

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Estudo comparativo de borrachas utilizadas como guarnição em
carenagens de geradores de energia a diesel**

Autor: Marina Novelli

Orientador: Prof. Dr. Marcelo A. Chinelatto

São Carlos
2015

Marina Novelli

**Estudo comparativo de borrachas utilizadas como guarnição em
carenagens de geradores de energia a diesel**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola de Engenharia
de São Carlos da Universidade de
São Paulo,

Orientador: Prof. Dr. Marcelo A.
Chinelatto.

São Carlos
2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO POR
QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE
ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

RESUMO

NOVELLI, M. **Estudo comparativo de borrachas utilizadas como guarnição em carenagens de geradores de energia a diesel.** 69f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura, Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Borrachas são polímeros lineares de elevada massa molar que apresentam propriedades elásticas obtidas depois da reticulação, suportando grandes deformações antes de sua ruptura. O objetivo deste trabalho foi investigar e estabelecer diferenças entre duas borrachas de mesma aplicação, mas de lotes diferentes empregando diferentes técnicas de caracterização de polímeros. O desempenho de uma das borrachas analisadas foi considerada conforme especificado e outra, de lotes recentes estava apresentando comportamentos atípicos, como: exsudação, cheiro forte e manchamento. Amostras dessas borrachas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termodinâmico mecânica (DMA) e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). As análises e interpretações dos resultados obtidos por essas diferentes técnicas indicaram que as borrachas fornecidas apresentaram diferenças significativas de estrutura química, composição e comportamento térmico. Dessa forma, uma das borrachas analisadas se mostrou inadequada à aplicação final e completamente diferente da de lotes antigos.

Palavras-chave: Caracterização de polímeros, borrachas, EPDM.

ABSTRACT

NOVELLI, M. **Study comparing rubbers used as a garnish in enclosure of diesel gensets.** 69f. Monograph (Coursework final) - Department of Materials and Manufacturing Engineering, School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2015.

Modificar

Rubbers are linear polymers with high molecular weight that exhibit elastic properties obtained after cross-linking, supporting large deformations before breaking. The objective of this study was to investigate and establish differences between two rubbers same application, but in different batches using different polymer characterization techniques. One of the rubbers, which was from the ancient batches, is considered as per requested, EPDM. The rubber from the recent batches was presenting atypical behaviors, such as exudation, strong smell and flexibility. Samples of these rubbers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamical mechanical thermal analysis (DMA) and scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy (MEV/EDS). The analysis and interpretation of the results obtained by these different techniques indicated that the supplied rubber showed significant differences in chemical structure, composition and thermal behavior. Thus, one of the rubbers analyzed proved inadequate to the final application and completely different from the earlier batches.

Keywords: Polymer characterization, rubber, EPDM.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	Objetivo geral	9
1.2	Justificativa do trabalho	10
1.3	Estrutura do trabalho.....	10
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	11
2.1	Borracha.....	11
2.1.1	<i>Histórico</i>	11
2.1.2	<i>Os elastômeros</i>	11
2.1.3	<i>Copolímeros de Etileno-Propeno=Dieno (EPDM)</i>	12
2.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	13
2.2.1	<i>Considerações Gerais</i>	13
2.2.2	<i>Princípios fundamentais</i>	14
2.2.3	<i>Espectrômetro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	16
2.3	Análise Térmica - Termogravimetria	18
2.3.1	<i>Considerações Gerais</i>	18
2.3.2	<i>O Experimento e as curvas TGA e DTG</i>	20
2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	24
2.4.1	<i>Considerações Gerais</i>	24
2.4.2	<i>Curvas DSC</i>	27
2.4.3	<i>Transições dos polímeros detectadas pelas curvas DSC</i>	31
2.5	Análise Termodinâmico Mecânica (DMA)	34
2.5.1	<i>Princípios fundamentais</i>	35
2.5.2	<i>Tipos de ensaios</i>	38
2.5.3	<i>Curvas DMTA</i>	39
2.6	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	41
2.6.1	<i>Considerações gerais</i>	41
2.6.2	<i>Princípios fundamentais</i>	43
2.6.3	<i>O Microscópio eletrônico de varredura</i>	44
2.6.4	<i>Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	47
3	METODOLOGIA	49
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1.1	<i>Materiais</i>	49
3.1.2	<i>Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	49
3.1.3	<i>Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	49
3.1.4	<i>Termogravimetria (TGA)</i>	49
3.1.5	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	50
3.1.6	<i>Análise Termodinâmico Mecânica (DMA)</i>	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier.....	51
4.2	Termogravimetria	53
4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	57
4.4	Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva.....	59

4.5	Análise termodinâmico mecânica (DMA)	63
5	CONCLUSÕES	65
5.1	Futuros trabalhos	66
6	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O principal objetivo de uma análise de falha é verificar o modo e a causa de uma falha, independentemente do material utilizado para a fabricação da peça a ser analisada. A investigação é geralmente conduzida da mesma forma, se o material utilizado for plástico, metal, cerâmicas ou um material compósito. As etapas gerais requeridas para conduzir a investigação de uma falha, são as mesmas para todos os tipos de materiais e estão representadas na Figura1.

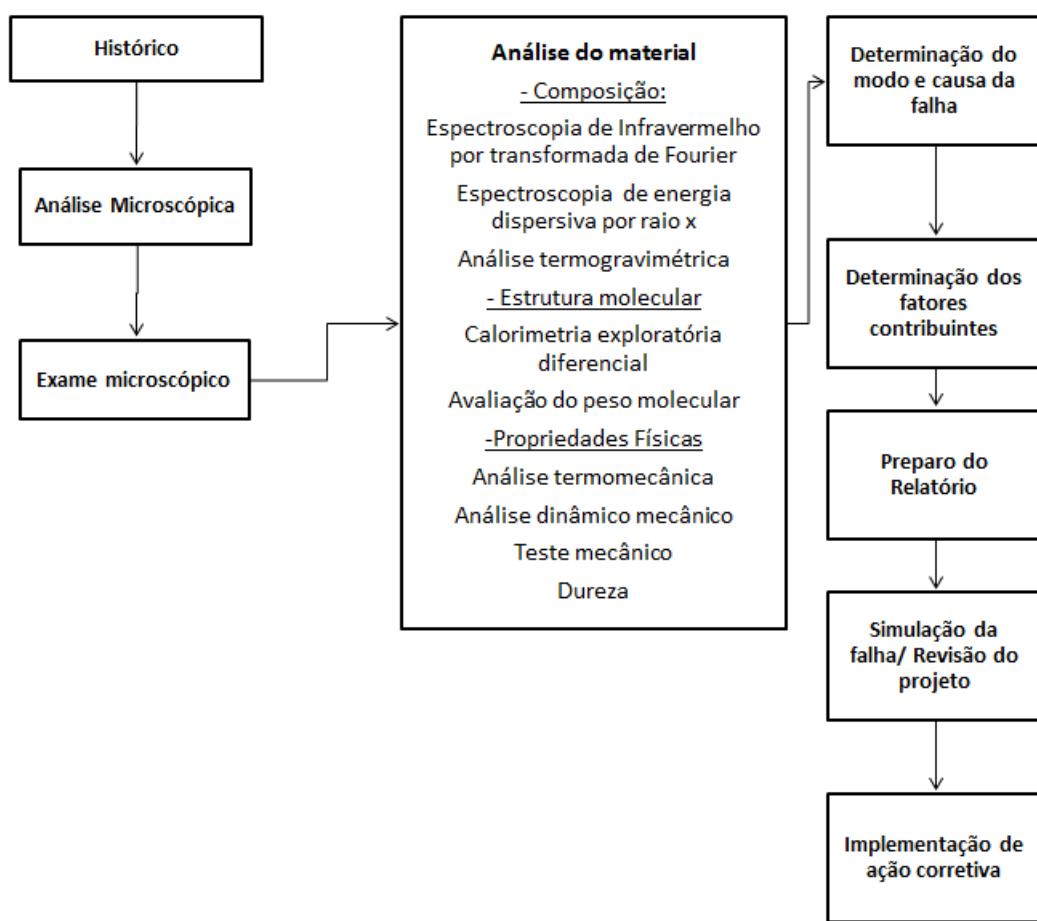


Figura 1- Passos para uma análise de falhas.

Fonte: J.A. Jansen (2002) adaptado

Uma análise de falhas requer uma montagem de fragmentos de informação obtidos através das etapas acima para que se tenha uma imagem precisa e coerente sobre como e porque o material falhou.

Componentes plásticos podem falhar de diferentes modos, incluindo por mecanismos catastróficos, como fratura frágil, fluência e até mesmo por degradação e fadiga. No caso de falha envolvendo fratura, a determinação de falha envolve a identificação de como a trinca se iniciou e como ela se propagou.

Modos de falha não catastróficos também são relevantes e incluem descoloração, distorção e contaminação. Avaliar o modo de falha não é tão difícil quanto avaliar o porquê o material falhou, para isso, normalmente são necessários testes analíticos além de técnicas visuais. Dificilmente a causa de uma falha se dá por um único fator, nos plásticos, os fatores podem se enquadrar em quatro categorias: material, projeto, processamento e condições de serviço. Esses quatro fatores em conjunto, determinam o desempenho e as propriedades do componente plástico.

Esse trabalho abordará as principais técnicas utilizadas para caracterização dos polímeros na análise de falha de componentes plásticos. Mais especificamente, serão utilizadas técnicas de caracterização para identificar quais elementos na composição de uma borracha estão afetando suas propriedades.

1.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho foi investigar e estabelecer diferenças entre duas amostras da mesma borracha de diferentes lotes, sendo que uma delas apresenta características que comprometem sua funcionalidade (cheiro, flexibilidade, exsudação de material), fazendo uso das técnicas de caracterização de polímeros.

Uma vez que essas borrachas deveriam ter a mesma composição e desempenho, os resultados de caracterização da borracha que não apresentou falha durante aplicação foram utilizados para estabelecer as diferenças entre as amostras e o como isso está afetando sua funcionalidade.

1.2 Justificativa do trabalho

De acordo com as especificações do fabricante, essas borrachas foram moldadas com o copolímero aleatório de etileno-propeno-dieno (EPDM) e são indicadas para a montagem de uma chapa acrílica na carenagem que envolve um gerador de energia a diesel. Após uma determinada data, essas borrachas passaram a apresentar um cheiro muito forte e exsudação, manchando a carenagem. Além desses problemas, essa borracha era claramente mais flexível que as borrachas que vinham nos primeiros lotes. Informações do fabricante indicavam que não houve mudanças de material ou composição, afirmando que o produto não apresentava diferenças significativas de desempenho. Dessa forma foi necessário caracterizar a borracha para analisar as diferenças entre elas e o como isso está afetando suas propriedades.

1.3 Estrutura do trabalho

O trabalho será apresentado em quatro capítulos. O primeiro capítulo é composto pela contextualização do trabalho, apresentando uma introdução do tema, a caracterização do problema, o objetivo geral, a justificativa do trabalho, bem como a estrutura do trabalho. O segundo capítulo contempla a parte de fundamentos teóricos, com o intuito da busca pelo entendimento dos conceitos abordados no trabalho.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados em cada técnica para a realização desse trabalho.

No quarto capítulo são apresentados todos os resultados obtidos das técnicas utilizadas bem como discussões sobre eles.

E o quinto capítulo será apresentado as considerações finais que tratam das conclusões verificadas pelo trabalho realizado, as recomendações para trabalhos futuros e as referências bibliográficas utilizadas para a elaboração do trabalho.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Borracha

2.1.1 *Histórico*

Cristóvão Colombo em sua segunda viagem até a América observou nativos do atual Haiti brincando com bolas que “ao tocarem o solo subiam a grande altura”, o material dessas bolas foi chamado de borracha.

A borracha natural é um produto da coagulação do látex, líquido branco e viscoso extraído de várias árvores. A borracha é um polímero, ou seja, um material formado por moléculas gigantes e tais moléculas podem ser consideradas como o resultado da união de milhares de outras moléculas menores, os chamados meros.

Pode-se dizer que a borracha é um polímero da classe dos elastômeros, uma vez que é um material macromolecular que recupera rapidamente a sua forma e dimensão inicial, após cessar a aplicação de uma tensão.

Charles Goodyear estudou formas de a borracha resistir a variações de temperatura. Em 1844, descobriu a vulcanização, adição de enxofre na borracha em alta temperatura, atingindo seu objetivo de tornar a borracha mais dura e resistente às variações de temperatura, sem ter grandes interferências no grau de elasticidade da borracha.

2.1.2 *Os elastômeros*

Uma formulação típica de um elastômero envolve a presença do polímero, reforço e cargas brancas, auxiliadores de processo (plastificantes), antioxidantes, agentes de vulcanização e aceleradores de processo.

Em um sistema de cura convencional utiliza-se uma combinação de vários elementos. Os agentes de vulcanização são produtos químicos que quando incorporados, promovem a formação de ligações cruzadas entre as cadeias quando aquecido a uma temperatura apropriada. A combinação de agentes de vulcanização com aceleradores de

vulcanização visa aumentar a taxa de vulcanização do sistema e reduzir o tempo necessário para a formação de ligações cruzadas, pois aumenta a velocidade da reação entre o agente de vulcanização (geralmente o enxofre) e a borracha.

Pode-se definir a vulcanização, descoberta por Charles Goodyear como o processo em que se adiciona uma porcentagem de enxofre à borracha sob aquecimento e na presença de um catalisador, com a formação de um polímero tridimensional entrecruzado, onde o enxofre serve de ponte entre as cadeias carbônicas.

Antes da vulcanização as moléculas da borracha podem deslizar umas sobre as outras, o que causa a deformação plástica, característica da borracha não vulcanizada.. Entretanto, com o processo de vulcanização, os átomos de enxofre se ligam às ligações duplas residuais presentes na borracha, formando. Essas pontes ligam as macromoléculas umas às outras, tornando a borracha mais resistente.

Os plastificantes são aditivos que amolecem os materiais (normalmente misturas de plásticos e cargas inorgânicas) aos quais são adicionados, melhoram a processabilidade e a flexibilidade, além de reduzir a viscosidade do sistema aumentando a mobilidade das macromoléculas e deslocando a temperatura de transição vítreo para valores mais baixos.

2.1.3 Copolímeros de Etileno-Propeno=Dieno (EPDM)

EPDMs são terpolímeros provenientes da copolimerização dos monômeros de Etileno, Propileno, e de um dieno não conjugado. Os compostos produzidos com polímeros de EPDM permitem que a vulcanização ocorra também com o emprego de enxofre e ou doadores de enxofre. Os copolímeros de EPDM apresentam uma pequena insaturação (duplas ligações) residual devido a presença do dieno e é esta insaturação que conduz a vulcanização por meio de enxofre.

Os EPDMs são copolímeros de baixa polaridade e, devido ao fato de que os ingredientes de vulcanização são de polaridade mais elevada, a dispersão e solubilidade destes no copolímero são difíceis, sendo assim, se as quantidades de enxofre e

aceleradores adicionados à composição excederem os limites de solubilidade do EPDM, poderá ocorrer migração para a superfície dos artefatos vulcanizados.

São normalmente processados em solução, “slurry process”, um processo que ocorre em monômero propileno líquido, e processo em fase gasosa. O aumento na quantidade de dienos aumenta a taxa de vulcanização, resistência à compressão e módulo do vulcanizado, diminuindo elongação e ação do calor.

As borrachas EPDM são muito utilizadas na produção de correias transportadoras, no revestimento de cilindros e de equipamentos para a indústria, folhas, membranas para impermeabilização, perfis, vedantes, cabos eléctricos, mangueiras, componentes para o sector automóvel e para a indústria em geral.

2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

2.2.1 Considerações Gerais (IDEM)

“A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier ou espectroscopia IV tem uma larga faixa de aplicações que vai desde a análise de moléculas pequenas até sistemas complexos como células e tecidos.” (BERTHOMIEU e HIENERWADEL, 2009, p.122).

Para Jeffrey A. Jansen (2001) a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica microanalítica não destrutiva que envolve o estudo das vibrações moleculares. A análise do resultado provê informações principalmente qualitativas sobre a composição e o estado do material avaliado. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier usa a espectroscopia de infravermelho para produzir vibrações dentro das moléculas que constituem esse material. Para J. Scheirs (2000) a transição de um estado vibracional para outro estado está relacionado à absorção ou emissão de radiação eletromagnética que ocorrem em frequências características, revelando a estrutura do material. A radiação infravermelha passa através da amostra de forma que uma parte dessa radiação é absorvida pela amostra e parte é transmitida. O espetro resultante representa a absorção e transmissão

molecular, criando uma identidade da amostra (impressão digital), uma vez que não existem duas estruturas moleculares que produzem o mesmo espectro de infravermelho.

Dessa forma o FTIR pode fornecer informações para caracterização de materiais desconhecidos, determinação de qualidade de consistência do material analisado e determinação da quantidade dos componentes de uma mistura.

