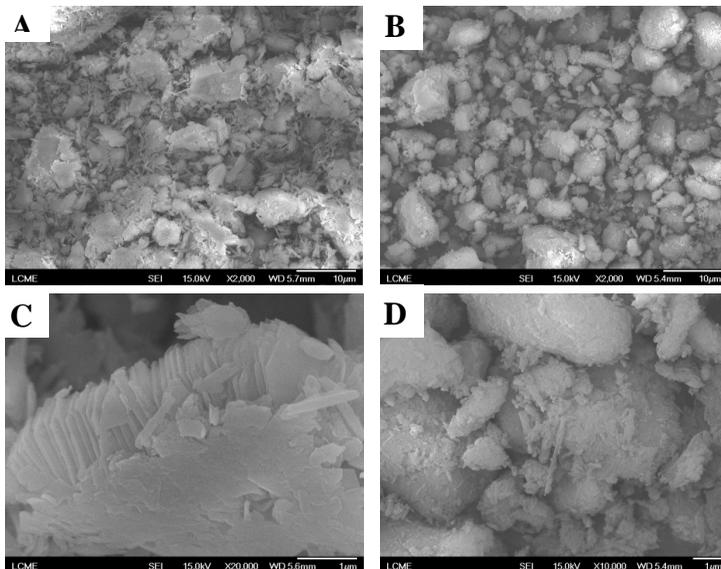
4.1.3 Análise morfológica dos sistemas não vulcanizados

Primeiramente foram avaliadas por microscopia MEV-FEG as características morfológicas do caulim e do nanocaulim (cargas) na forma de pó (Figura 7).

Comparando as Figuras 7A (caulim) e 7B (nanocaulim) é possível observar diferenças na morfologia e tamanho das partículas entre as duas cargas. Na micrografia do caulim (ampliada 2000x) (Figura 7A) é possível observar que este é formado por agregados com tamanhos entre 5-10 μm , sem, no entanto, apresentar uma forma definida (morfologia). O mesmo pode ser observado para o nanocaulim (Figura 7B, ampliação de 2000x), formando agregados com tamanhos aproximados de 5-10 μm . A análise ampliada 10000x do caulim (Figura 7C) constituiu-se de partículas aglomeradas e morfologia pseudo-hexagonal (lamelas) empilhadas características do caulim. No caso da imagem ampliada 10000x para o nanocaulim (Figura 7D), é possível

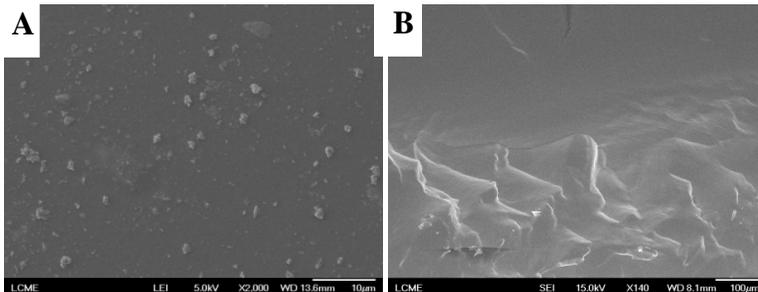
observar a presença de agregados e partículas com tamanhos variáveis entre 0,5-2 μm .

Figura 7: Micrografias na forma de pó para o caulim (A e C) e nanocaulim (B e D).



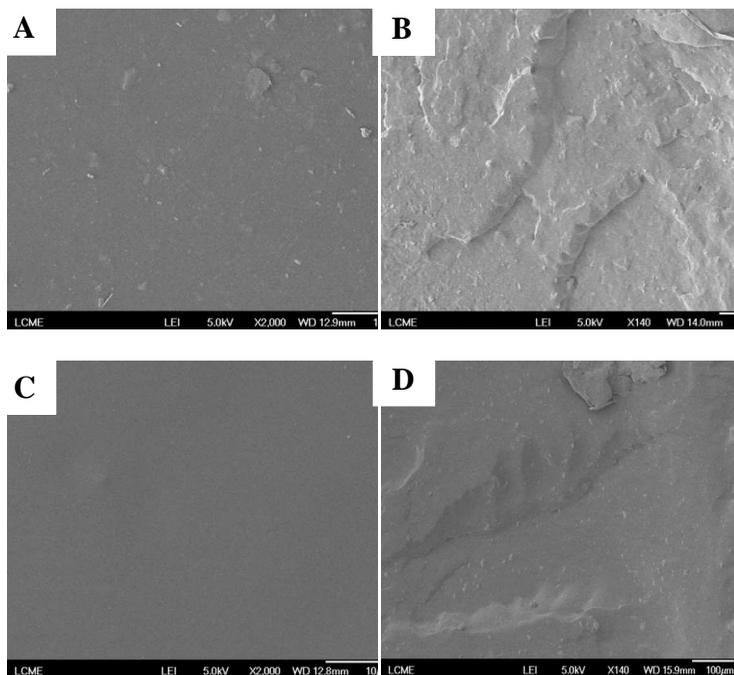
Nas Figuras 8A e 8B são mostradas as micrografias de superfície e de fratura da matriz de EPDM puro, respectivamente. A superfície da matriz de EPDM puro apresenta uma característica lisa, sendo também observados fragmentos menores que 1 μm provavelmente de fragmentos do EPDM provenientes do processo de preparação das misturas. A micrografia da fratura do EPDM puro mostrou uma característica densa, porém com certa rugosidade que eventualmente pode ser formada durante o processo de fratura em nitrogênio líquido, devido à dificuldade em se obter uma boa fratura criogênica em materiais com características muito elásticas.

Figura 8: Micrografias de MEV-FEG para filmes de EPDM puro: (A) superfície, e (B) fratura.



Na Figura 9 são mostradas as micrografias MEV-FEG de superfície e fratura para os sistemas matriz de EPDM/caulim (20 phr) e EPDM/nanocaulim (20 phr). Para o sistema com caulim (Figura 9A), a superfície mostra-se densa com algumas partículas de tamanhos variados dispersa. No caso da adição de nanocaulim as partículas desapareceram, apresentando uma superfície (Figura 9C), com característica lisa e densa, sugerindo que ocorreu uma melhor dispersão do nanocaulim na matriz de EPDM comparativamente ao caulim. Para as micrografias de fratura (Figura 9B -D), os dois sistemas apresentam uma característica semelhante, apresentando uma fratura mais áspera com certa rugosidade provenientes da adição das cargas e do processo de fratura criogênica. Em nenhum dos sistemas (no modo fratura) foi observada a presença de partículas ou agregados formados com a adição de cargas.

Figura 9: Micrografias de MEV-FEG para o sistema EPDM/caulim (20 phr): (A) superfície, e (B) fratura; e para o sistema EPDM/nanocaulim (20 phr): (C) superfície, e (D) fratura.



4.1.4 Propriedades térmicas dos sistemas não vulcanizados

O efeito da incorporação de caulim e de nanocaulim nas propriedades térmicas da matriz de EPDM foi avaliada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por termogravimetria (TG). O DSC foi utilizado para avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz de EPDM nos sistemas de EPDM carregados com 20 e 40 phr de caulim e nanocaulim. A TG foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica da matriz de EPDM sem e dos sistemas EPDM caulim e/ou nanocaulim. Os processos de degradação térmica foram avaliados considerando diferentes métodos cinéticos, sendo particularmente de interesse avaliar a energia de ativação envolvida na degradação de cada sistema.

4.1.4.1 Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As temperaturas de transição vítrea da matriz de EPDM puro e após a adição de duas diferentes quantidades de caulim e/ou nanocaulim são mostradas na Tabela 9. Conforme observado, a adição de 20 e 40 phr de caulim e nanocaulim na matriz de EPDM não afetaram significativamente a temperatura de transição vítrea (T_g). A pequena variação observada na T_g (2°C) quando na matriz de EPDM foram adicionados 40 phr de nanocaulim, está associada ao efeito normal esperado quando da adição de um componente numa matriz polimérica, ou seja, não ocorre nenhuma interação efetiva entre os componentes do sistema. Este comportamento está em plena concordância com os resultados de FTIR apresentados anteriormente.

Tabela 9: Temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz de EPDM pura e com adição de 20 e 40 phr de caulim e nanocaulim.

Amostra	Transição vítrea (T_g) (°C)
EPDM puro	-54
EPDM/Caulim20	-55
EPDM/Caulim40	-55
EPDM/nanocaulim20	-55
EPDM/nanocaulim40	-56

4.1.4.2 Avaliação da estabilidade térmica via análise termogravimétrica (TGA)

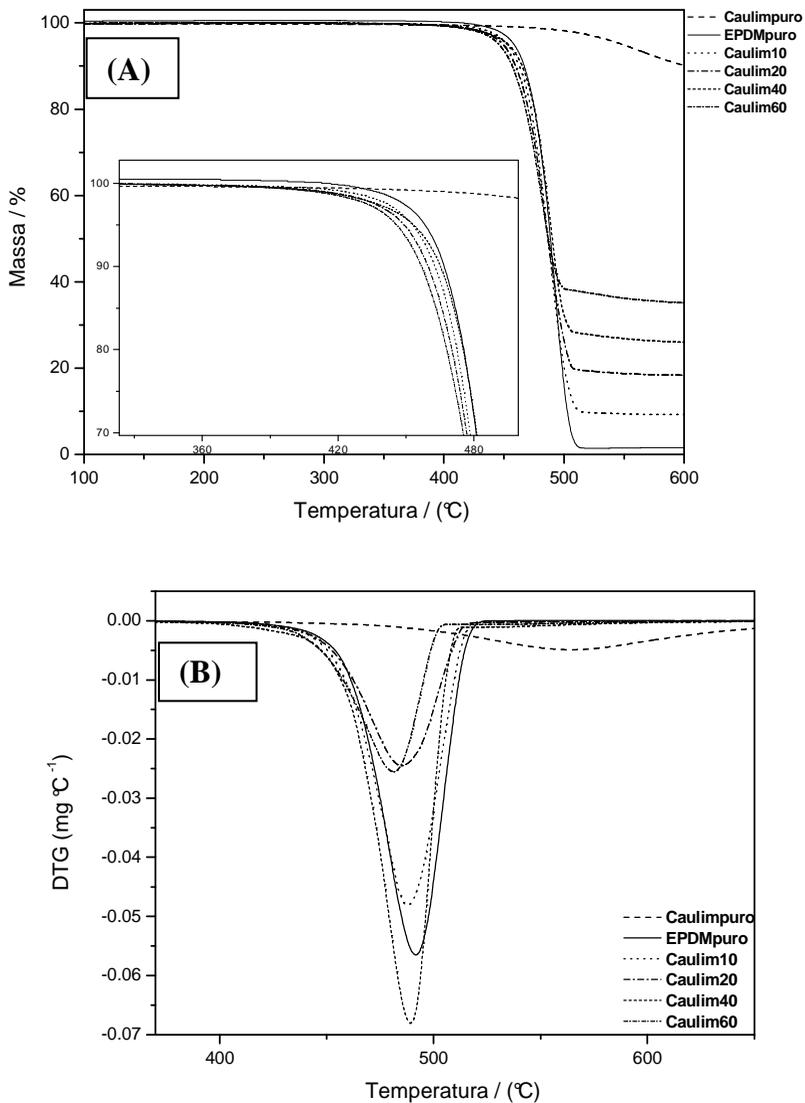
Inicialmente foram avaliadas as curvas de TGA e as correspondentes curvas diferenciais (DTG) do EPDM puro, caulim, nanocaulim e dos sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim obtidas na taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As Figuras 10A e 10B mostram as curvas de TG e DTG, respectivamente, para a matriz de EPDM, caulim puro e sistemas EPDM/caulim. A Tabela 10 mostra a temperatura inicial de degradação (T_i), a temperatura de degradação máxima (T_d) e os resíduos a 600 °C que é definida como a temperatura na qual toda a parte orgânica de cada sistema já deve estar degradada.

Na figura 10A, podemos observar que as curvas da perda de massa do EPDM e das misturas com caulim apresentaram a mesma tendência de degradação e ocorrendo em apenas um único estágio.

A incorporação de caulim na matriz de EPDM diminuiu a temperatura inicial de decomposição (T_i) das amostras estudadas,

ficando mais evidente para a amostra com 60 phr que diminuiu a temperatura em cerca de 12 °C conforme dados da Tabela 10.

Figura 10: Curvas de (A) TGA e (B) DTG para o caulim pó, do EPDM puro e do sistema EPDM/caulim.



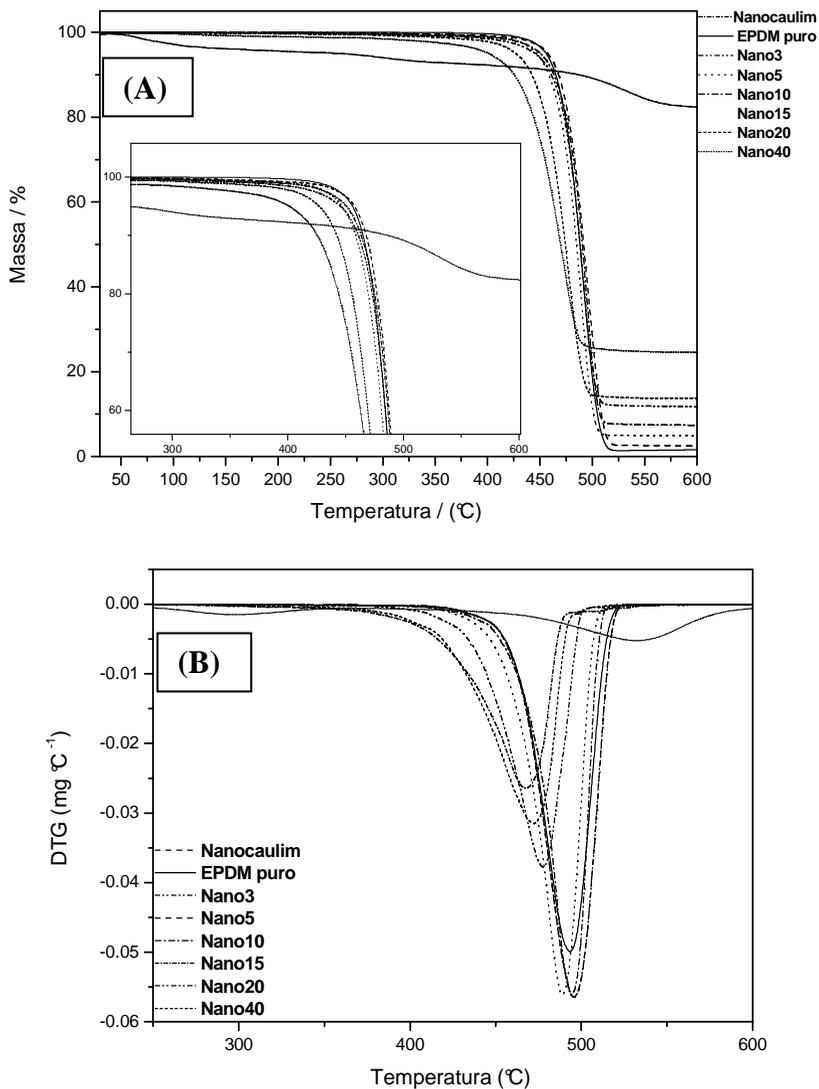
As temperaturas de degradação das amostras de EPDM/caulim obtidas através do pico máximo da DTG e apresentadas na Tabela 10 foram menores do que aquela encontrada para o EPDM puro com variação de aproximadamente 4°C para a composição com 40 phr e de 11°C para a composição com 60 phr. O aumento de caulim na matriz de EPDM aumentou a quantidade de resíduo a 600 °C, em função da maior estabilidade térmica do caulim na faixa de temperatura em que o EPDM é degradado (Figura 10A, Tabela 10A). Considerando que a degradação da matriz de EPDM é praticamente total (não é observado resíduo), de uma forma aproximada é possível relacionar os resíduos a 600 °C com as quantidades de caulim adicionados a matriz em cada composição.

Tabela 10: Valores da temperatura inicial de degradação e dos resíduos em 600 °C do EPDM puro, caulim e sistema EPDM/caulim na taxa de aquecimento de 10°C min.⁻¹.

Amostras (phr) EPDM/caulim	T _i (°C)	T _d (°C)	Resíduos (%)
100/0	465	492	1,60
100/10	464	487	9,23
100/20	462	485	18,13
100/40	467	489	25,90
100/60	453	481	35,20
0/100	441	564	87,00

As curvas de TGA das amostras carregadas com nanocaulim (Figura 11A) apresentaram também uma única etapa de degradação, sendo que, assim como na presença de caulim, ocorreu um aumento na quantidade de resíduo com o aumento da quantidade da carga no sistema.

Figura 11: Curvas de (A) TGA e (B) DTG para o nanocaulim pó, do EPDM puro e do sistema EPDM/nanocaulim.



A Figura 11B e a Tabela 11 apresentam as curvas das derivadas e os valores das temperaturas específicas obtidas a partir dessas curvas. A adição de nanocaulim mostrou uma diminuição na temperatura inicial de

degradação (T_i) a partir da adição de 15 phr de carga, este efeito é mais pronunciado especialmente nas composições com 20 phr e 40 phr, nas quais ocorreu uma redução de 16 °C e 31 °C, respectivamente. Um efeito similar é observado para as temperaturas de máxima degradação (T_d), nas quais foram observadas diminuições de 15 e 20 °C para os sistemas com 20 e 40 phr de nanocaulim, respectivamente. Este comportamento confirma a diminuição da estabilidade térmica da matriz com a adição de nanocaulim.

Tabela 11: Valores da temperatura inicial, de degradação e dos resíduos em 600 °C do EPDM puro, nanocaulim e dos sistemas EPDM/nanocaulim na taxa de aquecimento de 10°C min.⁻¹.

Amostras (phr) EPDM/nanocaulim	T_i (°C)	T_d (°C)	Resíduos (%)
100/0	465	492	1,60
100/3	470	496	2,65
100/5	465	493	5,04
100/10	471	495	7,51
100/15	464	491	11,76
100/20	450	478	13,90
100/40	434	472	24,50
0/100	410	534	81,00

A diminuição da estabilidade térmica da matriz de EPDM com a adição de caulim e nanocaulim pode ser explicada considerando os efeitos de dispersão e as interações carga-carga (eventualmente interação matriz-carga) que devem ocorrer durante o processo de preparação. Para as amostras de EPDM/caulim, a quantidade adicionada favorece a aglomeração devido às interações carga-carga, diminuindo assim a estabilidade térmica do EPDM. Já para as amostras de EPDM/nanocaulim, nas composições até 10 phr é possível observar um pequeno aumento na estabilidade do EPDM, devido a melhor dispersão do nanocaulim em menores quantidades formando assim uma barreira protetora impedindo a degradação térmica da matriz de EPDM. Por outro lado, quando a quantidade é aumentada ocorre à formação de aglomerados e a estabilidade térmica tende a diminuir, nesse caso ocorre um efeito estimulante que diminui a estabilidade térmica e promove a degradação da matriz de EPDM. (MAITI, MITRA e BHOWMICK, 2008)

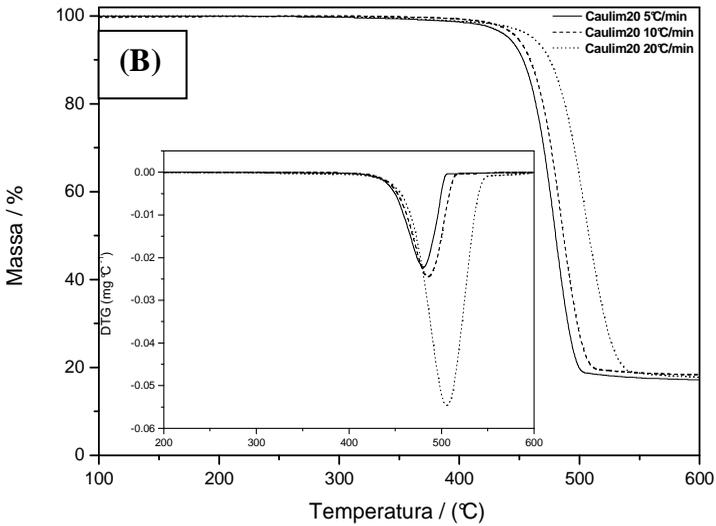
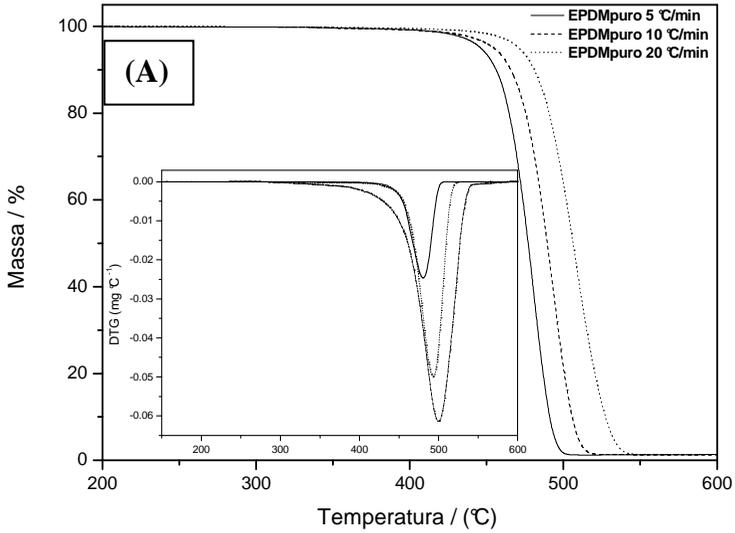
4.1.4.3 Degradação térmica

Estudos cinéticos de processos de degradação têm sido importantes para conhecer e definir a faixa de temperatura na qual um determinado processo ocorre, viabilizando, dessa forma, aplicações em diferentes áreas da engenharia, reciclagem de plásticos pós-consumo, o uso de polímeros em implantes biológicos e em matrizes para liberação de fármacos. (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005)

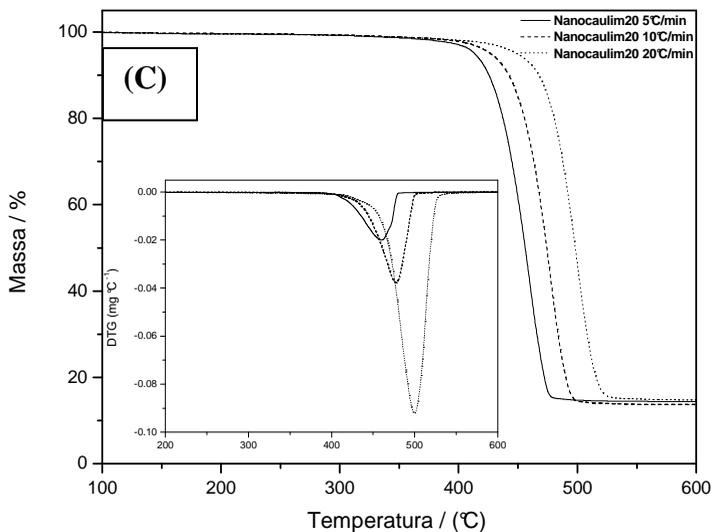
O processo de degradação térmica da matriz de EPDM puro e EPDM com 20 phr de caulim e/ou nanocaulim foi avaliado em condições não isotérmicas considerando os dados obtidos das curvas de TGA e DTG. Particularmente, foram determinados os valores de energia de ativação (E_a) de cada processo e estimado o mecanismo de degradação correspondente. As energias de ativação (E_a) foram calculadas utilizando-se as taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min⁻¹ e estimadas utilizando os métodos de Friedman (FR) (Equação 14), Ozawa-Wall-Flynn (OWF) e Ozawa software (Equação 19) e de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Equação 20) por razões de comparação.

As Figuras 12A-C, mostram as curvas TG/DTG para EPDM puro, EPDM/caulim (20 phr) e EPDM/nanocaulim (20 phr), respectivamente, nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. Pelas curvas de perda de massa das figuras é possível observar que a degradação ocorreu em uma única etapa. Também é visível que conforme se aumenta à taxa de aquecimento, as temperaturas de degradação se deslocam para temperaturas mais altas.

Figura 12: Curvas de TG/DTG para o (A) EPDM puro, (B) EPDM /20 caulim, (C) EPDM /20 nanocaulim nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹.



Continua próxima página.....



Como procedimento geral, a energia de ativação foi determinada através das inclinações dos gráficos considerando a Equação 14 (método de Friedman), Equação 19 (método de Ozawa-Wall-Flynn) e Equação 20 (método de Kissinger-Akahira-Sunose). Nas equações foram consideradas as três diferentes taxas de aquecimento e graus de conversão na faixa de 0 - 1,0. Os gráficos construídos para o EPDM puro são mostrados nas Figuras 13 A-D, a partir dos quais foram determinadas as respectivas energias de ativação. Em função da similaridade, os gráficos $\log \beta$ versus $1/T$ para os sistemas EPDM/caulim e/ou nanocaulim estão disponibilizados no apêndice A da Tese.

Conforme observado na Figura 13A, na qual foi aplicado o método integral de Flynn-Wall-Ozawa (OWF), as inclinações são praticamente linhas retas paralelas sugerindo que o processo de degradação ocorre via um mesmo mecanismo e, como consequência, valores similares de E_a foram obtidos. A aplicação do método KAS (Figura 13B) para o mesmo sistema mostrou um comportamento similar, ou seja, novamente os valores de E_a foram próximos. Por outro lado, o método de FR mostrou um comportamento diferente já que os dados obtidos via DTG não produziram gráficos ($\ln (da/dt)$ versus $1000/T$) com linhas paralelas, resultando numa faixa de valores de E_a mais ampla (maior desvio padrão) (Figura 13C). Para o método simples de Ozawa

(software TGA50) foi observada uma linearidade nas retas (Figura 13D), refletindo valores praticamente iguais de E_a .

As médias dos valores de E_a e os correspondentes desvios padrão obtidas a partir dos gráficos mencionados são mostrados na Tabela 11. Para a matriz de EPDM, praticamente a mesma média de E_a (aprox. 210 kJ mol⁻¹) foi obtida via métodos de OWF, KAS e Ozawa, sugerindo uma ótima concordância entre estes. Por outro lado, pelo método de FR, a média dos valores de E_a foi de 169 kJ mol⁻¹, um valor bem menor do que os obtidos via os três acima mencionados. A variação dos valores de E_a em função do método utilizado tem sido comumente observada para sistemas poliméricos (VYAZOVKIN, BURNHAM, *et al.*, 2011) e neste caso específico, diferentemente dos métodos de OWF, KAS e Ozawa nos quais a base foram às curvas de TGA, os cálculos via método de FR foram realizados considerando as curvas de DTG (derivadas). Por outro lado, os métodos de OWF, KAS e de Ozawa (os chamados métodos integrais) se utilizam de aproximações que, em geral, produzem uma diferença sistemática (um erro sistemático) nos resultados da E_a , fato este que não ocorre no método de FR. Em termos experimentais, a aplicação dos métodos isoconversionais para os dados integrais de TGA requer uso de diferenciação numérica que infere certa imprecisão (ruídos) nas curvas obtidas e assim introduzindo imprecisões quando os dados são suavizados (smoothed). Dessa forma, os valores de E_a obtidos pelo método de FR não deveriam ser considerados mais confiáveis (precisos) que os estimados pelos métodos de OWF, KAS e Ozawa. (VYAZOVKIN, 2008)

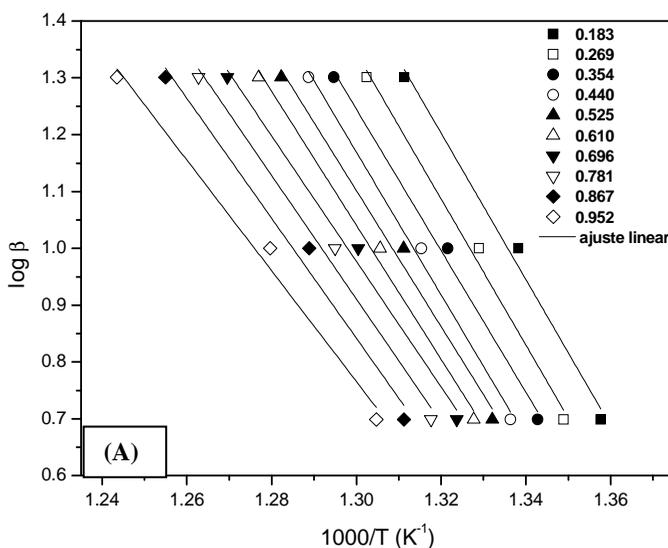
É conhecido também que a razão entre as unidades de etileno, propileno e dieno da estrutura do EPDM podem influenciar os valores de E_a de processos de degradação. Por exemplo, Schmidt *et al.* (2004), utilizando o método de Ozawa, determinaram valores de E_a na faixa de 155-180 kJ/mol para o EPDM puro com razão de etileno/propileno 73/27 e com 5% de norborneno. O EPDM utilizado no presente trabalho tem em sua estrutura 60,1% de etileno e 6,1% de norborneno. (SCHMIDT, DOMENECH, *et al.*, 2004)

Conforme mostrado na Tabela 12, a incorporação de 20 phr de caulim praticamente não alterou a E_a média da matriz de EPDM. Por outro lado, a adição de 20 phr de nanocaulim diminuiu a E_a em aproximadamente 70 kJ/mol quando comparada com a E_a média da matriz de EPDM puro, sugerindo que a dispersão de partículas de tamanho nanométrico na matriz de EPDM foi menos efetiva devido a formação de agregados, diminuindo dessa forma a estabilidade da matriz. O comportamento observado é coerente com a redução da

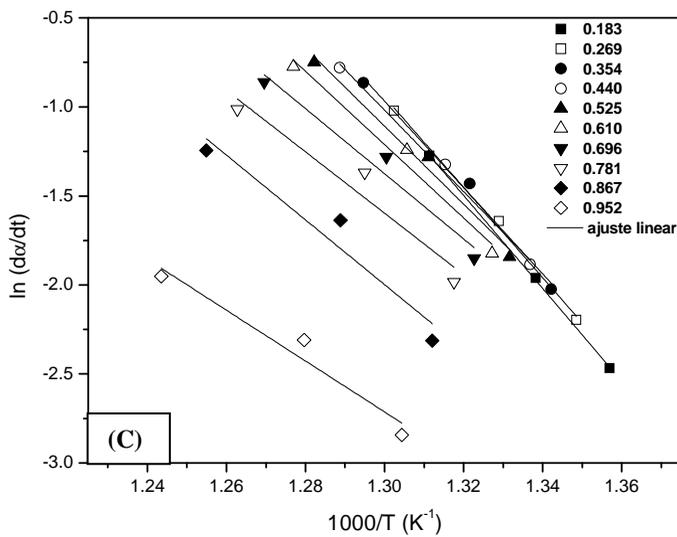
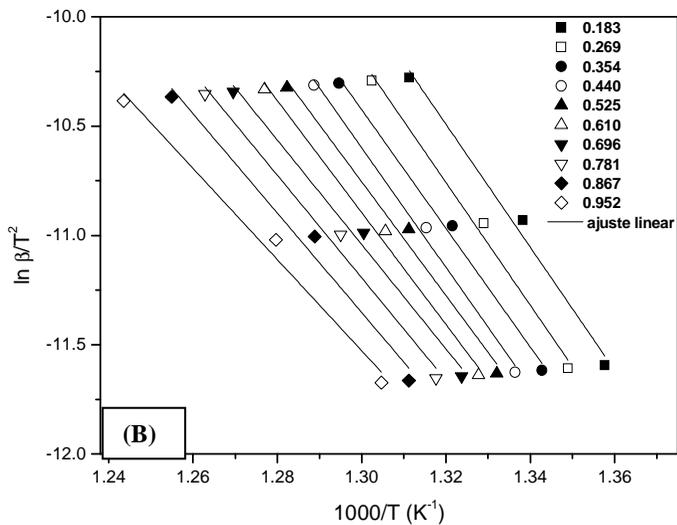
temperatura de máxima degradação determinada para a matriz de EPDM com 20 phr de nanocaulim adicionados (Tabela 11). A presença de nanocaulim favorece a degradação da matriz de EPDM, reduzindo, em consequência, a E_a do processo.

