



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

David Miguel Nunes Pereira

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES
TERMOMECÂNICAS E RESISTÊNCIA QUÍMICA DE
ELASTÓMEROS UTILIZADOS COMO VEDANTES**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química,
orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pela Professora
Doutora Ana Clotilde Amaral Loureiro da Fonseca, apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias
da Universidade de Coimbra**

Outubro de 2020

David Miguel Nunes Pereira

ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS E RESISTÊNCIA QUÍMICA DE ELASTÓMEROS UTILIZADOS COMO VEDANTES

Dissertação realizada no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química e entregue ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof. Doutora Luísa Durães

Prof. Doutora Ana Clotilde Fonseca

Instituições:

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Tucab – Extrusão de Tubos e Perfis Lda.

Coimbra
Novembro 2020



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Dissertação realizada em formato de estágio curricular, desenvolvida com o apoio da empresa Tucab, e supervisão na empresa da Eng^a Joana Azevedo

Em memória das minhas Avós, Rosa e Maria Luísa, que não me puderam acompanhar durante todo o meu percurso acadêmico. A vocês um obrigado e um F-R-A!

Agradecimentos

No final de um percurso acadêmico, torna-se necessário agradecer a quem mais contribuiu para que esta dissertação se realizasse pela melhor forma com todas as contingências existentes. Assim gostaria de agradecer:

À Tucab, na pessoa do Sr. Américo Coelho, um agradecimento especial pela oportunidade, disponibilidade, hospitalidade e abertura que teve para comigo. Também um agradecimento alguns dos colaboradores da Tucab, nomeadamente a Eng.^a Inês Leal e ao Sr. Victor Gaspar, que com toda a sua experiência na área da extrusão me ajudaram a compreender os processos e operações da Tucab.

Às minhas orientadoras, Professora Doutora Luísa Durães e a Professora Doutora Ana Clotilde, não só por todo o conhecimento e experiência que me transmitiram, mas também por toda a perseverança e paciência que tiveram, para que o resultado do trabalho fosse melhor.

À Eng.^a Joana Azevedo, uma profissional exemplar, que conheci e partilhei muitas viagens. Obrigado por toda a disponibilidade e prontidão para resolver e ajudar nos mais diversos assuntos. Foi para mim uma mais valia trabalhar para este estudo em conjunto.

Adjacente à Tucab, agradecer à Compogal, na pessoa do Eng.^o Ricardo Santos, por todos os esclarecimentos e informações prestadas durante todo este período.

Ao Departamento de Engenharia Química, na pessoa da sua Diretora, a Professora Doutora Cristina Gaudêncio, por tudo que me foi prestado durante todo o meu percurso académico.

Ao Rafael Rebelo, ao Carlos Tadeu, ao Cláudio Santos, à Alyne Lamy e o Sr. José Santos por toda a ajuda prestada na realização de todas as minhas análises.

Às pessoas que nunca dizem que não, que estão sempre presentes e são sempre verdadeiros nas opiniões que transmitem. À minha família (Pai, Mãe e Irmã), namorada e amigos, um muito sincero obrigado por tudo.

E ainda, um agradecimento a todos aqueles que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização deste estudo.

Resumo

A presente Dissertação de Mestrado tem por objetivo a análise e comparação direta das propriedades termomecânicas e de resistência química de amostras de Estireno – Etileno/Butileno – Estireno (SEBS) e Borracha de Etileno – Propileno – Dieno (EPDM) utilizadas como vedantes, e enquadra-se no âmbito do plano de estudos do Mestrado Integrado em Engenharia Química, ramo de Biosistemas. O estudo foi realizado em formato de Estágio Curricular na empresa Tucab – Extrusão de Tubos e Perfis.

O aumento da utilização dos termoplásticos pode ter um impacto positivo significativo nas políticas de sustentabilidade e economia circular, devido à sua reciclabilidade. Os termoplásticos elastómeros (TPE) são recuperados e os seus desperdícios são inseridos nas diferentes produções.