2.2.2 *Princípios fundamentais*

As técnicas de espectroscopia vibracional (IR) e o espalhamento Raman são complementares, embora se baseiem em diferentes princípios físicos. Dessa forma, só se saberá as frequências vibracionais completas de uma molécula através da obtenção dos espectros de absorção no IR e no do espalhamento do Raman.

“Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria” (Canevarolo, 2003, p.17). A radiação eletromagnética é constituída de dois vetores, ortogonais entre si que se propagam em uma dada direção: campo elétrico e campo magnético. A radiação eletromagnética apresenta a dualidade onda-partícula, manifestando-se por meio da interferência, dispersão, polarização e efeito fotoelétrico; podendo interagir com a matéria por meio de absorção, emissão e espalhamento de radiação.

A ligação de dois átomos numa molécula envolve diferentes tipos de energia, como a energia translacional, vibracional e eletrônica. No caso da espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier aplicada à análise de polímeros, funciona com base na vibração dos átomos numa molécula. Assim, esta espectroscopia detecta a radiação que é absorvida pelas ligações vibracionais moleculares.

Para Siesler et. Al (2002) no espectro eletromagnético a região do infravermelho está entre as gamas do visível e micro-ondas, e subdivide-se em infravermelhos próximo ($4000-12500\text{ cm}^{-1}$), médio ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) e longínquo ou afastado ($10\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$). “A espectroscopia no IR longínquo ou afastado é pouco utilizada em estudos de polímeros, pois nesta faixa espectral aparecem as frequências vibracionais de modos de

rede, modos de torção, estiramentos e deformações angulares de átomos pesados”. (Canevalo, 2003, p.20)

A estrutura tridimensional das moléculas e macromoléculas que constituem os polímeros é formada por átomos com distâncias e ângulos de ligações químicas definidas, apresentando uma simetria molecular. Tal composição definirá os tipos de vibrações moleculares que podem ser encontradas, sendo classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. Os estiramentos podem ser definidos como as alterações da distância internuclear dos átomos presentes. Já as deformações angulares consistem em uma mudança no ângulo de ligação ou no movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula.

A radiação incidente na molécula provoca a excitação em termos vibracionais de modo que a sua energia corresponda à diferença de dois níveis energéticos vibracionais, sendo assim, as absorções ocorrem a um determinado comprimento de onda, correspondente a energia necessária para a transição entre níveis vibracionais.

As transições vibracionais são conhecidas como transições fundamentais; elas ocorrem entre o nível fundamental vibracional da molécula e o seu primeiro estado excitado. A energia necessária para que haja a transição fundamental é quantizada e é dada pela equação 1:

$$\Delta E = h \cdot f \quad (1)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os níveis excitado e fundamental, h a constante de Planck e f a frequência vibracional. A posição de absorção da radiação é dada em termos de número de onda que é o inverso do comprimento de onda (λ). Uma vez que a frequência é dada por:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

pode-se então relacionar frequência, f , com comprimento de onda, λ , e número onda, v .

As frequências vibracionais de uma molécula dependem dos seguintes fatores: natureza do movimento, massa dos átomos, geometria da molécula, natureza das ligações química e ambiente químico/físico.

2.2.3 Espectrômetro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

“Os primeiros espectrômetros desenvolvidos para análise química eram do tipo dispersivo, onde se usava uma luz monocromática para fazer a varredura do espectro. Esses espectrômetros eram, em sua grande maioria, do tipo analógico, de baixa sensibilidade e longo tempo de varredura.” (RIFFTHS, 1975; BRAIMAN e ROTHSCHILD, 1988, p.120).

Devido a essas limitações foram desenvolvidos os FTIR, capazes de medir todas as frequências de infravermelho simultaneamente, permitindo uma rápida varredura do espectro, tal avanço é chamado de vantagem de Felgett, além de serem mais sensíveis devido ao aumento da intensidade ótica, resultando em menores ruídos, esse por sua vez é chamado de vantagem de Jacquinot Há, também, a vantagem segundo Connes, advinda da utilização do comprimento de onda padrão (usualmente um laser He-Ne) para medir a posição do espelho móvel do interferômetro. “Isso resulta numa escala de número de onda mais acurada e reproduzível do que as escalas obtidas nos instrumentos dispersivos” (GRIFFTHS, 1975; GRIFFTHS et. al., 1977; BRAIMAN e ROTHSCHILD, 1988).

O espectrômetro FTIR utiliza o interferômetro de Michelson como princípio de funcionamento. O sinal é um interferograma, variação da amplitude da luz absorvida ou transmitida em função da varredura do espelho móvel. O espectro usual e similar ao dos aparelhos dispersivos só é obtido usando-se a transformada de Fourier desse sinal.

O interferômetro de Michelson é constituído de um divisor de feixes, um arranjo que permite dividir um feixe de radiação em dois, e então, recombiná-los de forma que as variações de intensidade do feixe de saída podem ser medidas como uma função da diferença de trajeto entre os dois feixes. A figura 2 mostra uma representação esquemática do interferômetro de Michelson, o interferograma e o espectro no infravermelho resultante. O modelo consiste de dois espelhos planos e perpendiculares, sendo um fixo e outro móvel, entre os dois espelhos há um divisor de feixes, onde a radiação da fonte externa pode ser parcialmente refletida no espelho fixo e parcialmente transmitida ao espelho móvel. Os feixes retornam ao divisor de feixe passando pela

amostra e chegando ao detector, resultando em um interferograma que é digitalizado e transferido para um computador. Com a transformada de Fourier desse sinal, obtém-se o espectro desejado, em absorbância/transmitância por número de ondas.

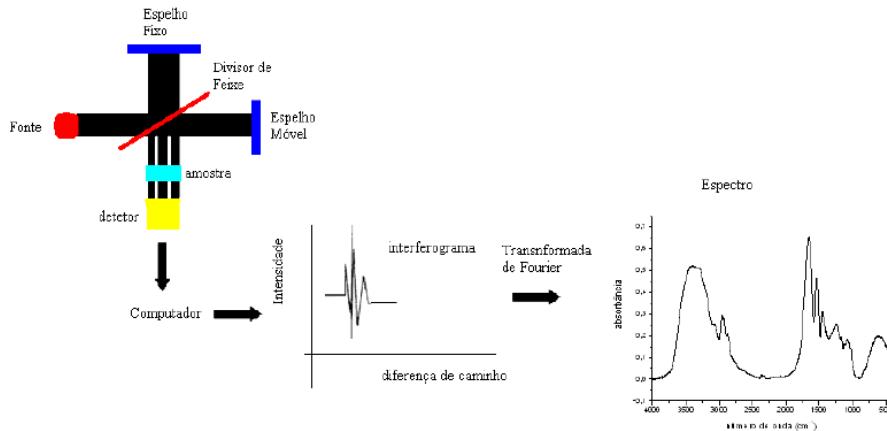


Figura 2- Representação esquemática do interferômetro de Michelson, o interferograma e o espectro.

Fonte: (Berthomieu C., 2009)

No interferômetro de Michelson há uma diferença de caminho ótico entre os feixes que vão ao espelho fixo e ao móvel. Essa diferença é chamada de atraso do sinal, que é dado pelo símbolo x . Esse parâmetro é de grande importância para a condição de construtividade: quando os espelhos estão equidistantes, $x = 0$, os feixes estão em fase e interferem construtivamente e a intensidade do sinal que chega ao detector é a soma das intensidades dos feixes que passaram pelos espelhos fixo e móvel, sendo então a intensidade máxima que o interferograma pode apresentar (é conhecida como centerburst) e, afastando-se do centerburst o interferograma apresenta ondulações fracas que amortecem com o aumento da diferença de caminho óptico, conhecido por wings. Para Canevarolo (2003) um interferograma completo será obtido quando o espelho móvel realizar o deslocamento total, ou seja, percorrer a distância equivalente à diferença de caminho óptico (X). Esse deslocamento completo do espelho móvel corresponde a uma varredura espectral que pode ser chamada de scan.

Utiliza-se então a transformada de Fourier para obtenção do espectro de feixe único (espectro natural) a partir do interferograma, ou seja, resposta do detector versus número de ondas.

2.3 Análise Térmica - Termogravimetria

A análise térmica pode ser definida como

“Um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura” (Ionashiro, 1980; Wendlandt, 1986, p.204).

2.3.1 Considerações Gerais

A termogravimetria (TGA) é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). Já a termogravimetria derivada (DTG) é um arranjo matemático, sendo a derivada primeira da curva da TG, a derivada da variação da massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo.

Essa técnica possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire composição química fixa, temperatura em que ocorrem as reações químicas, como desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc.

As análises termogravimétricas podem ser de três formas:

- a) TG isotérmica: temperatura é mantida constante e a variação da massa é plotada em função do tempo. A figura 3 mostra curvas esquemáticas de perda de massa em função do tempo para três temperaturas distintas.

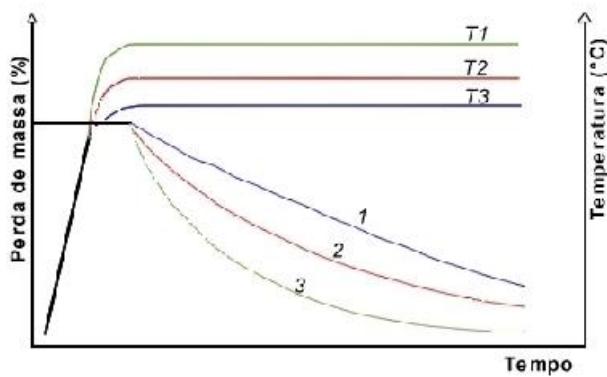


Figura 3- TG isotérmica

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aulas.html

b) TG quase isotérmica: a amostra é aquecida a uma temperatura constante até que haja a variação de massa. Nesse momento a temperatura para de aumentar até que haja uma estabilização da massa, então a temperatura volta a aumentar até a próxima variação de massa. Esta forma de análise está representada na figura 4.

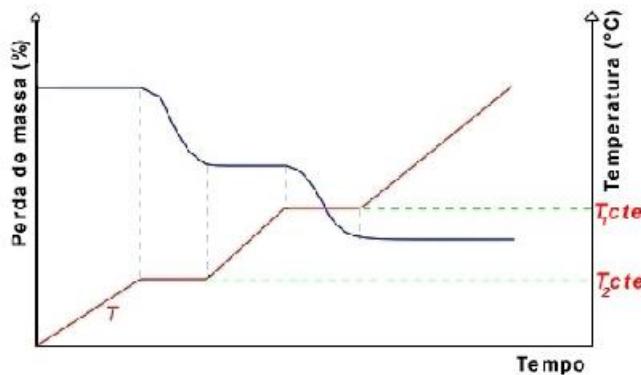


Figura 4- TG quase isotérmica

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aulas.html

c) TG convencional: a amostra é aquecida ou resfriada num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência, à razão de aquecimento ou resfriamento linear. (Wendlandt, 1986), conforme mostrada na figura 5.

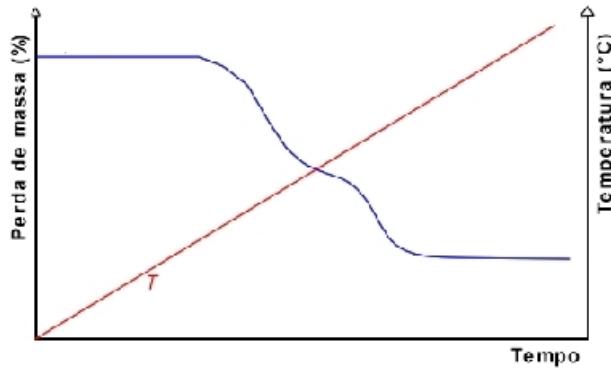


Figura 5 - TG convencional

Fonte: https://chasqueweb.ufrrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aulas.html

2.3.2 O Experimento e as curvas TGA e DTG

Pode-se dizer que o equipamento para a termogravimetria é composto basicamente por uma termobalança. As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, na medida em que ela é aquecida ou resfriada.

As curvas de variação de massa em função da temperatura permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica, composição, estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo.

Os componentes fundamentais das termobalanças modernas estão representados na figura 6.

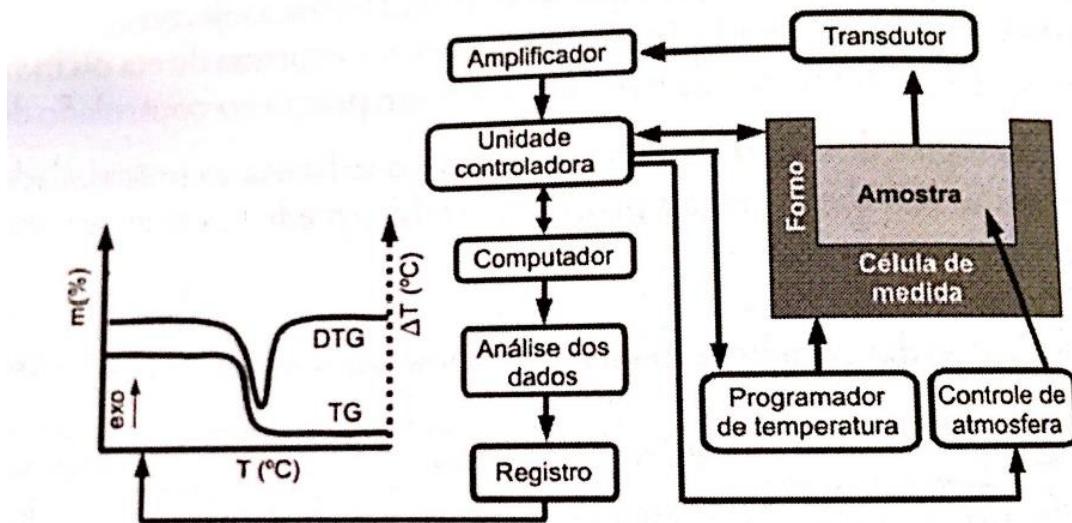


Figura 6- Esquema representativo de um analisador térmico

Fonte: Canevarolo, 2003. adaptado

No forno a amostra será aquecida ou resfriada a uma taxa controlada, sob atmosfera previamente estabelecida, as mudanças das propriedades da amostra são monitorados pela balança, esta gerará um sinal elétrico que é amplificado e transferido para a unidade controladora mantendo a comunicação permanente com a célula de medida. A unidade controladora possui interface permanente com a célula de medida, responsável por manter os parâmetros pré-estabelecidos. O microcomputador controla a operação, a aquisição e análise dos dados, bem como o registro da curva termoanalítica gerada.

A figura 7 ilustra uma curva característica de TGA para um processo de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa. Representa-se também uma equação de reação genérica para esse tipo de curva, uma reação de decomposição térmica.

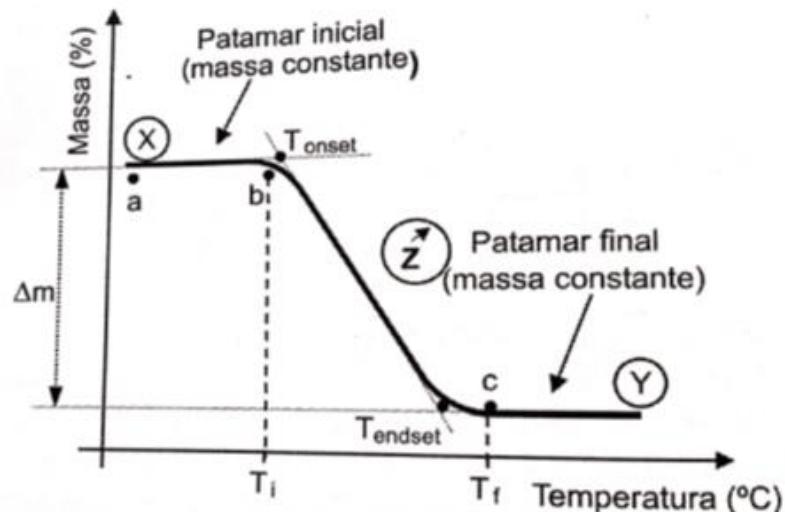
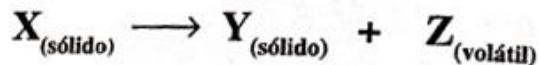


Figura 7- Características de uma curva TG específica

Fonte: Canevarolo, 2003

Os pontos sinalizados podem ser interpretados da seguinte forma:

Substância X: é termicamente estável entre a e b (patamar inicial)

b: corresponde à T_i , temperatura em que a balança consegue detectar variação da massa, ponto em que se inicia a decomposição térmica e liberação do componente volátil Z.

c: corresponde à T_f , temperatura em que a massa para de variar. Ponto em que se tem o término da decomposição, liberação total do componente volátil Z e completa a formação de Y, termicamente estável a partir desse ponto.

b-c ($T_f - T_i$): variação de massa sofrida pela amostra.

Tonset: início extrapolado do evento térmico. É de mais fácil determinação que a T_i , pode ser calculada pela tangente da curva com a linha base.