Chrissafis e colaboradores (CHRISAFIS, PARASKEVOPOULOS, *et al.*, 2009) observaram um efeito contrário quando estudaram a incorporação de nanopartículas de sílica (SiO_2) na matriz de polietileno de alta densidade (PEAD). Os autores observaram que a quantidade de 5% em massa de SiO_2 apresentou um pequeno aumento na temperatura de degradação e também na energia de ativação (E_a) do processo.

Figura 13: Gráfico do método de (A) OWF, (B) KAS (C) FR e (D) Ozawa para o EPDM puro, com inclinações correspondentes a variação da fração de conversão.



Continua próxima página.....



Continua próxima página.....

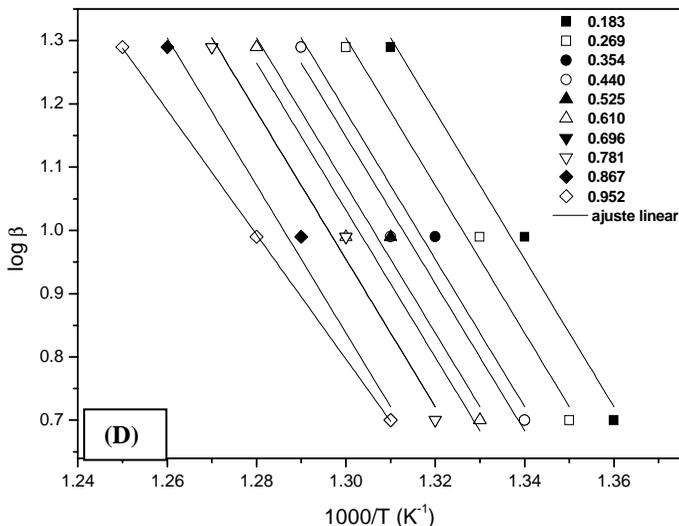


Tabela 12: Energias de ativação (E_a) médias (\pm desvio padrão) para as amostras de EPDM puro, EPDM/caulim20 e EPDM/nanocaulim20 calculado através dos diferentes métodos cinéticos.

Amostras	OWF	KAS	FR	Ozawa (software)
	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
EPDMpuro	210 \pm 18	208 \pm 19	169 \pm 28	209 \pm 0,6
EPDM/caulim20	212 \pm 15	210 \pm 16	178 \pm 24	212 \pm 2
EPDM/nanocaulim20	144 \pm 4	140 \pm 4	151 \pm 12	143 \pm 5

Nas Tabelas 13 A-C, são apresentados os valores de energia de ativação bem como os coeficientes de correlação (R^2) obtidos a partir da inclinação dos gráficos das Figuras 13 A-D em função de diferentes graus de conversão e os métodos cinéticos estudados. Os gráficos de E_a versus o grau de conversão (α) relacionados com os dados das Tabelas 13 A-C são mostrados nas Figuras 14 A-C.

Independente do método é observado uma similaridade entre os valores de E_a para os sistemas EPDM puro e EPDM/caulim (20 phr). Com exceção do método de Ozawa no qual não é observada variação nos valores de E_a com α , para os demais métodos é observada uma tendência de diminuição da E_a com o aumento de α . Este comportamento sugere que a presença de caulim (20 phr) não afeta a

estabilidade da matriz de EPDM, fato este consistente com a pouca variação da temperatura de máxima degradação observada nas curvas de TGA. Por outro lado, os valores de E_a para a degradação térmica do sistema matriz de EPDM/nanocaulim (20 phr) foram significativamente menores (faixa de 120-160 kJ mol^{-1}) do que os dois sistemas já mencionados. Este comportamento sugere que ocorre um efeito significativo na estabilidade da matriz de EPDM com a adição de nanocaulim. Embora não tenha sido observada nenhuma evidência efetiva da existência de interações específicas entre a matriz de EPDM e as partículas de nanocaulim através de FTIR, pode ocorrer a formação de agregados transformando as nanopartículas em micropartículas na matriz, reduzindo, portanto a estabilidade térmica do sistema. Em geral, valores baixos de E_a estão relacionados com a quebra de ligações fracas em estruturas poliméricas.

Segundo a literatura, (PETERSON, SERGEY e CHARLES, 2001), a variação da E_a com o grau de conversão (α) pode ser atribuída à ocorrência de diferentes processos cinéticos de degradação para um mesmo sistema. Particularmente para os sistemas EPDM puro e EPDM/caulim foram observados valores de E_a acima de 200 kJ mol^{-1} no estágio inicial (baixos valores de α) e valores abaixo de 150 kJ mol^{-1} no estágio final do processo de degradação. Esta constatação sugere que para estes sistemas, no início da degradação é necessária uma maior energia para a cisão das cadeias poliméricas, ou seja, ambos os sistemas são considerados termicamente estáveis. Diferentemente, para o sistema EPDM/nanocaulim, mesmo no estágio inicial de degradação os valores de E_a foram baixos (na faixa de 130-140 kJ mol^{-1}), sugerindo tratar-se de um processo de cisão de ligações fracas da cadeia do EPDM. Neste caso, a presença de partículas de nanocaulim foi responsável pela diminuição da estabilidade da matriz de EPDM, diminuindo, em consequência a energia necessária para a cisão das ligações poliméricas.

Tabela 13: Valores da energia de ativação correspondente a cada grau de conversão obtido a partir dos métodos cinéticos estudados para o (A) EPDM puro, (B) EPDM/caulim e (C) EPDM/nanocaulim.

(A)

Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,183	234	0,983	234	0,981	217	0,999	209	0,978
0,269	234	0,987	233	0,985	211	0,994	209	0,978
0,354	227	0,991	226	0,990	202	0,984	209	0,978
0,440	229	0,991	228	0,990	190	0,990	208	0,970
0,525	218	0,983	216	0,981	182	0,975	209	0,978
0,610	214	0,989	213	0,987	171	0,959	208	0,970
0,696	201	0,987	199	0,985	152	0,936	209	0,978
0,781	197	0,980	195	0,977	143	0,873	209	0,978
0,867	192	0,972	189	0,968	151	0,868	210	0,978
0,952	177	0,978	173	0,975	119	0,905	210	1
Média	210 ± 18		208 ± 19		169 ± 28		209 ± 0,6	

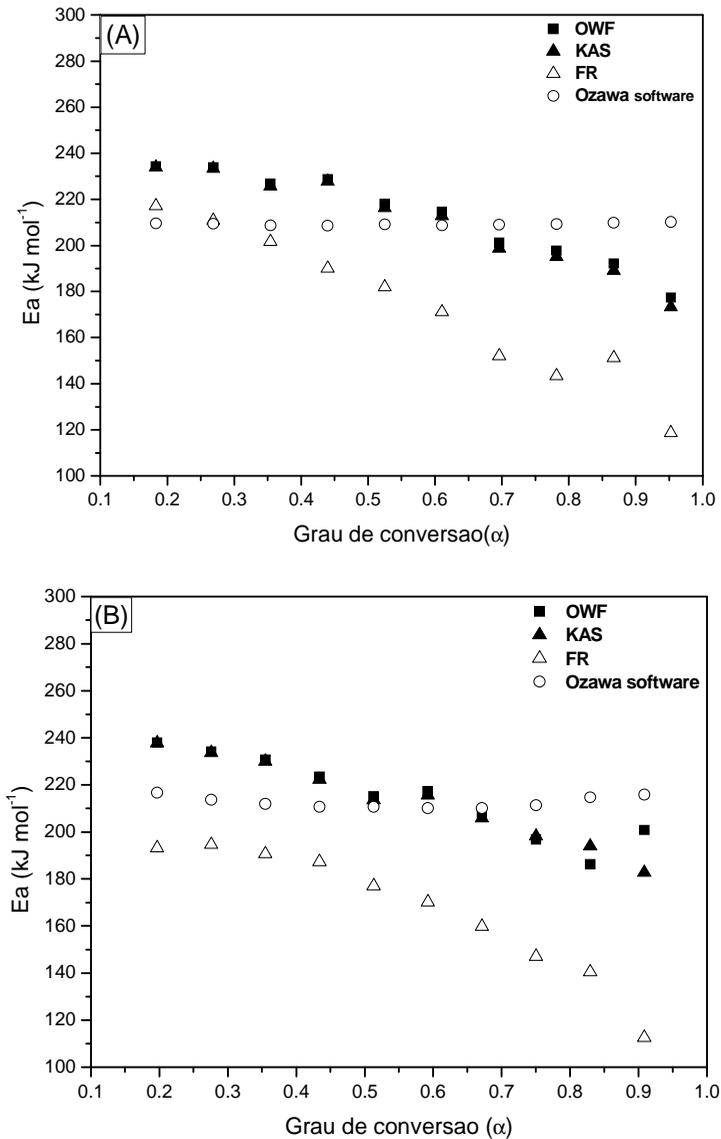
(B)

Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,197	238	0,842	238	0,827	203	0,756	216	0,835
0,276	234	0,854	234	0,840	208	0,692	214	0,883
0,355	231	0,847	230	0,831	202	0,700	212	0,820
0,434	223	0,837	222	0,820	198	0,683	210	0,868
0,513	215	0,826	213	0,807	189	0,696	211	0,868
0,592	217	0,825	215	0,806	185	0,740	210	0,806
0,671	208	0,833	206	0,813	171	0,775	210	0,854
0,750	197	0,850	198	0,814	161	0,722	211	0,828
0,830	186	0,862	194	0,831	157	0,693	215	0,781
0,909	201	0,834	183	0,843	130	0,857	216	0,867
Média	212 ± 15		210 ± 16		178 ± 24		212 ± 2	

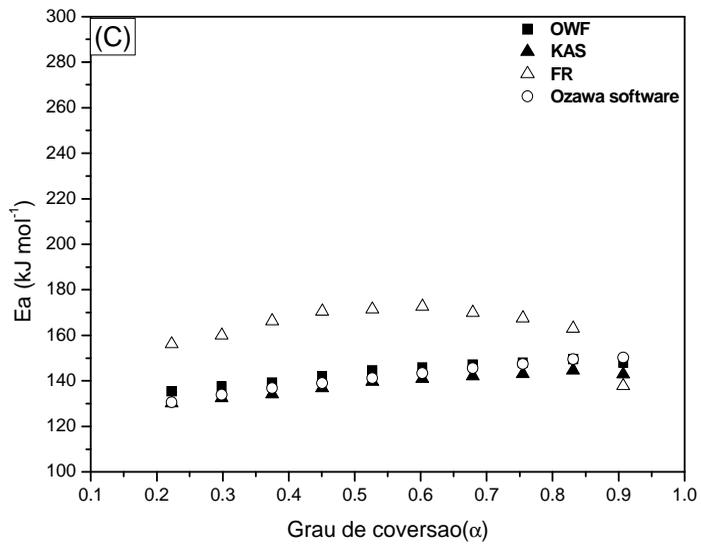
(C)

Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,222	135	0,987	130	0,984	144	0,998	130	0,988
0,297	137	0,990	132	0,988	151	0,999	134	0,992
0,375	139	0,993	134	0,992	156	0,999	137	0,990
0,451	142	0,992	137	0,990	157	0,999	139	0,987
0,527	145	0,993	140	0,991	160	0,992	141	0,993
0,603	146	0,993	141	0,991	159	0,986	143	0,992
0,679	147	0,993	142	0,991	157	0,982	145	0,995
0,755	148	0,988	143	0,985	152	0,973	147	0,989
0,831	149	0,990	144	0,988	151	0,986	149	0,992
0,907	148	0,983	143	0,980	118	0,950	150	0,987
Média	144 ± 4		140 ± 4		151 ± 12		143 ± 5	

Figura 14: Dependência da energia de ativação na conversão para a degradação térmica do (A) EPDM puro, (B) EPDM/caulim e (C) EPDM/nanocaulim20 obtidos pelos métodos cinéticos de OWF, KAS, FR e Ozawa (software).



Continua próxima página....



4.2 SISTEMAS VULCANIZADOS

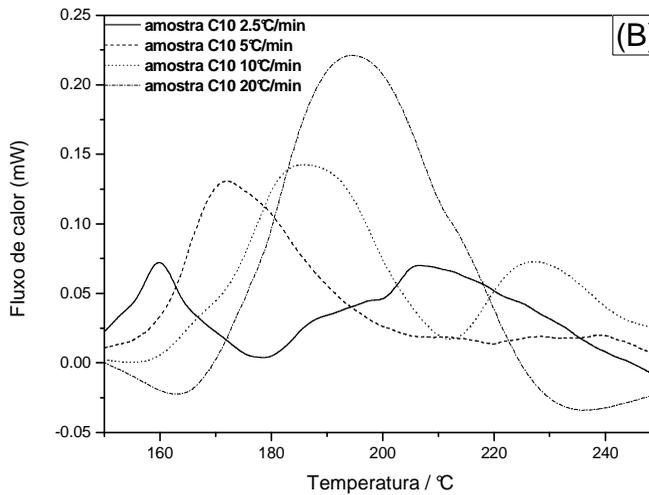
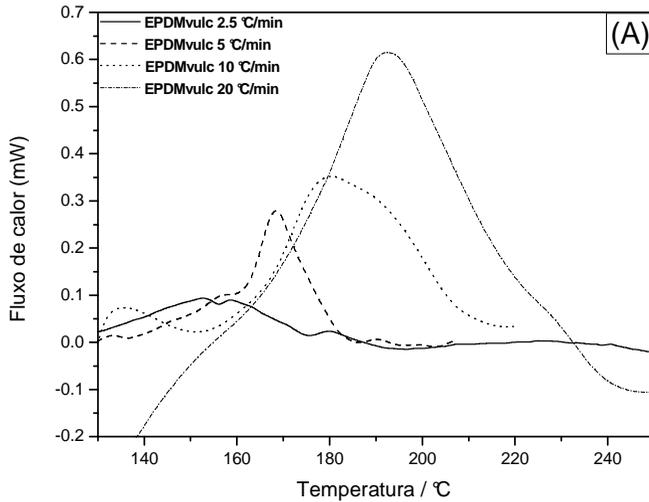
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes aos sistemas matriz de EPDM/caulim e/ou nanocaulim após o processo de vulcanização. A amostra de EPDM vulcanizada sem a presença de carga será denominada EPDMvulc e as amostras carregadas com caulim e com nanocaulim como amostra C e amostra N, respectivamente.

4.2.1 Avaliação do processo de vulcanização através de DSC

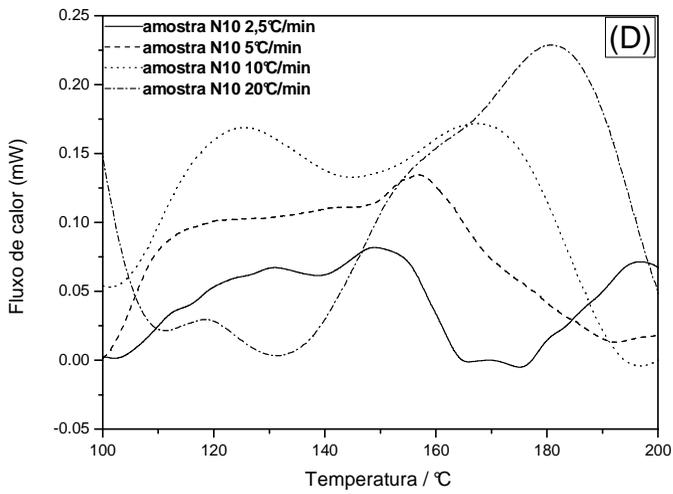
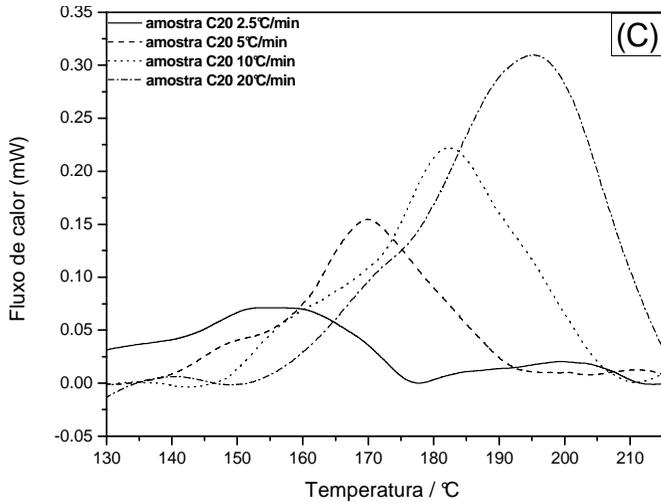
De maneira geral para sistemas como borrachas, tanto as propriedades mecânicas, como as térmicas, estão diretamente relacionadas com o grau de vulcanização da matriz e pela quantidade e tipo de carga adicionada. A vulcanização envolve múltiplas e complexas reações com os aditivos incorporados à matriz, afetando de maneira significativa as propriedades acima mencionadas. Assim, o estudo em reações de cura e suas cinéticas podem fornecer conhecimentos para o mecanismo e seus efeitos nas propriedades mecânicas. Muitos dos estudos de cinética de vulcanização usam um modelo cinético simples de ordem n para descrever os parâmetros de vulcanização.

O efeito de caulim e de nanocaulim na reação de vulcanização de EPDM foram analisadas através de DSC sobre condições não isotérmicas. Na Figura 15 (A-E) são apresentadas as curvas de DSC para o EPDM vulcanizado sem a presença de cargas e para o EPDM carregado com 10 e 20 phr de caulim (C10 e C20) e nanocaulim (N10 e N20), nas taxas de aquecimento de 2,5, 5, 10 e 20 °C/min. Analisando a Figura 15, vemos que com o aumento da taxa de aquecimento o pico máximo das curvas foi deslocado para temperaturas mais altas. As temperaturas máximas ($T_{\text{máx}}$) e os ΔH_{cura} para todas as amostras são mostradas na Tabela 13.

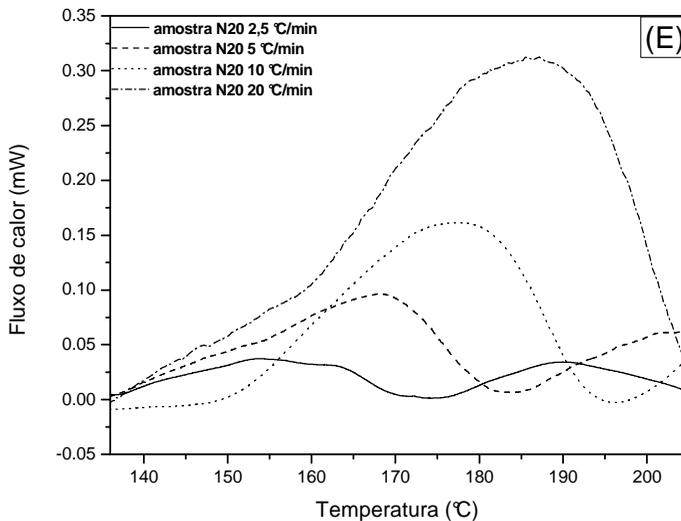
Figura 15: Curvas de DSC em diferentes taxas de aquecimento para os diferentes sistemas após vulcanização: (a) EPDMvulc; (b) EPDM/C10; (c) EPDM/C20; (d) EPDM/N10; (e) EPDM/N20.



Continua próxima página.....



Continua próxima página.....



A energias de ativação (E_a) para as reações de vulcanização (reação de cura) foram determinadas a partir dos métodos de Kissinger (Equação 8) e de Ozawa (Equação 9) para efeito de comparação, utilizando as informações obtidas das Figuras 15 (A-E). De acordo com as Equações 8 e 9, as energias de ativação (E_a) para os processos de vulcanização apresentados na Tabela 14, foram determinadas considerando os coeficientes angulares das retas ajustadas de $\ln \beta$ versus $1000/T_{\text{máx}}$ e $\ln (\beta/T_{\text{máx}}^2)$ versus $1000/T_{\text{máx}}$ (Figuras 16A e 16B). Conforme observado, independente do método as E_a determinadas para os sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim foram maiores do que aqueles encontrados para o EPDM sem a presença de cargas. Com relação aos dois métodos utilizados, os valores determinados via método de Kissinger foram proporcionalmente menores para todos os sistemas estudados.

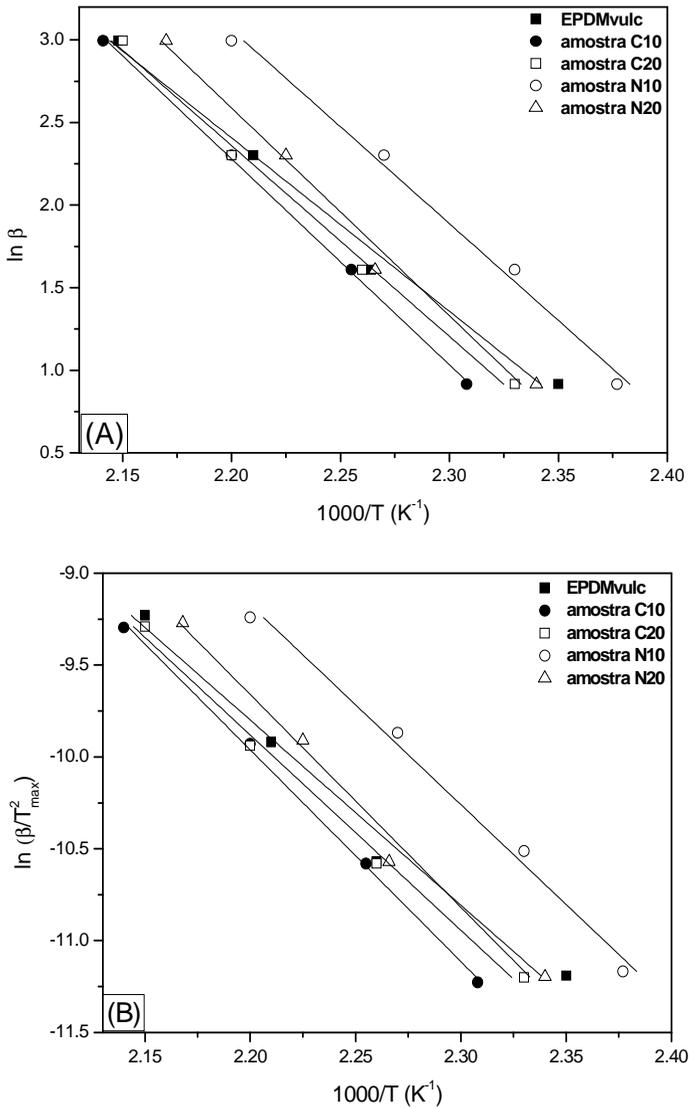
Os valores de E_a para os sistemas vulcanizados sugerem que o processo de vulcanização é desfavorecido na presença de caulim e nanocaulim na matriz de EPDM, ou seja, foram necessárias quantidades maiores de energia para o processo ocorrer. Conforme descrito na literatura, este efeito é provavelmente ocasionado pela interação química entre os grupos silicatos do caulim e/ou nanocaulim com os aditivos de vulcanização utilizados, especialmente com o complexo de estearato de zinco, reduzindo a disponibilidade de estearato necessário para promover o processo de vulcanização pelo enxofre. (ABDUL KADER e

NAH, 2004), (ROOJ, DAS e HEINRICH, 2011), (LOPEZ-MANCHADO, ARROYO, *et al.*, 2003), (SUI, ZHONG, *et al.*, 2008)

Tabela 14: Energias de ativação dos processos de vulcanização para os sistemas estudados, avaliados por DSC sob condições não isotérmicas.

Amostra	Taxa de aquecimento (β)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta\text{H}(\text{J/g})$	E_a (kJ mol^{-1})	
				Ozawa Kissinger	
EPDM vulc.	2,5	152,75	8,28	86,44	81,97
	5	168,42	3,69		
	10	178,94	4,01		
	20	192,42	5,49		
C10	2,5	160,02	6,40	103,61	95,64
	5	170,22	2,14		
	10	181,31	1,26		
	20	193,96	3,72		
C20	2,5	155,84	5,30	95,54	87,71
	5	169,87	4,06		
	10	181,54	3,27		
	20	192,57	2,45		
N10	2,5	147,39	7,46	96,80	89,94
	5	155,65	6,55		
	10	166,52	6,03		
	20	181,13	2,70		
N 20	2,5	153,92	1,71	103,80	94,86
	5	168,19	2,78		
	10	176,48	1,92		
	20	188,28	1,98		

Figura 16: Inclinações para o cálculo de E_a a partir dos dados de DSC utilizando os métodos de: (A) Ozawa, e, (B) Kissinger.



4.2.2 Interação EPDM caulim/nanocaulim dos sistemas vulcanizados

4.2.2.1 Intumescimento e densidade de ligação cruzada

Em borrachas vulcanizadas, o intumescimento pode ser relacionado com a densidade de ligações cruzadas que efetivamente são formados no processo de vulcanização. Particularmente, a redução no intumescimento indica aumento na densidade de ligações cruzadas.

De maneira geral, a presença de cargas em matrizes a base de borrachas reduzem o intumescimento e este efeito é mais pronunciado quanto se utiliza cargas reforçante do que cargas inertes. A interação entre borracha e carga é um fator importante, pois este leva ao aumento na densidade de ligação cruzada e as medidas de intumescimento são essenciais para esta avaliação.

A determinação da densidade de ligação cruzada (Equação 10) num sistema à base de borracha tem como parâmetro importante a fração de volume de borracha intumescida (V_r) que pode ser determinada considerando a Equação 11 (seção 2.4.2). Em princípio, quanto maior o valor de V_r , menor o grau de intumescimento determinado neste estudo através da Equação 34. As Figuras 18 e 19 mostram o comportamento do grau de intumescimento e da densidade de ligações cruzadas para o sistema EPDM/carga vulcanizado. Independente da carga é observada uma diminuição da porcentagem de intumescimento com o aumento da quantidade de caulim e de nanocaulim na matriz de EPDM (Figura 17). Um comportamento contrário é observado para a densidade de ligações cruzadas para os mesmos sistemas (Figura 18). Com o aumento da densidade de ligações entre as moléculas, menor será a difusão de solvente no interior do EPDM, diminuindo dessa forma a porcentagem de intumescimento.

Uma análise mais aprofundada pode ser estabelecida com vistas a avaliar o grau de interação entre os componentes destes sistemas. Se ocorrerem ligações fortes entre borracha e carga, a restrição no intumescimento da borracha fornece valores menores para a razão V_{r0}/V_{rf} quando é aumentada a quantidade de carga. No caso de partículas não ligadas ou não aderentes, a razão V_{r0}/V_{rf} aumenta devido a maior solvatação das partículas e como não é levado em consideração o efeito do solvente na pesagem, a razão V_{r0}/V_{rf} aumenta com o aumento da fração de carga. Neste contexto, a equação de Kraus (Equação 12) pode ser usada para avaliar o grau de adesão entre borracha e partículas de reforço (cargas). O estudo da interação entre as

cargas e o EPDM foi realizado através das medidas de intumescimento (Equação 34).

Figura 17: Porcentagem de intumescimento para a matriz de EPDM carregado com diferentes quantidades de caulim e nanocaulim após vulcanização.

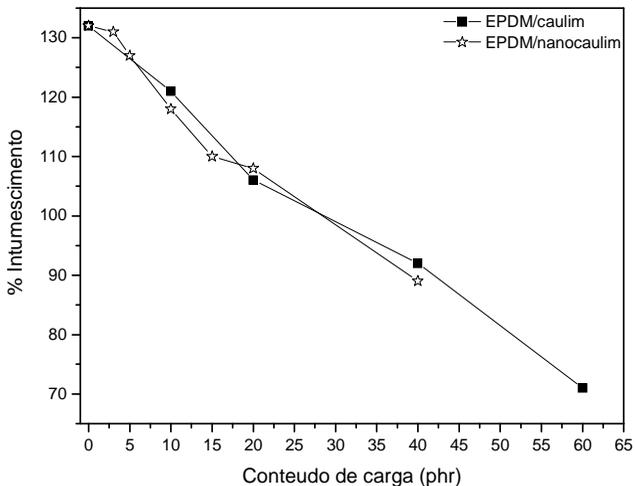
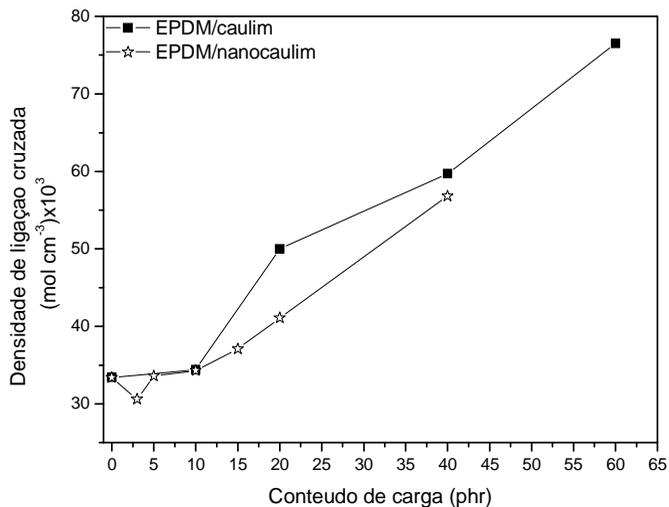


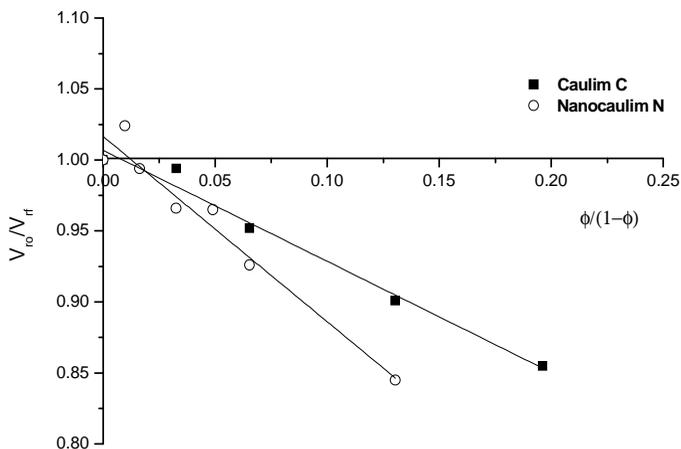
Figura 18: Densidade de ligação cruzada para a matriz de EPDM carregado com diferentes quantidades de caulim e nanocaulim após vulcanização.



A aplicação da equação de Kraus (Equação 12) pode ser usada para mostrar o grau de adesão entre borracha e partículas de reforço. O estudo da interação entre as cargas e o EPDM foi realizado através das medidas de intumescimento calculado acima.

A Figura 19 mostra o gráfico de V_{r0}/V_{rf} versus $\phi / (1-\phi)$ de acordo com a equação de Kraus. Pode-se observar que o EPDM carregado com nanocaulim exibiu desvio do modelo linear proposto para baixas quantidades de nanocaulim (3 phr), sugerindo que o nanocaulim apresentou fraca interação com o EPDM nesta composição, tendo em vista que a razão V_{r0}/V_{rf} foi maior que 1 devido ao efeito do solvente explicado anteriormente. Para as demais frações, a razão $V_{r0}/V_{rf} < 1$, sugerem uma boa interação EPDM/carga, embora o ajuste linear ($R^2 = 0,947$), seja apenas razoável. O sistema com caulim mostrou uma boa interação EPDM/carga, conforme indicado pela razão $V_{r0}/V_{rf} < 1$, apresentando um melhor ajuste linear ($R^2 = 0,979$) e obedecendo a equação de Kraus. Uma análise superficial comparativa do comportamento observado na Figura 20, sugere que a razão V_{r0}/V_{rf} é menor para a matriz de EPDM na presença de nanocaulim, principalmente para maiores frações de carga.

Figura 19: Equação de Kraus para os testes de intumescimento do EPDM vulcanizado contendo caulim e nanocaulim.



Para melhor interpretar este comportamento, foi determinado a partir da inclinação das retas da Figura 19, tendo como base a Equação

13, o parâmetro m que, de uma forma simplificada, define o nível de interação entre a matriz de EPDM e a carga adicionada. Os valores obtidos, 0,782 para EPDM/caulim e 1,305 para EPDM/nanocaulim (Tabela 15) sugerem que ocorre uma melhor interação quando partículas de nanocaulim são adicionadas na matriz de EPDM.