As amostras utilizadas de SEBS para este estudo têm por base o polímero comercial *Kraton G1650*, enquanto que o EPDM utilizado foi prensado e aquecido de forma manual. Para aferir as propriedades foram realizados diferentes testes, nomeadamente: Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar, Testes de Compressão antes, e após os ataques de agentes químicos e *weathering* (até 20% de *strain*), Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Dinâmica Termomecânica (DMTA). A nível químico foram obtidas composições aproximadas dos materiais através do software da análise FTIR conjugada uma base de dados da Tucab dos materiais. A análise elementar permite concluir que o SEBS Cristal não possui qualquer teor em elementos inorgânicos e que por outro lado, o SEBS Preto é o que possui maior quantidade.

Verificou-se, através dos ensaios de compressão, que o EPDM possui um Módulo de *Young* de 8122.8 ± 596.5 kPa e que o SEBS que obteve menor módulo, foi o Preto, com o valor de 8549.8 ± 230.7 kPa. Os ensaios de DSC permitiram determinar as temperaturas de fusão das gamas de SEBS, bem como a transição vítrea do EPDM. Da análise termogravimétrica conclui-se que o SEBS se degrada em duas etapas, a primeira que varia entre os 158 °C e 185 °C e a segunda inicia-se nos 400 °C, sendo que no primeiro degrau considera-se que existe degradação de alguns óleos utilizados na formulação do *Kraton G1650* bem como algum do Polipropileno presente na formulação. O SEBS e restantes constituintes degradam-se na segunda etapa. O DMTA, permitiu definir as zonas de transição vítrea dos materiais, e os SEBS Cinza e Natural demonstraram ter duas temperaturas de transição vítrea, uma da fase elastomérica do SEBS (≈ -80 °C) e outra do

Polipropileno (≈ -20 °C), demonstrando alguma imiscibilidade de alguns constituintes. Os restantes SEBS demonstram apenas a transição vítrea do copolímero mencionado.

Os testes de agentes químicos e *weathering* mostraram que apenas com o contacto com n-Hexano e Ácido Clorídrico existe um aumento dos módulos de elasticidade dos materiais, com exceção do SEBS Preto, que se manteve idêntico. Os testes de *weathering* mostraram que nenhum material foi afetado no decorrer do período do teste (21 e 42 dias).

Conclui-se que o SEBS Preto, para uma aplicação de vedantes em temperatura ambiente normal é adequado, pois a sua estabilidade térmica é idêntica ao EPDM e resistência aos agentes de agressão química é superior à da borracha vulcanizada. O módulo de elasticidade obtido é também parecido, apesar das diferentes composições.

Assim, este estudo mostrou a possibilidade de substituir os polímeros termoendurecíveis por polímeros termoplásticos, fomentando a reciclagem e renovação constante dos TPE.

Palavras-Chave: TPE, SEBS, EPDM, Resistência Química, Caracterização Termomecânica

Abstract

The present Master's Dissertation aims at the analysis and comparison of the thermomechanical properties and chemical resistance of samples of Styrene - Ethylene/Butylene - Styrene (SEBS) and Ethylene - Propylene - Diene (EPDM) rubber to be used as sealants. This work was carried out under the scope of the study plan of the Integrated Master's Degree in Chemical Engineering, branch of Biosystems and in Curricular Internship format at the company Tucab – Extrusão de Tubos e Perfis Lda.

The increased use of thermoplastics can have a significant positive impact on sustainability policies and circular economy, due to the recyclability of such materials. The thermoplastics elastomers (TPE) are recovered and their waste can be re-used in different productions.

The SEBS samples used for this study are based on the commercial polymer Kraton G1650, and were processed by extrusion at an industrial scale. The samples of EPDM were prepared by hot-pressing, in a laboratory press. Different tests were performed to assess the properties, namely: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Elemental Analysis, Compression Tests before, and after immersion in different chemical agents and weathering attacks (up to 20% strain), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). At the chemical level, approximate compositions of the materials were obtained through the FTIR analysis software combined with a Tucab database of the materials. The elementary analysis shows that the Crystal SEBS does not have any content in inorganic elements and that, on the other hand, the Black SEBS is the one with the largest amount.