Tendset: final extrapolado do evento térmico. É de mais fácil determinação que a T_f , pode ser determinada pela tangente da curva com a linha base.

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TG e correspondem à primeira derivada da variação da massa em relação ao tempo ou temperatura. A figura 8 ilustra a curva DTG da mesma reação utilizada pra a curva da TG acima.

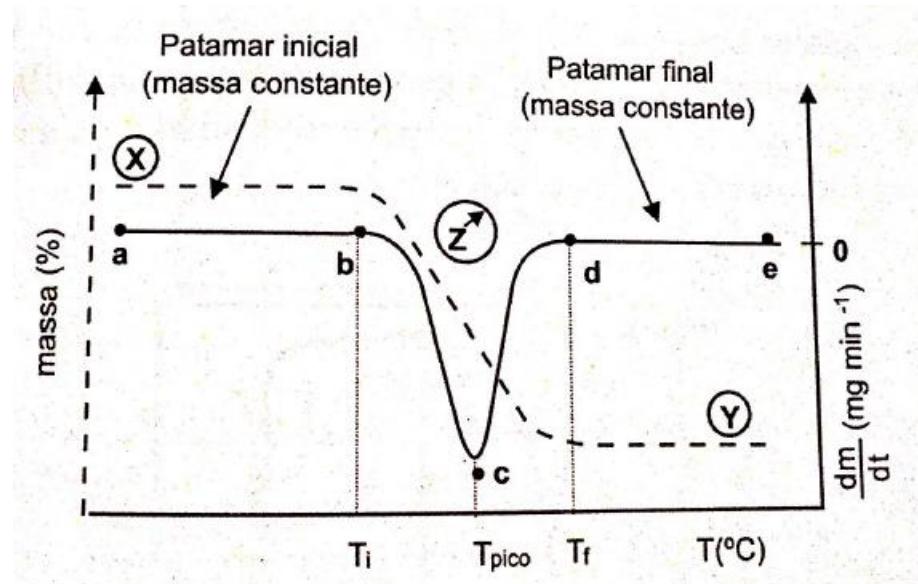


Figura 8- Características de uma curva DTG específica

Fonte: Canevarolo, 2003

Conforme feito pela curva TG, os pontos da DTG podem ser interpretados da seguinte forma:

Pico bcd: área proporcional à variação de massa sofrida pela amostra.

b: corresponde à T_i , início da decomposição de X

c: máximo da curva DTG (obtido quando a curva TG apresenta um ponto de inflexão)

T_{pico} : Temperatura em que a massa varia mais rapidamente

d: corresponde à T_f , indica o final da etapa de decomposição térmica, ou seja, liberação total do volátil Z e estabilidade térmica do produto final Y.

bd: a largura do pico bd indica o intervalo da reação e está relacionada à cinética do processo de decomposição térmica.

Tanto a curva TGA quanto a DTG contém as mesmas informações, a DTG é apenas uma representação diferente da TG. No entanto, a curva DTG apresenta as informações de uma forma mais fácil visualização, permite a determinação da temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (Tpico), a área do pico sob a curva é proporcional à variação de massa e a altura do pico da curva DTG fornece a razão de variação de massa naquela temperatura.

Os fatores mais comuns que podem afetar essas curvas estão relacionados na tabela 1.

Fatores instrumentais	Fatores da Amostra
Razão de aquecimento do forno	Quantidade de amostra
Velocidade de registro (papel)	Solubilidade dos gases envolvidos
Atmosfera do forno	Tamanho das partículas e calor de reação
Geometria do suporte de amostra	Empacotamento da amostra
Sensibilidade da balança	Natureza da amostra
Composição do suporte de amostra	Condutividade térmica

Tabela 1- Fatores que influenciam as curvas TG e DTG.

2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

2.4.1 Considerações Gerais

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, Differential Scanning Calorimetry) é definida como a “técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura” (IONASHIRO et al., 1980).

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação

controlada de temperatura, constitui a base das técnicas conhecidas como análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na primeira, a variação em função da temperatura é detectada pela diferença de temperatura enquanto que, na segunda é medida a variação de entalpia entre o material em estudo, sendo usada uma amostra inerte como referência.

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, faz este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase. O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações.

Duas modalidades são empregadas para se obter os dados de Calorimetria exploratória diferencial: calorimetria exploratória diferencial por compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial por fluxo de calor.

No DSC com fluxo de calor, uma única fonte de calor aquece as duas cápsulas utilizadas: a que contém a amostra e a cápsula de referência, ambas localizadas sobre um disco termoelétrico, conforme mostrado na figura 9. O fluxo de calor, controlado por termopares conectados na porção localizada abaixo das cápsulas, é transferido para as mesmas através do disco. O fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas é controlado por meio dos termopares conectados ao disco, e é mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadrinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência.



Figura 9- Esquema de um DSC por fluxo de calor

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2i.html#232

O DSC de compensação de potência é um calorímetro que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e a referência são aquecidas separadamente com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos. Isso pode ser visto na figura 10. Essa técnica mantém constante o calor fornecido, sendo assim, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando a amostra e a referência com a mesma temperatura.

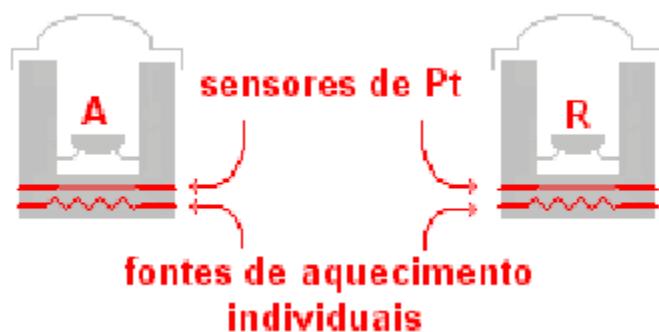


Figura 10- Esquema de um DSC por compensação de potência.

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2i.html#232

Essa técnica experimental apresenta algumas vantagens: rápido tempo de análise, fácil preparo da amostra, aplicação em sólidos e líquidos, largas faixas de temperatura e obtenção de medidas quantitativas.

Existem quatro tipos de calorímetros de DSC, brevemente resumidos a seguir:

- TG/DSC simultâneos: são aplicados ao mesmo tempo sobre a amostra, obtendo-se informações sobre a variação de massa e entalpia e/ou calor específico da amostra em um único experimento.
- DSC com temperatura modulada: nesse tipo de equipamento modifica-se o regime de aquecimento, faz-se uma modulação senoidal da rampa de aquecimento fazendo com que a amostra sempre tenha uma mudança de temperatura não linear. Isso resulta em duas curvas térmicas, uma de eventos reversíveis e outra não reversível. Esse tipo de DSC supera a maioria das limitações do DSC, devido ao aumento da

sensibilidade para transições fracas, fácil interpretação de transições complexas e a medida direta de capacidade calorífica.

- Foto DSC (fotocalorimetria diferencial): a amostra e a referência são simultaneamente irradiadas com luz UV, em condições isotérmicas, em temperatura próxima a ambiente. O equipamento avaliará as reações foto induzidas.

- DSC fotovisual: um microscópio é acoplado na parte superior do equipamento, permitindo uma visualização das alterações na superfície da amostra no aquecimento ou resfriamento.

2.4.2 Curvas DSC

Antes de se dar início ao experimento, deve-se saber a linha base do equipamento, que pode ser obtida realizando-se uma varredura com porta-amostras vazios. As condições experimentais (temperatura, atmosfera e vazão do gás) devem ser os mesmos dos utilizados no experimento com as amostras. O ideal para a linha base é uma reta paralela ao eixo X em toda a faixa de temperatura, onde as variações de +/- 1mW podem estar relacionadas ao forno (construção, vazão do gás de arraste, desgaste, etc).

Os eventos térmicos que geram mudanças na curva podem ser transições de primeira e segunda ordem. Eventos de primeira ordem apresentam variação de entalpia gerando picos na curva e podem ser endotérmicos ou exotérmicos. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, sem variação de entalpia. Essas transições de segunda ordem não geram picos na curva, apresentam-se como um deslocamento na linha base em forma de “S”.

Como exemplos de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de polímeros têm-se: fusão, perda de massa, dessorção e reações de redução. Já como exemplos de eventos exotérmicos têm-se cristalização, polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa e adsorção.

No DSC de compensação de potência adota-se a convenção termodinâmica, sendo assim, eventos endotérmicos tem variação positiva de entalpia ($\Delta H > 0$) enquanto que eventos exotérmicos tem variação de entalpia negativa ($\Delta H < 0$). Podemos então

interpretar os picos como ascendentes para eventos endotérmicos e descendentes para exotérmicos. Como no DSC de fluxo de calor mede-se a variação de temperatura e não de entalpia como no de compensação de potência, as convenções são diferentes, sendo $\Delta T > 0$ para eventos exotérmicos e $\Delta T < 0$ para os endotérmicos. A figura 11 representa uma curva característica de DSC por fluxo de calor, essa mesma curva em um DSC de compensação de potência, seria espelhada verticalmente: o pico positivo seria o endotérmico e o negativo o exotérmico.

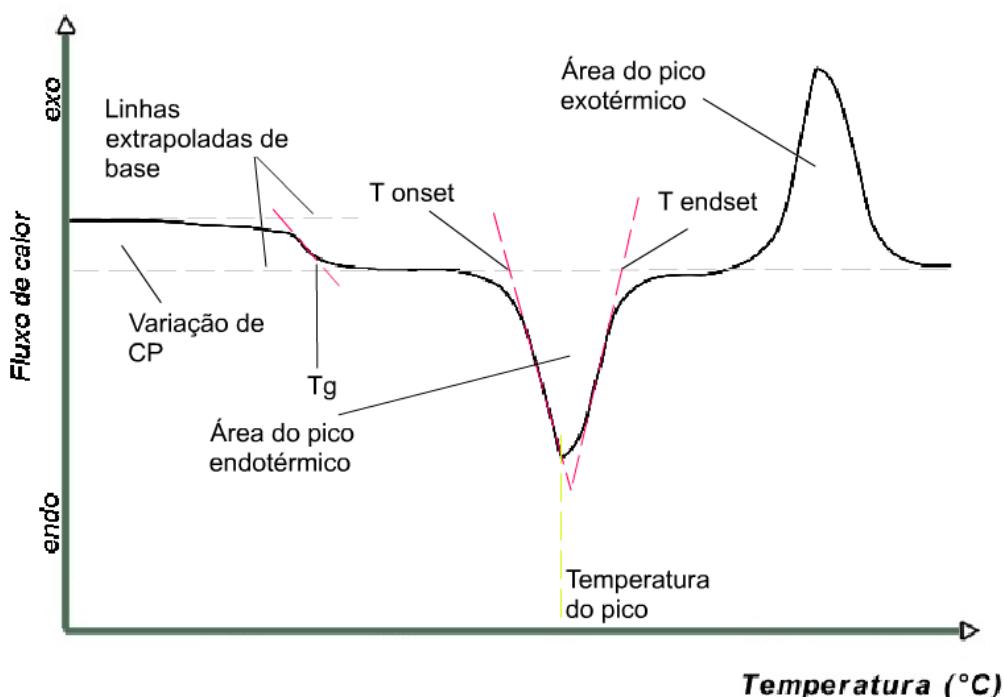


Figura 11- Curva característica de um DSC por fluxo de calor.

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2j.html

2.4.2.1 Fatores que influenciam as curvas DSC

“A confiabilidade e reproduzibilidade dos dados medidos por DSC dependem da eliminação de variáveis, que podem ser divididas em duas categorias: fatores instrumentais e características da amostra” (Wendlandt, 1986, p.135). A influência dos fatores instrumentais, tipos de cápsulas e características das amostras nas medidas de DSC estão apresentadas resumidamente nas tabelas 2 a 4.

Fatores	Variáveis	Aplicações	Efeito
Taxa de aquecimento	Baixa (lenta)	Alta resolução	Melhor separação de eventos. Picos menores e mais largos
	Alta (rápida)	Alta sensibilidade; detecção de pequenas transições	Baixa resolução de eventos consecutivos. Picos mais finos e com maior amplitude
Atmosfera do forno	Estática (sem gás fluente)	Sistemas fechadas ou quando não ocorre liberação de voláteis	Acúmulo de voláteis sobre a amostra. Difícil reproduzir a atmosfera (depende da amostra). Temperatura dos eventos é mais alta do que a atmosfera dinâmica
	Dinâmica (com gás fluente sobre a amostra)	Quando há liberação de voláteis que devem ser removidos	Arrasta os voláteis para fora da célula DSC, mantendo constante a composição da amostra do forno
Tipo de gás fluente	Inerte (N_2 , He, Ar)	Não interfere nas reações ou transições da amostra	Funciona como gás de arraste
	Reativo (ar, O_2 , H_2)	Reações de oxidação ou redução da amostra	Interação do gás com a amostra
Condutividade térmica do gás de arraste	Alta (He, H_2)	Separação de eventos em temperaturas próximas	Picos com menor área e melhor resolução
	Baixa (N_2 , Ar)	Transições pequenas	Aumenta a área dos picos e a sensibilidade

Tabela 2 - Fatores instrumentais que afetam as curvas DSC

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2j.html#235

Cápsula	Variáveis	Aplicações	Efeito
Tipo de cápsula (panelinha)	Aberta	Reações entre a amostra e gás fluente (oxidação, redução)	Maior contato da amostra com a atmosfera do forno
	Prensada	Maior contato entre amostra, cápsula e disco/termopar do DSC	Redução do gradiente térmico na amostra
	C/tampa invertida e furada	Reações com taxa alta de desprendimento de calor (explosiva) e/ou com formação de voláteis	Evita o aumento da pressão interna e a projeção de frações da amostra para fora da cápsula.
Material da cápsula	Alumínio	Avaliação de eventos térmicos até 600°C em amostram que não reagem com Al	Al sofre fusão em 660°C. Inerte à maioria dos materiais. Baixo custo relativo
	Platina, ouro, aço	Amostram que atacam o Al ou sofrem, transições entre 600 e 750°C.	Material inerte
	Cobre	Estudos de estabilidade térmica oxidativa de revestimentos de fios e cabos de Cu	Metal atua como catalisador da reação
	Grafite	Amostras que interagem com metais. Alguns ensaios de foto-DSC	É quimicamente inerte. Não reflete a radiação UV.

Tabela 3- Cápsulas empregadas em DSC

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2j.html#235

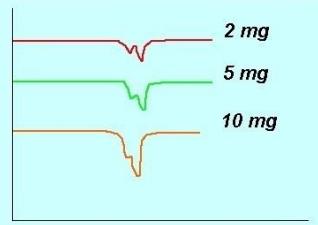
Fator	Variáveis	Características/Procedimentos	Efeito
Massa	Pequena	Melhora a resolução de picos muito próximos É possível combinar com taxas de aquecimento mais altas	
	Grande	Picos maiores têm baixa resolução. Deslocamento dos picos para temperaturas mais altas	
Forma	Corpo único	Continuidade da transmissão de calor. Se possível, cortar em formato de disco ou cortar superfície plana na parte inferior para aumentar o contato com a cápsula	Menor superfície da amostra favorece a sensibilidade na detecção de eventos fracos
	Pó	Descontinuidade eleva a temperatura do evento térmico. Deve ser compactada dentro da cápsula para aumentar o contato	Maior superfície total da amostra (muitos fragmentos) aumenta a resolução dos picos
	Fibras	Cortar em pedaços, comprimir dentro da cápsula ou enrolar em folha de Al	Melhora o contato com a cápsula e o sensor. Aumenta a sensibilidade
	Pasta	Espalhar uniformemente no fundo da cápsula	Aumenta a resolução

Tabela 4 - Características das amostras em DSC

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2j.html#235

2.4.3 Transições dos polímeros detectadas pelas curvas DSC

a) Transição vítreia (T_g)

A temperatura de transição vítreia (T_g) é aquela na qual começam os movimentos dos segmentos das cadeias poliméricas envolvendo entre 10 e 50 átomos. É uma transição de segunda ordem, ou seja, ocorre a variação da capacidade calorífica. A figura 12 mostra a determinação da T_g por meio da curva DSC; os pontos ‘a’ e ‘e’ correspondem ao início e fim da variação de calor específico C_p . No entanto, a faixa de temperatura que caracteriza a transição vítreia está entre os pontos ‘b’ (chamado de onset – início extrapolado) e ‘d’ (chamado de endset – final extrapolado). A T_g pode ser definida então como o ponto ‘c’, metade da variação de calor específico.