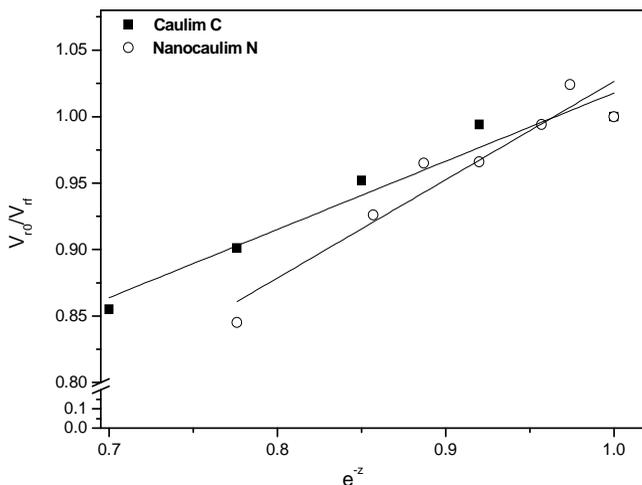
Com o objetivo de confirmar o resultado acima, foi aplicada a relação de Cunnem-Russel (Equação 14) para determinar as constantes a e b para os sistemas estudados, a partir de um gráfico de V_{r0}/V_{rf} versus e^{-z} (Figura 20). De acordo com a teoria de Cunnem-Russel, valores altos de a e baixos de b indicam forte interação EPDM/carga. Conforme os valores encontrados, podemos concluir que o EPDM carregado com nanocaulim apresenta uma maior interação com a matriz, pois os valores de a e b encontrados foram 0,739 e 0,287, respectivamente, já os valores de a e b para o caulim foram muito próximos 0,513 e 0,504 respectivamente.

Em resumo, considerando a aplicação das teorias de Kraus e de Cunnem-Russel, o nanocaulim apresentou uma melhor interação com o EPDM em relação ao caulim.

Tabela 15: Densidade de ligações cruzadas e parâmetros de intumescimento de acordo com as equações de Kraus e Cunnem-Russel para os sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim vulcanizados.

Amostras	v (mol cm ⁻³) $\times 10^3$	V_{r0}	V_{r0}/V_{rf}	m	e^{-z}	a	b
EPDMvulc	33.4	0.338	1		1		
C10	34.4	0.340	0.994		0.920		
C20	50.0	0.355	0.952		0.857		
C40	59.7	0.375	0.901	0.782	0.776	0.513	0.504
C60	76.5	0.395	0.855		0.700		
N3	30.6	0.330	1.024		0.974		
N5	33.6	0.341	0.994		0.957		
N10	34.3	0.350	0.966		0.920		
N15	37.1	0.352	0.965	1.305	0.887	0.739	0.287
N20	41.1	0.365	0.926		0.857		
N40	56.8	0.400	0.845		0.776		

Figura 20: Equação de Cunen-Russel para os testes de intumescimento do EPDM vulcanizado contendo caulim e nanocaulim.

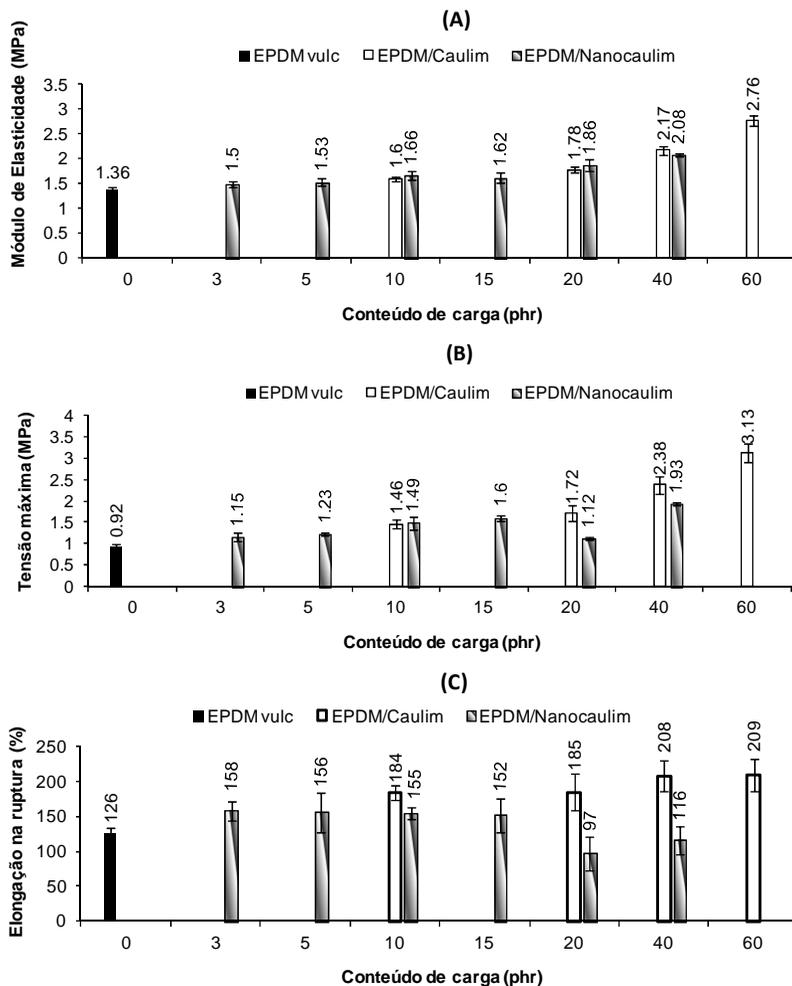


4.2.3 Ensaios de tração dos sistemas vulcanizados

Os ensaios de tração dos sistemas vulcanizados EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim são apresentados nas Figuras 21 A-C. Para ambos os sistemas foram avaliados os parâmetros módulo de elasticidade, tensão máxima e elongação na ruptura.

Para o sistema EPDM/caulim é observado nas Figuras 21A e B que o módulo de elasticidade e a tensão máxima aumentaram com o aumento da quantidade de caulim e de nanocaulim adicionados em todas as composições, esse efeito é devido às ligações cruzadas formadas pelo processo de vulcanização deixando a matriz de EPDM mais rígida. Em geral, para sistemas poliméricos o aumento do módulo de elasticidade é acompanhado pela diminuição da elongação na ruptura. No presente estudo para os sistemas de EPDM/caulim e/ou nanocaulim vulcanizados a elongação na ruptura (Figura 21 C) aumentou em relação ao EPDM sem carga, alcançando um máximo de aproximadamente 65% quando 60 phr de caulim foram adicionados. De acordo com trabalhos da literatura que utilizam sistemas semelhantes, este aumento da elongação é um comportamento único do sistema, que melhora a rigidez assim como a ductilidade dos materiais. (ISMAIL e SHAARI, 2010), (ISMAIL, PASBAKHS, *et al.*, 2008)

Figura 21: Efeito da adição de caulim e nanocaulim no (A) módulo de elasticidade, (B) tensão máxima e (C) no alongamento na ruptura para os sistemas EPDM sem carga, EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim.



Uma observação a ser feita a respeito dos valores poucos consistentes para alguns dos parâmetros deve-se a pouca homogeneidade dos corpos de prova para as composições com 20 e 40 phr de nanocaulim, dificultando dessa forma as análises.

Para os valores do módulo de elasticidade e da elongação na ruptura foram realizados os testes estatísticos de Tukey. Nas Tabelas 16 e 17 são mostrados os valores médios e o desvio padrão do módulo de

elasticidade e alongação na ruptura para os sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim vulcanizados.

Comparativamente ao EPDMvulc sem a presença de carga, a adição de caulim promoveu um aumento significativo no módulo elasticidade. Por outro lado, para o sistema com até 5 phr de nanocaulim o aumento do módulo elasticidade foi pouco significativo, somente para quantidades acima de 10 phr pode se considerar que ocorreu um aumento significativo neste parâmetro.

Tabela 16: Valores médios e desvio padrão (\pm DP) para os resultados do módulo de elasticidade para os sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim vulcanizados.

Composição (phr)	Caulim Média \pm DP	Nanocaulim Média \pm DP
100/0	1,36 \pm 0,08 A	1,36 \pm 0,08 A
100/3	-	1,50 \pm 0,06 A, B
100/5	-	1,53 \pm 0,07 A, B
100/10	1,60 \pm 0,05 B, ^a	1,66 \pm 0,09 B, C, ^a
100/15	-	1,62 \pm 0,11 B
100/20	1,78 \pm 0,06 B, ^a	1,86 \pm 0,12 C, D, ^a
100/40	2,17 \pm 0,09 C	2,08 \pm 0,02 D
100/60	2,76 \pm 0,10 D	-

Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferenças estatísticas entre si utilizando nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparação entre linhas e letras minúsculas sobrescrita comparação entre colunas.

Na Tabela 17, são mostrados os resultados da alongação na ruptura dos sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim. Podemos ver que a incorporação de 10 phr de caulim aumentou significativamente a alongação na ruptura, entretanto a adição de maiores quantidades de carga não apresentou melhoras significativas neste parâmetro.

No caso do EPDM/nanocaulim, os resultados mostram que a adição de nanocaulim até 15 phr apresentou um aumento significativo na alongação comparado a amostra de EPDMvulc.. É possível observar que para nas composições com 20 e 40 phr alongação na ruptura diminuiu consequência da pouca homogeneidade da amostra e possivelmente devido a problemas na dispersão da nanocarga.

Tabela 17: Valores médios e desvio padrão (\pm DP) para os resultados do alongamento na ruptura (%) das composições de EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim vulcanizado.

Composição (phr)	Caulim Média \pm DP	Nanocaulim Média \pm DP
100/0	125,86 \pm 7,50 A	125,86 \pm 7,50 A, B
100/3	-	158,70 \pm 13,60 B
100/5	-	156,10 \pm 27,90 B
100/10	184,32 \pm 11,10 B, ^b	155,71 \pm 8,42 B, ^a
100/15	-	151,90 \pm 24,56 B
100/20	185,21 \pm 26,07 B, ^b	96,80 \pm 23,94 A, ^a
100/40	208,14 \pm 22,30 B	116,22 \pm 19,59 A, B
100/60	208,56 \pm 22,80 B	-

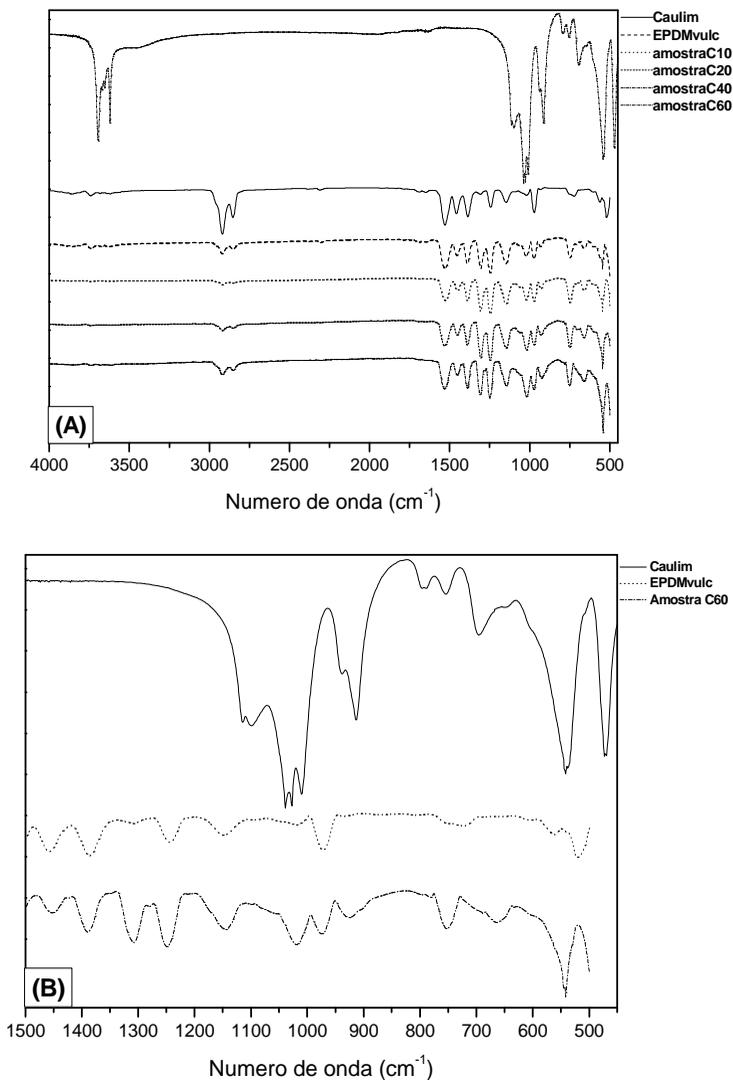
Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferenças estatísticas entre si utilizando nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas comparação entre linhas e letras minúsculas sobrescrita comparação entre colunas.

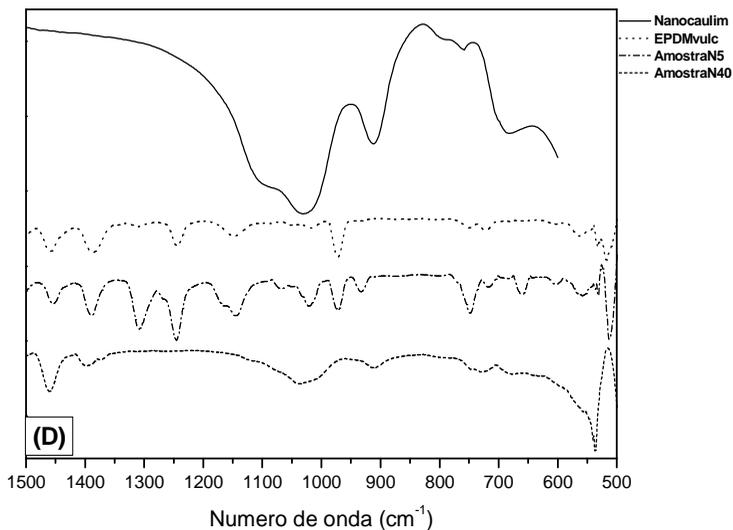
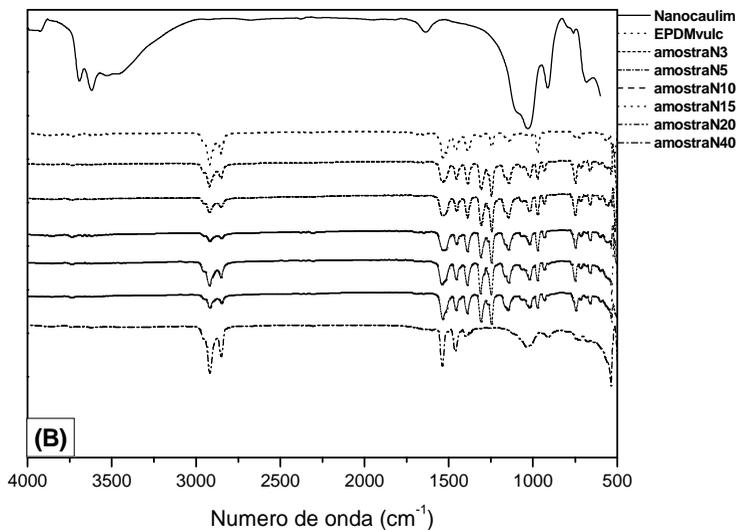
4.2.4 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho para o caulim, nanocaulim e para as matrizes de EPDM vulcanizadas sem e com a presença das cargas, são apresentados na Figura 22A-D. As principais bandas de absorção dos componentes do sistema foram descritas na seção 4.1.1, Tabela 6. Para o sistema EPDM/caulim não foram observados deslocamentos das bandas características tanto da carga como da matriz, sugerindo a inexistência de interações neste sistema (Figura 22 A e 22B).

Para o sistema EPDM/nanocaulim (Figura 22C e 22D), as bandas de absorção para Si-O (1032 cm^{-1}) e Al-OH (912 cm^{-1}) foram deslocadas para 1022 cm^{-1} e 932 cm^{-1} , respectivamente, sugerindo a existência de algum tipo de interação entre os componentes. É necessário ressaltar que de uma foram geral as bandas de absorção da matriz de EPDM predominam nos sistemas estudados, sendo, portanto, difícil observar deslocamentos significativos das bandas mesmo que ocorram interações entre os componentes. Por outro lado, a avaliação apresentada e discutida anteriormente considerando as teorias de Kraus e de Cunnen-Russel, indicou a ocorrência de interações (provavelmente fracas) entre nanocaulim e a matriz de EPDM.

Figura 22: (A) FTIR da borracha de EPDMvulc. (sem carga) carregada com 10, 20, 40 e 60 phr de caulim (B) ampliação de 500-1500 cm^{-1} do caulim, do EPDMvulc. e da amostra C60, (C) FTIR da borracha de EPDMvulc. carregada com 3, 5, 10, 15, 20 e 40 phr de nanocaulim e (D) ampliação de 500-1500 cm^{-1} do nanocaulim, do EPDMvulc e das amostras N5 e N40.





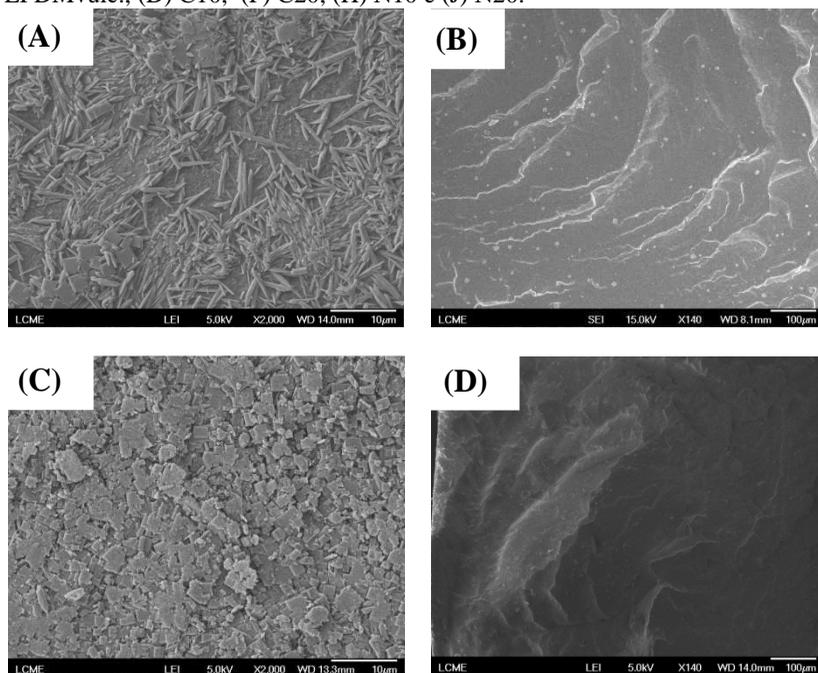
4.2.5 Análise morfológica dos sistemas vulcanizados

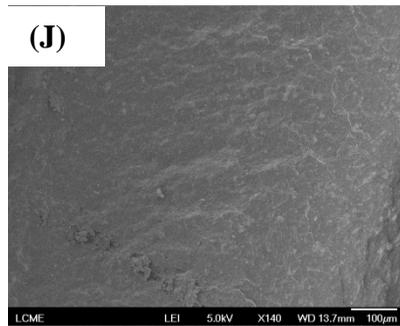
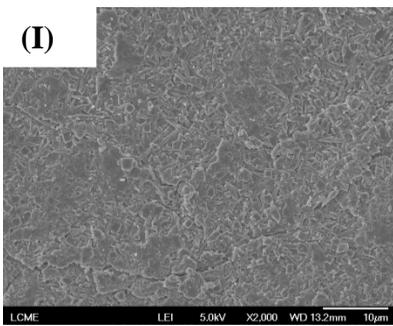
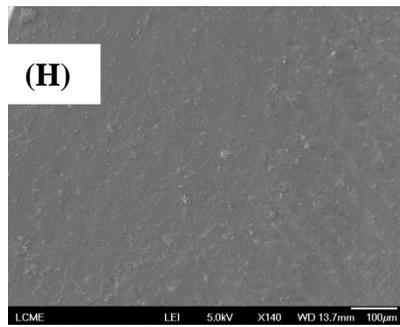
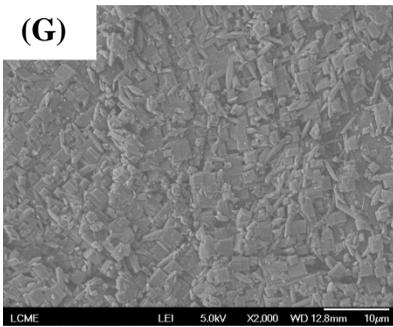
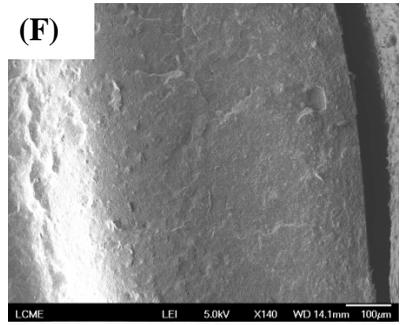
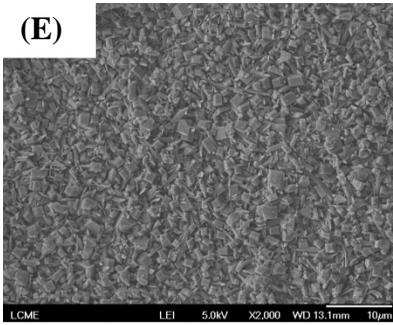
A Figura 23 apresenta as micrografias da superfície e da fratura das amostras do EPDMvulc. sem e com 10 e 20 phr de caulim e/ou

nanocaulim. Nas micrografias das superfícies das amostras são observados fragmentos cristalizados, provavelmente provenientes da migração (blooming) dos aditivos de vulcanização, principalmente do enxofre que quando em excesso pode migrar para superfície na em forma de cristais. Este efeito foi observado devido ao tempo utilizado entre a preparação das misturas e as análises do MEV, com isso as amostras permaneceram estocadas e prejudicou em parte as análises de MEV-FEG.

Por outro lado às micrografias referentes à fratura (Figuras 23 B, D, F, H e J) não mostraram a presença de formas cristalinas. Em geral, as micrografias mostraram uma característica densa, com a presença do caulim e nanocaulim as amostras apresentaram fratura mais áspera e mais rugosa. Este efeito foi mais pronunciado na presença de nanocaulim e em geral pode estar associado a uma melhor interação da carga (nanocaulim) com a matriz de EPDM, conforme discutido anteriormente.

Figura 23: Micrografias de MEV-FEG da superfície das amostras: (A) EPDMvulc., (C) C10, (E) C20, (G) N10 e (I) N20 e das fraturas: (B) EPDMvulc., (D) C10, (F) C20, (H) N10 e (J) N20.





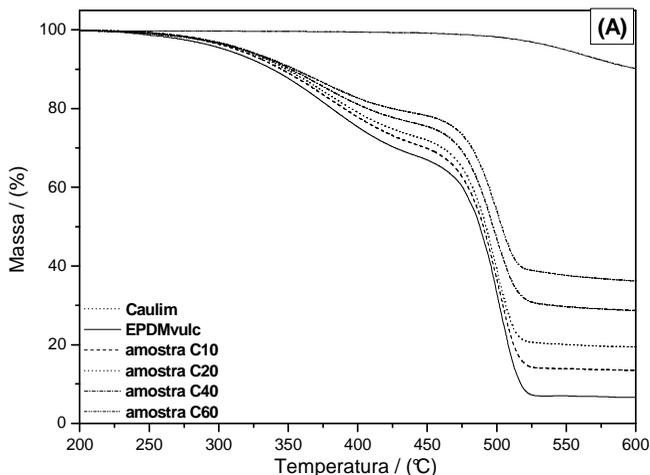
4.2.6 Propriedades térmicas dos sistemas vulcanizados

4.2.6.1 Estabilidade térmica

Nesse capítulo foi utilizada a termogravimetria para avaliar os efeitos da adição de caulim e de nanocaulim na temperatura de degradação da borracha de EPDM vulcanizada. Nas Figuras 24A e 25A e 24B e 25B são apresentados os TGA's e DTG's na taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ referentes ao EPDM vulcanizado e EPDM carregado com diferentes quantidades de caulim e nanocaulim, respectivamente. As curvas de TGA e DTG mostram que ocorrem duas perdas de massa para todas as amostras analisadas. A primeira perda de massa na faixa de temperatura de $200\text{-}450^{\circ}\text{C}$ é referente à volatilização dos aditivos de vulcanização que são substâncias de baixo peso molecular, ex.: Ácido esteárico, aceleradores, etc. Já a segunda perda de massa na faixa de temperatura de $450\text{-}550^{\circ}\text{C}$ se refere à degradação do EPDM vulcanizado. (MOHANRAJ, VIKRAM, *et al.*, 2006)

Os valores extraídos das curvas de TGA e DTG são mostrados na Tabela 18. Os resultados mostram que a adição de caulim na matriz de EPDM não afeta significativamente a estabilidade térmica deste sistema.

Figura 24: Curvas de (A) TGA e (B) DTG do EPDMvulc, do caulim e dos sistemas EPDM/caulim.



Continua próxima página.....

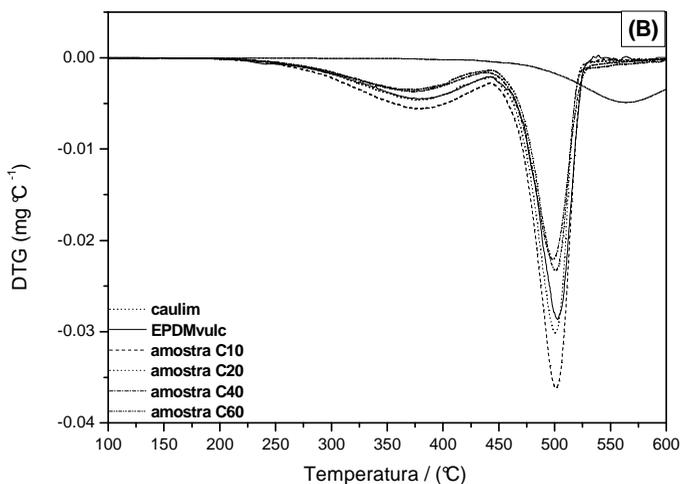


Tabela 18: Valores das temperaturas inicial, de degradação e dos resíduos em 600 °C, para o EPDMvulc, caulim e sistemas EPDM/caulim, para os dois estágios de degradação.

Amostras (phr) EPDM/caulim	Estágio I		
	T_{ini} (°C)	$T_{deg.máx.}$ (°C)	Resíduos (%)
100/0	305	379	-
100/10	307	375	-
100/20	304	375	-
100/40	304	372	-
100/60	295	373	-
Amostras (phr) EPDM/caulim	Estágio II		
	T_{ini} (°C)	$T_{deg.máx.}$ (°C)	Resíduos (%)
100/0	442	503	6,7
100/10	446	501	13,4
100/20	445	500	19,5
100/40	442	498	28,6
100/60	447	501	36,4
0/100	441	564	90,2

Da mesma forma que o caulim, a adição de nanocaulim na matriz de EPDM não mostrou efeito significativo na estabilidade do sistema (Tabela 19).

Figura 25: Curvas de (A) TGA e (B) DTG do EPDMvulc, do nanocaulim e dos sistemas EPDM/nanocaulim.

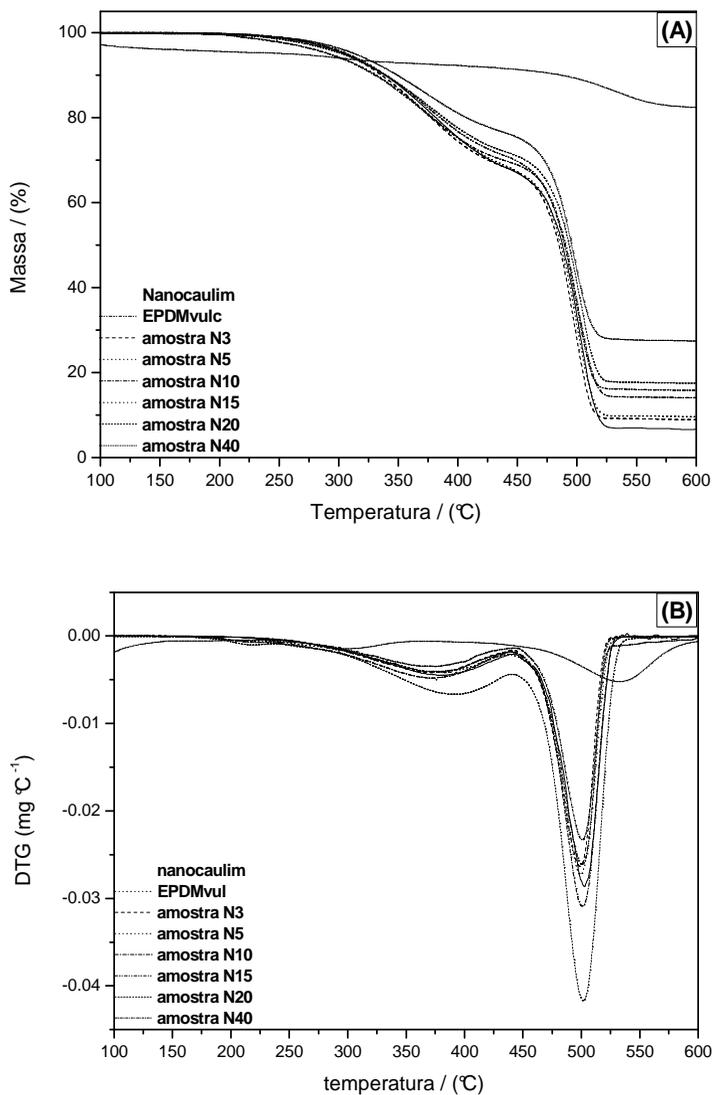


Tabela 19: Valores da temperatura inicial, de degradação e dos resíduos em 600 °C para o EPDMvulc, nanocaulim e dos sistemas de EPDM/nanocaulim, para os dois estágios de degradação.