It was verified, through compression tests, that EPDM has a Young's modulus of 8122.8 ± 596.5 kPa. Black SEBS has shown the smallest Young's modulus of the SEBS materials, with a value of 8549.8 ± 230.7 kPa. The DSC analysis allowed the determination of the melting temperatures of the SEBS ranges, as well as the glass transition of EPDM. From TGA, it is concluded that the SEBS degrades in two steps, the first that varies between 158 °C and 185 °C, and the second begins at 400 °C. In the first step, it is considered that there is the degradation of some oils used in the formulation of Kraton G1650 as well as some of the Polypropylene presents in the formulation. The SEBS and other constituents degrade in the second step. The DMTA allowed to define the glass transition zones of the materials, and the Grey and Natural SEBS demonstrated

to have two glass transition temperatures, one of the elastomeric phase of the SEBS (≈ -80 °C) and another of Polypropylene (≈ -20 °C), demonstrating some immiscibility of some constituents. The remaining SEBS demonstrates only the glass transition of the mentioned copolymer.

Tests of attack of chemical agents and weathering showed that n-Hexane and Hydrochloric Acid there promoted an increase in the elastic modulus of the materials, except for SEBS Black, which remained identical. The weathering tests showed that none of the materials was affected during the test period (21 and 42 days).

It is concluded that SEBS Black, for an application of sealants at normal ambient temperature is suitable, because its thermal stability is identical to EPDM, and resistance to chemical aggression agents is superior to that of vulcanized rubber. The modulus of elasticity obtained is also similar, despite the different compositions.

Thus, this study showed the possibility of replacing thermosetting polymers with thermoplastic polymers, promoting recycling, and constant renewal of TPE.

Keywords: TPE, SEBS, EPDM, Chemical Resistance, Thermomechanical Characterization

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Índice de Tabelas	xi
Índice de Figuras	xii
Nomenclatura.....	xiii
1. Motivação e Objetivos do Estudo.....	1
1.1 TUCAB.....	3
2. Fundamentos Teóricos.....	5
2.1 Contextualização Industrial	5
2.1.1 História e Evolução	5
2.1.2 Sustentabilidade e Economia Circular.....	6
2.2 Elastómeros	7
2.2.1 Elastómeros Vulcanizados.....	7
2.2.2 Elastómeros Termoplásticos (TPE).....	12
2.2.3 TPE versus Borrachas Vulcanizadas	15
2.3 Processo de Extrusão de TPE	16
2.3.1 Tipos de Extrusão	17
2.3.2 Extrusão: Máquina e Variáveis do Processo	20
2.3.3 Principais Dificuldades de Operação.....	25
3. Materiais e Métodos	26
3.1 Materiais	27
3.1.1 Preparação de Amostras de SEBS e EPDM	27
3.2 Caracterização Química.....	29

3.3	Caracterização Termomecânica.....	29
3.4	Resistência Química	30
3.5	Weathering.....	30
4.	Apresentação e Discussão de Resultados	32
4.1	Composição Química	33
4.2	Caracterização Termomecânica.....	36
4.3	Resistência Química	42
4.4	Weathering.....	44
4.5	Outros	45
5.	Trabalhos Futuros	47
6.	Conclusões.....	49
7.	Bibliografia.....	51
8.	Anexos	57

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Composição típica de uma mistura olefínica.....	15
Tabela 2 – Problemas mais comuns na operação de uma extrusora.....	26
Tabela 3 – Composição química maioritária das amostras de SEBS e EPDM.....	33
Tabela 4 – Composição elementar das gamas de SEBS e EPDM.....	35
Tabela 5 – Resultados dos testes de compressão aos materiais em verde.....	36
Tabela 6 – Resultados de DSC para as amostras de SEBS e EPDM.....	37
Tabela 7 – Resultados da primeira e segunda fase de degradação térmica de SEBS e EPDM.....	40
Tabela 8 – Resultados obtidos na análise DMTA.....	41
Tabela 9 – Dureza, <i>Melt Flow Index</i> e Resistência à abrasão das diferentes gamas de SEBS.....	45