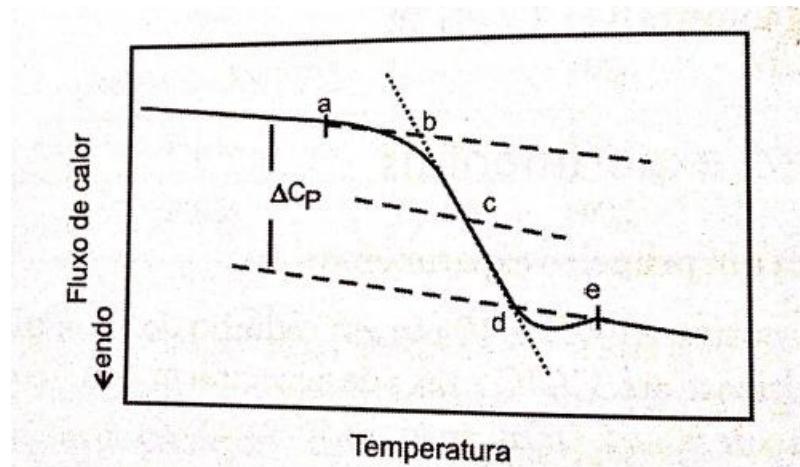


Figura 12- Determinação da temperatura de transição vítreia

Fonte: Canevarolo, 2003

b) Capacidade calorífica de materiais

De acordo com Canevarolo (2004) a capacidade calorífica à pressão constante, C_p , é uma propriedade termodinâmica que expressa a relação entre a quantidade de calor recebida por um corpo e a respectiva variação de temperatura. A diferença de C_p entre a amostra e a referência é responsável pelo desvio da linha base das curvas DSC. Essa variação depende da razão de aquecimento e da massa do material empregado

como referência, conforme mostrado nas figuras 13 e 14, respectivamente. A variação inicial de C_p pode ser reduzida pelo aumento da massa na cápsula de referência.

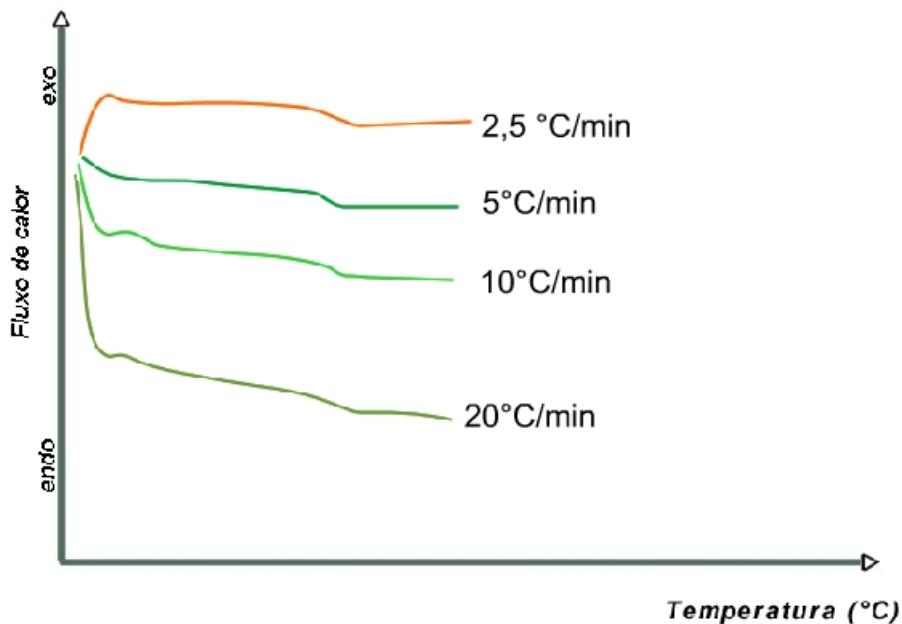


Figura 13- Efeito da taxa de aquecimento sobre a linha base

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula21.html

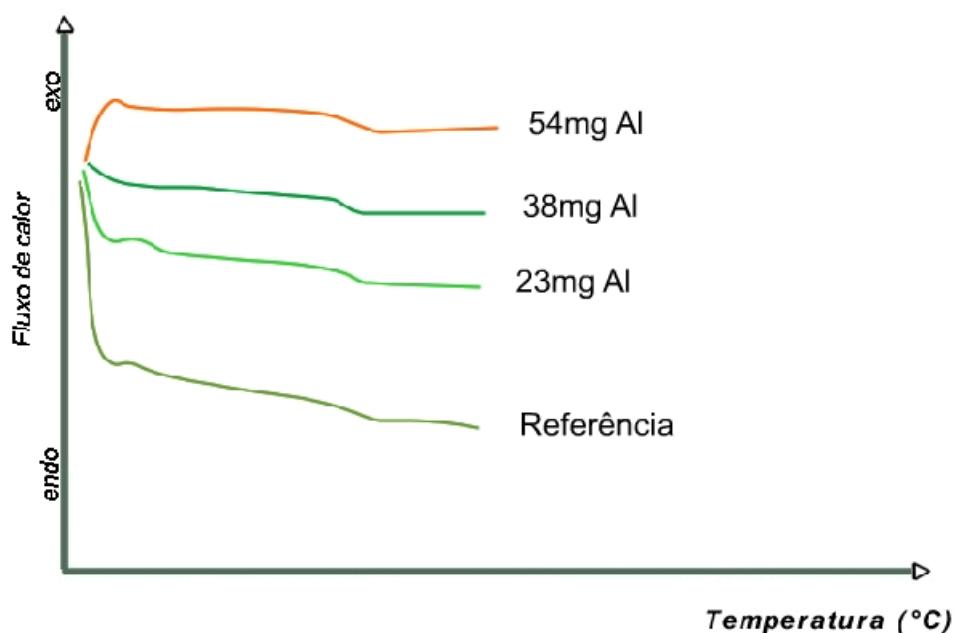


Figura 12- Efeito da massa sobre a linha de referência

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula21.html

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica de polímeros semicristalinos. A temperatura (T) na qual a cristalinidade desaparece totalmente é chamada de ponto de fusão do polímero, corresponde ao ponto máximo do pico de fusão. O calor de fusão é determinado pela área do pico de fusão. A figura 15 mostra uma representação esquemática da fusão e cristalização de um polímero semicristalino.

O processo de cristalização afeta a densidade e a cristalinidade do polímero e, consequentemente suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. A cristalização de um polímero é acompanhada pela liberação de calor latente, gerando um pico exotérmico. Os fatores que influenciam a cristalização são a massa molar e a taxa de resfriamento.

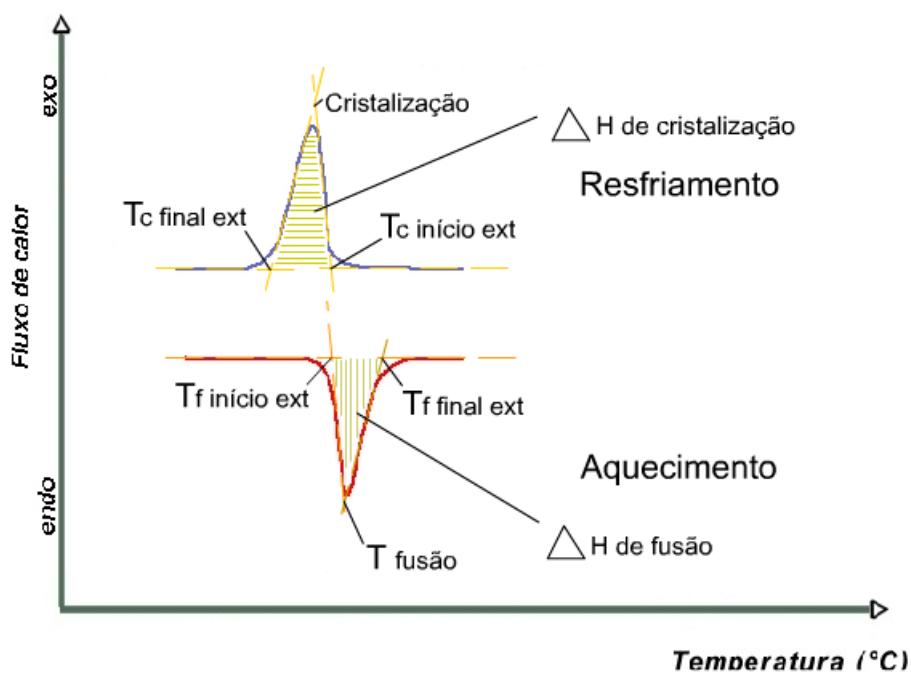


Figura 15- Cristalização a partir de uma amostra fundida

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula21.html

A cristalização a partir de uma amostra fria acontece quando um polímero é resfriado rapidamente e não tem tempo para que ocorra a cristalização, formando grande quantidade de núcleos com crescimento desprezível na amostra, ainda mais se o resfriamento ocorrer abaixo da T_g , temperatura na qual se cessa a mobilidade

macromolecular. Durante o aquecimento posterior, os núcleos sofrem crescimento a uma taxa elevada, dando origem a um processo de cristalização rápida, que ocorre em temperatura inferior à de fusão do polímero.

2.5 Análise Termodinâmico Mecânica (DMA)

A análise termodinâmico-mecânica (DMA) tem sido cada vez mais utilizada para caracterização de polímeros uma vez que é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa.

Essa análise consiste basicamente em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido-viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante. Essa resposta pode ser em função de uma variação da frequência da oscilação ou da temperatura.

“Fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan\delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solicitação dinâmica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento; obter dados acerca do grau de vulcanização (cura) e do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos” (Canevarolo, 2003,p.266).

Também pode ser usada na determinação da temperatura de transição vítreo (T_g) uma vez que é um método direto de medição, permitindo determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos da cadeia polimérica e, também, a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos.

2.5.1 Princípios fundamentais

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material é governado pela sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e da solicitação aplicada. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico, viscoso e viscoelástico.

- Para um material perfeitamente elástico ou Hookiano, a deformação é proporcional à tensão aplicada, tendo um ângulo de atraso (δ) igual à zero.
- Para um material viscoso ideal (Newtoniano) a deformação e a tensão aplicada apresentam uma relação igual a viscosidade, tendo um ângulo de atraso (δ) igual a 90° .
- Para um material viscoelástico, a deformação e a tensão aplicada descrevem um comportamento intermediário, tendo um ângulo de atraso (δ) entre 0° e 90° .

A figura 16 exemplifica esses tipos de respostas.

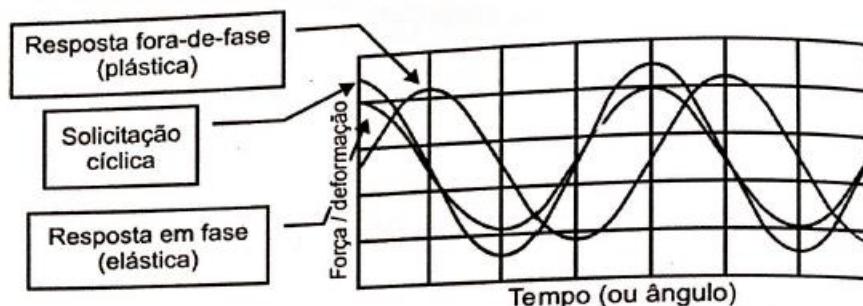


Figura 16-Esquema da solicitação cíclica e os modos de resposta

Fonte: Canevarolo, 2003

Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, ou seja, possuem características dos materiais elásticos e plásticos. Dessa forma, ao se ensaiar um polímero com solicitações senoidais, este apresentará uma deformação também senoidal, atrasada de um ângulo δ em relação à solicitação. Para Canevarolo (2003), este atraso é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares (acomodação molecular) associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou ainda, de grupos laterais ou parte deles. A figura 17 mostra a resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica.

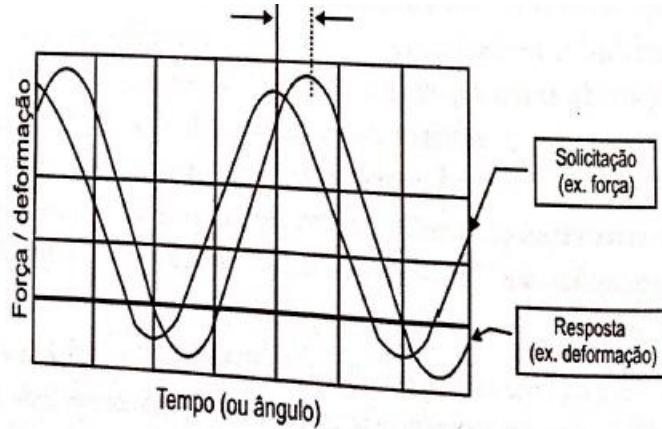


Figura 17-Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica

Fonte: Canevarolo, 2003

Em um ensaio em que é aplicada uma solicitação cíclica tem-se:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \operatorname{sen}(\omega t) \quad (3)$$

onde: $\varepsilon(t)$ – deformação em um dado tempo

ε_0 – deformação na amplitude máxima

ω – frequência de oscilação

t – tempo

Como resposta a essa solicitação, a amostra responde com uma tensão cíclica, expressa por:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \operatorname{sen}(\omega t + \delta) \quad (4)$$

onde: $\sigma(t)$ – tensão a um dado tempo

σ_0 – tensão máxima

δ - ângulo de fase ou defasagem

Desmembrando a equação 4, tem-se:

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)] \quad (5)$$

Pode-se entender então que a tensão é composta por duas partes, uma fase com a deformação e outra fora de fase. A partir de cada uma dessas componentes, pode-se calcular um módulo de elasticidade para cada caso.

Como

$$E = \frac{\text{amplitude da tensão}}{\text{amplitude da deformação}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

Então, os módulos podem ser calculados conforme mostrado abaixo.

$$E' = \sigma'/\varepsilon' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \cos(\delta) \quad (7)$$

dito em fase com a deformação e outro,

$$E'' = \sigma''/\varepsilon'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \sin(\delta) \quad (8)$$

dito fora de fase com a deformação,

Somando-se vetorialmente o módulo relativo à componente elástica E' , conhecido por módulo de armazenamento, e o módulo relativo à componente plástica E'' , conhecido por módulo de perda, fornece o módulo de elasticidade complexo do sistema E^* :

$$E^* = E' + E'' \quad (9)$$

Da mesma forma, pode-se obter o módulo de cisalhamento complexo G^* .

A razão entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo é dito amortecimento, atrito interno ou tangente de perda $\tan(\delta)$, e é definida como:

- para tração e flexão:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (10)$$

- para cisalhamento:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (11)$$

2.5.2 *Tipos de ensaios*

A solicitação cíclica pode ser aplicada ao corpo de prova de vários modos, deve-se escolher o modo mais adequado levando-se em conta e tentando reproduzir no laboratório a mesma forma de solicitação presente na situação real em que o material em questão se encontra.

A figura 18 mostra esquematicamente os principais modos de solicitação.

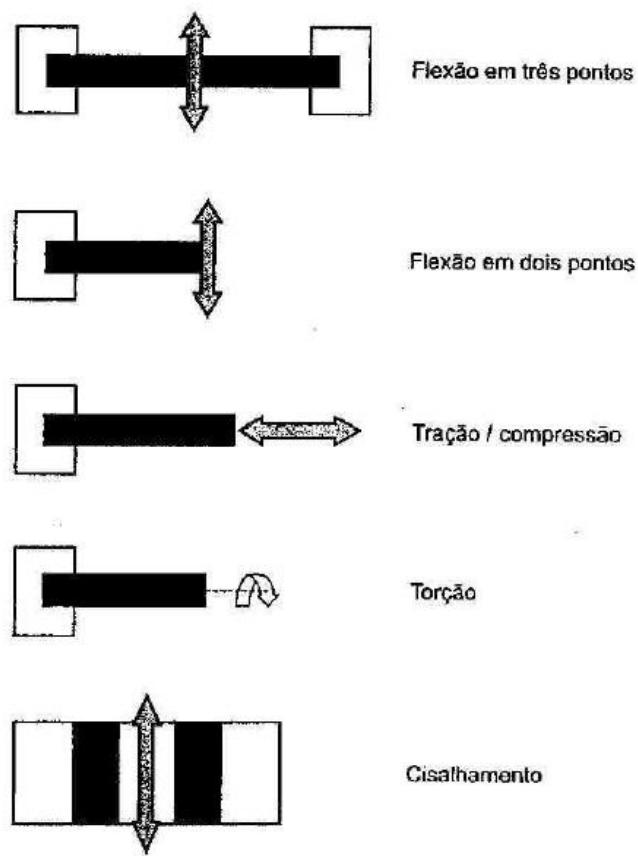


Figura 18- Principais formas de solicitação

Fonte: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula8c.html

2.5.3 Curvas DMTA

Para melhor entendimento dessa técnica, a figura 19 representa o comportamento de um homopolímero semicristalino quando submetido ao ensaio de DMA.