Amostras (phr) EPDM/nanocaulim	Estágio I		
	T _{ini} (°C)	T _{deg.máx.} (°C)	Resíduos (%)
100/0	305	379	-
97/3	298	370	-
95/5	293	372	-
90/10	291	376	-
85/15	297	370	-
80/20	294	380	-
60/40	296	371	-
Amostras (phr) EPDM/nanocaulim	Estágio II		
	T _{ini} (°C)	T _{deg.máx.} (°C)	Resíduos (%)
100/0	442	503	6,31
97/3	444	499	8,97
95/5	443	499	9,67
90/10	446	501	13,92
85/15	445	500	15,70
80/20	446	503	17,46
60/40	444	498	27,40
0/100	410	534	82,52

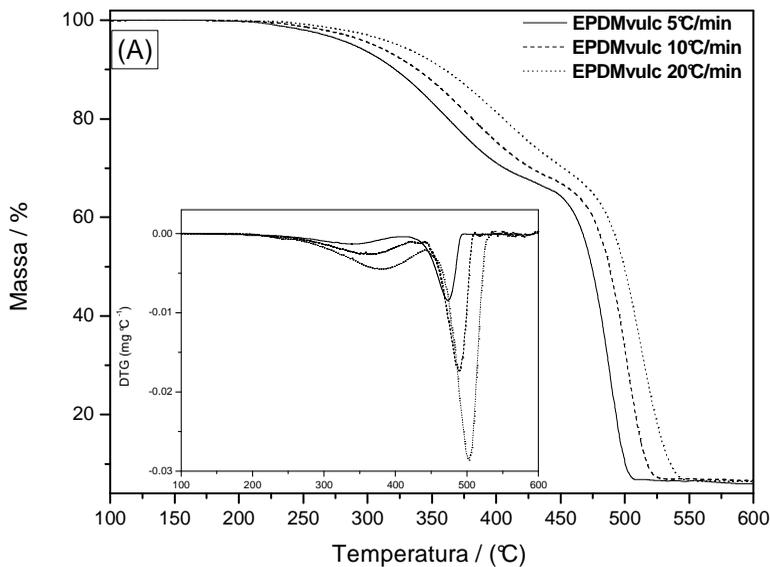
4.2.6.2 Cinética de degradação térmica

O comportamento cinético do processo de degradação para os sistemas vulcanizados foi avaliado considerando os resultados de termogravimetria, na qual medidas não isotérmicas em três diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C min⁻¹) foram realizadas. As curvas de TGA e DTG para os sistemas vulcanizados são mostradas na Figura 26. Diferentemente dos sistemas não vulcanizados, após o processo de vulcanização o perfil das curvas de TGA mostram dois estágios de perda de massa, o estágio I com aproximadamente 25% de perda e o estágio II na faixa de 50-60% dependendo da quantidade de carga adicionada. A primeira perda de massa refere-se a degradação que ocorre até 400°C e deve estar associada a componentes menos estáveis como os aditivos de vulcanização. O estágio II entre 400-550°C, portanto mais estável

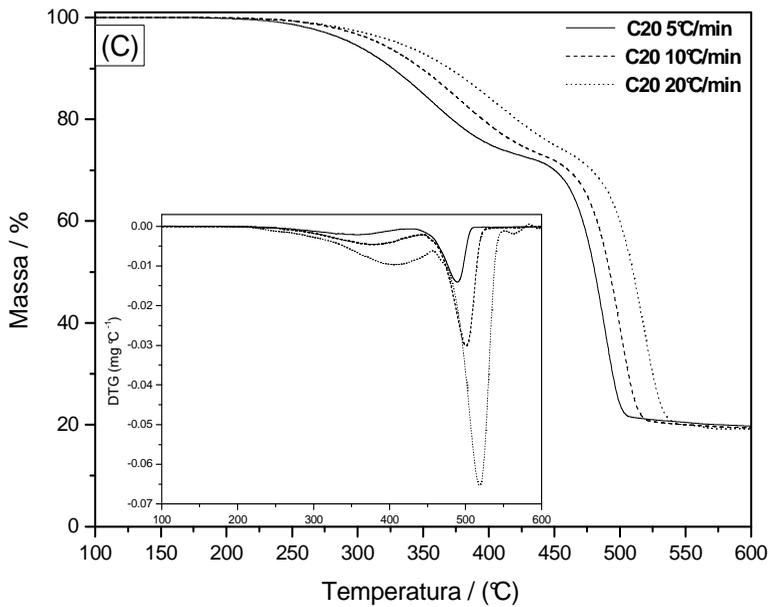
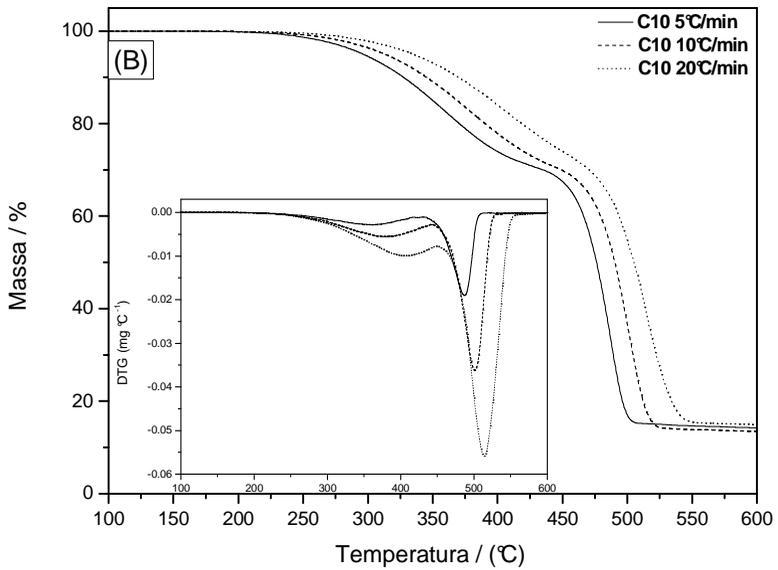
termicamente, está associado a degradação da matriz de EPDM após vulcanização.

Para os cálculos de E_a foram escolhidos pontos aleatórios (10) através do software associado ao TGA50, na faixa de fração de conversão de 0,1 a 1,0. A E_a para cada sistema foi determinada considerando os métodos de FR (Equação 14), OWF (Equação 19) e KAS (Equação 20), a partir das inclinações dos gráficos da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura. Na Figura 27 são mostrados como exemplo os gráficos obtidos para o sistema EPDMvulc, considerando os três métodos acima mencionados. Para os demais sistemas, os gráficos são mostrados no Apêndice B.

Figura 26: TGA e DTG para os sistemas: (a) EPDMvulc, (b) C10, (c) C20, (d) N10 e (e) N20 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹.



Continua próxima página.....



Continua próxima página.....

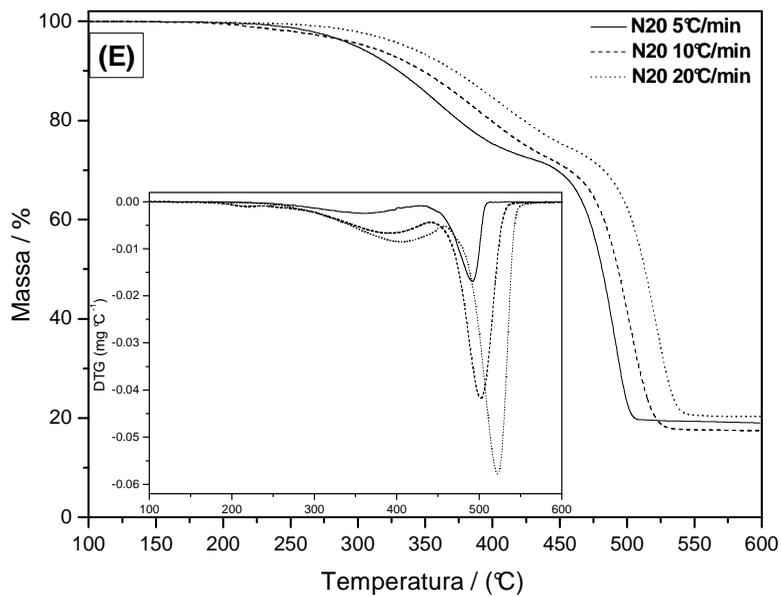
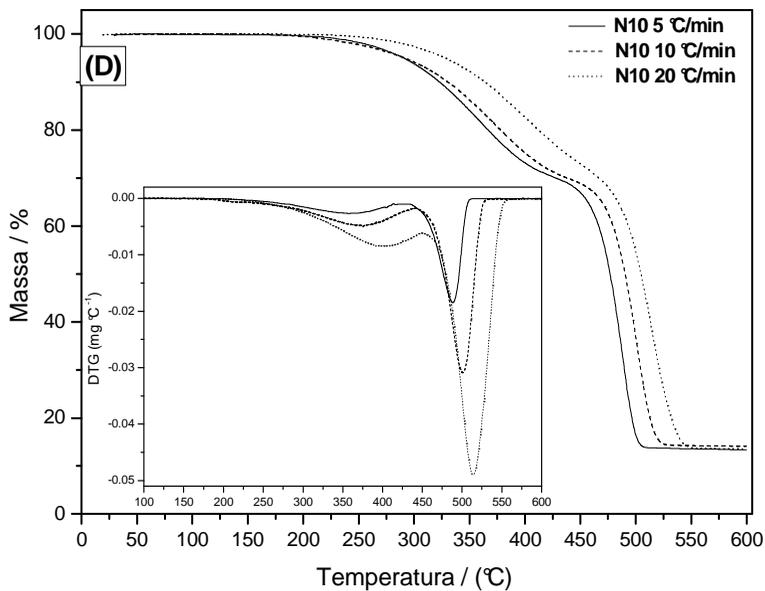
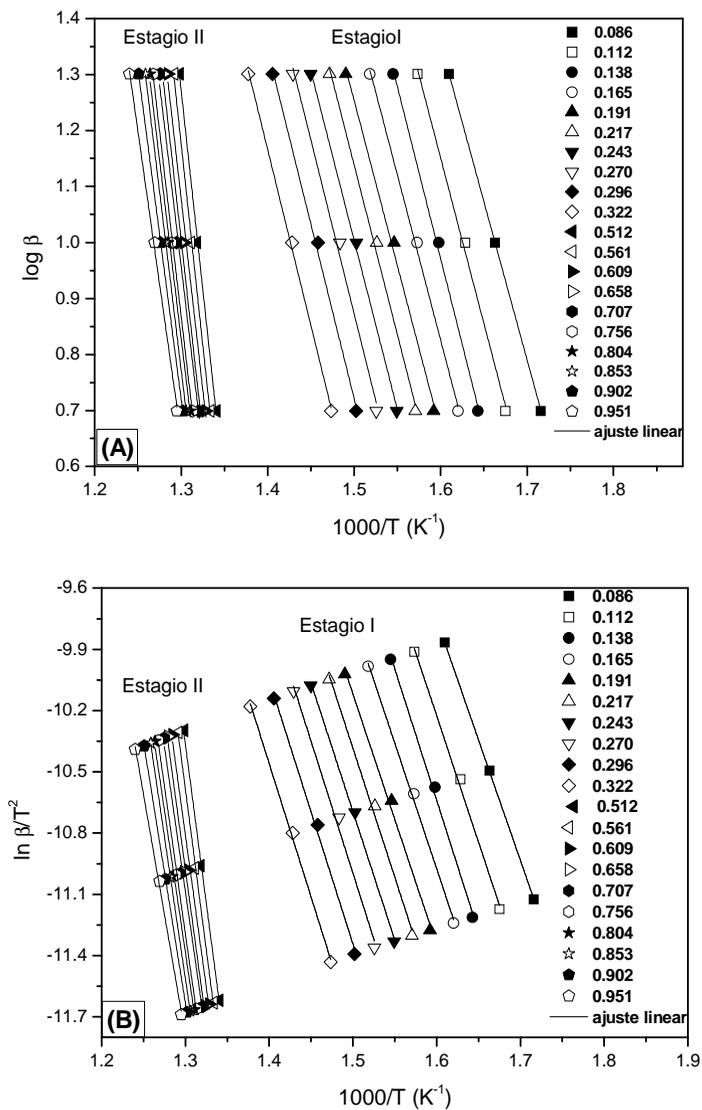
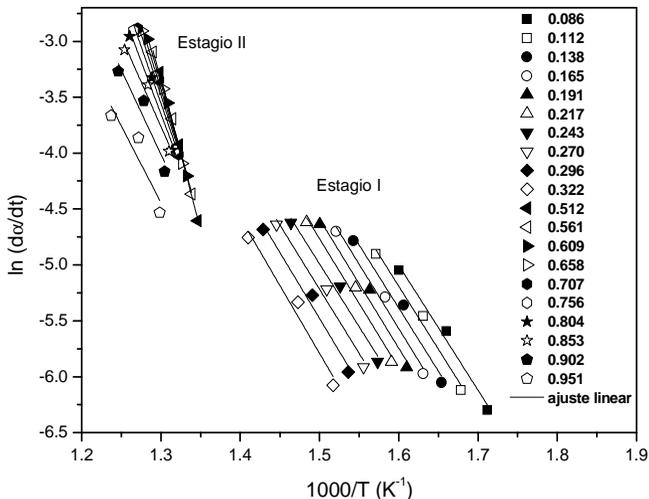


Figura 27: Inclinações da reta para os diferentes métodos cinéticos (A) OWF, (B) KAS e (C) FR para os estágio I e II da amostra de EPDMvulc..



Continua próxima página.....



Na tabela 20 são apresentadas as médias das energias de ativação (E_a) calculadas a partir dos métodos cinéticos e de acordo com os gráficos acima apresentados. As tabelas completas referentes aos valores de E_a são apresentadas no Apêndice C.

Analisando a Tabela 20 podemos observar que no estágio I os valores de E_a foram próximos a 100 kJ mol^{-1} (em média), sugerindo que neste estágio ocorre a degradação de materiais pouco estáveis termicamente, já que a energia envolvida está associada a cisão de ligações fracas, que, provavelmente, referem-se aos aditivos utilizados no processo de vulcanização.

No estágio II para a maioria dos métodos avaliados a E_a foi maior que 200 kJ mol^{-1} , sugerindo que ocorre nesta faixa de temperatura a cisão de ligações fortes relacionadas com a matriz de EPDM. Os valores altos de E_a sugerem também tratar-se de um sistema mais estável termicamente. Os valores da Tabela 20 mostram também que com adição de caulim e de nanocaulim os valores de E_a foram menores que a matriz de EPDM vulcanizada e sem cargas, refletindo a redução da estabilidade para estes sistemas.

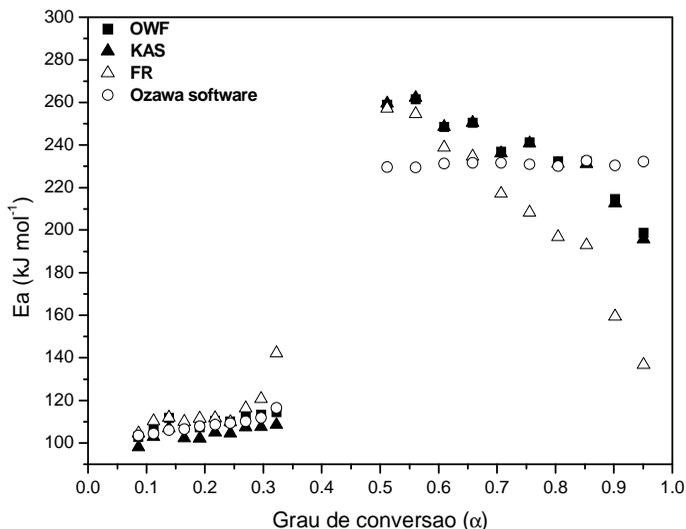
Tabela 20: Valores médios das E_a para as amostras vulcanizadas de EPDMvulc., C10, C20, N10 e N20.

Amostra	Estágio I			
	OWF E_a (kJ mol ⁻¹)	KAS E_a (kJ mol ⁻¹)	FR E_a (kJ mol ⁻¹)	Ozawa (software) E_a (kJ mol ⁻¹)
EPDMvulc	110 ± 3	105 ± 2	111 ± 12	109 ± 3
C10	100 ± 1	94 ± 1	97 ± 2	97 ± 1
C20	99 ± 2	94 ± 2	96 ± 5	98 ± 2
N10	98 ± 2	94 ± 2	92 ± 2	96 ± 1
N20	103 ± 1	97 ± 1	98 ± 1	99 ± 0,3
Amostra	Estágio II			
	OWF E_a (kJ mol ⁻¹)	KAS E_a (kJ mol ⁻¹)	FR E_a (kJ mol ⁻¹)	Ozawa (software) E_a (kJ mol ⁻¹)
EPDMvulc	235 ± 18	234 ± 19	193 ± 35	231 ± 1
C10	205 ± 15	203 ± 16	168 ± 32	204 ± 1
C20	217 ± 3	216 ± 3	208 ± 5	215 ± 0,6
N10	214 ± 14	212 ± 15	176 ± 32	213 ± 0,6
N20	200 ± 3	197 ± 3	180 ± 15	197 ± 0,8

Nas Figuras 28-32 são apresentados os valores das E_a em função do grau de conversão para os estágios de degradação I e II para os sistemas estudados. Para o sistema EPDMvulc (Figura 28) são observados, independente do método, valores de E_a muito próximos a 100-120 kJ mol⁻¹ para o estágio I e na faixa de 160-260 kJ mol⁻¹ no estágio II. Em geral valores altos de E_a estão associados à cisão randômica da cadeia em sistemas poliméricos, incluindo borrachas.

Estudos da literatura mostram valores de E_a para o EPDMvulc. sem adição de cargas de 267,7 e 304,9 kJ mol⁻¹ para os métodos de KAS e FR, respectivamente. (MARINOVIC'-CINCOVIC, JANKOVIC, *et al.*, 2013) Já Gamlina e colaboradores utilizando o método de OWF, encontraram valor de E_a correspondente a 330 kJ mol⁻¹ (GAMLINA, DUTTA, *et al.*, 2001). Os maiores valores da literatura comparados com os determinados neste estudo estão associados provavelmente a diferenças nos processos de vulcanização. Por outro lado, em ambos os casos é possível sugerir que os valores obtidos (estágio II) estão relacionados com a cisão de ligações fortes da cadeia do EPDM.

Figura 28: Dependência da energia de ativação com a conversão para os estágios I e II de degradação térmica do EPDMvulc. para os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.



Os sistemas EPDM/caulim (10 phr), mostra valores de E_a na faixa de 90-100 kJ mol^{-1} para o estágio I, ou seja, valores concordantes para os quatro métodos aplicados (Figura 29). Por outro lado, uma grande variação nos valores é observada para o estágio II para alguns dos métodos avaliados, particularmente para o método FR cuja faixa de E_a foi de 115-230 kJ mol^{-1} . Para o mesmo sistema com 20 phr de caulim, os mesmos valores de E_a foram determinados para o estágio I e valores na faixa de 200-220 kJ mol^{-1} para o estágio II (Figura 30). Comparativamente ao EPDMvulc sem carga, os valores de E_a para os sistemas com 10 e 20 phr foram entre 20-30 kJ mol^{-1} menores, sugerindo uma diminuição da estabilidade térmica com a adição de cargas na matriz de EPDM. Outro aspecto a ser considerado é o fato de que a E_a reflete em parte o grau de dispersão da carga na matriz e a presença de aditivos de vulcanização que afetam, além das propriedades mecânicas, a estabilidade térmica da borracha de EPDM.

Um comportamento similar foi observado com relação aos valores de E_a para os sistemas com 10 e 20 phr de nanocaulim (Figuras 31 e 32). Da mesma forma que na presença de caulim, os valores foram menores que a matriz de EPDMvulc, sugerindo uma diminuição da estabilidade térmica devido a adição de nanocaulim.

Figura 29: Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a degradação térmica do sistema C10 de acordo com os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.

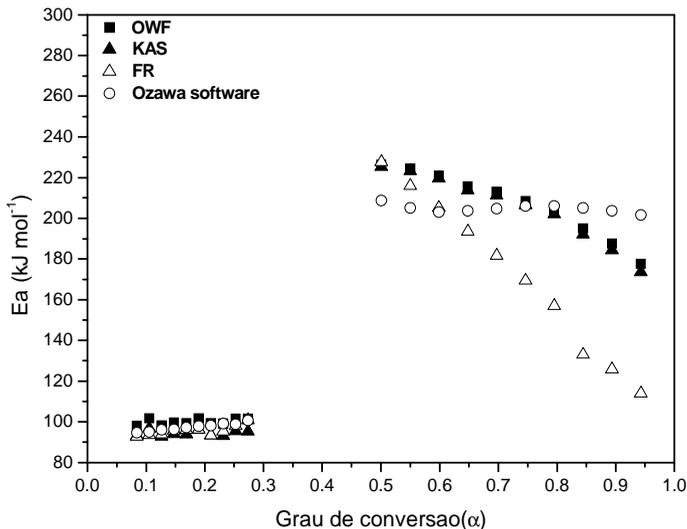


Figura 30; Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a degradação térmica da amostra C20 de acordo com os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.

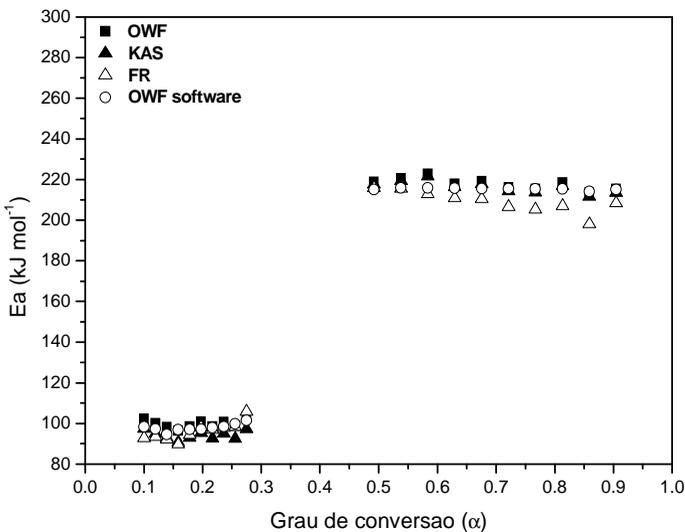


Figura 31: Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a degradação térmica do sistema N10 de acordo com os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.

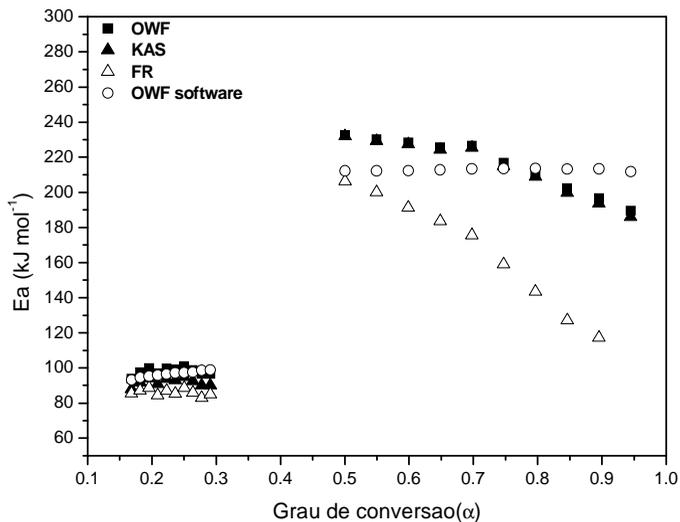
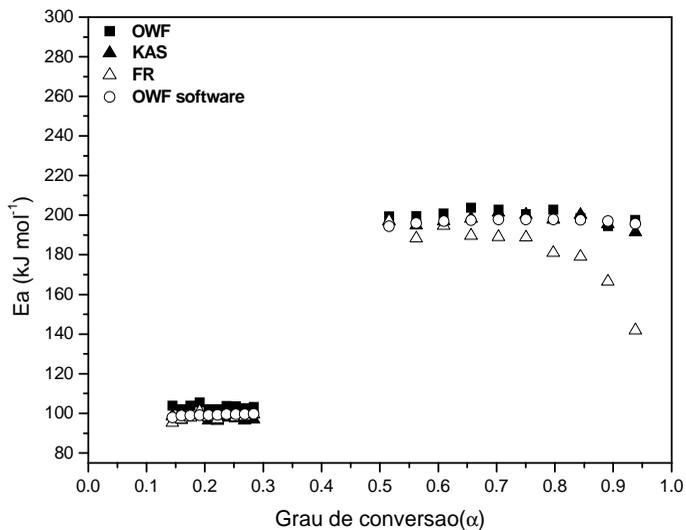


Figura 32: Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a degradação térmica do sistema N20 de acordo com os métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa.



4.3 DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DOS SISTEMAS EPDM PURO E EPDM/CAULIM E/OU NANOCAULIM

Os possíveis mecanismos de degradação térmica para o EPDM puro e para os sistemas de EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim não vulcanizados e vulcanizados foram estimados através de dois métodos cinéticos: Coats-Redfern (CR) e de Criado. Através da aplicação do método de CR foi possível calcular a energia de ativação (E_a) para cada função $g(\alpha)$ (Tabela 3) utilizando a Equação (28) em cada taxa de aquecimento (5, 10 e 20 °C min⁻¹). Para o método de Criado as curvas dos valores obtidos experimentalmente serão comparadas com as curvas teóricas utilizando para ambos os cálculos da Equação 33.

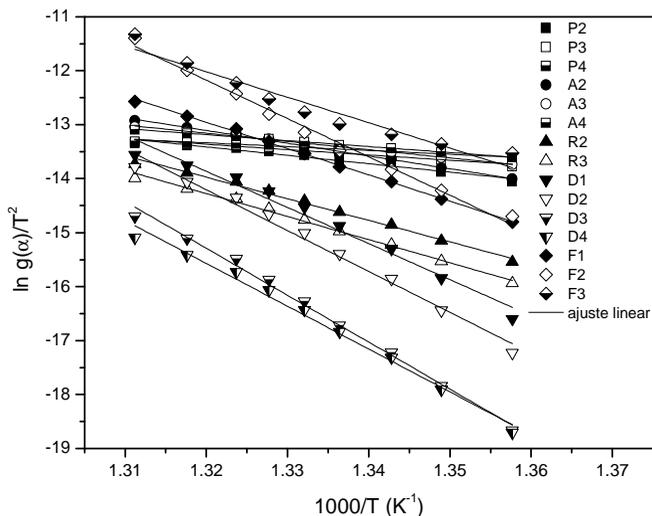
4.3.1 Mecanismos de degradação para os sistemas não vulcanizados

Serão discutidos inicialmente os resultados dos mecanismos de degradação referentes aos sistemas não vulcanizados (EPDM puro, EPDM/caulim20 e EPDM/nanocaulim20). Como exemplo, na Figura 33 é apresentado o gráfico $\ln(g(\alpha)/T^2)$ versus $1000/T$ utilizando o método de CR para o EPDM puro não vulcanizado na taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Através das inclinações das retas do gráfico foram obtidos os valores das E_a correspondentes. Os gráficos para as demais amostras e taxas de aquecimento foram colocados no apêndice D para consulta.

Para comparação com a E_a calculada pelo método de CR foi utilizada a E_a obtida pelo método de Ozawa (software) determinado através do software fornecido pelo fabricante. Esses valores obtidos pelo software foram utilizados em função da possibilidade de definir visualmente (curva de TGA) a faixa mais adequada e consistente de perda de massa, acarretando, dessa forma um menor erro, ou seja, melhor precisão nos valores de E_a . Os valores de E_a assim determinados e os coeficientes de correlação para o sistema EPDM puro não vulcanizado nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹ via método de CR são apresentados na Tabela 21. Para os demais sistemas, as tabelas com os valores são apresentados no apêndice E.

A definição do mecanismo de degradação pelo método de CR envolve duas formas diferentes de análise: i) o mecanismo envolvido é aquele que considera tanto o valor da E_a , ou seja, aquele mais próximo ao determinado pelo método de Ozawa, como também o melhor coeficiente de correlação (R^2); ii) o mecanismo é estimado considerando somente o melhor coeficiente de correlação.

Figura 33: Gráfico de $\ln g(\alpha)/T^2$ versus $1/T$ segundo método de CR para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ para o EPDM puro na taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} .



Neste contexto, na Tabela 21 são apresentados os valores da E_a , do coeficiente de correlação (R^2) e do provável mecanismo de degradação para as amostras do EPDM puro nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min . Conforme a Tabela 21, os parâmetros (E_a e R^2) obtidos para o EPDM puro utilizando o método de CR sugerem que o mecanismo que envolve a degradação está associado à nucleação e crescimento (A_n), que apresenta, inclusive, os melhores coeficientes de correlação. Quando utilizando o critério de comparação para os valores das E_a , o mecanismo de degradação referente à A2 apresenta valor de 196 kJ mol^{-1} , valor próximo de 209 kJ mol^{-1} encontrado pelo método de Ozawa. Os resultados sugerem que o mecanismo de degradação seguido pela amostra de EPDM puro são do tipo de nucleação e crescimento mais especificamente do tipo de nucleação e crescimento unidimensional de Avrami-Erofóev (A2). No entanto, se considerarmos na Tabela 20 os melhores coeficientes de correlação para o sistema EPDM puro não vulcanizado nas taxas de aquecimento 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$, podemos encontrar nesse caso os mecanismos dos grupos A_n e D_n que apresentam melhores R^2 . Vemos que o mecanismo tipo D4 seria bastante plausível. O mecanismo D4 está associado à difusão tridimensional.

Para os demais sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim não vulcanizados foi utilizada a mesma lógica de comparação e as tabelas correspondentes são apresentadas no apêndice E para consulta. Os possíveis mecanismos de degradação para os sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim também foram referentes aos mecanismos A2, no entanto, quando é considerado somente o coeficiente de correlação (sem comparação com a E_a), os sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim apresentam mecanismos do tipo A_n , D_n e A_n , R_n e D_n , respectivamente. Novamente o mecanismo tipo D4 aparece também entre o provável.

Os valores das E_a obtidas pelo método de Ozawa e pelo método de CR juntamente com os coeficientes de correlação e os correspondentes mecanismos de degradação propostos são apresentados na Tabela 22, que será discutida posteriormente.

Tabela 21: Energias de ativação para o EPDM puro obtido pelo método de Coats-Redfern (CR) nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹.

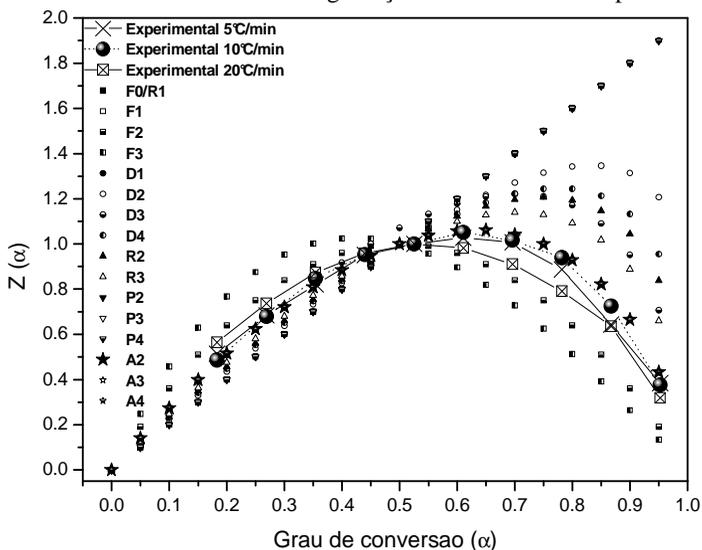
Modelo	5°C min ⁻¹		10°C min ⁻¹		20°C min ⁻¹	
	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
P2	82	0,964	76	0,970	63	0,938
P3	130	0,967	120	0,973	101	0,945
P4	414	0,971	386	0,976	353	0,970
A2	196	0,998	182	0,999	155	0,994
A3	126	0,998	117	0,999	99	0,993
A4	92	0,998	84	0,999	71	0,992
R2	332	0,990	309	0,993	264	0,979
R3	355	0,993	330	0,996	283	0,985
D1	556	0,972	518	0,977	442	0,954
D2	723	0,994	672	0,996	578	0,985
D3	660	0,988	614	0,991	527	0,976
D4	405	0,998	376	0,999	323	0,994
F1	392	0,933	363	0,925	317	0,954
F2	590	0,989	548	0,986	475	0,996
F3	820	0,967	756	0,960	702	0,965

O segundo método utilizado foi o de Criado que serviu para confirmar se as amostras dos sistemas estudados anteriormente seguem o mecanismo de nucleação e crescimento unidimensional (A2). Conforme apresentado na seção 2.6.4, esse método emprega curvas teóricas conhecidas como curvas mestras que são utilizadas na comparação com as curvas dos dados experimentais.

Na Figura 34 são apresentadas as comparações das curvas mestras obtidas com as curvas dos dados experimentais para as amostras do EPDM puro. Para os demais sistemas EPDM/caulim20 e EPDM/nanocaulim20 estudados, os gráficos serão apresentados no apêndice F para consulta.

Analisando a Figura 35 foi possível observar que nos casos estudados o comportamento das curvas dos dados experimentais coincidiu com as curvas mestras referentes aos modelos dos grupos F_n e A_n , utilizando como referência as curvas na taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} .

Figura 34: Curvas mestra de diferentes modelos cinéticos e dados experimentais em 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$, referentes à degradação térmica do EPDM puro.



Os mecanismos propostos pelo método de Criado para os sistemas estudados estão apresentados detalhadamente na Tabela 22. Os resultados sugerem que o mecanismo de degradação térmica dos sistemas estudados incluem os mecanismos de nucleação e crescimento de Avrami Eroféev (A_n) e o mecanismo de primeira ordem de Mampel (F_1), que é um caso especial do modelo de Avrami Eroféev, no qual a probabilidade de ocorrer nucleação em cada sítio ativo é idêntica. Nos modelos de nucleação (A_n) a presença de zonas ativas (núcleos), o processo de degradação térmica está associado à formação e crescimento aleatório de bolhas de gás no polímero fundido.

(GRAUSE, ISHIBASHI, *et al.*, 2010), (BADÍA, SANTONJA-BLASCO, *et al.*, 2010)

Tabela 22: Resultados dos possíveis mecanismos referentes às comparações dos dados experimentais (E_a Ozawa e curvas teóricas) com os métodos de CR e de Criado para a taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} .

Sistemas EPDM não vulcanizado	Ozawa	Mecanismos de degradação			
		Método Coats-Redfern			Método de Criado
	E_a	Mec	E_a	R2	Mec
EPDM	209	A2	196	0,998	
		A3		0,998	F1,
		A4		0,998	A2, A3, A4
		D4		0,998	
EPDM/ Caulim20	212	A2	156	0,999	
		A3		0,999	F1,
		A4		0,999	A2, A3, A4
		D4		0,999	
EPDM/ Nanocaulim20	143	A2	131	0,999	
		A3		0,999	
		A4		0,999	F1,
		R2		0,997	A2, A3, A4
		R3		0,999	
	D4		0,999		

Ozawa= Média da energia de ativação obtida pelo método Ozawa software
 $E_a = \text{kJ mol}^{-1}$

Mec. = Mecanismo de degradação

R^2 = Coeficiente de correlação

As marcações em negrito correspondem aos valores comparados pelo critério da E_a .