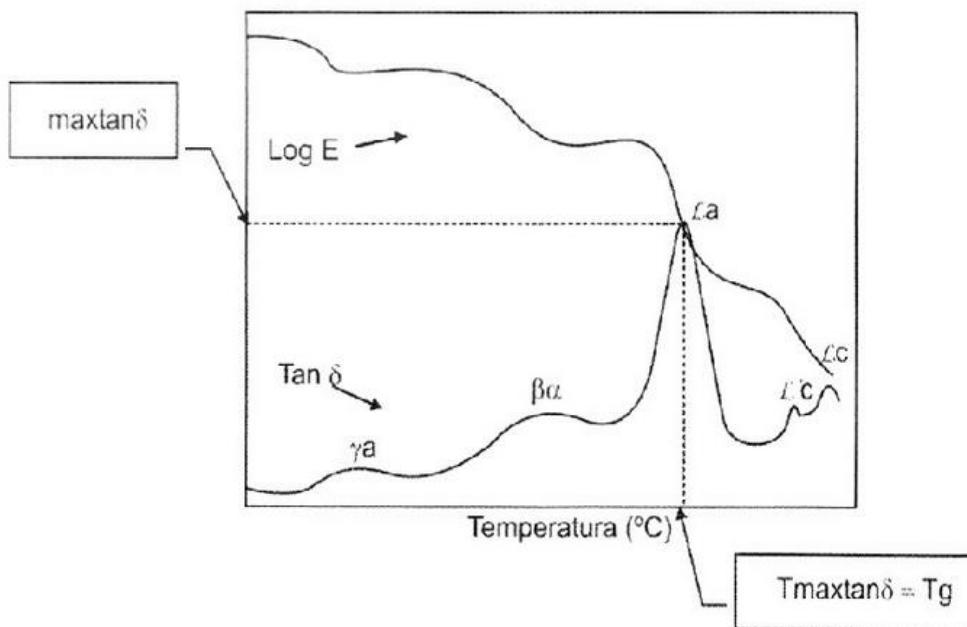


Figura 19-Representação gráfica do comportamento térmico dinâmico mecânico

Fonte: Canevarolo, 2003

Pode-se observar que o módulo de armazenamento, definido como E' anteriormente cai abruptamente em determinadas temperaturas. Estas temperaturas são as que definem transições, normalmente indicadas por letras gregas, com os subíndices α para fase amorf a e β para fase cristalina.

Canevarolo (2003) definiu as transições da seguinte forma: a transição α_a corresponde à temperatura de transição vítreia T_g enquanto que, β_a , γ_a e δ_a correspondem a transições secundárias, relacionadas com relaxações de grupos da cadeia polimérica. A transição α_c corresponde à temperatura de fusão cristalina do polímero semicristalino (T_m). Em função da alta sensibilidade dessa técnica, em alguns casos é possível o aparecimento de alguma outra transição em temperaturas inferiores à T_m chamadas de α'_c . A transição β aparece a aproximadamente $0,75T_g$ e se refere à relaxação de segmentos de cadeia e grupos laterais na fase amorf a. A transição γ acontece em baixa temperatura, normalmente com o polímero no estado vítreo e se refere ao movimento (ou relaxação) de pequenos grupos laterais, impurezas diluentes e grupos terminais.

A temperatura de transição vítreia (T_g) de um material pode ser determinada pelo ponto em que há um pico na curva tangente $[\tan(\delta)]$, conforme identificado na figura 19.

Três propriedades podem ser utilizadas para análise das curvas características:

1^a propriedade: os picos da $\text{tg}(\delta)$ definem a temperatura de transição.

2^a propriedade: o impedimento/facilitação da movimentação molecular aumenta/diminui o máximo da curva da $\text{tg}(\delta)$.

3^a propriedade: o valor da $\text{tg}(\delta)$ no pico é proporcional à fração volumétrica da fase de transição na faixa de temperatura.

2.6 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

2.6.1 Considerações gerais

O desenvolvimento da microscopia eletrônica teve como principal desafio conseguir ultrapassar a barreira de resolução imposta pela luz visível (Canevarolo, 2003, p.289). Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Além disso, a profundidade de campo é inversamente proporcional aos aumentos, sendo necessário, então, um polimento perfeito da superfície a ser observada, o que às vezes é incompatível com a observação desejada (KESRENBACHK, 1994).

Historicamente, a microscopia eletrônica de varredura teve início com o trabalho de M. Knoll (1935), descrevendo a concepção do MEV. Em 1938, foi construído por Ardenne o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura, bobinas de varredura foram adaptadas para o microscópio eletrônico de transmissão e, por isso, as amostras não podiam ser espessas, além de apresentar uma baixa resolução.

O primeiro microscópio eletrônico de varredura para observação de amostras espessas foi construído em 1942 usando o detector de elétrons secundários para obter a imagem. No entanto, a resolução obtida foi ruim por ser menor que as já obtidas no microscópio óptico. Alguns melhoramentos foram feitos para reduzir o diâmetro do feixe de elétrons e melhorar a parte eletrônica, conseguindo obter imagens com resoluções um pouco melhores.

Em 1965 foi então construído o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. Muitos avanços foram feitos, como por exemplo, o

desenvolvimento de novas fontes de elétrons, tais como catodos de hexaboreto de lântanio e fontes de emissão de campo, que fornecem altas densidades de corrente e diâmetro reduzido de feixe; desenvolvimento de instrumentação para detecção de sinais, sistemas de vácuo, novas técnicas de preparação de amostras. A substituição do sistema analógico pelo digital permitiu que as imagens fossem armazenadas e processadas facilmente. O advento dos microcomputadores e o desenvolvimento de programas específicos para operação e análise dos resultados facilitaram ainda mais a utilização do MEV.

A principal diferença entre os microscópios eletrônicos e os ópticos está no fato de que os eletrônicos utilizam elétrons para formação de imagens, enquanto os ópticos utilizam luz. A tabela 5 mostra as principais características de microscópios óticos e eletrônicos convencionais.

Característica	Microscopia óptica	Microscopia eletrônica de varredura	Microscopia eletrônica de transmissão
Tensão de aceleração (kV)	–	3 a 50 kV	50 a 1000 kV
Faixa útil de aumentos	1 a 3000x	10 a 50000x	1000 a 300000x
Resolução (Å)	3000 Å	30 Å	3 Å
Profundidade de foco com 1000x (μm)	0,1 μm	100 μm	10 μm
Densidade máxima de discordâncias medida (cm/cm ³)	10^5 (cavidades de corrosão)	10^5 (cavidades de corrosão)	10^{12} (lâmina fina)

Tabela 5- Características do MEV

Fonte: <http://www.analisisdefractura.com/imagenes> adaptado

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI et al. 1987).

A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área a ser analisada gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc. Este

procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão.

2.6.2 *Princípios fundamentais*

O que difere as técnicas de microscopia eletrônica entre si são as interações entre elétrons e amostras, uma vez que produzem diferentes sinais. Em todos os tipos de microscópios os elétrons emitidos pela fonte, elétrons primários, atingem a amostra e os mesmos elétrons (ou diferentes) escapam e formam a imagem.

As interações entre elétrons e matéria podem ser divididas em: espalhamento elástico e espalhamento inelástico.

O espalhamento elástico, ou espalhamento de Rutherford, é um processo que pode interferir na trajetória do elétron, mas sem alterar sua energia cinética. Tal espalhamento se dá por interações eletrostáticas entre o feixe primário e o núcleo de um átomo da amostra. Esse tipo de efeito é o responsável pelo fenômeno de retroespalhamento, gerando um sinal para formação de imagens.

O espalhamento inelástico é qualquer processo que cause a perda de energia dos elétrons incidentes e a mudança da direção da trajetória. Nesse processo, transferência de energia do elétron primário para os átomos da amostra. Esse processo de perda de energia produz efeitos secundários: emissão de elétrons secundários, de raios X, de elétrons Auger, de radiação de comprimentos de ondas superiores ao do elétron e oscilações de elétrons livres em metais.

Os elétrons secundários resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra e possuem energias inferiores a 50 eV e são o de maior abundância. São formados a partir de elétrons primários que perderam energia durante sua trajetória no interior da amostra (interação elétron átomo) e, sua detecção permite a construção do tipo de imagem mais comum de microscopia eletrônica de varredura.

A energia dos elétrons do feixe é também suficiente para ejetar elétrons de níveis internos de átomos da amostra. Os átomos já excitados relaxam até o estado fundamental, emitindo energia na forma de raios X característicos ou de elétrons Auger. Se o elétron expelido pertencer a uma camada mais externa, a energia transferida é

menor, e será emitida na forma de um fóton, conhecido como o efeito da catodoluminescência.

2.6.3 O Microscópio eletrônico de varredura

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons por meio de um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, índice sobre a amostra provocando emissões de sinais que se relacionam com a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, etc) e de fótons, os quais são captados por detectores apropriados, amplificados e processados em um sistema específico para cada tipo de sinal.

O esquema genérico de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na figura 20.

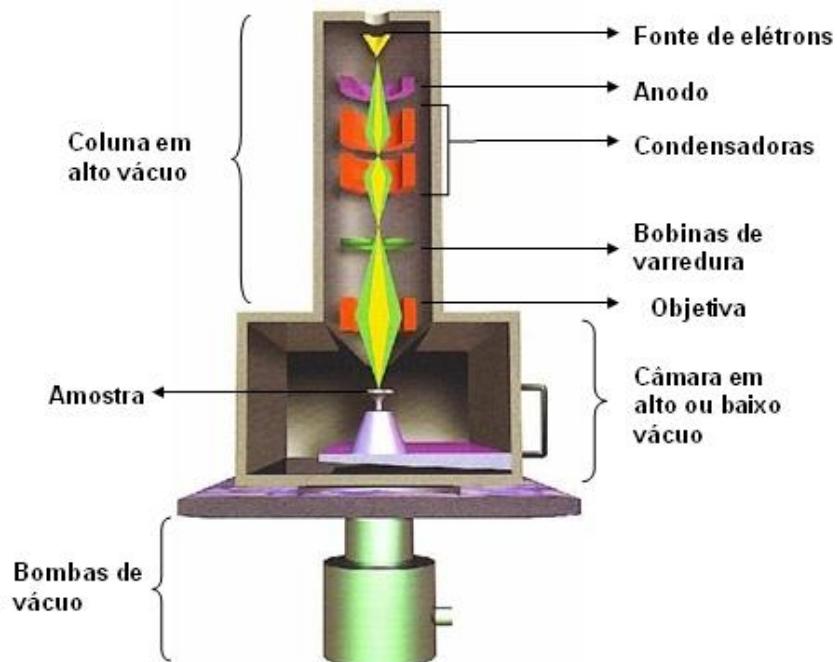


Figura 20 - Esquema representativo de um MEV

Fonte: <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>

A coluna do microscópio é mantida sob vácuo e contém um canhão de elétrons e lentes eletromagnéticas que juntamente com o diafragma se ajustam para a focalização de um fino feixe de elétrons sobre a amostra. A fonte de elétrons, normalmente um tipo de filamento de tungstênio que produz elétrons e são acelerados a uma energia que varia entre 1 a 40 KeV, com correntes variando entre 10^{-6} e 10^{-12} A. Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons deve ter tamanho menor que 10 nm e corrente suficiente para formar uma imagem definida. As lentes condensadoras controlam o tamanho do feixe eletrônico, enquanto as objetivas focam a imagem, variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo óptico. As bobinas de varredura defletem o feixe e controlam sua varredura sobre a superfície da amostra.

A interação do feixe de elétrons com a amostra gera uma variedade de sinais conforme pode ser observado na figura 21. Na microscopia eletrônica de varredura, para a obtenção de imagens são captados elétrons secundários, elétrons retroespelhados e raios X característicos. Essa figura mostra os elétrons incidindo sobre a amostra e várias interações resultantes, assim como as profundidades nas quais estas são geradas. O volume de interação aumenta com a voltagem de aceleração e com a diminuição do número atômico da amostra.

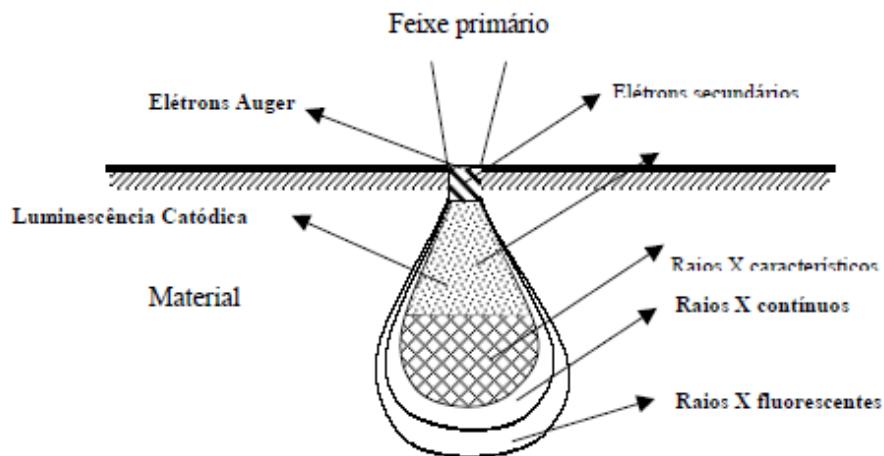


Figura 21- Incidência dos elétrons sobre a amostra e os tipos de interações resultantes

Fonte: <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>

Os elétrons primários são os elétrons gerados pelo próprio MEV e que incidem sobre a amostra. Estes elétrons são gerados pelo filamento aquecido e são acelerados por um forte campo elétrico e focalizados na superfície do material a ser analisado.

Os elétrons secundários são resultantes da interação inelástica do feixe primário com a amostra. Nestas colisões, os elétrons do feixe perdem energia que é transferida para os elétrons da amostra. Como esses elétrons são das ultimas camadas e consequentemente, fracamente ligados ao núcleo, podem ser removidos do átomo e passarem a se movimentar através do material. Compreendem os elétrons de energia inferior a 50 eV que, frente a sua baixa energia, emergem das proximidades da superfície da amostra. Possibilitam a visualização da topografia da amostra, com elevada profundidade de foco.

Os elétrons retroespelhados são elétrons do feixe primário que, após choques aproximadamente elásticos (interações com mudança de direção sem perda acentuada de energia) com o núcleo dos átomos da amostra, escaparam do material. São elétrons de alta energia (de 50 eV até a voltagem de aceleração do feixe primário) resultam em um elevado volume específico de interação e em uma imagem de menor resolução que a originada pelos elétrons secundários. O contraste nas imagens obtidas pelos elétrons retroespelhados decorre das diferenças de número atômico dos elementos que compõem a amostra: números atômicos maiores retroespelham mais elétrons, resultando em pontos mais brilhantes na amostra. A imagem virtual dá a ideia da heterogeneidade da amostra.

O contraste de imagem se relaciona com o rendimento dos elétrons secundários, que é função do ângulo formado entre o feixe de elétrons primários e a superfície da amostra. Se o feixe de elétrons incidir perpendicularmente a superfície a intensidade de elétrons secundários será pequena e, se o ângulo com a superfície for pequeno, a intensidade será alta. Para GOLDSTEIN, J.I et al (1988) A maior capacidade de emissão e detecção de elétrons secundários é, em geral, observada nos pontos mais altos da amostra, uma vez que estes estão mais expostos ao feixe e ao detector. Sendo assim, as regiões proeminentes da amostra tem grande capacidade de emissão de elétrons e irão aparecer mais claras na imagem enquanto que os pontos de menor capacidade serão mais escuros.

Existe ainda, uma terceira técnica, por mapeamentos de raios X, que faz uso da emissão de raios X característicos de átomos da amostra. Seleciona-se o detector em uma energia particular de raios X e a imagem obtida mostra a variação espacial da concentração do elemento na região da amostra a ser analisada. Como observado na figura 21, os raios X são gerados de profundidades maiores tornando inviável uso deste para caracterização de superfícies com gradiente de concentração. Para Canevarolo (2003), só é possível a análise de posição precisa em amostras planas e finas, devido ao espalhamento do feixe na amostra e ao efeito de absorção e de fluorescência de raios X no volume da amostragem, podem ser feita apenas uma análise qualitativa.

2.6.4 *Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)*

A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem (CRUZ et al., 2006).

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. (Dedavid et al. 2007).

Os raios-X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido. O detector de raios-X e o MEV partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados.

O feixe de elétrons é energético suficiente para ionizar camadas profundas dos átomos e ocasionar a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. Através da análise dos picos obtidos no espectro determinam-se os elementos presentes na amostra.

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens).

Para Dedavid et. al (2007) a interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu, conforme mostrado na figura 22. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raias neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raias deste elemento. Cabe salientar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados.