De maneira geral, é observada uma boa concordância entre os métodos de CR e de Criado, tendo em vista que tanto o tipo A2 como F1 estão associados ao modelo de nucleação e crescimento.

Na literatura são encontrados resultados de estudos do mecanismo de degradação do EPDM sem vulcanização via método isotérmico, sendo que o modelo que mais se adequou foi o de nucleação de Avrami-Erofeyev (A_n), concordando com os resultados encontrados em nossos estudos. (GAMLIN, DUTTA e CHOUDHURY, 2003).

Os resultados mostrados na Tabela 22 sugerem ainda que a incorporação de caulim e de nanocaulim na matriz de EPDM sem vulcanização não alterou o mecanismo de degradação dos sistemas avaliados.

4.3.2 Mecanismos degradação dos sistemas vulcanizados

Nesta seção serão discutidos os resultados e os possíveis mecanismos estimados via métodos de Coats-Redfern e de Criado referentes às amostras vulcanizadas: EPDMvulc., EPDM/caulim10 (C10), EPDM/caulim20 (C20), EPDM/nanocaulim10 (N10) e EPDM/nanocaulim20 (N20).

Nas Figuras 35 e 36 são apresentados como exemplos, os gráficos obtidos pelo método de CR para o EPDMvulc. na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e referentes ao estágios I e II de degradação. Os gráficos referentes ao sistema EPDMvulc. nas taxas de aquecimento 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e para os sistemas completos com caulim e nanocaulim são apresentados no apêndice G. Através das inclinações das retas dos gráficos de $\ln(g(\alpha)/T^2)$ versus $1000/T$ foram obtidos os valores de E_a para cada função $g(\alpha)$.

Figura 35: Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ do EPDMvulc. na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. para o Estágio I.

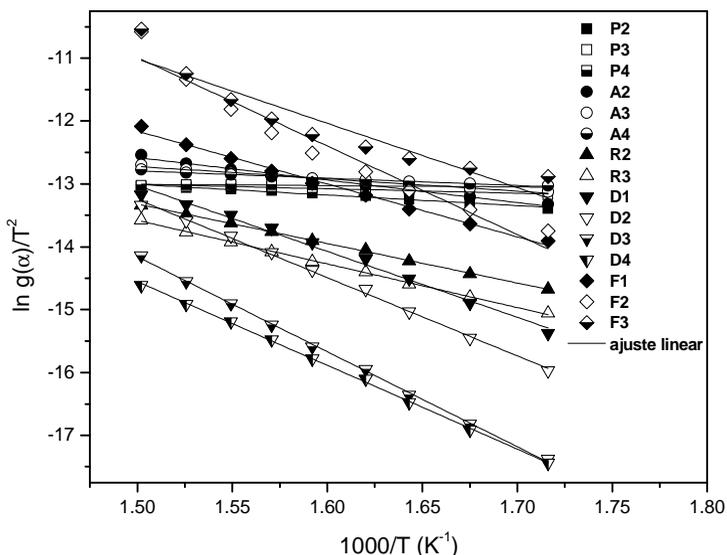
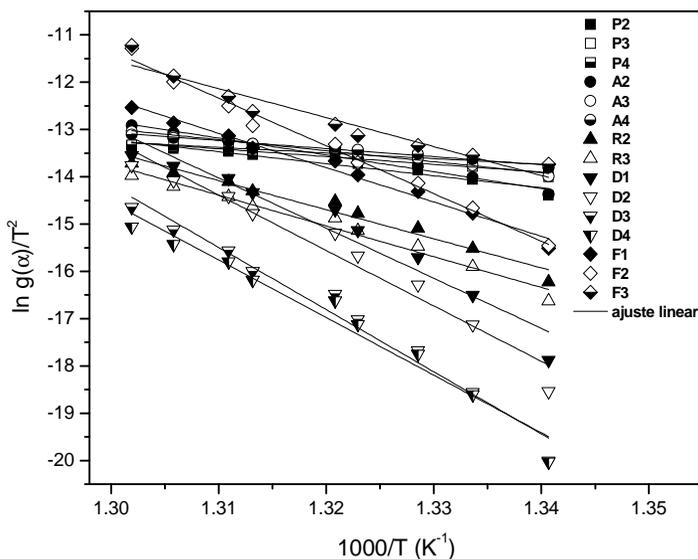


Figura 36: Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ do EPDMvulc. na taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. para o Estágio II.



As energias de ativação (E_a) obtidas pelo método de Ozawa foram consideradas como referência para comparação com os resultados do método de Coats-Redfern (CR). Através do método de Ozawa os valores de E_a determinados para o estágio I de degradação para as amostras de EPDMvulc., C10, C20, N10 e N20 foram respectivamente, 109, 97, 98, 96 e 99 kJ mol^{-1} e para o estágio II, 231, 204, 215, 213 e 197 kJ mol^{-1} .

Os resultados (E_a e R^2) referentes à aplicação do método de CR considerando os estágios I e II de degradação da matriz de EPDM vulcanizada são mostrados na Tabela 23 como exemplo. Para os demais sistemas, as tabelas estão incluídas no apêndice H para consulta.

Analisando a Tabela 23 observa-se que para a matriz de EPDM vulcanizada a degradação ocorre via mecanismos R_n , D_n e F_n (melhores coeficientes de correlação) para o Estágio I. Considerando o critério de similaridade com a E_a (valor médio de 109 kJ mol^{-1} obtido pelo método de Ozawa), o mecanismo com valor de E_a que mais se aproxima deste é o mecanismo de difusão tridimensional (D3) ($E_a = 111 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tabela 23: Energias de ativação para o EPDMvulc. obtido pelo método de Coats-Redfern nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. para os estágios I e II.

	Estágio I					
	5°C min ⁻¹		10°C min ⁻¹		20°C min ⁻¹	
	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
P2	6	0,920	6	0,908	6	0,909
P3	14	0,969	14	0,964	14	0,967
P4	63	0,987	65	0,985	65	0,987
A2	30	0,989	31	0,991	3	0,989
A3	16	0,984	17	0,988	16	0,984
A4	10	0,977	10	0,983	10	0,976
R2	52	0,999	54	0,999	54	0,999
R3	57	0,999	60	0,999	59	0,999
D1	87	0,989	90	0,986	90	0,988
D2	125	0,999	130	0,999	130	0,999
D3	111	0,999	114	0,998	114	0,999
D4	70	0,991	72	0,993	72	0,991
F1	117	0,944	121	0,948	121	0,944
F2	85	0,866	88	0,873	88	0,866
F3	103	0,997	107	0,996	107	0,997
Estágio II						
P2	136	0,922	123	0,910	99	0,822
P3	211	0,927	201	0,913	155	0,835
P4	658	0,890	609	0,930	492	0,847
A2	296	0,981	291	0,982	224	0,936
A3	193	0,980	190	0,981	145	0,932
A4	142	0,980	139	0,980	105	0,928
R2	511	0,962	484	0,962	386	0,897
R3	541	0,970	519	0,972	409	0,912
D1	881	0,933	810	0,925	661	0,851
D2	1094	0,971	1050	0,972	832	0,915
D3	1013	0,960	956	0,959	767	0,894
D4	604	0,982	595	0,983	461	0,939
F1	838	0,986	895	0,962	654	0,987
F2	509	0,915	597	0,863	408	0,982
F3	975	0,953	912	0,950	736	0,882

Para o estágio II de degradação, os coeficientes de correlação (R^2) que apresentaram melhores valores foram os referentes aos mecanismos A_n , D_n e F_n com R^2 próximos de 0,980. Utilizando o critério dos valores de E_a , temos que a E_a encontrada por Ozawa foi de 231 kJ mol^{-1} e os valores da Tabela 23 que mais se aproximam deste valor é referente ao mecanismo A3 (nucleação e crescimento bidimensional) apresentando valor de 193 kJ mol^{-1} . Dessa forma, considerando este critério, pode-se sugerir que o mecanismo mais provável para o estágio II de degradação do EPDMvulc. é o do tipo A3.

Neste contexto, pode-se observar que a degradação do EPDMvulc. ocorre via mecanismos de difusão (estágio I) e nucleação e crescimento (estágio II). É necessário destacar que o estágio I refere-se à degradação de componentes menos estáveis (baixos valores de E_a) e o processo difusional através da matriz de EPDM é favorecida. Com referência a degradação do componente principal (matriz de EPDM) que ocorre no estágio II, além dos valores de E_a , em geral, acima de 200 kJ mol^{-1} , o processo está associado a cisão de ligações fortes da estrutura do EPDM e a degradação total envolve a formação de diferentes subprodutos, que para uma reação de degradação no estado sólido inicia num ponto específico (núcleo) e se propaga em diferentes dimensões (uni-, bi- ou tridimensional). (BIANCHI, DAL CASTEL, *et al.*, 2010)

Na Tabela 24 estão sumarizados os valores de E_a obtidos pelos métodos de Ozawa e de Coats-Redfern, assim como os correspondentes coeficientes de correlação e os prováveis mecanismos de degradação térmica referentes a todos os sistemas vulcanizados estudados. Nesta tabela estão incluídos também os mecanismos determinados via método de Criado para comparação.

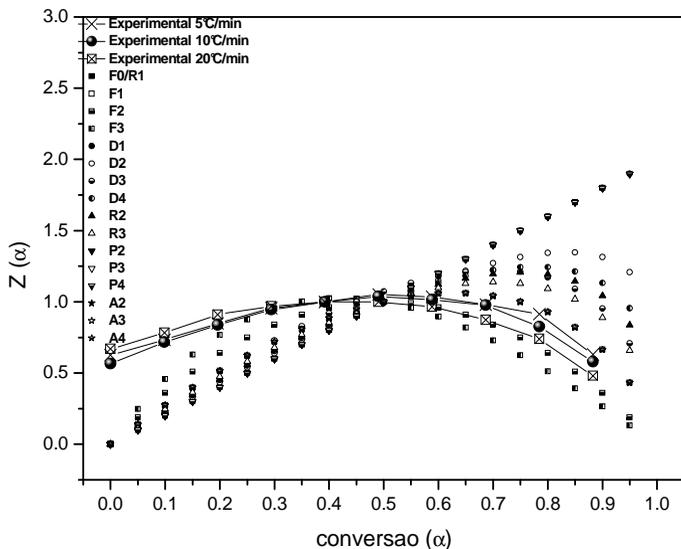
Para análise dos mecanismos de degradação dos sistemas com caulim e nanocaulim vulcanizados via método de CR, além de considerar o valor da E_a (o valor mais próximo ao determinado pelo método de Ozawa) e o melhor coeficiente de correlação (R^2) associado, o mecanismo foi estimado considerando somente o melhor coeficiente de correlação entre todas as aplicações matemáticas avaliadas.

Considerando, portanto, a avaliação segundo o método de CR para os sistemas com caulim e nanocaulim, os valores da Tabela 23 sugerem que no estágio I a degradação segue um mecanismo tipo D1 (difusão unidimensional). No entanto, no estágio II, além do mecanismo de nucleação e crescimento bidimensional (A3) já observado para a matriz de EPDMvulc. a análise via coeficiente de correlação indica a ainda como possível o modelo de ordem de reação (F_n), mais

precisamente os modelos F2 e F3, que estão também associados com processos de nucleação e crescimento.

Contrariamente ao observado no estágio I, no qual um processo difusional de degradação foi caracterizado, no estágio II a definição do mecanismo parece ser mais complexa sendo, portanto necessário utilizar outros métodos para esta definição. Com o objetivo de melhor definir o processo de degradação comparativamente ao método de CR, foi utilizado o método gráfico de Criado, aplicado, neste caso, somente para o estágio II de degradação. Para este estágio, é mostrado como exemplo, a Figura 37 que representa o gráfico de $Z(\alpha)$ versus α (método de Criado) para o EPDMvulc., cuja análise envolve a definição da melhor sobreposição das curvas teóricas e experimentais. Para os demais sistemas os gráficos de $Z(\alpha)$ versus α são apresentados no apêndice I.

Figura 37: Curvas mestra de diferentes modelos cinéticos e dados experimentais em 5, 10 e 20°C min⁻¹. referentes ao estágio II de degradação térmica do EPDMvulc..



Os resultados da aplicação do método de Criado referentes ao estágio II de degradação do EPDMvulc. apresentado na Figura 37 mostram que para os graus de conversão (α) até 0,2 as curvas experimentais não apresentaram sobreposição adequada com as curvas teóricas. Acima desta conversão o sistema EPDMvulc. é consistente com os mecanismos de nucleação e crescimento (A4) e de nucleação

randômica de primeira ordem (F_1), quando analisado para a taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Por outro lado, nos sistemas C10, C20 e N10, N20, a sobreposição das curvas sugeriu mecanismos associados com a ordem da reação (F_n), mais precisamente F2 e F3. Os prováveis mecanismos estão resumidos na Tabela 24, na qual é observada alguma divergência nos tipos de mecanismos encontrados pelos dois métodos estudados. Por outro lado, é necessário destacar que tanto o mecanismo tipo A_n como o tipo F_n está relacionado com um processo prévio de nucleação, ou seja, no mecanismo tipo A_n a reação de degradação inicia por um ponto específico (núcleo) que posteriormente se propaga, enquanto no tipo F_n a nucleação ocorre randomicamente. Este comportamento sugere que nos sistemas estudados os dois tipos de mecanismo devem ocorrer.

Os resultados acima descritos são consistentes com a literatura que relata estudo realizado utilizando o método de parâmetros cinéticos invariantes que mostrou que os mecanismos de degradação térmicas mais prováveis para o EPDM são os de difusão (D_n) e o de nucleação randômica de primeira ordem (F_n) (BUGAJNY, LE BRAS, et al., 1999). Utilizando o método de Coats-Redfern, pesquisadores mostraram que o modelo que mais se ajusta aos dados experimentais foi o de nucleação aleatória (A3) (GUL, 2010). Em outro trabalho foram encontrados para o EPDM vulcanizado como prováveis mecanismos de degradação os tipos F1 e F3/2 (MARINOVIC'-CINCOVIC, JANKOVIC, et al., 2013).

Tabela 24: Prováveis mecanismos de degradação térmica para os sistemas estudados segundo os métodos de Coats-Redfern e de Criado.

Estágio I					
Sistemas EPDM vulcanizado	Ozawa	Mecanismos de degradação			
		Método Coats-Redfern			Método de Criado
	E_a	Mec.	E_a	R^2	Mec.
EPDMvulc	109	D3	111	0,999	
C10	97	D1	95	0,994	-
C20	98	D4	92	0,992	-
N10	96	D2	101	0,998	-
N20	99	D3	103	0,998	-

Estágio II					
Sistemas EPDM vulcanizado	Ozawa	Mecanismos de degradação			
		Método Coats-Redfern			Método de Criado
	E_a	Mec.	E_a	R^2	Mec.
EPDMvulc	231	A3	193	0,980	
		A2		0,981	
		A4		0,980	F1, A4
		D4		0,982	
		F1		0,986	
C10	204	A3	181	0,965	
		F1		0,995	F2, F3
		F3		0,998	
C20	215	A3	194	0,971	
		F1		0,995	F2, F3
		F3		0,998	
N10	213	A3	182	0,963	
		F2		0,994	F2, F3
		F3		0,997	
N20	197	A3	190	0,966	
		F2		0,996	F2, F3
		F3		0,998	

As marcações em negrito correspondem aos valores comparados pelo critério da E_a .

4.3.3 Análises dos gases evoluídos via TGA-FTIR

De maneira geral, é esperado que a incorporação de nanocargas ou de qualquer outro material inorgânico em uma matriz polimérica promova aumento da estabilidade térmica desta devido à formação de barreiras que dificulte a transferência de calor externo e gases altamente aquecidos para o interior do material. (JIANG, ZHANG, *et al.*, 2011)

Para melhor entendimento deste processo na decomposição térmica, o método de TGA-FTIR foi utilizado para analisar os produtos voláteis que são produzidos da degradação do EPDM na presença das cargas e nanocargas. Neste estudo preliminar foram avaliados somente os efeitos da incorporação de 10 phr de caulim e de nanocaulim na matriz de EPDM vulcanizada.

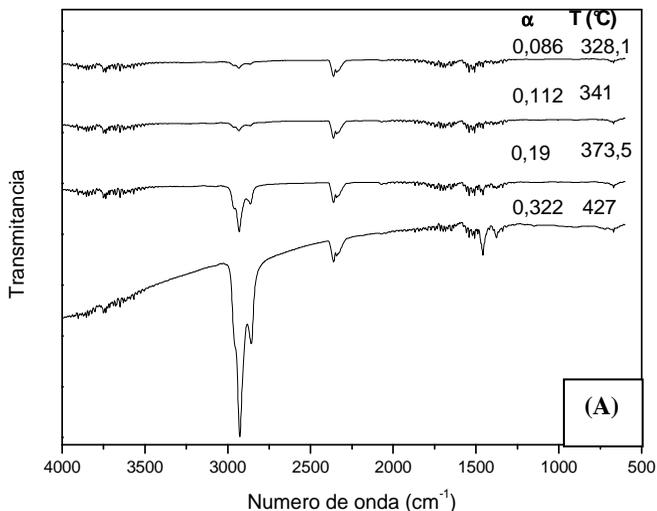
Conforme observado nas curvas de TGA (Figuras 25A e 25B), a degradação térmica dos sistemas vulcanizados ocorre via dois estágios principais de perda de massa nas faixas de temperatura 200-450°C (estágio I) e 450-550°C (estágio II). Neste contexto, foram identificados via espectros de FTIR os principais produtos voláteis resultantes da degradação da matriz de EPDM nos dois estágios acima especificados.

Os espectros de FTIR dos produtos voláteis das amostras dos sistemas EPDMvulc., C10 e N10 são mostrados nas Figuras 38-40 considerando os dois estágios de perda de massa. Conforme observado, os espectros obtidos para os sistemas com caulim e nanocaulim foram muito semelhantes daquele determinado para a matriz sem carga. Nas Figuras 38-40 referentes aos estágios I e II das amostras, os espectros mostram que no estágio I a baixos valores de α , estão presentes bandas de absorção de produtos voláteis em 700 cm^{-1} referentes à ligação C-S, em 1466 e 1380 cm^{-1} devido o estiramento C-H dos grupos metileno (-CH₂-) e em 2854 e 2927 cm^{-1} da deformação C-H dos grupos metila (-CH₃). As bandas em 2357 e 2310 cm^{-1} são atribuídas ao dióxido de carbono (CO₂) que aparecem somente no estágio I de degradação. No intervalo de degradação (450-550 °C; estágio II) das amostras de EPDM, C10 e N10 observa-se o aparecimento das bandas em 910, 990, 1640 e 3080 cm^{-1} referentes ao produto volátil do grupo insaturado =CH₂. (SCHMIDT, DOMENECH, *et al.*, 2004) Em altos valores de conversão (α), acima de 0,90 a intensidade das bandas diminuiu significativamente, mostrando que a reação de degradação térmica da matriz está cessando. Analisando mais detalhadamente os espectros relativos aos voláteis produzidos na degradação térmica dos três sistemas avaliados, observa-se que inicialmente (estágio I) são identificados produtos que aparentemente estão adsorvidos na matriz de

EPDM ou de aditivos de baixa massa molecular. Parece claro que no estágio I não ocorre a cisão de ligações covalentes do material (EPDM). Neste estágio são observadas bandas de absorção associadas com o CO_2 adsorvido na matriz de EPDM e de umidade presente no material. Com o aumento da temperatura para valores acima de 350°C são observadas bandas de absorção provenientes da cisão das cadeias de EPDM, particularmente de grupos $-\text{CH}_2$ com e sem insaturações. É necessário destacar ainda que as unidades monoméricas formadoras do EPDM se constituem principalmente de estruturas hidrocarbônicas, justificando, portanto, os produtos voláteis identificados neste estudo.

Finalmente, a avaliação comparativa dos espectros de FTIR acima discutidos sugere que a adição de 10 phr tanto de caulim quanto de nanocaulim, não influenciou de maneira significativa o processo de degradação térmica da borracha de EPDM.

Figura 38: Espectros de FTIR em diferentes graus de conversões (α) da degradação térmica do EPDMvulc.: (A) estágio I e (B) estágio II.



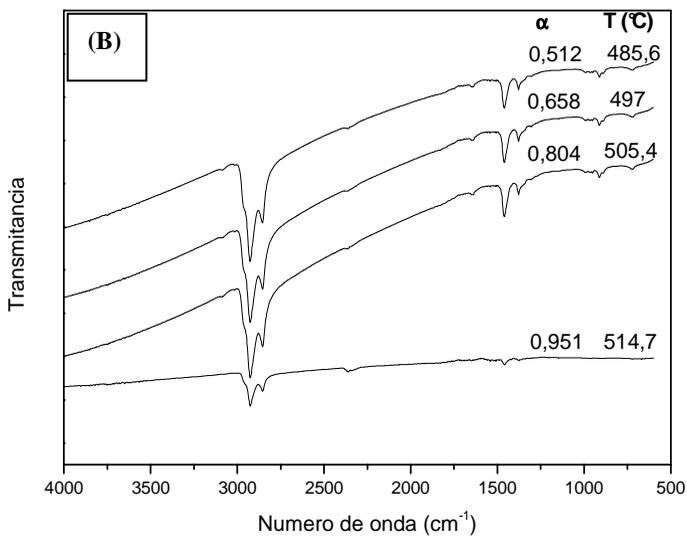
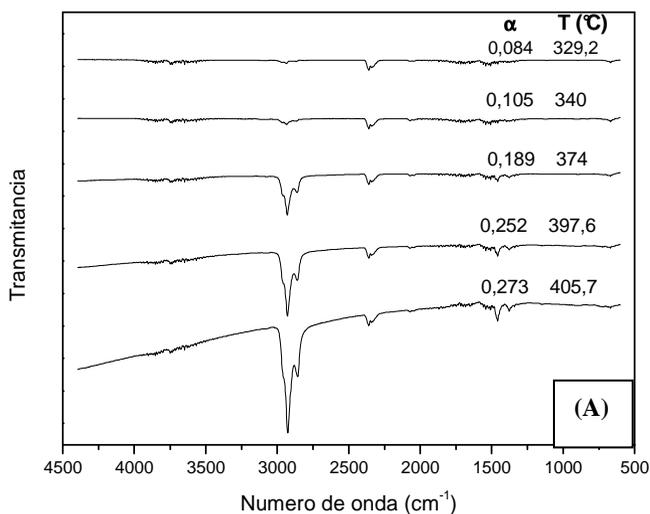


Figura 39: Espectro de TGA-FTIR em diferentes graus de conversões (α) da degradação térmica da amostra C10: (A) estágio I e (B) estágio II.



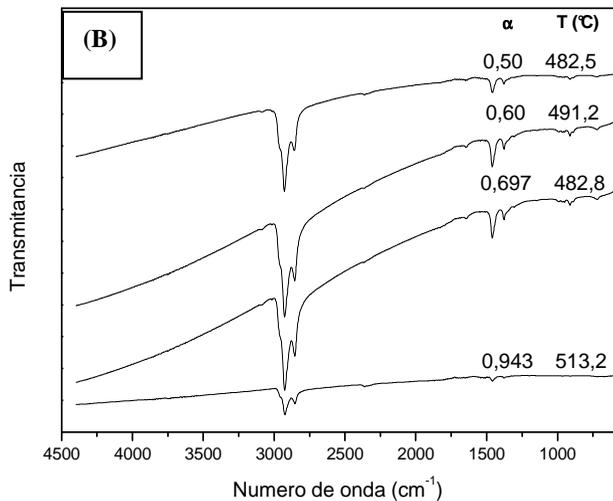
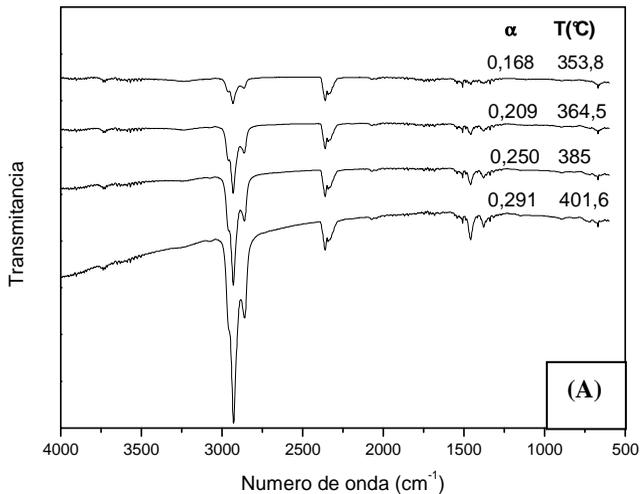
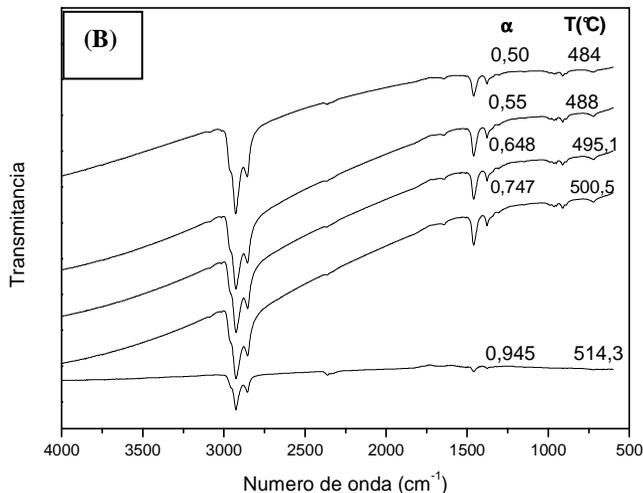


Figura 40: Espectro de TGA-FTIR em diferentes graus de conversões (α) da degradação térmica da amostra N10: (A) estágio I e (B) estágio II.





4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DOS SISTEMAS VULCANIZADOS E NÃO VULCANIZADOS

Em termos comparativos, o processo de vulcanização da matriz de EPDM sem a adição de cargas, promoveu aumento do módulo de elasticidade e tensão máxima e a redução da elongação na ruptura (de 1065% para 126%). A temperatura de máxima degradação ($T_{máx}$) da matriz de EPDM vulcanizada foi cerca de 10 °C superior a não vulcanizada, ou seja, o processo de vulcanização aumentou a estabilidade térmica do material. Em concordância, as energias de ativação para os processos de degradação da matriz de EPDM não vulcanizada e vulcanizada foram 209 e 231 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Um comportamento similar foi observado nos sistemas com a presença de caulim e/ou nanocaulim, ou seja, após o processo de vulcanização ocorre melhoria das propriedades mecânicas e aumento da estabilidade térmica da matriz de EPDM.

CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos a partir dos diversos métodos e técnicas utilizadas para caracterização dos sistemas não vulcanizados e vulcanizados de EPDM/caulim e/ou nanocaulim, podemos concluir que para o sistema não vulcanizado, tanto a adição de caulim como nanocaulim melhoraram as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, tensão máxima e alongação na ruptura) e na temperatura máxima de degradação térmica ($T_{máx}$) quando foram adicionadas quantidades acima de 20 phr da carga. No caso da energia de ativação (E_a) de degradação, esta não foi afetada pela adição de 20 phr de caulim, por outro lado, a adição de 20 phr de nanocaulim apresentou uma diminuição considerável na E_a , diminuindo, em consequência a estabilidade térmica da matriz de EPDM.

Para o sistema vulcanizado, primeiramente ficou claro que a incorporação tanto de caulim quanto de nanocaulim desfavoreceram o processo de vulcanização, evidenciado pela maior quantidade de energia requerida para a formação das ligações cruzadas. A interação entre as cargas e a matriz foi, em geral, similar, porém, na presença de nanocaulim foi observado um aumento na interação quando analisada via métodos de Kraus e Cunneen-Russell. As propriedades mecânicas foram favorecidas com a interação entre carga e matriz e o processo de vulcanização, por outro lado não apresentou efeito na temperatura máxima de degradação térmica ($T_{máx}$). A incorporação tanto de caulim quanto de nanocaulim diminuíram a energia de ativação (E_a) de degradação quando comparado com a matriz de EPDM.

Os mecanismos de degradação definidos para estes sistemas foram coerentes com os modelos de nucleação e crescimento de Avrami Eroféev (A_n) e nucleação randômica do tipo segunda e terceira ordem (F_n).

Como considerações finais e futuras, ficou clara a necessidade de modificação da matriz de EPDM com algum agente de compatibilidade e/ou modificação da superfície do caulim e nanocaulim com silanos ou outro material, para assim melhorar a interação entre matriz e carga e favorecer as propriedades mecânicas e térmicas da matriz de EPDM.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KADER, M.; NAH, C. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. **Polymer**, 45, 1 Março 2004. 2237–2247.
- ABOULKAS, A.; EL HARFI, K.; EL BOUADILI, A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and propylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. **Energy Conversion and management**, 51, 2010. 1363-1369.
- AGUZZI, C. et al. Release kinetics of 5-aminosalicylic acid from halloysite. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 105, 2013. 75–80.
- APOSTOLO, M.; TRIULZI, F. Properties of fluoroelastomer/semicrystalline perfluoropolymer nano-blends, 125, 2 February 2004. 303–314.
- ARIFİN, A.; ARIFF, Z. M.; JIKAN, S. S. Evaluation on nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/kaolin composites by employing Dobreva and Kissinger methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 103, 2011. 171–177.
- ARROYO, M.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B. Organomontmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. **Polymer**, 44, 2003. 2447–2453.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **Journal of Chemical Physics**, 7, Dezembro 1939. 1103-1112.
- BADÍA, J. D. et al. Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polylactide: II. On the thermal stability and thermal decomposition kinetics. **Polymer Degradation and Stability**, 95, n. 11, 2010. 2192 - 2199.
- BARRA, G. M. O. et al. Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 10, n. 1, 1999. 31-34.

BIANCHI, O. et al. Avaliação de Degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria -TGA. **Polímeros**, 20, n. 5, 2010. 395-400.

BOKOBZA, L. The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers. **Macromolecular Materials and Engineering**, 289, 2004. 607-621.

BONINA, P. F. et al. Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and release experiments. **Applied Clay Science**, 37, n. 1-3, 2007. 77-85.

BORRACHA atual. **Borracha atual**, 2011. Disponível em: <http://www.borrachaatual.com.br/materiatecnica/37/mattec_37.pdf>. Acesso em: 2011.

BUGAJNY, M. et al. Thermal behaviour of ethylene±propylene rubber/polyurethane/ammonium polyphosphate intumescent formulations - a kinetic study. **Polymer Degradation and Stability**, 64, n. 1, Abril 1999. 157-163.

BUGGY, M.; BRADLEY, G.; SULLIVAN, A. Polymer–filler interactions in kaolin/nylon 6,6 composites containing a silane coupling agent. **Composites: Part A**, 36, 2005. 437-442.

CANAUD, C. et al. Dielectric properties of flame resistant EPDM composites. **Polymer Degradation and Stability**, 70, 2000. 259-262.

CHEN, X. et al. Quantitative study of solid-state acid–base reactions between polymorphs of flufenamic acid and magnesium oxide using X-ray powder diffraction. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 51, n. 4, 11 Março 2010. 866–874.

CHRISAFIS, K. et al. Thermal degradation mechanism of HDPE nanocomposites containing fumed silica nanoparticles. **Thermochemica Acta**, 1-2, n. 485, 10 Março 2009. 65–71.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature** ;(201):4914., 68-69, n. 201, 1964. 4914.

CRIADO, J. M. Kinetic analysis of DTG data from master curves. **Termochimica Acta**, 24, 1978. 186-189.

CUNNEEN, J. I.; RUSSELL, R. M. Occurrence and prevention of changes in chemical structure of natural rubber tyre tread vulcanizates during service. **Journal of the Rubber Research Institute of Malaya**, 22, n. 3, 1969. 300-308.

DA COSTA, H. M. et al. Physical Properties and Swelling of Natural Rubber Compounds Containing Rice Husk Ash. **Raw Materials and Applications**, 5, 2001. 242-249.

DE CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M. A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. **Carbohydrate Polymers**, 2001. 189-194.

DE PAOLI, M. -A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão on line. ed. [S.l.]: Chemkeys, 2008.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, 24, n. 6, 1962. 639-642.

DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. **Polymer International**, n. 59, January 2010. 574-582.

EHRENSTEIN, G. **Polymeric Materials: Structure, Properties, Applications**. 1ª edição. ed. [S.l.]: Hanser Publications, 2001.

FELLER, J. F.; BRUZAUD, S.; GROHENS, Y. Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite. **Materials Letters**, 5, 2004. 739 – 745.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. [S.l.]: Cornell Univ. Press, 1953.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards —A. Physics and Chemistry**, 70, n. 6, 1966. 487-523.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry - Application to a phenolic plastics. **Journal Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, 6, 1964. 183-195.

FROST, R. L.; SHURVELL, H. F. Raman microprobe Spectroscopy of Halloysite. **Clays and Clay Minerals**, 45, 1997. 68-72.

GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. 1ª Edição. ed. [S.l.]: Blackwell Publishing Ltd, 2008. ISBN 978-1-4051-3171-1.

GALIMBERTI, M. **Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Kinetic Background to Thermal Analysis and Calorimetry. In: GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice**. [S.l.]: Elsevier Science B.V, v. 1, 1998. Cap. 3.

GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Analysis and Interpretation of Experimental Kinetic Measurement. In: _____ **Thermal Decomposition of Ionic Solids: Chemical Properties and Reactivities**. [S.l.]: Elsevier Science B.V., 1999. Cap. 5, p. 139-171.

GAMLIN, C. D.; DUTTA, N. K.; CHOUDHURY, N. R. Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, 80, n. 3, 2003. 525-531.

GAMLINA, C. et al. Influence of ethylene propylene ratio on the thermal degradation behaviour of EPDM elastomers. **Thermochemica Acta**, 367-368, 2001. 185-193.

GANDAVARAPUA, S. R. et al. Direct foamed and nano-catalyst impregnated solid-oxide fuel cell (SOFC) cathodes. **Materials Letters**, 95, 15 March 2013. 131-134.

GARBIM, V. J. Borracha etileno propileno- Características, compostos e aplicações. In: GARBIM, V. J. **Tecnologia da Borracha**. 1ª Edição. ed. [S.l.]: Cenne, 2012. Disponível em:

<[http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ELASTOTEC_EPD M.pdf](http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ELASTOTEC_EPD_M.pdf)>.

GENT, A. N. **Engineering with rubber: how to design rubber components**. 2a Edição. ed. Munich: Hanser, 2001.

GRAUSE, G. et al. Kinetic studies of the decomposition of flame retardant containing high-impact polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, 95, n. 6, junho 2010. 1129 - 1137.

GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy**. New York: McGraw-Hill, 1962.

GROSSMAN, R. F. **The Mixing of Rubber**. 1ª edição. ed. New York: Chapman & Hall, 1997.

GUL, J. **Investigation on Thermal and Ablation Characteristics of EPDM- Filler Composites**. UNIVERSITY OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY LAHORE. LAHORE, p. 189-203. 2010.

GUO, B. et al. Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid. **Applied Surface Science**, 255, 2009. 7329–7336.

HACIOGLU, F. et al. 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**, 83, 2013. 122-130.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. 1ª. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons Ltd, 1994.

HEIDEMAN, G. et al. Influence of Zinc Oxide during Different Stages of Sulfur Vulcanization. Elucidated by Model Compound Studies. **Journal of Applied Polymer Science**, 95, 2005. 1388 –1404.

HERRERA-ALONSO, J. M. et al. Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions. **Journal of Membrane Science**, 1-2, 2009. 208–214.

HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, R. L. **The Solubility of non-electrolyte**. 3ª Edição. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1950.

IGNATZ-HOOVER, F.; TO, B. H. Vulcanization. In: RODGERS, B. **Rubber Compounding Chemistry and Applications**. [S.l.]: Marcel Dekker, Inc., 2004. Cap. 11.

ISMAIL, H. et al. Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. **Polymer Testing**, 27, 2008. 841–850.

ISMAIL, H.; MATHIALAGAN, M. Comparative study on the effect of partial replacement of silica or calcium carbonate by bentonite on the properties of EPDM composites. **Polymer Testing**, 31, n. 2, 2012. 199–208.

ISMAIL, H.; SHAARI, S. M. Curing characteristics, tensile properties and morphology of palm ash/halloysite nanotubes/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) hybrid composites. **Polymer Testing**, 29, 2010. 872–878.

JAYASREE, T. K.; PREDEEP, P. Effect of Fillers on Mechanical Properties of Dynamically Crosslinked Styrene Butadiene Rubber/High Density Polyethylene Blends. **Journal of Elastomers and Plastics**, 40, Abril 2008. 127-146.

JIANG, Y. et al. Effect of polyphenylsilsesquioxane on the ablative and flame retardation properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM) composite. **Polymer Degradation and Stability**, 96, n. 5, Maio 2011. 949 - 954.

JONES, A. R. et al. Tracing the Reactive Melting of Glass-Forming Silicate Batches by In Situ ^{23}Na NMR. **The Journal of Physical Chemistry B**, 10, n. 109, 2005. 4324-4332.

KANGARLOU, H.; AGHGONBAD, M. M.; BARJISI, Z. Deposition angle dependence of optical and structural properties of titanium nanolayers. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, 124, January 2013. 107–112.

KARAK, N. **Fundamentals Of Polymers: Raw Materials To Finish Products**. [S.l.]: PHI Learning Private Ltd., 2009.

KASHIMURA, . Y. et al. Fabrication of nano-gap electrodes using electroplating technique. **Thin Solid Films**, 438–439, 22 August 2003. 317–321.

KATANCIC, Z.; TRAVAS-SEJDIC, J.; HRNJAK-MURGIC, Z. Study of flammability and thermal properties of high-impact polystyrene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, 12, 2011. 2104 - 2111.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, 110, n. 35, 2006. 17315-17328.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, 29, 1957. 1702-1706.

KOO, J. H. **Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, And Applications**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

KRAKOVSKY, I.; IKEDA, Y.; KOHJIYA, S. Thermal Analysis in Understanding Rubbery Matrix and Rubber-Filler Interactions. In: CHOUDHURY, N. R.; DE, P. P.; DUTTA, N. K. **Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials**. 1^a. ed. [S.l.]: Smithers Rapra Technology Ltd, 2010. Cap. 9, p. 321-329. ISBN 978-1-84735-104-2.

KRAUS, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**, 3, 1963. 861-871.

KUMAR, A. P. et al. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, 34, 2009. 479–515.

KUMAR, S. K. et al. Development of poly(isobutylene-co-isoprene)/reduced graphene oxide nanocomposites for barrier, dielectric and sensing applications. **Materials Letters**, 2013.

- LECOUVET, B. et al. Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties. **Polymer**, 52, 2011. 4284 - 4295.
- LEE, H.-S. et al. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties. **Polymer**, 46, n. 25, 28 Novembro 2005. 11673–11689.
- LIANG, P. et al. Facile preparation of heparin/CaCO₃/CaP hybrid nanocarriers with controllable size for anticancer drug delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 102, 1 February 2013. 783–788.
- LIU, L. et al. The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads. **Chemical Engineering Journal**, 187, 2012. 210–216.
- LIU, X. et al. Effects of modified kaolin on the crystallization property of PP/Kaolin nanocomposites. **Science in China Ser. B Chemistry**, 48, 2005. 326—333.
- LOPEZ-MANCHADO, M. A. et al. Vulcanization Kinetics of Natural Rubber–Organoclay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 89, n. 1, 2003. 1–15.
- MAITI, M.; MITRA, S.; BHOWMICK, A. K. Effect of nanoclays on high and low temperature degradation of fluoroelastomers. **Polymer Degradation and Stability**, 93, n. 1, 2008. 188 - 200.
- MÁLEK, J.; CRIADO, J. M. Empirical kinetic models in thermal analysis. **Thermochemica Acta**, 203, 13 Julho 1992. 25-30.
- MARINOVIC´-CINCOVIC, M. et al. The kinetic and thermodynamic analyses of non-isothermal degradation process of acrylonitrile–butadiene and ethylene–propylene–diene rubbers. **Composites: Part B**, 45, 2013. 321–332.
- MARNEY, D. C. O. et al. The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. **Polymer Degradation and Stability**, 93, 2008. 1971–1978.

MARROQUIN, J. B.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, 2, 2013. 1783–1791.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications**. 1^a. ed. [S.l.]: JOHN WILEY & SONS, INC., 2009.

MITTA, V.; KIM, J. K.; PAL, K. **Advanced Structured Materials: Recent Advances In Elastomeric Nanocomposites**. [S.l.]: Heidelberg : Springer, 2011.

MOHANRAJ, G. T. et al. Kinetics of thermal degradation and thermo-oxidative degradation of conductive styrene-butadiene rubber-carbon black composites. **Journal of Materials Science**, 2006. 4777–4789.

MORALES, A. R.; DE PAIVA, L. B.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, n. 2, 2006. 136-140.

MOSTAFA, A. et al. Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds. **Materials and Design**, 30, 2009. 1561–1568.

MURRAY, P.; WHITE, J. Kinetics of Clay Dehydration. IV. Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, 54, 1955. 204-238.

NABIL, H.; ISMAIL, H.; AZURA, A. R. Compounding, mechanical and morphological properties of carbon black-filled natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer (NR/R-EPDM) blends. **Polymer Testing**, 32, 2013. 385–393.

NIC, M.; JIRAT, J.; KOSATA, B. Compendium of Chemical Terminology. **IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry**, 2005-2012. Disponível em: <<http://www.iupac.org/>>. Acesso em: 07 Março 2013.

- OKADA, A.; FUKOSHIMA, Y.; INAGAKI, S. **Composite material and process for manufacturing same**. 4.739.007, 1988.
- OLAD, A. Polymer/Clay Nanocomposites. In: REDDY, B. **Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites**. [S.l.]: InTech, 2011. Cap. 7, p. 113-138. ISBN 978-953-307-202-9.
- OZAWA, T. Bulletin of the Chemical Society of Japan. **A new method of analyzing thermogravimetric data**, 38, 1965. 1881-1886.
- PAL, K. et al. Effect of fillers on natural rubber/high styrene rubber blends with nano silica: Morphology and wear. **Materials and Design**, 31, 2010. 677–686.
- PASBAKSH, P. et al. Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. **Polymer Testing**, 28, August 2009. 548-559.
- PASBAKSH, P. et al. EPDM/modified halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**), 48, 2010. 405–413.
- PENG, Z. et al. Reinforcement of EPDM by In Situ Prepared Zinc Dimethacrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, 84, 2002. 1339–1345.
- PETERSON, J. D.; SERGEY, V.; CHARLES, A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). **Macromolecules Chemistry and Physics**, 202, 2001. 775–784.
- PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. **Thermal Degradation of Polymeric Materials**. 1. ed. [S.l.]: Rapra Technology Limited, v. 1, 2005.
- PRASHANTHA, K.; LACRAMPE, M. F.; KRAWCZAK, P. Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties. **eXPRESS Polymer Letter**, 5, 2011. 295-307.

QIANA, J. et al. An innovative method to fabricate honeycomb-like poly(ϵ -caprolactone)/nano-hydroxyapatite scaffolds. **Materials Letters**, 93, 15 February 2013. 72–76.

RAWTANI, D.; AGRAWAL, Y. K. Multifarious Applications of Halloysite Nanotubes: A Review. **Reviews on Advanced Materials Science**, 2012. 282-295.

RODGERS, B. **Rubber Compounding - Chemistry and Applications**. [S.l.]: Marcel Dekker, Inc., 2004.

ROOJ, S.; DAS, A.; HEINRICH, G. Tube-like natural halloysite/fluoroelastomer nanocomposites with simultaneous enhanced mechanical, dynamic mechanical and thermal properties. **European Polymer Journal**, 47, n. 9, 2011. 1746–1755.

RUBBER World Magazine. **Rubber World Magazine**, 2012. Disponível em: <http://www.rubberworld.com/RWmarket_report.asp?id=815>. Acesso em: 2012.

RUBBERPÉDIA. **Portal da indústria da borracha**, 2011. Disponível em: <www.rubberpédia.com/borrachas/borrachas-epdm.php>. Acesso em: 2011.

RYBINSKI, P.; JANOWSKA, G. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on nitrile rubbers and activated halloysite nanotubes and carbon nanofibers. **Thermochemica Acta**, 549, 2012. 6–12.

SALMAH, H.; RUZAIDI, C. M.; SUPRI, A. G. Compatibilisation of Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Terpolymer/Kaolin Composites: The Effect of Maleic Anhydride-Grafted-Polypropylene. **Journal of Physical Science**, 20, 2009. 99–107.

SANTOS, P. S.; TOLEDO, S. P.; SANTOS, H. S. Caulins Halóisíticos das Regiões Sudeste e Sul do Brasil. **Cerâmica Industrial**, 14, n. 1, Janeiro/Fevereiro 2009. 14-20.

SCHMIDT, V. et al. Thermal stability of polyaniline/ethylene propylene diene rubber blends prepared by solvent casting. **Polymer Degradation and Stability**, 83, 2004. 519–527.

SENUM, G. I.; YANG, R. T. Rational Approximations of the Integral of the Arrhenius Function. **Journal of Thermal Analysis**, 11, n. 3, 1977. 445-447.

ŠESTÁK, J.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. **Thermochemica Acta**, 3, n. 1, Outubro 1971. 1–12.

SHEIKH-AHMAD, Y. J. **Machining of Polymer Matrix Composites**. 1ª edição. ed. London: Springer, 2009.

SINGH, S. et al. Development of polyimide–nanosilica filled EPDM based light rocket motor insulator compound: Influence of polyimide–nanosilica loading on thermal, ablation, and mechanical properties. **Composites: Part A**, 44, 2013. 8-15.

SOLIHIN et al. Mechanochemical synthesis of kaolin–KH₂PO₄ and kaolin–NH₄H₂PO₄ complexes for application as slow release fertilizer. **Powder Technology**, n. 212, 2011. 354-358.

STARINK, M. J. The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochemica Acta**, 404, 2003. 163-176.

STRONG, A. B. **Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications**. 2ª edição. ed. [S.l.]: Society of Manufacturing Engineers, 2008.

SUI, G. et al. Curing kinetics and mechanical behavior of natural rubber reinforced with pretreated carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, 1-2, n. 485, 2008. 524–531.

SUKUMAR, R.; MENON, A. R. R. Organomodified Kaolin as a Reinforcing Filler for Natural Rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, 107, 2007. 3476-3483.

TANG, Y. et al. Influences of processing methods and chemical treatments on fracture toughness of halloysite–epoxy composites. **Materials and Design**, 42, 2012. 471–477.

THE International Rubber Study Group (IRSG). **International Rubber Study Group**, 2012. Disponível em: <<http://www.rubberstudy.com/documents/WebSiteData.pdf>>. Acesso em: 2012.

THOMAS, S.; STEPHEN, R. **Rubber nanocomposites**: preparation, properties, and applications. 1ª edição. ed. Singapore: John Wiley & Sons, 2010.

TRIVEDI, N. C. et al. **Industrial Minerals & Rocks**: Commodities, Markets and Uses. 7ª edição. ed. [S.l.]: Society for Mining, metallurgy and Explorations, Inc., 2006. 383 p.

VACULÍKOVÁ, L. et al. Characterization and Differentiation of Kaolinites from Selected Czech Deposits Using Infrared Spectroscopy and Differential Thermal Analysis. **Acta Geodynamic et Geomaterialia**, 8, n. 1, 2011. 59–67.

VAIA, R. A.; WAGNER, H. D. Framework for nanocomposites. **Materials Today**, 7, n. 11, 2004. 32-37.

VALÁŠKOVÁ, M. et al. New aspects on vermiculite filler in polyethylene. **Applied Clay Science**, 2013.

VER STRATE, G. W.; LOHSE, D. J. **Polymer Data Handbook**. 1ª Edição. ed. [S.l.]: Oxford University Press, Inc., 1999.

VERDEJO, R. et al. Vulcanization Characteristics and Curing Kinetics of Rubber-Organoclay Nanocomposites. In: GALIMBERTI, M. **Rubber-Clay Nanocomposites**: Science, Technology, and Applications. 1ª Edição. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2011. Cap. 9, p. 275-303.

VERGNAUD, J. -M.; ROSCA, I.-D. **Rubber Curing and Properties**. [S.l.]: CRC Press - Taylor & Francis Group, v. 1, 2009. 47-118 p. ISBN 13: 978-1-4200-8522-8.

VYAZOVKIN, S. Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. **Journal of Computational Chemistry**, 22, n. 2, 2001. 178–183.

VYAZOVKIN, S. MODEL-FREE KINETICS: Staying free of multiplying entities without necessity. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, 83, n. 1, 2006. 45–51.

VYAZOVKIN, S. Isoconversional Kinetics. In: BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. [S.l.]: Elsevier B.V., v. 5, 2008. Cap. 13, p. 503-538. ISBN 978-0-444-53123-0.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, 520, 2011. 1-19.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics in Solids. **Annual Review of Physical Chemistry**, 48, 1997. 125–49.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. **International Reviews in Physical Chemistry**, 17, 1998. 407-433.

WANG, L. et al. Filler dispersion evolution of acrylonitrile–butadiene rubber/graphite nanocomposites during processing. **Composites: Part A**, 47, 2013. 135–142.

WHITE, L. J.; KWANG-JEA, K. **Thermoplastic and Rubber Compounds: Technology and Physical Chemistry**. Munich: Carl Hanser Publishers, 2008.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia - tecnologia e aplicações**. 1ª edição. ed. [S.l.]: Artiliber editora Ltda, 2005.

WITT, N. et al. Silicone rubber nanocomposites containing a small amount of hybrid fillers with enhanced electrical sensitivity. **Materials & Design**, 45, March 2013. 548–554.

XANTHOS, M. **Functional Fillers for Plastics**. 2ª Edição. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. 3-17 p.

XIANG, D.; GU, C. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with ultra-fine kaolin particulates. **Materials Letters**, 60, 2006. 689-692.

YAHAYA, L. E.; ADEBOWALE, K. O.; MENON, A. R. R. Mechanical properties of organomodified kaolin/natural rubber vulcanizates. **Applied Clay Science**, 46, 2009. 283 –288.

ZHANG, Q. et al. Silane-grafted silica-covered kaolinite as filler of styrene butadiene rubber. **Applied Clay Science**, 65-66, 2012. 134-138.

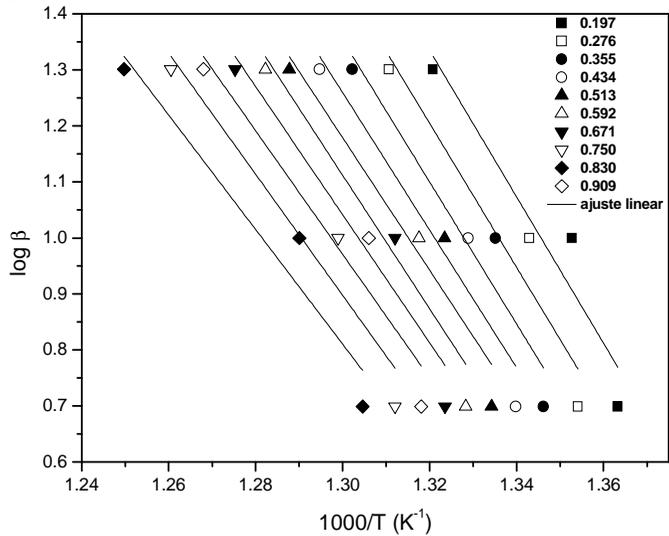
ZHAO, Q.; LI, X.; GAO, J. Surface degradation of ethyleneepropyleneediene monomer (EPDM) containing 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) as diene in artificial weathering environment. **Polymer Degradation and Stability**, 93, 2008. 692-699.

ZHENG, H. et al. Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Testing**, 23, 2004. 217–223.

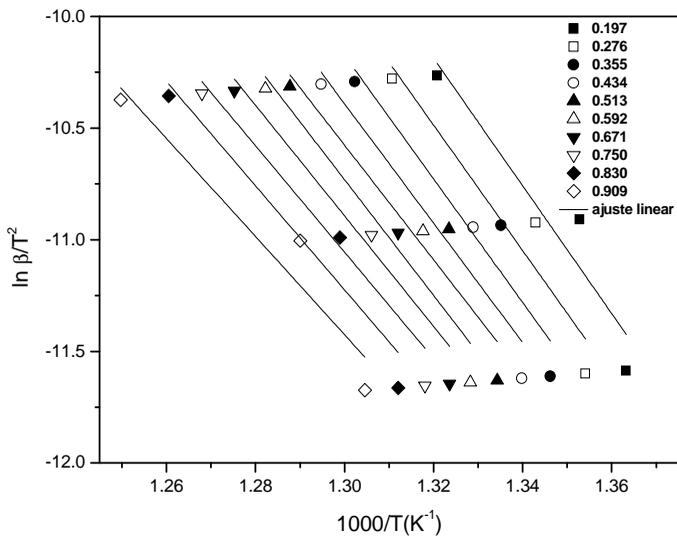
APÊNDICE A

Sistemas não vulcanizados

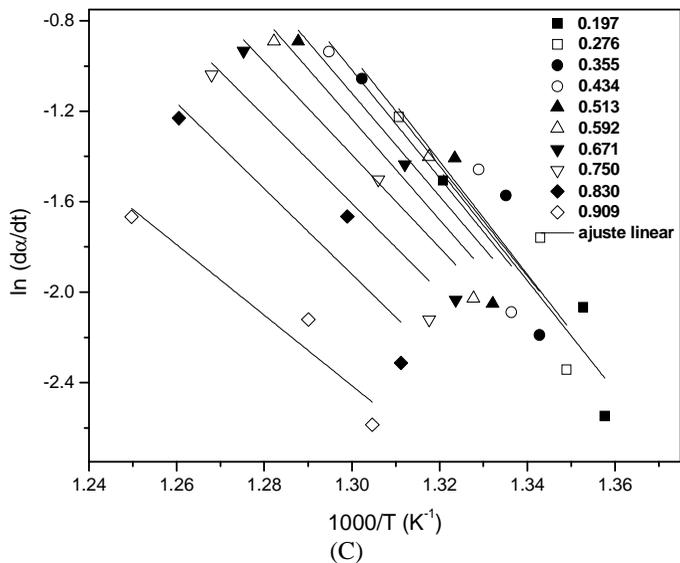
Inclinações da reta para os diferentes métodos cinéticos (A) OWF, (B) KAS e (C) FR para a amostra de EPDM/caulim20.



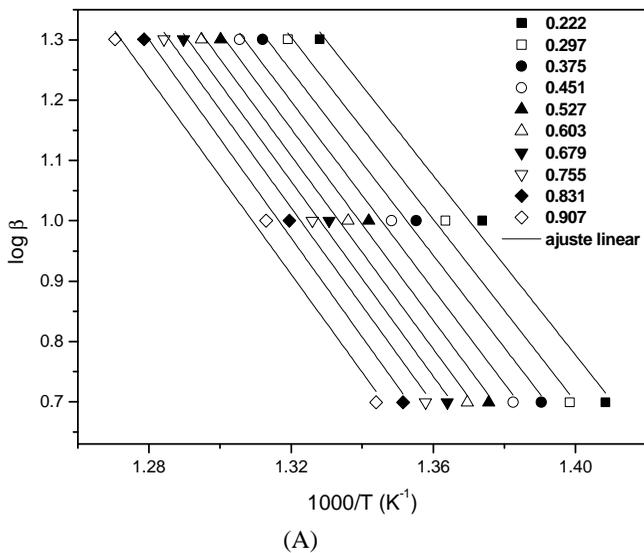
(A)

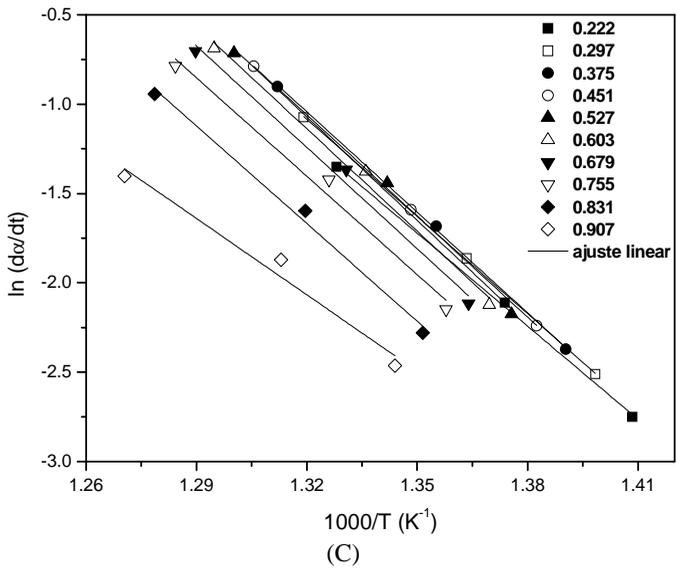
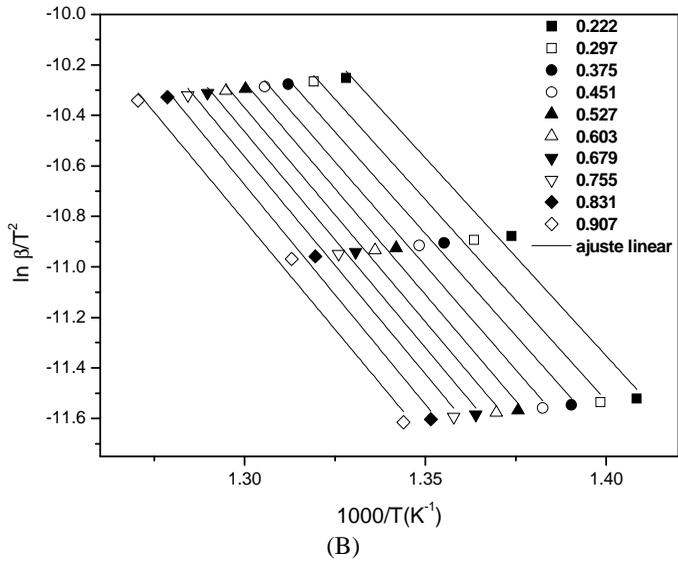


(B)



Inclinações da reta para os diferentes métodos cinéticos (A) OWF, (B) KAS e (C) FR para a amostra de EPDM/nanocaulim20.

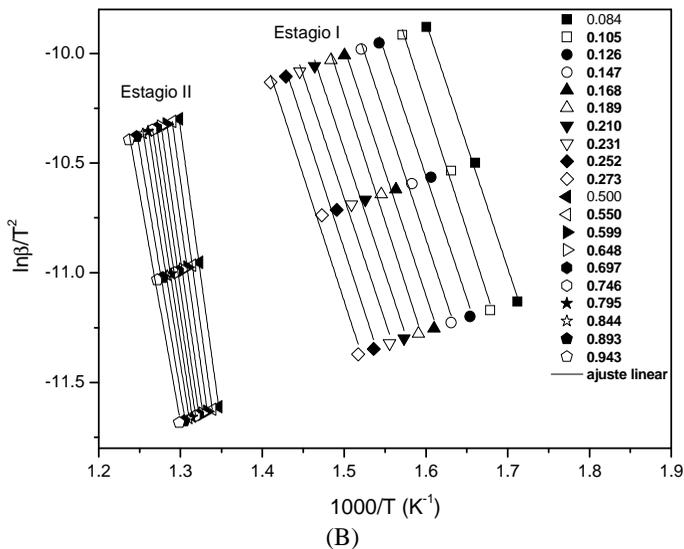
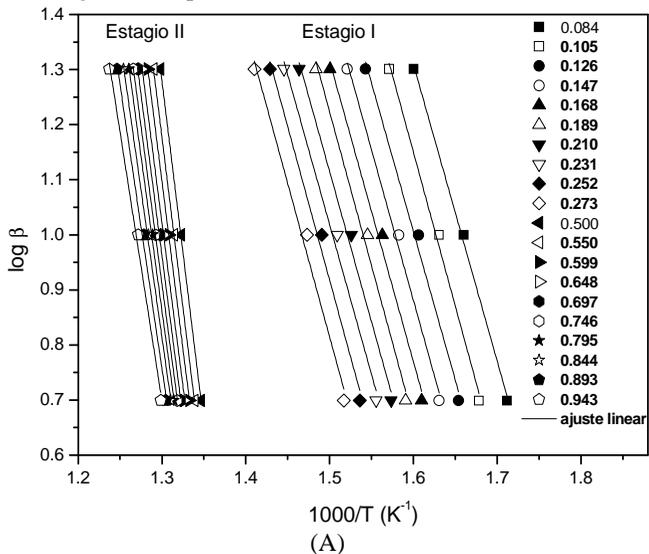


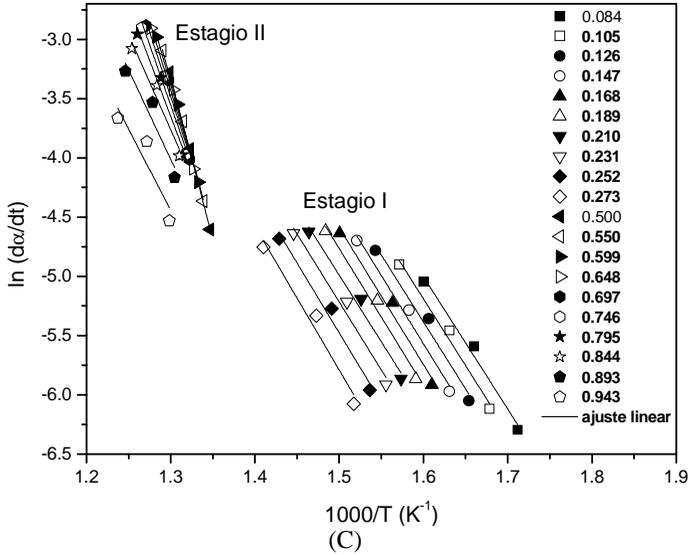


APÊNDICE B

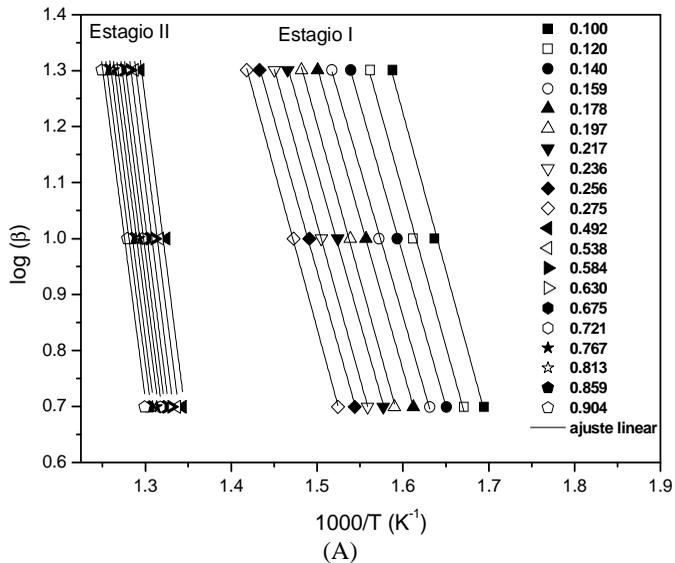
Sistemas Vulcanizados

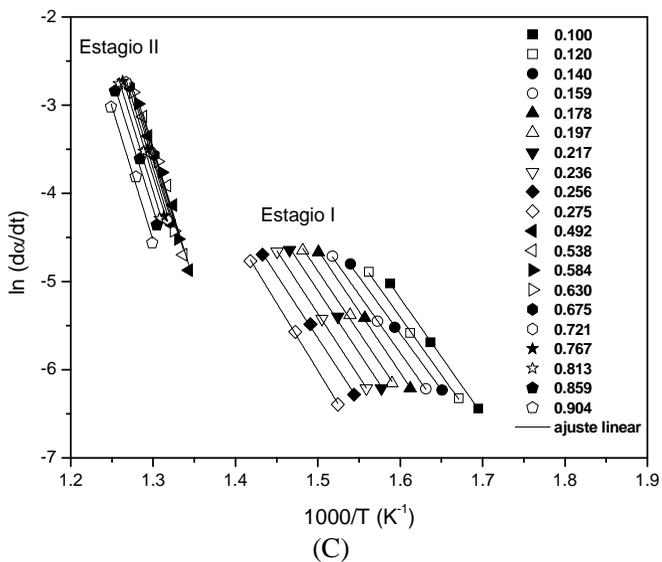
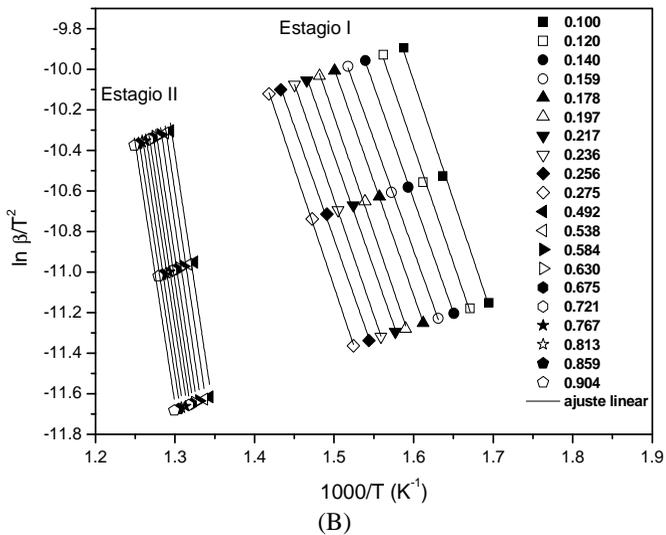
Inclinações da reta para os diferentes métodos cinéticos (A) OWF, (B) KAS e (C) FR dos estágios I e II para a amostra C10.