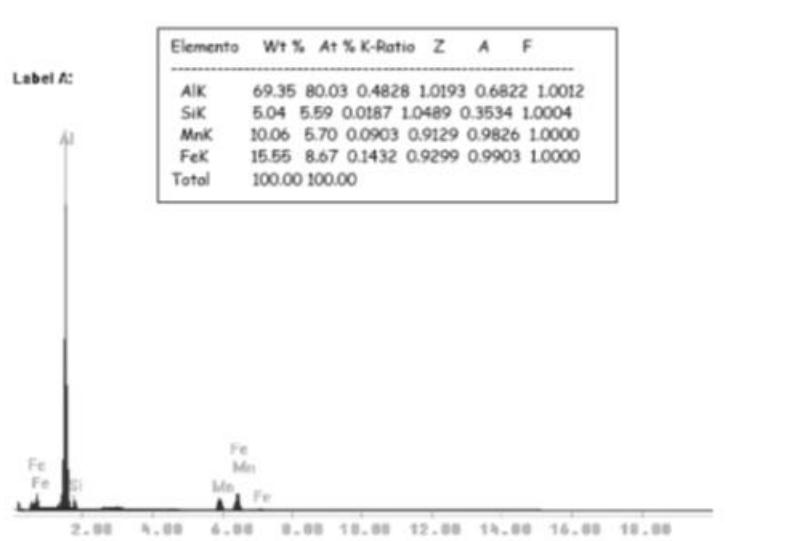


Figura 22- Espectro característico de EDS com tabela de discriminação dos elementos analisados

Fonte: Dedavid, 2007

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 *Materiais*

Foram analisadas duas borrachas indicadas para a mesma aplicação, porém de lotes diferentes. Umas delas apresentava um odor muito forte, odor esse que não aparecia na borracha de um lote anterior.

3.1.2 *Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

Amostras das borrachas foram analisadas conforme enviadas pelo fabricante em um espectrofotômetro Spectrun One FT-IR da Perkin Elmer. Os espectros foram obtidos com 32 repetições, leitura de 4000 a 400 cm^{-1} , e resolução igual a 4 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas no laboratório de polímeros da Escola de Engenharia de São Carlos.

3.1.3 *Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)*

A identificação qualitativa dos elementos químicos presentes nas cinzas das borrachas foi realizada via EDS Edax Ametek, acoplado ao MEV modelo Inspect F50 da FEI. As cinzas analisadas foram obtidas do ensaio de termogravimetria das borrachas.

3.1.4 *Termogravimetria (TGA)*

A curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) foram obtidas em um módulo termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu, utilizando razão de aquecimento de 20°C/min e suporte de amostra de platina. As amostras de borrachas conforme enviadas foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (23 °C) até 950 °C. No intervalo de temperatura entre 23 °C e 550 °C os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂), com vazão de gás da ordem de 50 mL min⁻¹. Após atingir 550 °C a atmosfera utilizada foi de oxigênio (O₂) com fluxo médio de 50 mL min⁻¹.

Essa mudança de atmosfera a 550 °C possibilita determinar o teor de material orgânico carbonizado da amostra e/ou negro de fumo. Os resíduos inorgânicos das amostras foram reservados para serem analisados por MEV/EDS. A calibração do equipamento foi realizada conforme especificação do fabricante.

3.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando suporte de amostra de alumínio tampado. As amostras foram aquecidas de -70°C até 8°C a uma razão de aquecimento de 20°C min⁻¹. Em seguida, as amostras de borracha foram mantidas a 80°C por 1 minuto e então foram resfriadas até -70°C a uma taxa de 10°C min⁻¹ e novamente aquecidas nas mesmas condições do primeiro aquecimento. Os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂), a uma vazão de 50 mL min⁻¹. O equipamento utilizado foi um calorímetro modelo 8000 da Perkin Elmer. A calibração do DSC foi realizada com índio, conforme procedimento do fabricante.

3.1.6 Análise Termodinâmico Mecânica (DMA)

As análises DMA foram realizadas em modo de tração, com uma força de 1 mN e frequência de 1 Hz. O intervalo de temperatura estudado foi de -100°C a 70°C, com razão de aquecimento de 3°C/min. Os ensaios foram realizados em atmosfera dinâmica de nitrogênio, a uma vazão de 20 mL min⁻¹, em um equipamento modelo DMA 8000 da Perkin Elmer.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho das duas borrachas analisadas estão representados nas figuras 23 e 24.

1

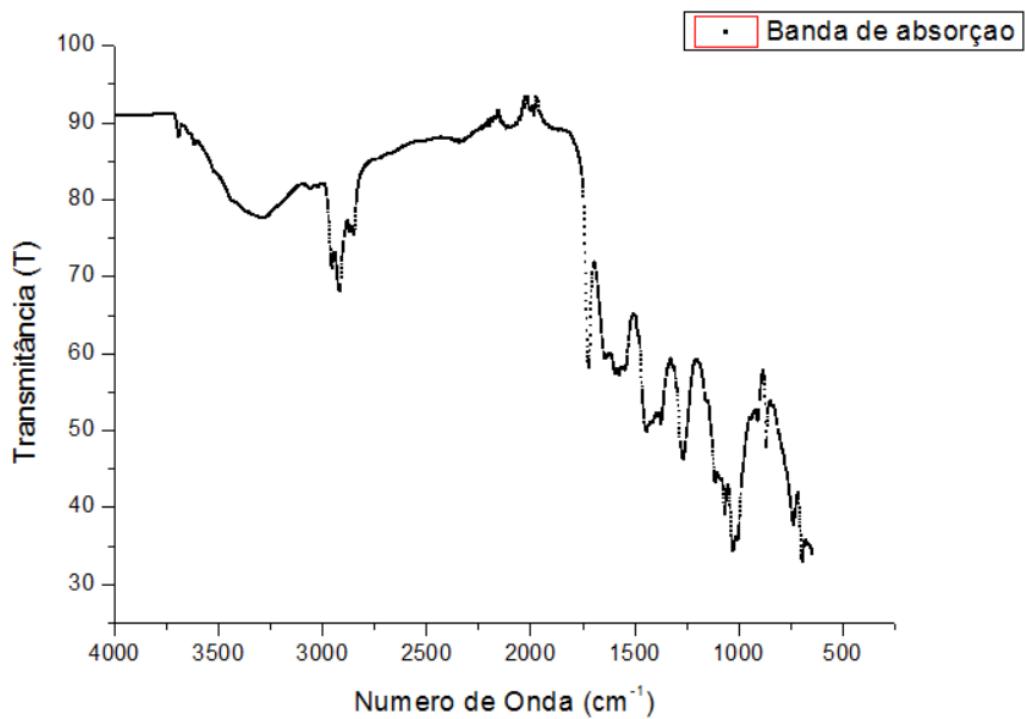


Figura 23 - Espectro no infravermelho da borracha com exsudação..

1

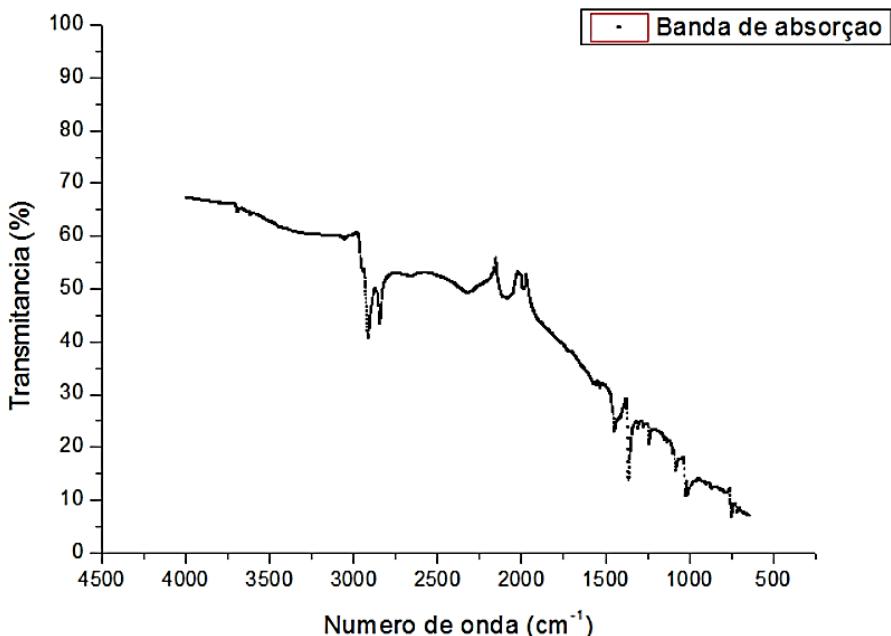


Figura 24- Espectro no infravermelho da borracha conforme especificado.

As análises serão feitas baseando-se nas bandas de absorção, uma vez que a transmitância não é relevante para a análise em questão.

Começando pela interpretação do espectro no infravermelho da borracha que apresentou exsudação representada na figura 23, pode-se observar que as absorções que aparecem entre 2958 cm^{-1} a 2852 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial assimétrica de CH_3 e CH_2 . Logo em seguida, identificam-se três bandas de absorção entre 2500 e 2000 cm^{-1} que podem ser caracterizadas como características de umidade(água). A banda de absorção a 1725 cm^{-1} é característica da deformação axial de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) enquanto que a 1579 cm^{-1} observam-se bandas de absorção baixas, reaparecendo o conjugado da ligação $\text{C}=\text{O}$ da absorção a 1725 cm^{-1} . Já nas bandas de absorção de 1447 cm^{-1} a 1377 cm^{-1} tem-se deformações angulares de CH_2 e CH_3 . Por fim, entre as bandas de absorção 1270 cm^{-1} a 1017 cm^{-1} observa-se a absorção de $\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$, característica de éster. Dessa forma, chega-se a conclusão de que a carbonila citada na banda de absorção a 1725 cm^{-1} pode ser caracterizada como uma carbonila de éster.

A partir do espectro no infravermelho da borracha fornecida conforme especificação pode-se observar que a absorção que aparece na banda de 2917 cm⁻¹ é uma região típica de deformação axial assimétrica de CH₃ e CH₂, conforme já comentado anteriormente. A banda de absorção a 2842 cm⁻¹ é característica de uma deformação axial de CH₂, sendo que a transmitância de CH₃ não é muito expressiva. Já na banda a 1451 cm⁻¹ tem-se uma deformação angular de CH₂. Também se tem uma banda de absorção a 1539 cm⁻¹ que pode ser atribuída a insaturações.

Vale ressaltar que a partir desses espectros no infravermelho, pode-se observar que a borracha que apresentou exsudação tem-se bandas de absorção características de éster, enquanto que na borracha fornecida conforme o especificado não é possível identificar tais bandas. As interpretações dos espectros no infravermelho indicam que para a amostra que apresentou desempenho adequado é possível caracterizá-la como uma curva típica de EPDM, conforme especificado. A existência do éster no espectro da borracha que apresentou exsudação pode ser proveniente de alguma substância de baixa massa molar adicionada, causando o forte odor.. Um exemplo de éster sendo adicionado em polímeros é o caso dos plastificantes a base de ftalatos, muitas vezes adicionados para acertar a dureza, facilitar a mobilidade das ligações cruzadas e deslocando a temperatura de transição vítreia para valores mais baixos. Óleo diesel também pode ser utilizado em borrachas com o objetivo de reduzir sua dureza e principalmente custos.

4.2 Termogravimetria

As curvas TGA e DTG das borrachas conforme enviadas podem ser estão apresentadas nas figuras 25 e 26.

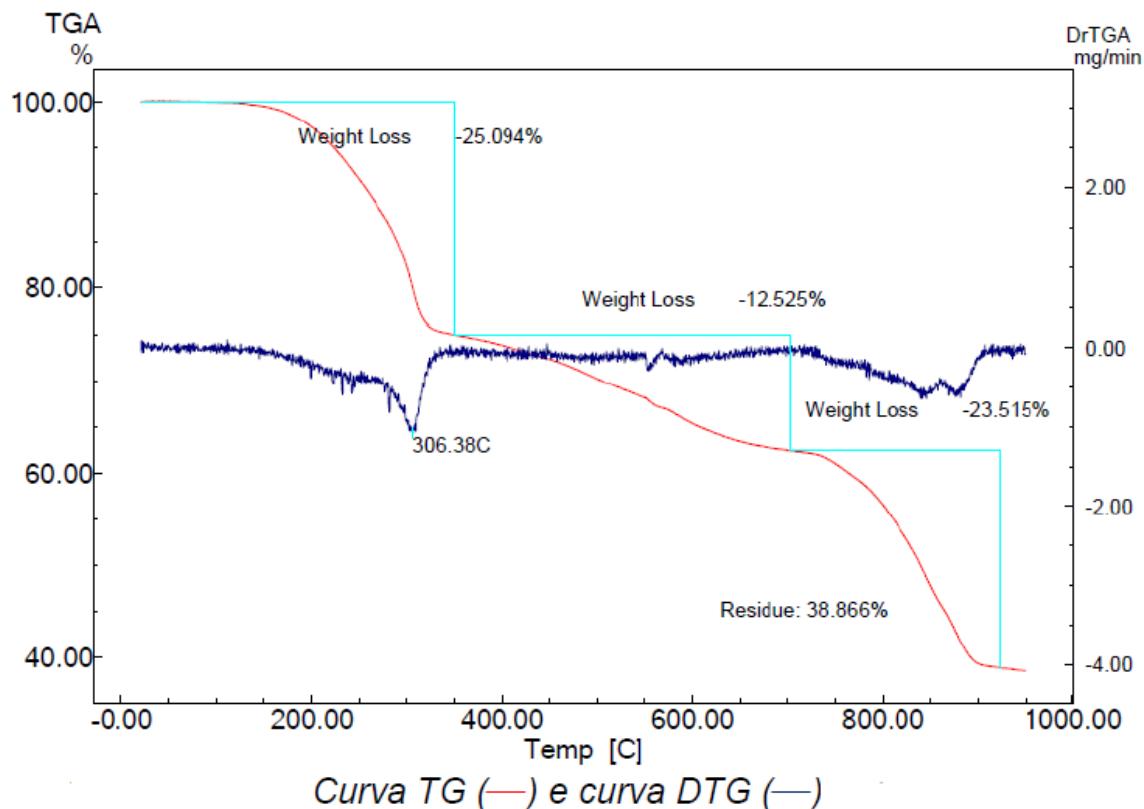


Figura 25- Curvas TG e DTG para a borracha com exsudação.

A partir das curvas TGA e DTG para a borracha que apresentou exsudação pode-se observar que sua curva TG permanece estável entre a temperatura ambiente e aproximadamente 145 °C. Tem-se então uma perda de 25% de decomposição da fração orgânica (polímero e compostos orgânicos de baixa massa molar) que se dá até 400 °C. Logo em seguida tem-se uma perda de 12% que pode ser caracterizado como uma perda de negro de fumo, uma vez que se deu com a alteração da atmosfera para oxidante, atmosfera essa utilizada para a quantificação do teor de negro de fumo. Por último, tem-se uma perda de 23% de massa a aproximadamente 700 °C que pode ser caracterizado como uma perda de massa de uma fração inorgânica. Essa nova perda de massa pode ser proveniente da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), uma vez que os resultados de EDS indicaram a presença de cálcio (Ca) na amostra com exsudação como elemento majoritário (acima de 10%), podendo caracterizar essa perda como a proveniente da transformação do CaCO_3 em CO_2 e CaO , em que o CO_2 é perdido com o aumento da temperatura.

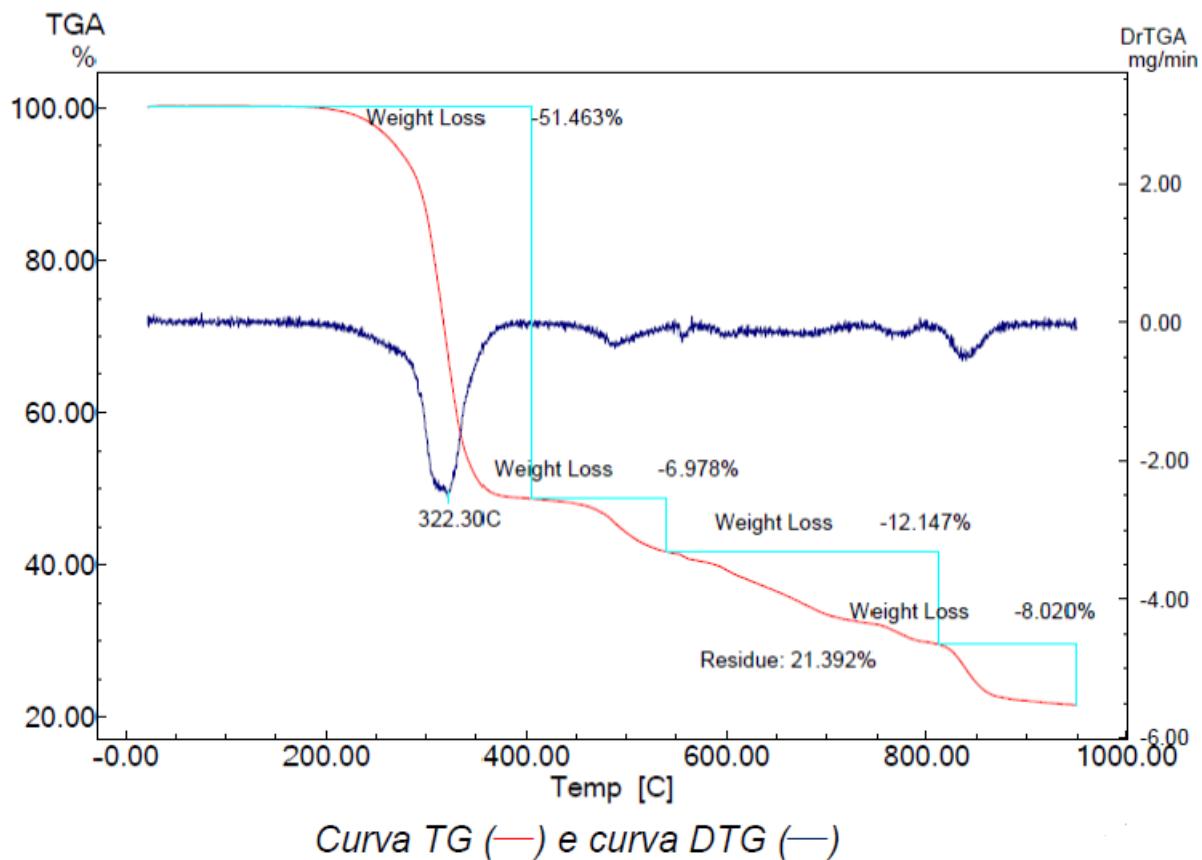


Figura 26- Curvas TG e DTG para a borracha conforme especificado.

A partir das curvas TG e DTG para a borracha que apresentou desempenho satisfatório pode-se observar que sua curva TG permanece estável entre a temperatura ambiente e aproximadamente 215 °C. Tem-se então uma perda de 51% de decomposição da fração orgânica que se dá até 400 °C. Logo em seguida tem-se uma perda de 20% que pode ser caracterizado como uma perda de negro de fumo, uma vez que se deu com a alteração da atmosfera para oxidante, atmosfera essa utilizada para a quantificação do teor de negro de fumo. Por último, tem-se uma perda de 8% de massa a aproximadamente 800 °C que pode ser caracterizado como uma perda de massa de uma fração inorgânica.

Segue abaixo uma tabela com os principais dados para melhor visualização.

	Temperatura de início da decomposição	Teor de material orgânico	Teor de negro de fumo	Decomposição de fração inorgânica	Teor de resíduo
Borracha com exsudação	145 °C	25%	12%	23%	40%
Borracha conforme especificado	215 °C	51,5%	20%	8%	20,5%

Tabela 6-Composição e temperatura de início de decomposição das duas amostras analisadas nesse trabalho.

A partir desses dados pode-se observar que as amostras apresentaram comportamentos bastante diferentes, uma vez que apresentam uma diferença de 70 °C em relação a estabilidade térmica, sendo que uma delas inicia sua decomposição a 145 °C enquanto a outra a 215 °C. Vale também ressaltar que o teor de material orgânico na borracha com exsudação é aproximadamente metade do teor apresentado na borracha com desempenho adequado.. Como pode ser visto na tabela acima, também há grandes diferenças em relação ao teor de negro de fumo, resíduo e decomposição de fração inorgânica, comprovando que as borrachas são completamente diferentes.

Tudo indica que na borracha com exsudação exista carbonato de cálcio cuja decomposição se é explicada pelas perdas de massa subsequentes na curva TG. O odor característico dessa borracha se deve a alguma substância volatilizando ou de baixa massa molar e exsudando. O odor é proveniente, provavelmente, de uma contaminação orgânica de baixa massa molar, um plastificante, por exemplo, que pode ser adicionado para acertar a dureza, tal teoria pode explicar o fato de uma amostra perder massa a 145 °C e outra somente a 215 °C, tal diferença é devido provavelmente a fração orgânica de baixa massa molar.

4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC referentes aos primeiro e segundos aquecimentos das borrachas com desempenho adequado e com exsudação estão apresentadas nas figuras 27 e 28, respectivamente.

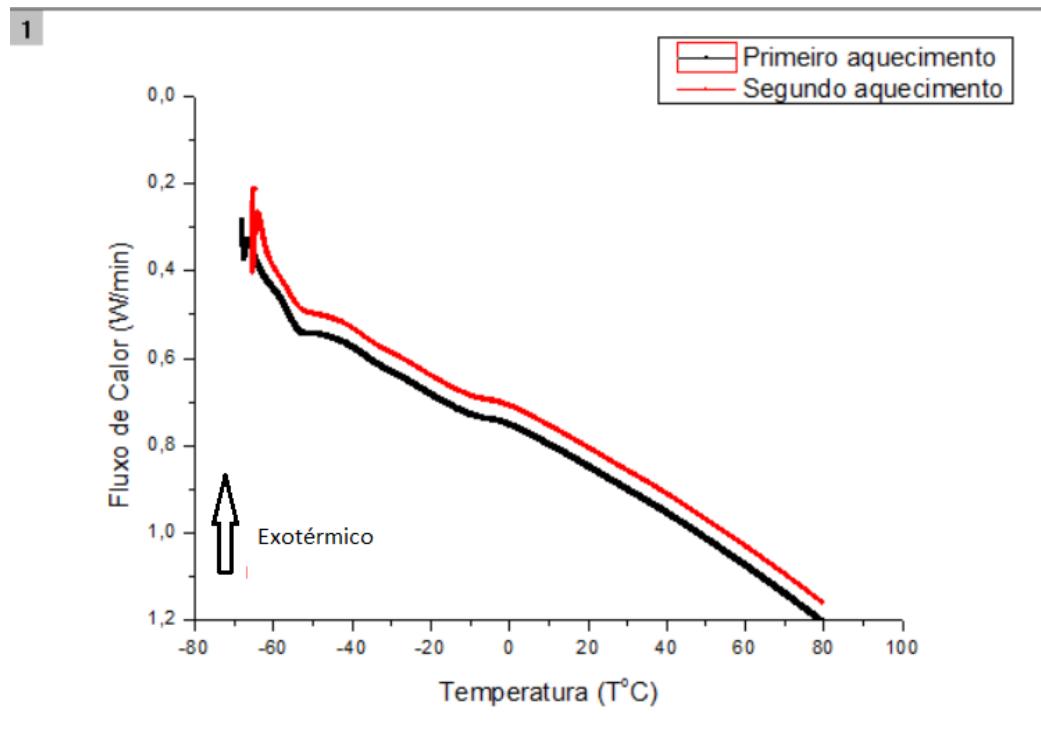


Figura 27 - Curvas DSC para a borracha com desempenho adequado.

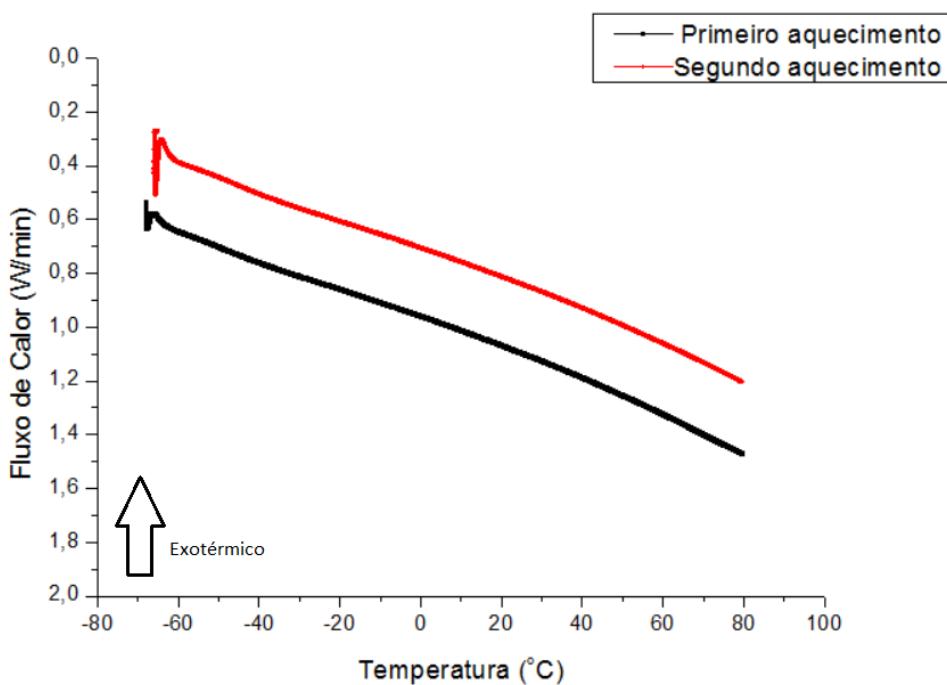


Figura 28- Curvas DSC para a borracha com exsudação.

Analizando as curvas DSC da borracha fornecida conforme o especificado pode-se observar que há duas mudanças de inclinação de linha base endotérmicas. A mudança de linha base com caráter endotérmico é característica da temperatura de transição vítreo de polímeros, temperatura esta que marca a mudança do comportamento mecânico dos polímeros; abaixo dela o material é rígido e acima o material se torna mais flexível. Os cálculos realizados para a obtenção dos valores de Tg foram feitos através do método citado na literatura: metade da variação do calor específico. Para a borracha fornecida conforme o especificado, as curvas DSC apresentam duas Tg's, uma a -60°C e a outra a -36°C . É importante ressaltar que a porcentagem de cura de um material polimérico tem influencia sobre sua Tg, uma vez que quanto maior a quantidade de ligação cruzada os valores de Tg se deslocam para maiores temperaturas, ou seja, é mais difícil atingir a temperatura necessária para o polímero adquirir mobilidade. Sendo assim, o fato de ter sido encontrado dois valores de Tg pode significar uma mistura de borrachas (blendas) imiscíveis com baixas Tgs.

Analizando as curvas DSC da borracha com exsudação, observa-se um comportamento diferente, a mudanças de inclinação de linha base não é tão nítida, embora as amostras tenham sido submetidas às mesmas condições de ensaio. O valor

encontrado para a Tg desse material, que será confirmado posteriormente com o DMTA foi de -40°C.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva

As figuras 29 e 30 apresentam as micrografias dos resíduos inorgânicos das duas borrachas, obtidos da termogravimetria. De acordo com os resultados de TGA esses resíduos representam 40% e 20% da composição total das amostras de borrachas com exsudação e desempenho adequado, respectivamente.

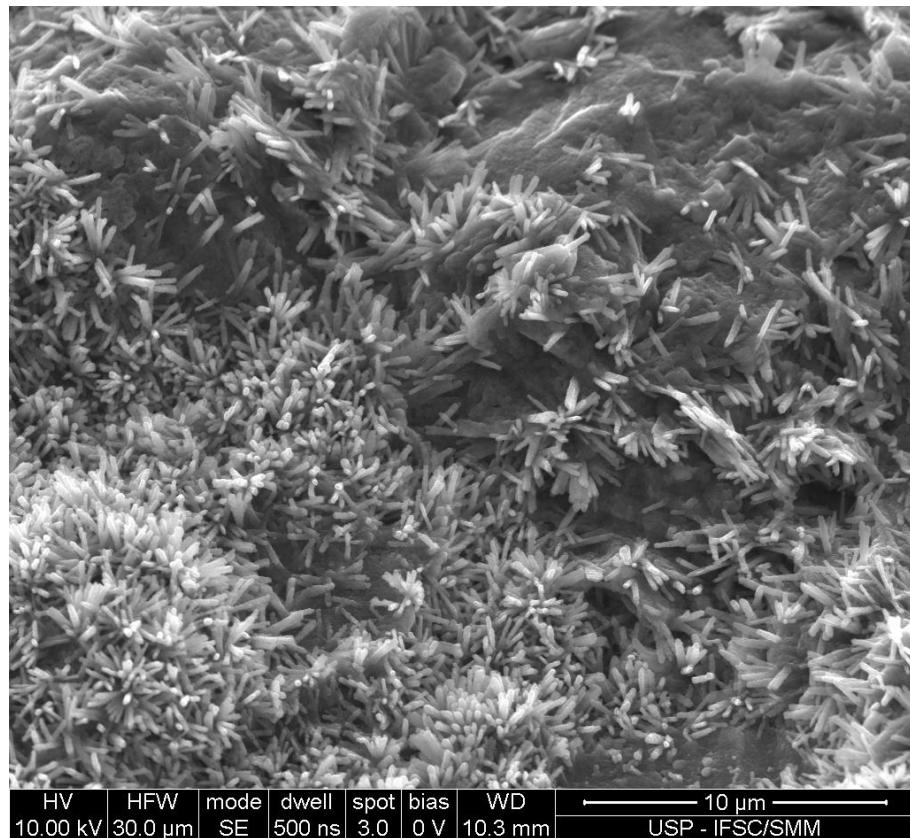


Figura 29- Micrografia de MEV do resíduo inorgânico da borracha com exsudação.

Podem-se observar na figura 29 estruturas na forma de quase agulhas que, com a ajuda de literaturas pode-se afirmar que possivelmente é enxofre, uma vez que este tem como característica a sua cristalização em forma de agulhas e em grandes quantidades.

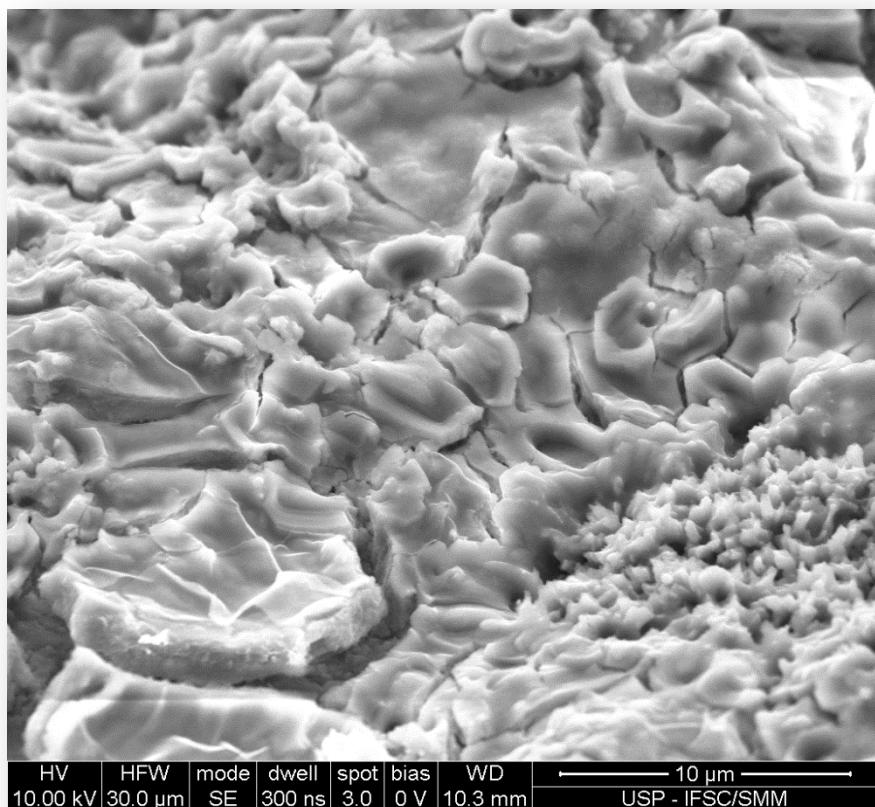


Figura 30-Micrografia de MEV do resíduo inorgânico da borracha com desempenho adequado.

Já na figura 30, observa-se uma estrutura não particulada com aspecto de material pós-fusão, em um ponto localizado pode-se afirmar que está se iniciando a formação de agulhas, já presentes na figura 29.

Os espectros de EDS dos resíduos inorgânicos das duas amostras estão mostrados nas figuras 31 e 32 para cada uma das amostras, a borracha com desempenho adequado e com exsudação..

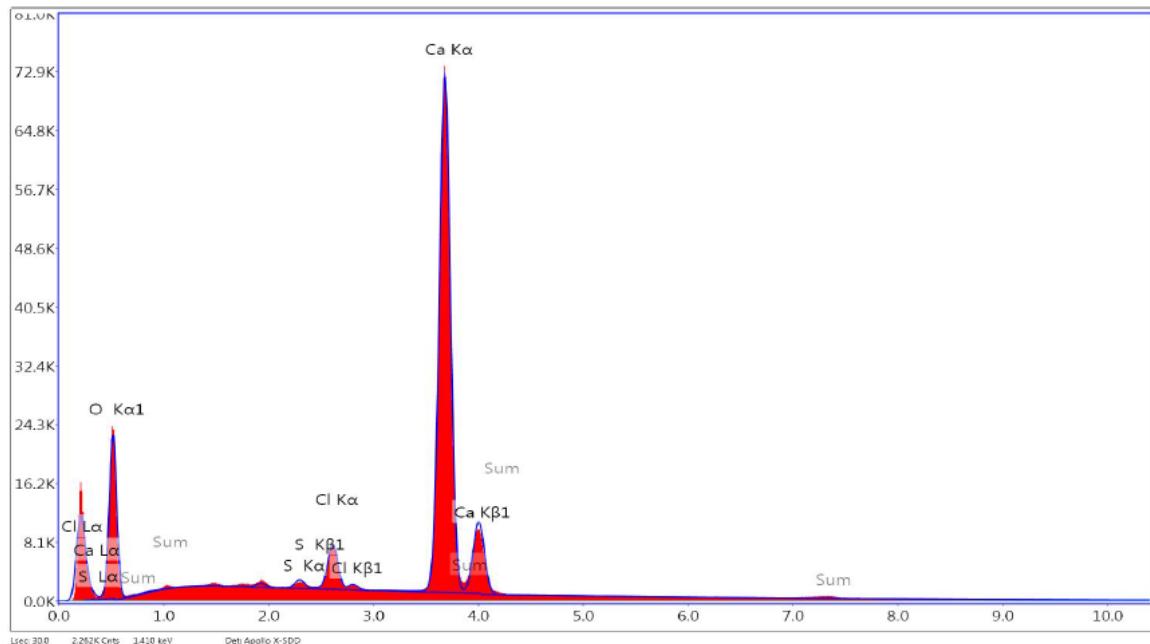


Figura 31-Espectro de EDS do resíduo inorgânico da borracha com exsudação.