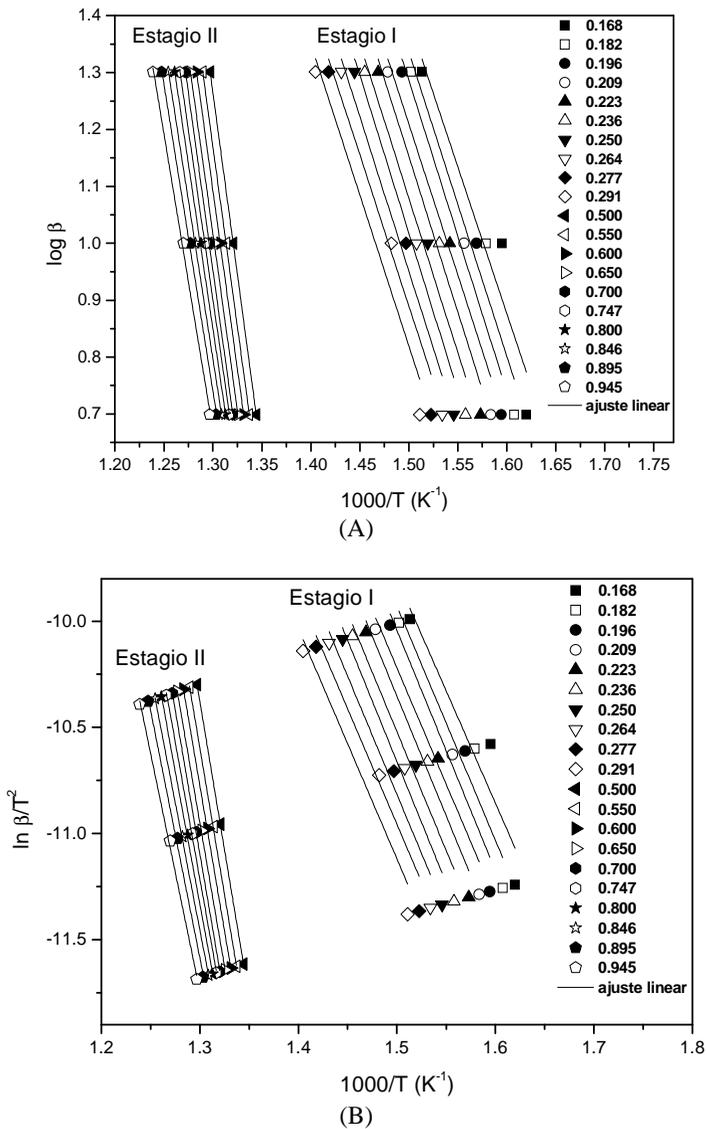


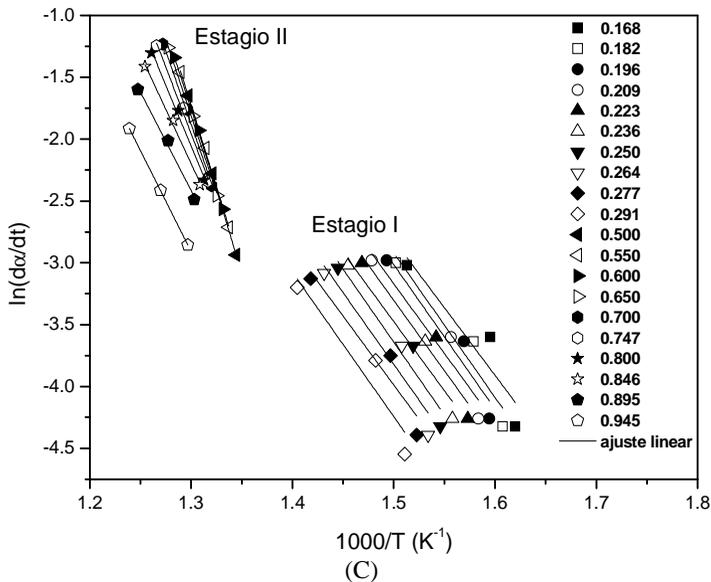
Inclinações da reta para os diferentes métodos cinéticos (A) OWF, (B) KAS e (C) FR dos estágios I e II para a amostra C20.



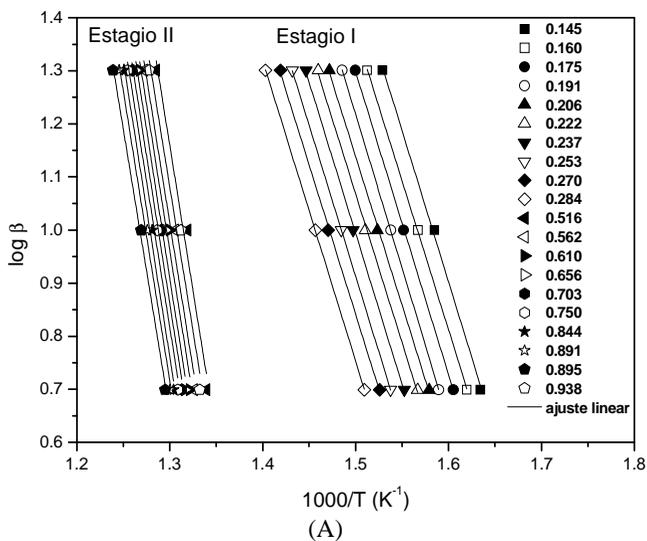


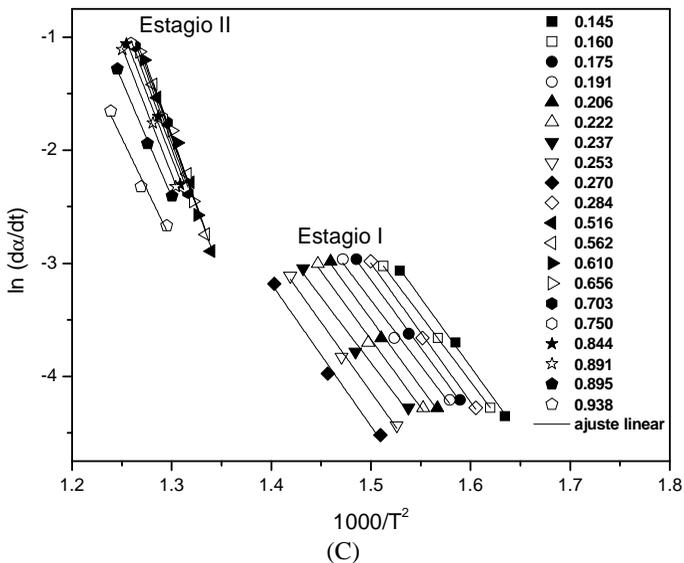
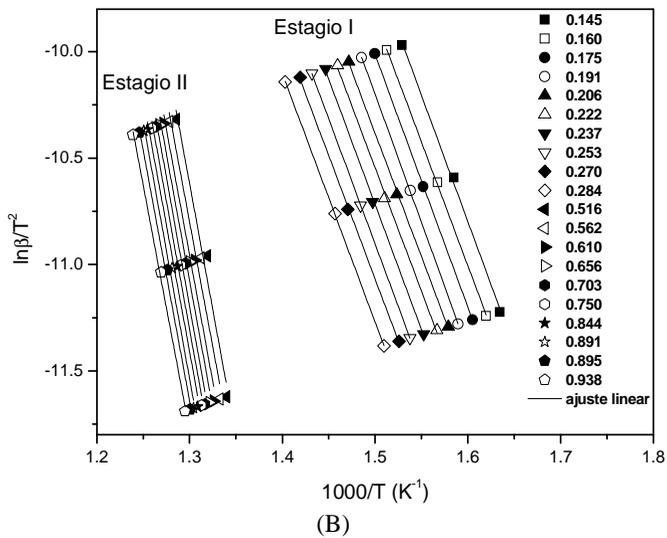
Inclinações da reta para os diferentes métodos cinéticos (A) OWF, (B) KAS e (C) FR dos estágios I e II para a amostra N10.





Inclinações da reta para os diferentes métodos cinéticos (A) OWF, (B) KAS e (C) FR dos estágios I e II para a amostra N20.





APÊNDICE C

Sistemas vulcanizados

Valores das energias de ativação para os estágios I e II de degradação do EPDMvul. obtido pelos métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa software.

Estágio I								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,086	103	1	98	1	103	0,990	103	0,998
0,112	107	0,996	103	0,995	107	0,987	104	0,999
0,138	112	0,996	107	0,994	108	0,989	106	0,997
0,165	107	0,996	102	0,996	106	0,991	106	0,997
0,191	107	0,993	102	0,991	105	0,991	108	0,995
0,217	110	0,993	105	0,991	107	0,991	108	0,993
0,243	110	0,997	104	0,996	106	0,994	109	0,996
0,270	113	0,989	107	0,986	108	0,986	110	0,988
0,296	113	0,994	107	0,993	111	0,992	112	0,996
0,322	114	0,998	108	0,997	144	1	116	0,991
Média	110 ± 3		105 ± 2		111 ± 12		109 ± 3	

Estágio II								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,512	259	0,996	259	0,996	237	0,973	229	0,998
0,561	261	0,996	262	0,996	240	0,997	229	0,999
0,609	248	0,989	248	0,988	229	0,991	231	0,994
0,658	250	0,989	250	0,988	220	0,998	231	0,993
0,707	237	0,982	236	0,980	205	0,997	232	0,988
0,756	241	0,996	241	0,996	199	0,997	231	0,999
0,804	232	0,989	231	0,988	189	1	230	0,996
0,853	232	1	231	1	180	0,972	232	0,999
0,902	214	1	213	0,999	149	0,991	230	1
0,951	199	0,997	196	0,997	127	0,927	232	0,998
Média	235 ± 18		234 ± 19		193 ± 35		231 ± 1	

R^2 = coeficiente de correlação

Valores das energias de ativação para os estágios I e II de degradação do sistema C10 obtido pelos métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa software.

Estágio I								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,084	98	0,995	93	0,995	94	0,995	94	0,998
0,105	102	0,989	97	0,989	94	0,982	95	0,991
0,126	98	0,983	93	0,983	95	0,985	96	0,985
0,147	99	0,987	94	0,987	98	0,992	96	0,989
0,168	99	0,982	94	0,982	97	0,987	97	0,987
0,189	102	0,982	96	0,982	100	0,980	98	0,988
0,210	99	0,984	93	0,984	93	0,991	98	0,989
0,231	99	0,980	93	0,980	97	0,985	99	0,985
0,252	101	0,980	95	0,980	101	0,979	99	0,985
0,273	101	0,974	95	0,974	100	0,970	100	0,979
Média	100 ± 1		94 ± 1		97 ± 2		97 ± 1	

Estágio II								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,500	226	0,996	225	1	224	0,998	209	0,998
0,550	224	0,996	223	1	216	0,998	205	0,999
0,599	221	0,989	220	1	205	1	203	0,993
0,648	215	0,989	214	0,998	195	0,994	204	0,992
0,697	213	0,982	211	0,999	182	0,990	204	0,987
0,746	208	0,996	206	0,999	170	0,983	206	0,999
0,795	204	0,989	202	0,998	155	0,967	206	0,993
0,844	195	1	192	0,997	136	0,948	205	0,999
0,893	187	1	184	0,991	125	0,914	204	0,999
0,943	177	0,997	173	0,987	126	0,810	201	0,996
Média	205 ± 15		203 ± 16		168 ± 32		204 ± 1	

R^2 = coeficiente de correlação

Tabela 17: Valores das energias de ativação para os estágios I e II de degradação da amostra C20 obtido pelos métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa software.

Estágio I								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,100	102	0,995	97	0,994	93	0,988	98	0,997
0,120	100	0,995	95	0,994	93	1	97	0,998
0,140	98	0,999	93	0,999	92	0,999	94	0,999
0,159	96	0,999	91	0,999	90	0,999	97	0,999
0,178	98	1	93	1	94	0,993	97	0,999
0,197	101	0,998	95	0,997	98	0,988	97	0,997
0,217	99	0,998	93	0,998	97	0,991	98	0,998
0,236	101	1	95	1	100	0,999	98	0,999
0,256	99	0,998	93	0,998	98	0,998	100	0,996
0,275	103	0,999	97	0,999	106	1	101	1
Média	99 ± 2		94 ± 2		96 ± 5		98 ± 2	

Estágio II								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,492	219	0,967	217	0,962	216	0,976	215	0,972
0,538	220	0,976	219	0,973	216	0,966	216	0,975
0,584	223	0,974	221	0,971	213	0,971	216	0,974
0,630	218	0,974	216	0,971	211	0,966	216	0,975
0,675	219	0,974	218	0,971	210	0,969	215	0,976
0,721	216	0,981	214	0,979	206	0,977	215	0,985
0,767	215	0,975	213	0,972	205	0,970	215	0,977
0,813	218	0,969	217	0,965	207	0,961	215	0,971
0,859	213	0,976	211	0,973	198	0,977	214	0,979
0,904	215	0,974	213	0,970	208	0,974	215	0,980
Média	217 ± 3		216 ± 3		208 ± 5		215 ± 0,6	

R^2 = coeficiente de correlação

Valores das energias de ativação para os estágios I e II de degradação da amostra N10 obtido pelos métodos de OWF, KAS, FR e Ozawa software.

Estágio II								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,168	94	0,828	88	0,787	91	0,751	93	0,833
0,182	97	0,871	92	0,840	97	0,850	94	0,877
0,196	100	0,845	94	0,810	97	0,860	95	0,843
0,209	97	0,857	91	0,823	93	0,840	96	0,860
0,223	99	0,897	94	0,872	94	0,873	96	0,904
0,236	99	0,860	93	0,825	93	0,855	97	0,870
0,250	101	0,860	95	0,828	98	0,851	97	0,860
0,264	99	0,851	92	0,815	96	0,785	97	0,854
0,277	96	0,842	90	0,803	92	0,831	98	0,846
0,291	96	0,870	90	0,837	97	0,793	99	0,877
Média	98 ± 2		94 ± 2		92 ± 2		96 ± 1	

Estágio II								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,500	233	1	232	1	227	0,999	212	1
0,550	230	1	229	0,999	219	0,998	212	0,999
0,600	228	1	227	1	212	0,998	212	1
0,650	225	1	224	0,999	205	0,994	213	0,999
0,700	226	0,999	225	0,999	197	0,994	213	1
0,747	217	0,998	215	0,998	180	0,988	213	0,999
0,800	211	0,999	209	0,999	164	0,990	214	0,999
0,846	202	0,999	200	0,999	146	0,992	213	0,999
0,895	196	0,997	193	0,996	132	0,988	213	0,998
0,945	189	0,996	186	0,995	135	1	212	0,999
Média	214 ± 14		212 ± 15		176 ± 32		213 ± 0,6	

R^2 = coeficiente de correlação

Valores das energias de ativação para os estágios I e II de degradação da amostra N10 obtido pelos métodos de OWF, KAS e FR.

Estágio II								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,145	104	0,997	98	0,997	95	0,996	98	0,999
0,160	102	0,999	97	0,999	97	1	99	1
0,175	104	0,999	98	0,999	98	0,997	99	1
0,191	105	1	100	1	101	0,998	99	0,999
0,206	102	0,999	97	0,999	98	0,984	99	0,998
0,222	102	0,998	96	0,998	97	0,993	99	0,998
0,237	103	0,999	98	0,999	100	0,988	99	0,999
0,253	104	1	98	1	98	0,972	99	1
0,270	102	0,999	96	0,999	99	0,990	99	1
0,284	103	1	97	0,999	99	0,980	100	1
Média	103 ± 1		97 ± 1		98 ± 1		99 ± 0,3	

Estágio II								
Conversão (α)	OWF		KAS		FR		Ozawa (software)	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,516	199	0,960	197	0,955	197	0,987	194	0,958
0,562	200	0,961	195	0,952	188	0,991	196	0,965
0,610	200	0,973	197	0,956	195	0,980	197	0,980
0,656	203	0,970	198	0,969	190	0,985	197	0,972
0,703	203	0,981	201	0,966	189	0,980	198	0,981
0,750	201	0,977	200	0,978	188	0,988	198	0,978
0,797	202	0,987	198	0,973	182	0,985	198	0,989
0,844	198	0,993	200	0,985	179	0,997	197	0,997
0,891	195	0,996	196	0,992	167	0,996	197	0,998
0,938	197	0,958	191	0,995	142	0,962	196	0,965
Média	200 ± 3		197 ± 3		180 ± 15		197 ± 0,8	

R^2 = coeficiente de correlação

APÊNDICE D

Sistemas não vulcanizados

Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ do EPDM puro em (A) 10 °C/min. e (B) 20°C/min.

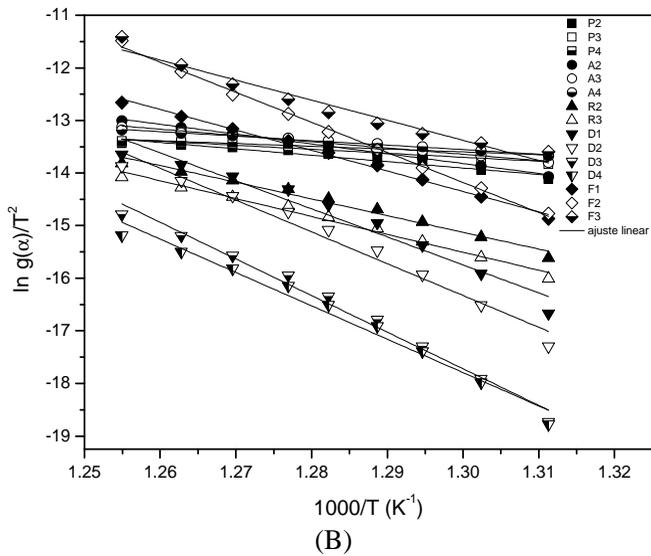
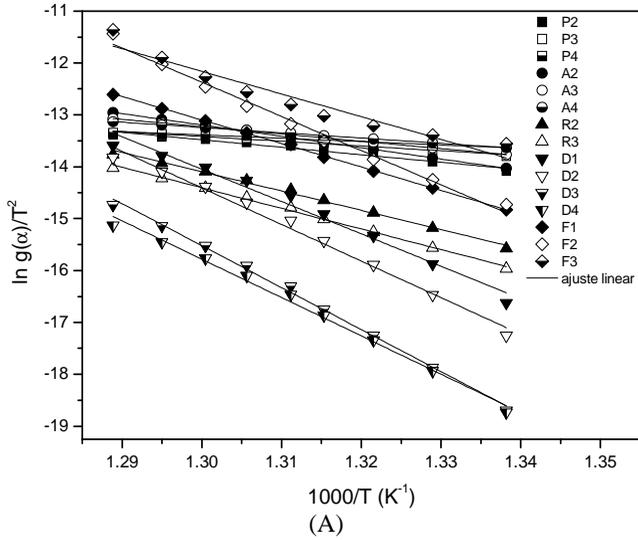
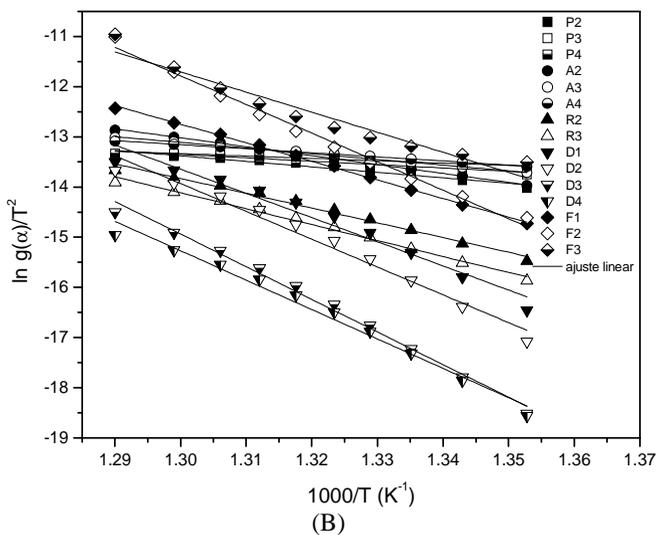
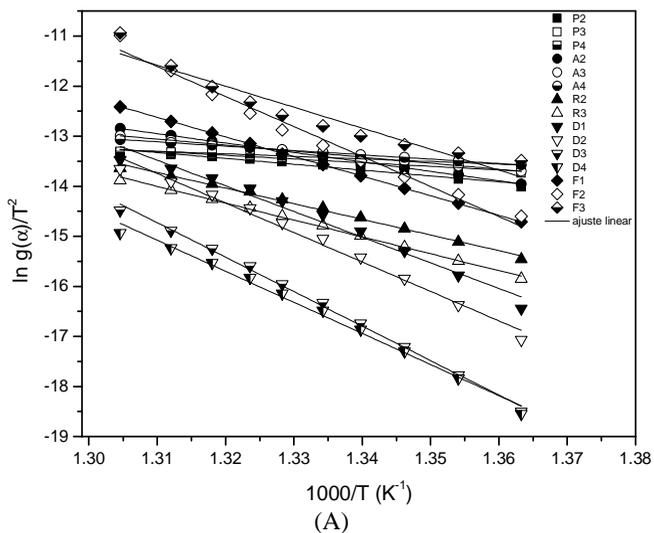


Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ do EPDM/caulim20 em (A) 5 °C/min., (B) 10°C/min. e (C) 20°C/min.



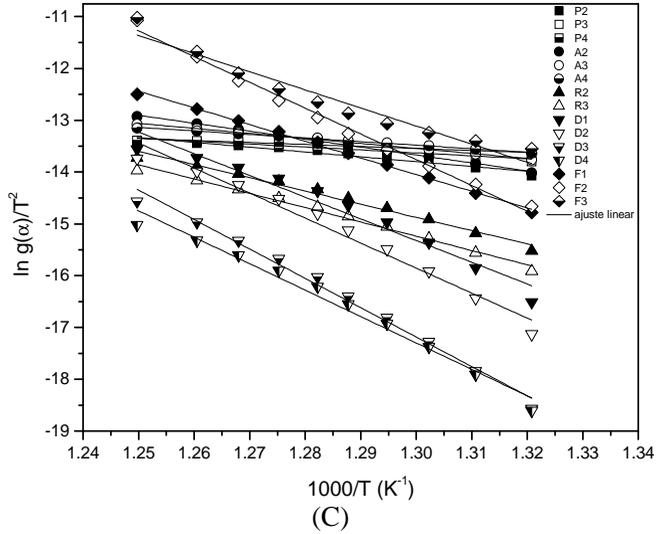
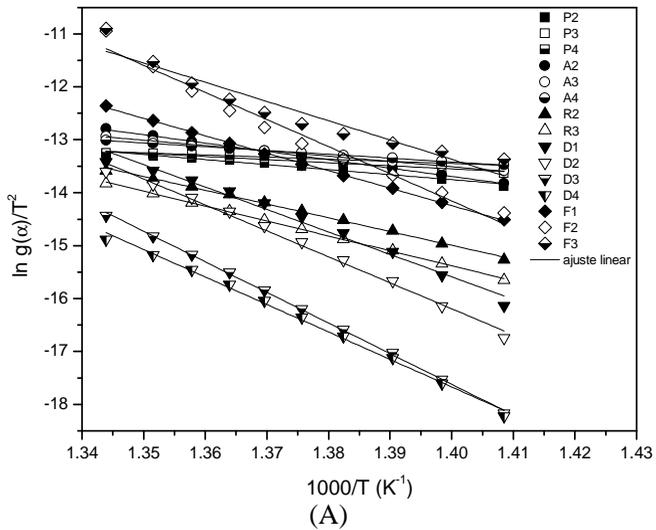
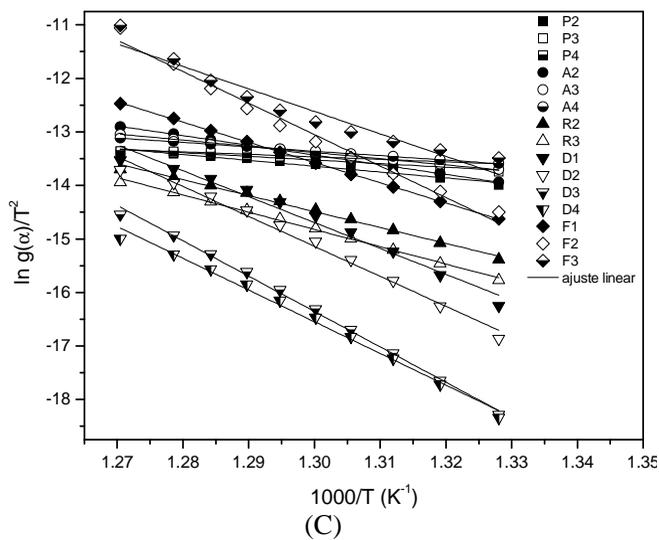
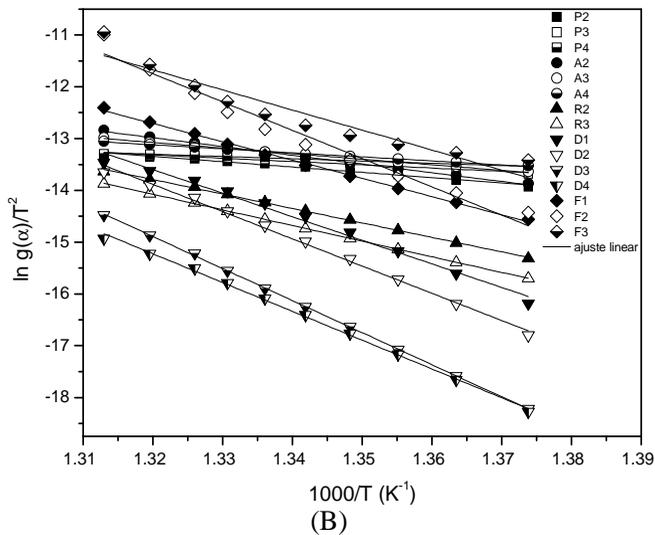


Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ do EPDM/nanocaulim20 em (A) 5 °C/min., (B) 10°C/min. e (C) 20°C/min.





APÊNDICE E

Sistema não vulcanizado

Energias de ativação para o EPDM/caulim20 obtido pelo método de Coats-Redfern (CR) nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.

Modelo	5°C/min		10°C/min		20°C/min	
	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
P2	60	0,962	56	0,942	47	0,930
P3	97	0,967	91	0,950	77	0,941
P4	365	0,980	334	0,979	302	0,982
A2	156	0,999	147	0,998	127	0,997
A3	100	0,999	94	0,998	80	0,996
A4	72	0,999	67	0,998	57	0,996
R2	259	0,993	244	0,985	212	0,981
R3	280	0,997	264	0,991	229	0,988
D1	426	0,973	401	0,959	348	0,953
D2	572	0,997	541	0,991	472	0,989
D3	516	0,991	487	0,982	424	0,979
D4	325	0,999	308	0,998	268	0,997
F1	349	0,979	321	0,989	298	0,991
F2	515	0,914	487	0,934	451	0,940
F3	715	0,955	683	0,976	651	0,972

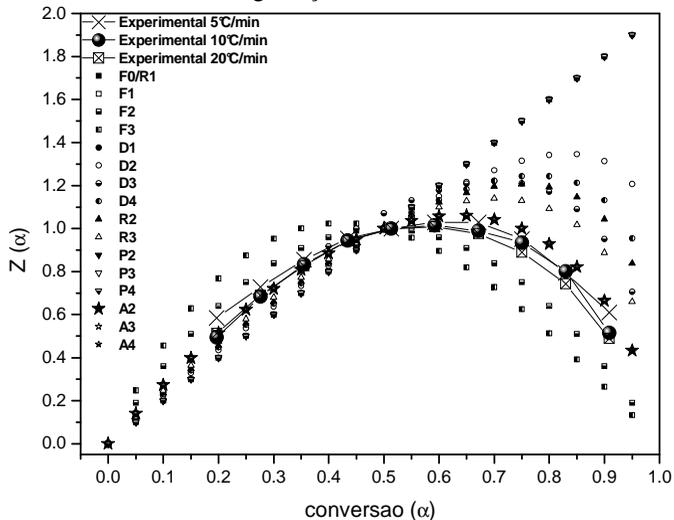
Energias de ativação para o EPDM/nanocaulim20 obtido pelo método de Coats-Redfern (CR) nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.

Modelo	5°C/min		10°C/min		20°C/min	
	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
P2	49	0,972	53	0,980	56	0,961
P3	79	0,976	85	0,983	91	0,966
P4	258	0,980	234	0,977	203	0,954
A2	131	0,999	140	0,997	151	0,999
A3	83	0,999	90	0,997	96	0,999
A4	59	0,999	64	0,996	69	0,999
R2	216	0,997	232	0,999	248	0,992
R3	234	0,999	251	0,999	268	0,997
D1	353	0,981	378	0,986	402	0,973
D2	481	0,999	514	0,999	549	0,997
D3	431	0,995	462	0,998	493	0,991
D4	274	0,999	293	0,997	314	0,999
F1	303	0,909	322	0,896	349	0,925
F2	426	0,972	454	0,965	489	0,981
F3	615	0,938	587	0,940	535	0,937

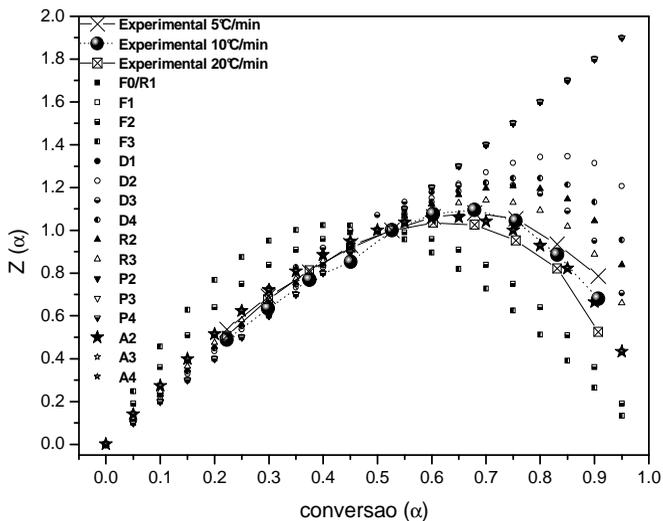
APÊNDICE F

Sistemas não vulcanizados

Curvas mestra de diferentes modelos cinéticos e dados experimentais em 5, 10 e 20°C/min. referentes à degradação térmica do EPDM/caulim20.



Curvas mestra de diferentes modelos cinéticos e dados experimentais em 5, 10 e 20°C/min. referentes à degradação térmica do EPDM/nanocaulim20.



APÊNDICE G

Sistemas vulcanizados

Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ do EPDMvulc. em 10 °C/min.
(A) Estágio I e (B) Estágio II.