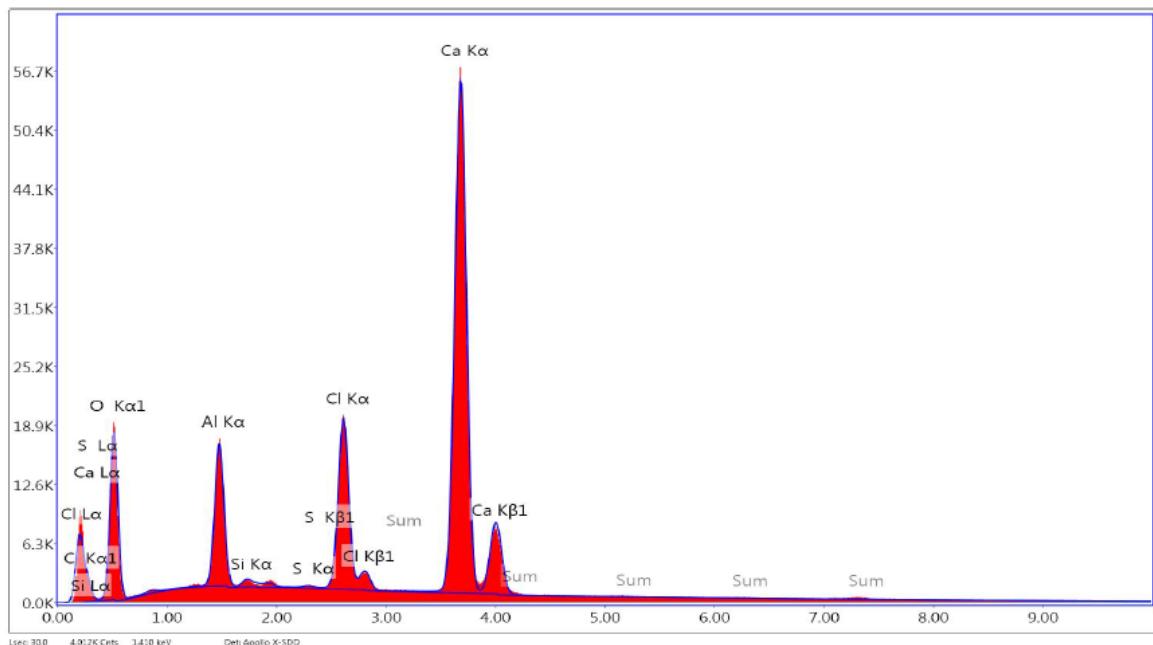


Figura 32-Espectro de EDS do resíduo inorgânico da borracha com desempenho adequado

Para melhor visualização e comparação organizaram-se os elementos conforme tabela 7, encontrados de acordo com as suas classificações: elementos majoritários para aqueles que possuem acima de 10% de fração em peso (Wt), elementos minoritários

para aqueles que possuem entre 1% e 10% e, por fim, elementos traços como aqueles com menos de 1% de fração em peso.

	Elem. Majoritários	Elem. Minoritários	Elem. traços
Amostra com exsudação	O (40%) e Ca (56%)	Cl (2,6%)	S
Amostra com desempenho adequado	O (34%) e Ca (46%)	C e Al (5%) e Cl (8%)	Si e S

Tabela 7- Classificação dos elementos presentes nas cinzas(resíduo inorgânico)das duas boarrachas analisadas.

É importante ressaltar que o EDS é feito em um determinado ponto, mostrando a composição atômica desse ponto específico e não da estrutura como um todo. Dessa forma, essa técnica pode ser chamada de semi quantitativa uma vez que faz a análise quantitativa para uma região determinada e não para a amostra como um todo.

Nas cinzas da borracha com exsudação nota-se uma alta fração em peso dos elementos oxigênio e cálcio e um baixo teor de enxofre. O alto teor de cálcio pode ser oriundo de carbonato de cálcio (CaCO_3) que se decompõe em óxido de cálcio e gás carbônico a uma temperatura de aproximadamente 700°C e então se tem o desprendimento do CO_2 . Tal perda e desprendimento de CO_2 pode ser comprovado pela perda de massa a essa temperatura de 700 °C na curva TG e DTG.

Analizando-se os resultados das cinzas da borracha com desempenho adequado, tem-se cálcio e oxigênio como elementos majoritários, assim como na outra amostra, porém em quantidades menores. Pode-se observar também a presença de alumínio, carbono e cloro como elementos minoritários, diferentemente da primeira amostra que apresenta somente o cloro nessa faixa. Em uma análise mais simplista, chega-se a conclusão de que as amostras são diferentes e que a borracha com desempenho adequado possui uma formulação mais complexa.

4.5 Análise termodinâmico mecânica (DMA)

As curvas de módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ (tan delta) das borrachas com exsudação e com desempenho adequado estão apresentadas nas figuras 33 e 34, respectivamente.

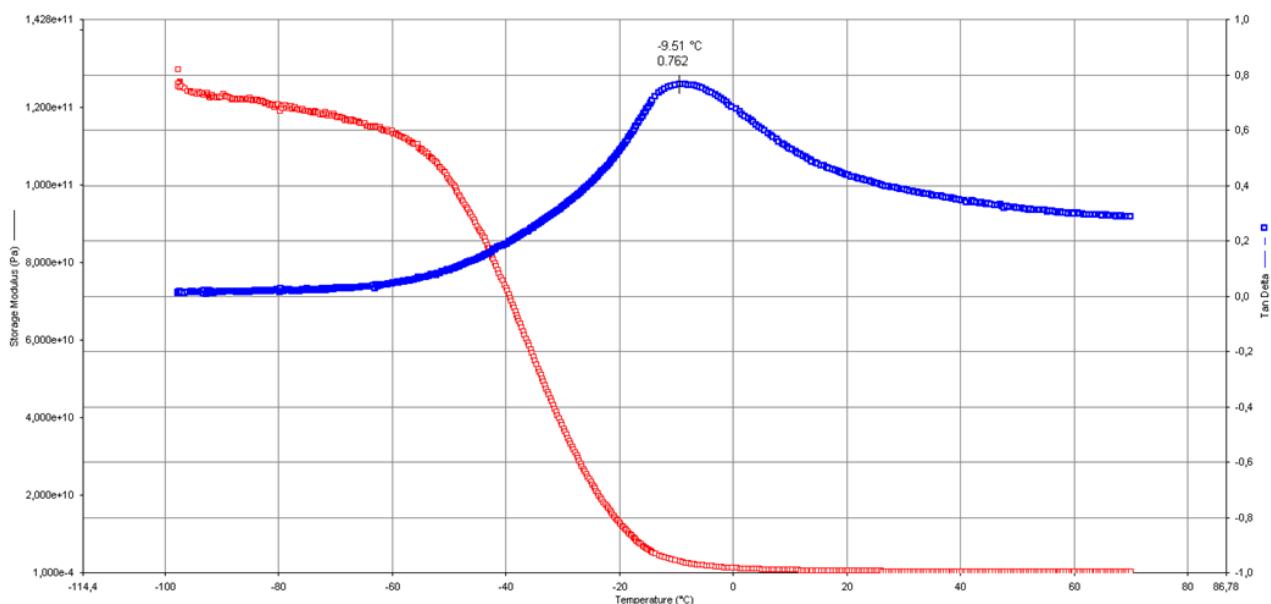


Figura 33- Curvas E' e $\tan \delta$ para borracha com exsudação.

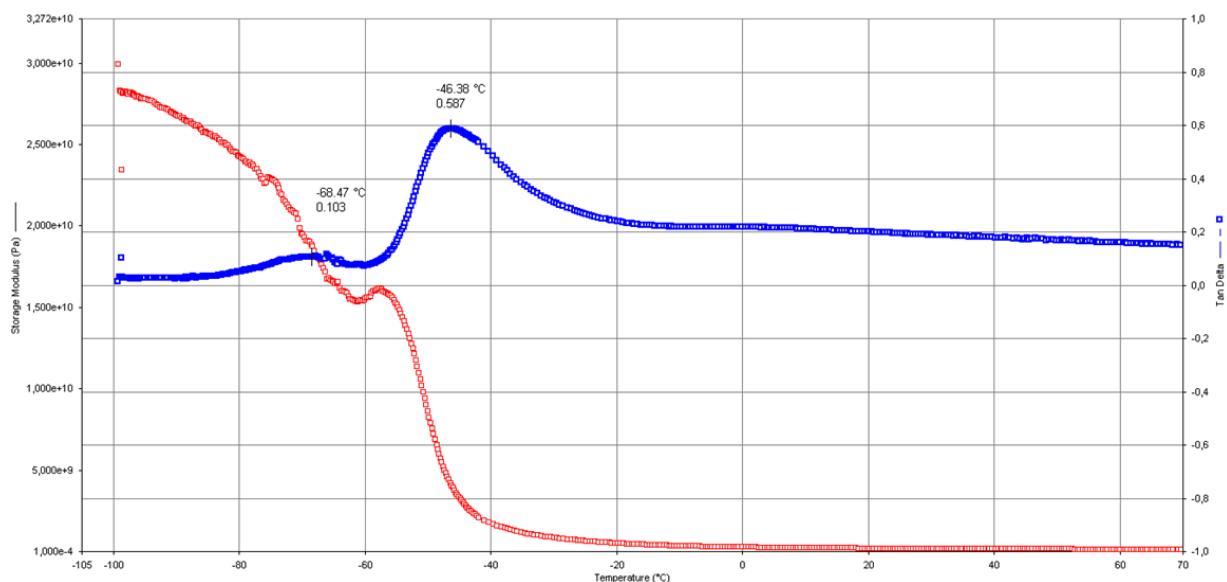


Figura 34- Curvas E' e $\tan \delta$ para borracha com desempenho adequado.

Os pontos indicados nas curvas $\tan \delta$ representam os valores de Tgs, anteriormente estimados pela técnica DSC. Foi observado que a borracha com exsudação apresenta apenas uma Tg a -9°C , enquanto que a borracha com desempenho adequado apresenta duas Tgs, uma a $-68,47^{\circ}\text{C}$ e outra a $-46,38^{\circ}\text{C}$. Esses resultados corroboram os resultados de DSC, onde também foram observadas duas Tg's para a borracha com desempenho adequado e uma Tg para a borracha com exsudação. Esses resultados sugerem que a borracha com desempenho adequado seja formada por uma blenda, onde o copolímero EPDM seja o constituinte majoritário da blenda. Por outro lado, a Tg única determinada na borracha com exsudação indica que nesse caso, sua composição é formada por um homopolímero. Ainda, sua Tg, determinada muito acima das Tg's da borracha normal, indica que essa amostra foi moldada com uma borracha completamente diferente da EPDM.

5 CONCLUSÕES

As borrachas analisadas apresentaram diferenças significativas em todas as técnicas utilizadas, comprovando que não possuem a mesma formulação.

As análises e interpretações do espectro no infravermelho da borracha com desempenho adequado indicam que ela é composta por carbonos alifáticos (CH_2 e CH_3). O espectro no infravermelho desta borracha indica que ela foi moldada com o copolímero de etileno-propeno-dieno (EPDM). O espectro no infravermelho da borracha com exsudação é mais complexo, indicando a presença de grupos éster. Ftalatos são ésteres muito utilizados em borrachas e atuam como plastificantes. Outros compostos orgânicos de baixa massa molar também podem ter sido usados visando adequar a dureza da borracha conforme a aplicação e redução de custos.

As curvas DSC mostraram que a borracha com desempenho adequado apresenta duas T_g 's, uma por volta de -60°C e a outra em torno de -36°C . A presença dessas duas T_g 's indica que essa borracha pode ser composta por uma mistura imiscível de dois polímeros. De acordo com a literatura, a T_g de borrachas de EPDM está entre -75°C e -55°C , indicando que um dos polímeros que compõem a borracha normal é o EPDM. Não foi possível determinar a T_g da borracha com exsudação por DSC.

Os resultados de TGA revelaram que as borrachas têm composições e comportamentos térmicos diferentes. A temperatura de início de perda de massa, determinada na borracha com exsudação foi de 145°C . A borracha com desempenho adequado tem sua temperatura de início de perda de massa superior à determinada na borracha normal, por volta de 215°C . A borracha com exsudação é composta por 25% de materiais orgânicos, 12% de negro de fumo e 63% de cargas inorgânicas. A borracha com desempenho adequado é composta por: 51% de compostos orgânicos, 20% de negro de fumo e 29% de compostos inorgânicos.

As cinzas das duas borrachas, obtidas da TGA são compostas majoritariamente por cálcio (possivelmente carbonato de cálcio) e oxigênio. As cinzas das duas borrachas apresentaram como elemento minoritário o cloro. Entretanto, o resíduo inorgânico da

borracha com desempenho adequado apresentou também o alumínio como elemento minoritário. Enxofre está presente nas cinzas das duas borrachas como elemento-traço.

Os resultados de DMA corroboraram os resultados do DSC, mostrando também a presença de duas Tg's na borracha normal. Esses resultados sugerem que a borracha com desempenho adequado é constituída provavelmente por uma blenda imiscível, sendo um dos constituintes da blenda a borracha de EPDM.

Os resultados de DMA mostraram que a Tg da borracha com exsudação está por volta de -9°C. A análise conjunta desses resultados indica que possivelmente a borracha com cheiro forte foi moldada com PVC plastificado. A Tg por volta de -9°C e a presença de cloro no resíduo inorgânico como elemento minoritário foram determinantes para a escolha do PVC como um possível polímero utilizado na moldagem dessa borracha.

5.1 Futuros trabalhos

Para identificar o polímero utilizado na moldagem da borracha com cheiro forte, a extração seletiva do possível plastificante deve ser trabalhada. Assim, a com a extração do composto contendo éster, a análise do polímero seria mais fácil. Utilização de outras técnicas, como teste de Beilstein, para determinar a presença de halogênio (cloro, bromo, flúor, etc.), FTIR dos produtos de pirólise das amostras.

6 REFERÊNCIAS

Canevarolo Junior, S. V., **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Editora ARTLIBER, ISBN: 8588098199, 1^a Edição, 2004.

J.A. Jansen, **Conducting a Plastic Component Failure Investigation: Examples from the Appliance Industry**, *International ApplianceTechnology Conference*, March 2002, p.2

J.A. Jansen, **Plastic Component Failure Analysis**, *Adv. Mater. Process.*, May 2001

J. Scheirs, **Compositional and Failure Analysis of Polymers**, John Wiley & Sons, 2000

“Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis,” Noyes Publications, 1996

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.** *Photosynth. Res.*, [S. l.], v. 101, n. 2-3

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science and Engineering.** 5^oed. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2000.

F. W. Billmeyer, Jr., **Textbook of Polymer Science**, John Wiley & Sons, Cingapura, 1984.

W.J. Freeman, **Characterization of polymers.** In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.* vol. 3. Jacqueline I. Kroschwitz (Ed.) John Wiley & Sons, Nova York, 1985.

MENARD, Kevin ,**Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**, 2nd Edition CRC Press, 2008.

Thermal Characterization of Polymeric Materials – 2nd Ed., Edith Turi, Editor, Academic Press, 1997.

Ezrin, M., **Materials factors in plastics failure** *Soc. Plast. Eng. ANTEC* (1988)

Krause, A., Lange, A., Ezrin, M., **Plastics Analysis Guide--Chemical and Instrumental Methods** (1983) Hanser Publishers, Munich

DEDAVID,A.B; GOMES, I.C; MACHADO. G, **Microscopia Eletrônica de varredura: Aplicações e preparações de amostras**, ediPUCRS, 2007.

Krause, A., Lange, A., Ezrin, M., **Plastics Analysis Guide--Chemical and Instrumental Methods** (1983) Hanser Publishers, Munich

MATHOT, V.B.B. **Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers**. Passau: Carl Hanser Verlag, 1994.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; & MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. Muenchen: Hanser, 1996.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. Toronto: John Wiley & Sons, 1986, 3^aEdição, 814p.

IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82 p.