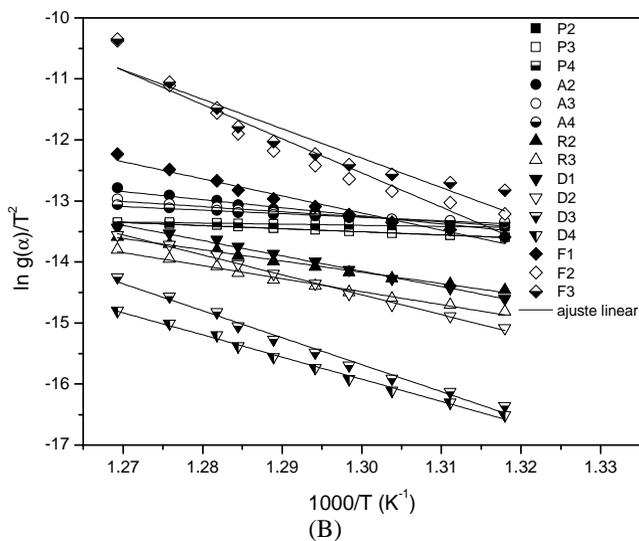
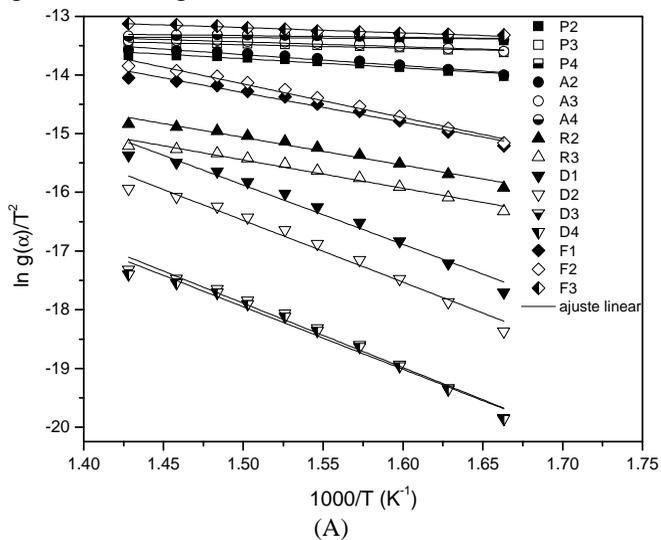


Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ do EPDMvulc. em 20 °C/min.
(A) Estágio I e (B) Estágio II.

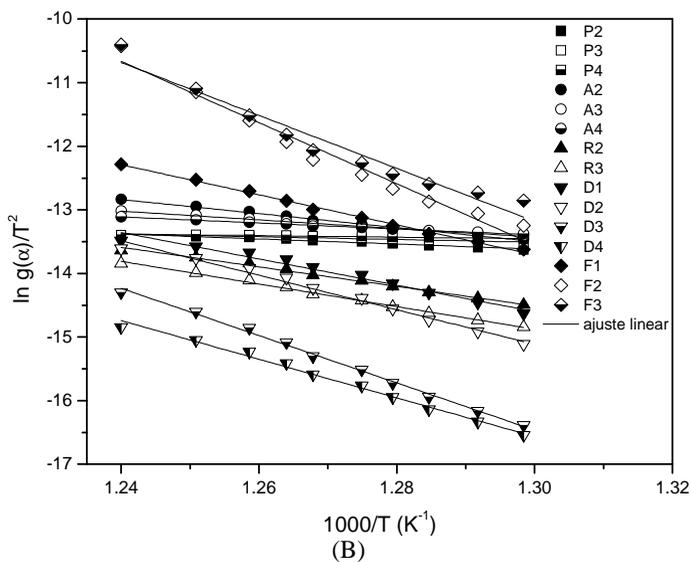
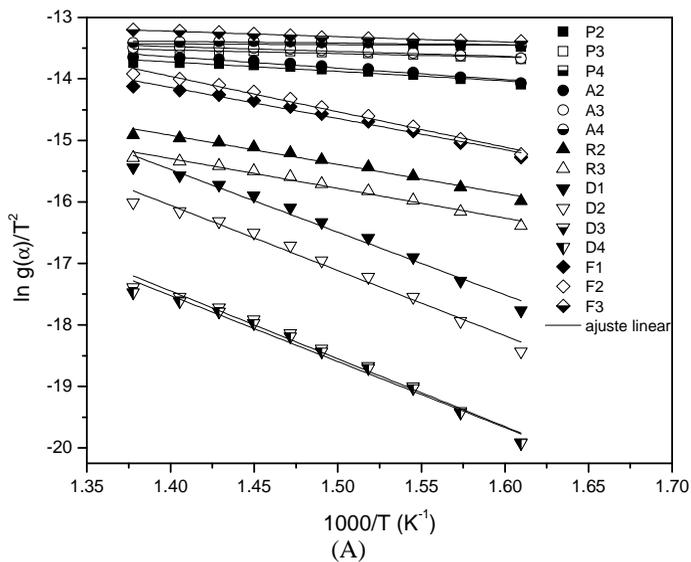
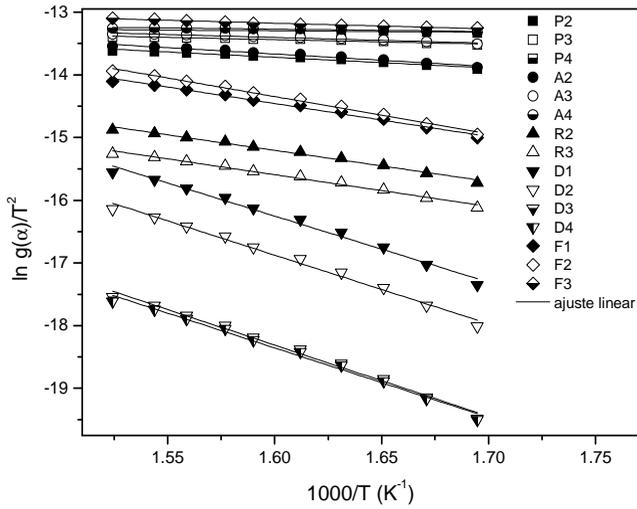
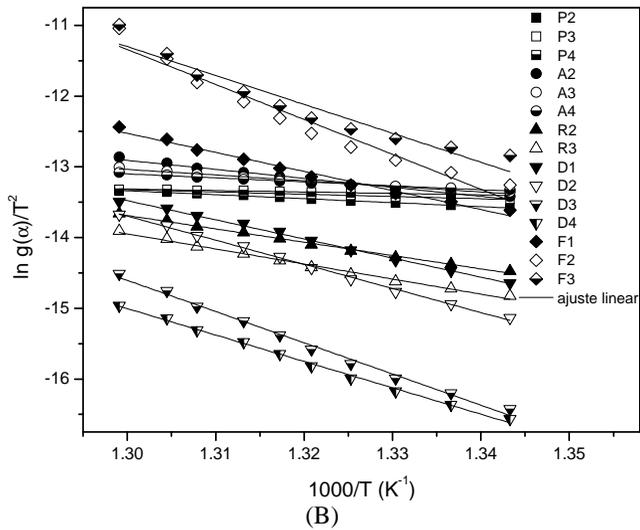


Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ da amostra C20 em $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
(A) Estágio I e (B) Estágio II.



(A)



(B)

Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ da amostra C20 em $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
 (A) Estágio I e (B) Estágio II.

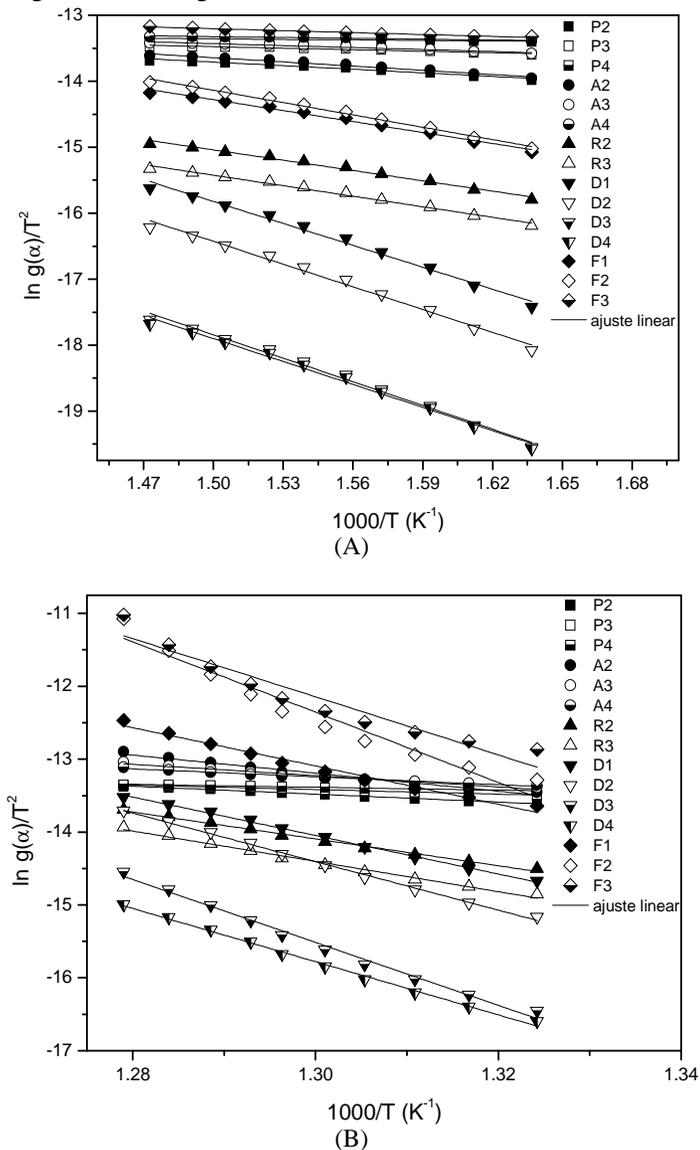


Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ da amostra C20 em 20°C/min.
(A) Estágio I e (B) Estágio II.

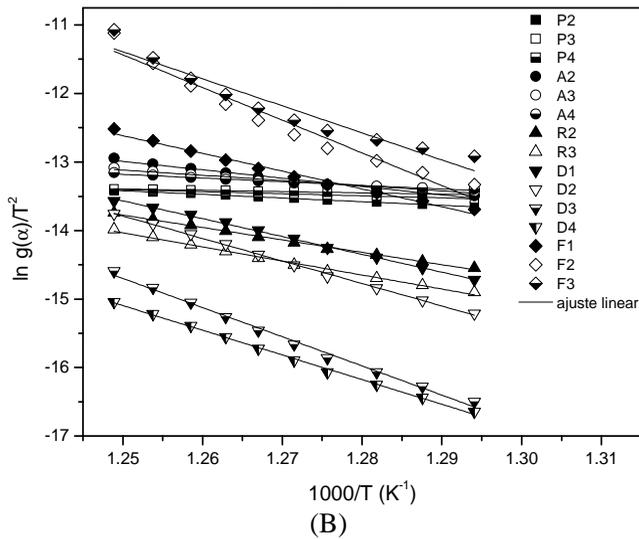
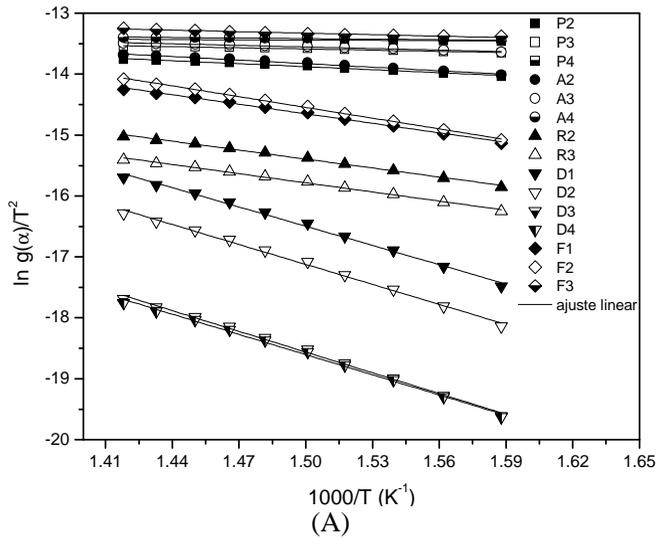


Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ da amostra N20 em $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
 (A) Estágio I e (B) Estágio II.

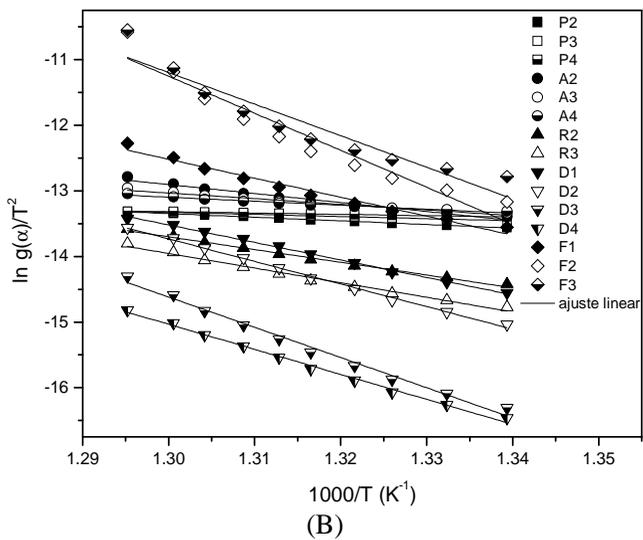
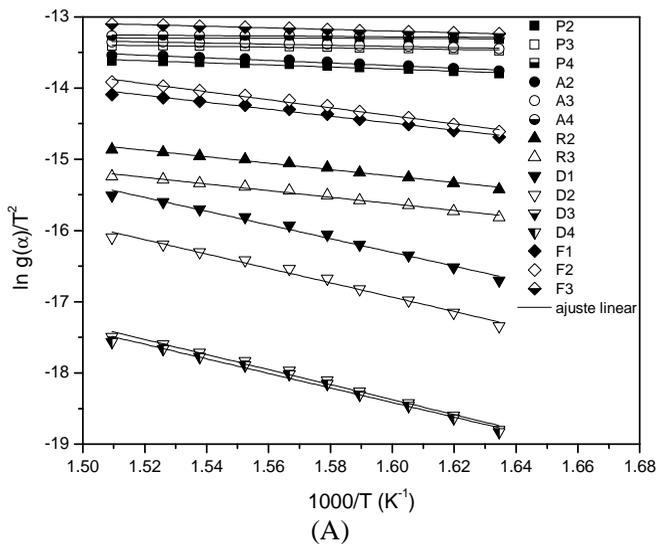


Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ da amostra N20 em $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
 (A) Estágio I e (B) Estágio II.

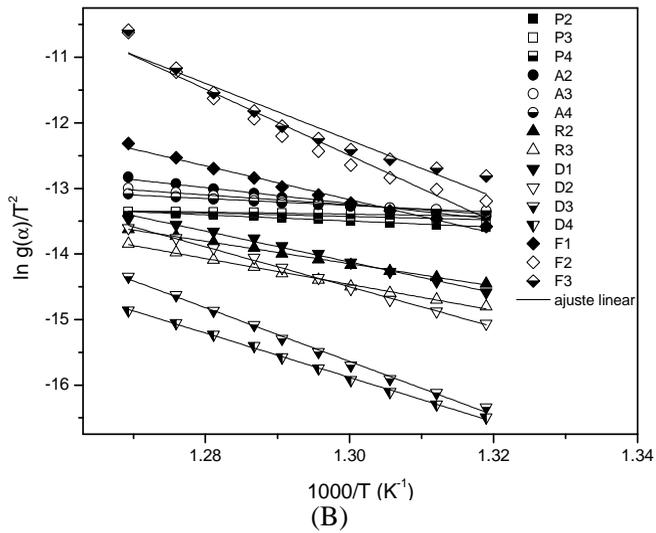
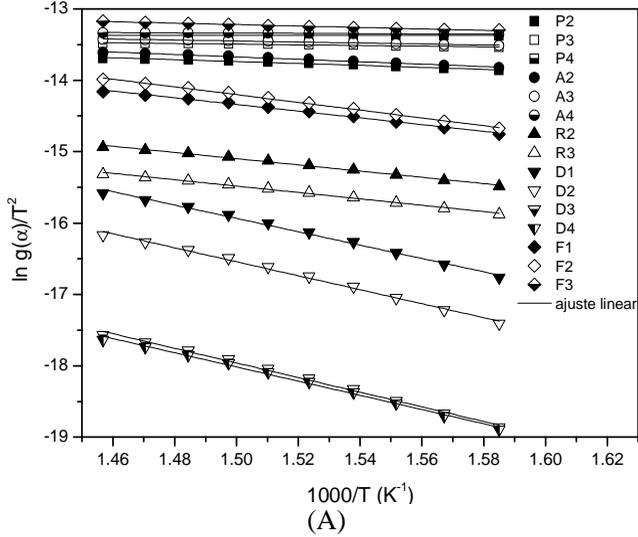
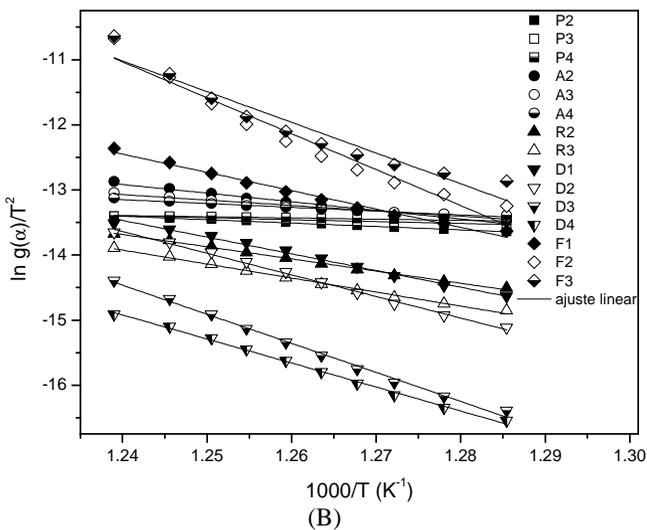
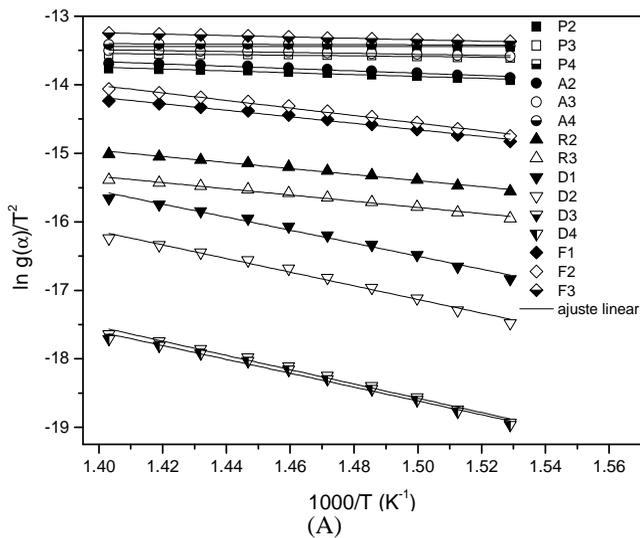


Gráfico para as diferentes funções cinéticas $g(\alpha)$ da amostra N20 em 20°C/min.
 (A) Estágio I e (B) Estágio II.



APÊNDICE H

Sistemas vulcanizados

Energias de ativação para a amostra C10 obtido pelo método de Coats-Redfern nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min para o Estágio I e Estágio II.

1° estágio						
	5°C/min		10°C/min		20°C/min	
	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
P2	7	0,968	7	0,961	7	0,961
P3	16	0,986	16	0,983	15	0,985
P4	68	0,993	68	0,990	67	0,991
A2	35	0,981	36	0,983	34	0,979
A3	20	0,975	20	0,977	19	0,972
A4	12	0,965	12	0,968	12	0,960
R2	59	0,999	60	0,999	59	0,999
R3	65	0,996	67	0,997	65	0,996
D1	95	0,994	97	0,993	95	0,994
D2	141	0,996	144	0,997	142	0,996
D3	123	0,999	126	0,999	124	0,999
D4	80	0,985	82	0,986	80	0,984
F1	137	0,932	141	0,935	138	0,930
F2	103	0,862	106	0,866	104	0,860
F3	210	0,888	198	0,895	178	0,899
2° estágio						
P2	206	0,906	192	0,898	151	0,857
P3	133	0,900	124	0,892	96	0,845
P4	644	0,894	90	0,884	69	0,832
A2	278	0,967	260	0,962	206	0,937
A3	181	0,965	169	0,960	133	0,933
A4	133	0,963	123	0,958	97	0,928
R2	492	0,943	459	0,940	366	0,907
R3	516	0,952	483	0,947	385	0,919
D1	863	0,914	807	0,907	643	0,872
D2	1045	0,953	978	0,948	783	0,922
D3	978	0,941	915	0,935	731	0,906
D4	569	0,968	532	0,964	426	0,941
F1	758	0,995	710	0,993	572	0,983
F2	431	0,968	404	0,972	328	0,987
F3	988	0,998	884	0,998	706	0,995

Energias de ativação para a amostra C20 obtido pelo método de Coats-Redfern nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min para o Estágio I e Estágio II.

1° estágio						
	5°C/min		10°C/min		20°C/min	
	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
P2	9	0,947	10	0,951	8	0,962
P3	19	0,972	20	0,974	18	0,982
P4	65	0,990	65	0,989	64	0,988
A2	41	0,986	43	0,990	40	0,984
A3	24	0,982	25	0,987	22	0,980
A4	15	0,977	16	0,983	14	0,972
R2	68	0,997	71	0,999	66	0,999
R3	75	0,996	79	0,998	73	0,998
D1	108	0,986	114	0,987	106	0,992
D2	160	0,997	168	0,998	128	0,999
D3	140	0,997	147	0,998	158	0,998
D4	92	0,992	96	0,991	138	0,999
F1	157	0,943	165	0,947	90	0,988
F2	119	0,881	125	0,886	154	0,937
F3	130	0,942	137	0,946	136	0,957
2° estágio						
P2	143	0,912	141	0,915	136	0,913
P3	221	0,916	218	0,919	211	0,918
P4	688	0,922	687	0,923	688	0,930
A2	297	0,972	293	0,974	285	0,973
A3	194	0,971	191	0,973	185	0,972
A4	142	0,970	140	0,972	136	0,971
R2	526	0,951	519	0,953	504	0,952
R3	552	0,959	545	0,964	529	0,960
D1	923	0,923	912	0,926	885	0,925
D2	1116	0,960	998	0,944	969	0,943
D3	1045	0,948	1102	0,962	1071	0,962
D4	608	0,973	1031	0,951	1002	0,950
F1	808	0,995	600	0,975	582	0,974
F2	458	0,961	797	0,996	774	0,995
F3	939	0,998	902	0,999	875	0,996

Energias de ativação para a amostra N10 obtido pelo método de Coats-Redfern nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min para o Estágio I e Estágio II.

		1° estágio					
		5°C/min		10°C/min		20°C/min	
		E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
P2	3	0,884		3	0,939	3	0,759
P3	10	0,970		10	0,986	10	0,950
P4	53	0,990		52	0,991	51	0,990
A2	41	0,973		41	0,961	42	0,983
A3	24	0,966		23	0,950	24	0,978
A4	15	0,954		15	0,932	15	0,970
R2	56	0,996		56	0,993	57	0,997
R3	67	0,992		67	0,997	68	0,996
D1	74	0,991		74	0,996	75	0,983
D2	101	0,998		101	0,998	148	0,997
D3	145	0,993		144	0,988	117	0,997
D4	115	0,998		115	0,996	95	0,987
F1	92	0,979		92	0,969	208	0,946
F2	202	0,931		201	0,915	183	0,924
F3	346	0,906		331	0,900	312	0,910
		2° estágio					
P2	133	0,897		120	0,883	99	0,844
P3	206	0,902		186	0,890	156	0,856
P4	643	0,909		615	0,900	585	0,902
A2	279	0,965		253	0,958	214	0,937
A3	182	0,963		164	0,956	138	0,933
A4	133	0,962		120	0,954	100	0,929
R2	492	0,941		447	0,932	378	0,907
R3	517	0,950		470	0,942	398	0,919
D1	862	0,910		782	0,900	663	0,871
D2	946	0,931		859	0,944	730	0,921
D3	1048	0,951		952	0,930	809	0,905
D4	979	0,938		889	0,960	755	0,941
F1	572	0,966		519	0,992	441	0,983
F2	766	0,994		697	0,974	595	0,987
F3	1001	0,997		965	0,992	913	0,993

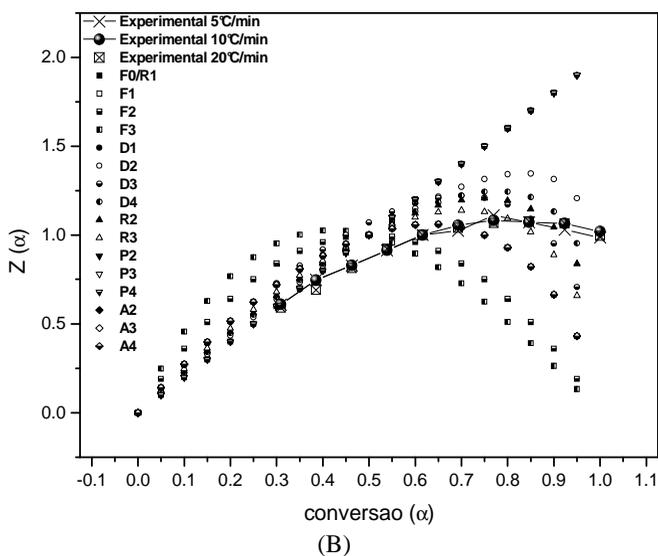
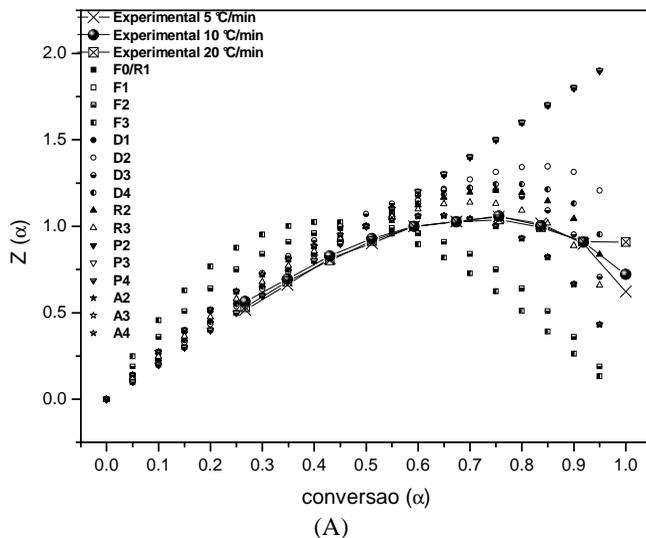
Energias de ativação para a amostra N20 obtido pelo método de Coats-Redfern nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min para o Estágio I e Estágio II.

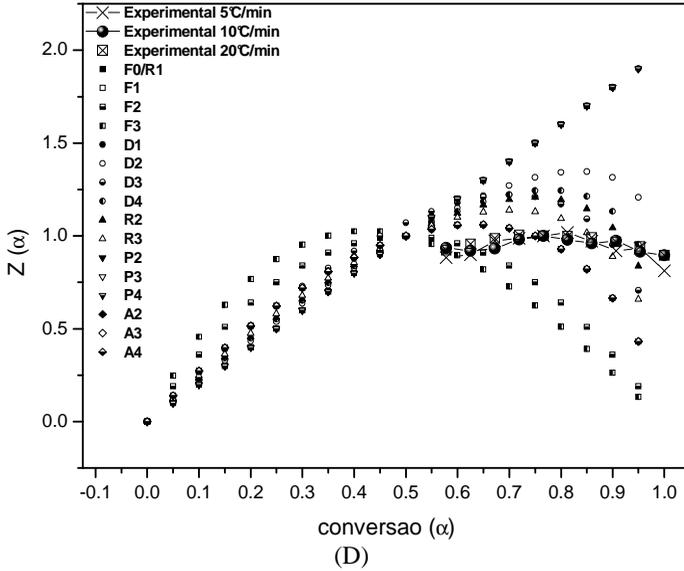
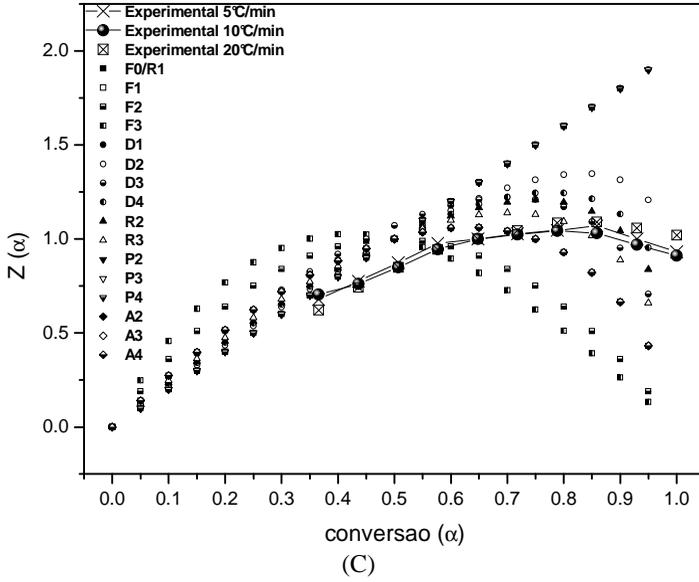
1° estágio						
	5°C/min		10°C/min		20°C/min	
	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
P2	5	0,935	4	0,958	4	0,910
P3	13	0,977	12	0,988	12	0,974
P4	60	0,990	60	0,992	59	0,991
A2	41	0,978	39	0,970	40	0,979
A3	24	0,972	22	0,960	23	0,973
A4	15	0,962	14	0,946	14	0,963
R2	60	0,998	57	0,997	59	0,999
R3	70	0,994	66	0,991	69	0,996
D1	84	0,991	80	0,996	83	0,991
D2	130	0,992	124	0,988	128	0,993
D3	103	0,998	98	0,997	101	0,999
D4	83	0,975	78	0,968	81	0,977
F1	181	0,924	172	0,913	180	0,927
F2	159	0,898	151	0,884	158	0,900
F3	315	0,905	324	0,904	346	0,906
2° estágio						
P2	145	0,914	123	0,883	135	0,874
P3	224	0,919	191	0,890	210	0,881
P4	690	0,925	89	0,875	98	0,866
A2	292	0,968	250	0,950	275	0,943
A3	190	0,966	162	0,947	179	0,940
A4	139	0,965	118	0,944	131	0,937
R2	524	0,949	450	0,927	494	0,919
R3	547	0,956	470	0,936	516	0,929
D1	933	0,925	801	0,900	879	0,891
D2	1023	0,944	880	0,930	965	0,913
D3	1132	0,962	975	0,944	1070	0,937
D4	1058	0,951	911	0,930	999	0,922
F1	617	0,975	532	0,960	585	0,954
F2	824	0,996	714	0,992	786	0,989
F3	973	0,998	839	0,974	788	0,979

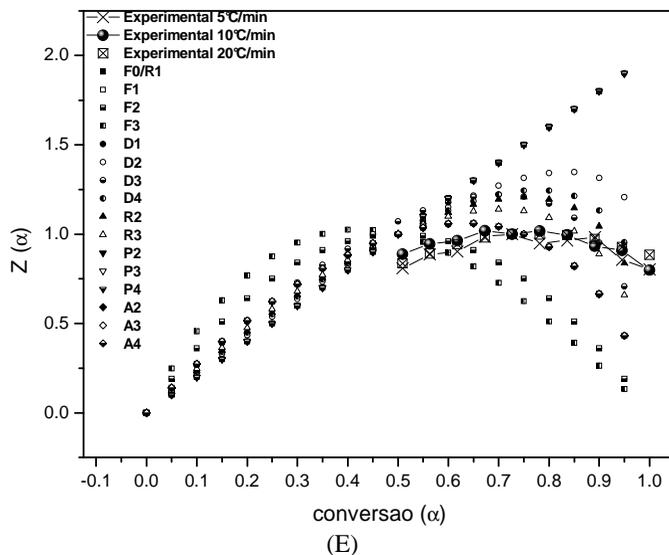
APÊNDICE I

Sistemas vulcanizados

Curvas mestra de diferentes modelos cinéticos e dados experimentais em 5, 10 e 20°C/min. referentes ao Estágio I de degradação térmica da amostra de (A) EPDMvulc., (B) C10, (C) C20, (D) N10 e (E) N20.







Curvas mestra de diferentes modelos cinéticos e dados experimentais em 5, 10 e 20°C/min. referentes ao Estágio II de degradação térmica da amostra de (A) C10, (B) C20, (C) N10 e (D) N20.