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação simplificada da reticulação na vulcanização, utilizando enxofre	8
Figura 2 - Reologia da vulcanização	9
Figura 3 - Unidade de repetição do SBR.....	10
Figura 4 - Unidade de repetição do NBR	10
Figura 5 - Unidade de repetição do EPDM	11
Figura 6 - Estruturas das moléculas do diclopentadieno, 1,4 hexadieno e etileno norborneno, da esquerda para a direita.....	11
Figura 7 - Estrutura estireno - etileno/butileno - estireno (SEBS).....	13
Figura 8 - Custo VS Desempenho dos TPE (SBS, TPO, TPV, SEBS, TPU & COPE e COPA).....	16
Figura 9 - Representação esquemática de uma extrusora monofuso.....	17
Figura 10 - Representação esquemática da extrusão de sopro.....	18
Figura 11 - Esquema de um processo de Co-extrusão.....	19
Figura 12 - Exemplo do interior de uma câmara de extrusão.....	21
Figura 13 - Representação esquemática das diferentes secções de um fuso.....	22
Figura 14 - Elementos do fuso.....	22
Figura 15 - Distribuição de temperaturas ao longo do fuso.....	23
Figura 16 - Representação esquemática do miolo (A) e fieira (B) de uma extrusora....	24
Figura 17 - Representação esquemática do SEBS.....	28
Figura 18 - Resultados de TGA (linhas sólidas) e DTGA (linhas tracejadas) das amostras de SEBS.....	38
Figura 19 - Resultados de TGA (linha sólida) e DTGA (linha tracejada) da amostra de EPDM.....	39
Figura 20 - Exemplo da coloração amarela no contacto do SEBS com o n-Hexano....	43
Figura 21 - Resultados dos testes de compressão para os ataques químicos.....	43
Figura 22 - Resultados dos testes de compressão para os ensaios weathering.....	44

Nomenclatura

3D – Três dimensões

ASTM – American Society for Testing and Materials

BIIR – Borrachas Bromo-Butílicas

CAGR – Compound Annual Growth Rate

CE – Comissão Europeia

CIIR – Borrachas Cloro-Butílicas

COPA – Copolímeros de Poliamida

COPE – Elastómeros Copoliéster

DDR – *Draw Down Ratio*

DRB – *Draw Ratio Balance*

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

E – SBR – Borracha de Estireno-Butadieno em Emulsão

EPDM – Borracha Etileno-Propileno-Dieno

FTIR – Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier

DMTA – Análise Dinâmica Termomecânica

IIR – Borrachas Butílicas

ISO – Organização Internacional de Normalização

NBR – Borracha de Nitrilo-Butadieno

NR – Borracha Natural

PE – Polietileno

PLA – Poliacido Láctico

PVC – Policloreto de Vinilo

S – SBR – Borracha de Estireno-Butadieno em Solução

SBR – Borracha de Estireno Butadieno

SBS – Copolímero de Estireno-Butadieno

SEBS – Copolímero de Estireno-Etileno/Butileno-Estireno

SIS – Copolímero de Estireno-Isopreno-Estireno

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

T_m – Temperatura de Fusão

TPE – Termoplástico Elastómero

TPO – Termoplástico Olefínico

TPU – Termoplástico Poliuretano

TPV – Termoplástico Vulcanizado

UE – União Europeia

*“The only source of knowledge is experience”
Albert Einstein*

1. Motivação e Objetivos do Estudo

Atualmente a indústria produtora e transformadora de polímeros tem aumentado largamente a sua capacidade produtiva, de modo a fazer face às necessidades da população mundial. É difícil imaginar um mundo sem os plásticos, principalmente devido ao seu custo reduzido e elevada funcionalidade. Se, por um lado, em 2010 a produção mundial de plásticos não alcançava os 300 milhões de toneladas, estima-se que em 2050 ultrapasse as 1.8 mil milhões de toneladas produzidas, um crescimento exponencial, que deve ser tido como alarme para a sustentabilidade do planeta ^[1].

As quase 60 mil empresas produtoras de materiais poliméricos, são também geradoras de resíduos, muitos dos quais (dependendo do material) não são reutilizados ou reciclados ^[2]. Uma eficaz gestão dos resíduos, garante não só uma atuação sustentável e equilibrada, mas também o cumprimento de metas e diretivas.

Em 2017, a produção dos plásticos atingiu quase as 350 milhões de toneladas, sendo que os resíduos gerados, na sua maioria (68.9%), são colocados em aterros ou utilizados para proveito energético. Os restantes 31.1% são reciclados ^[2]. Urge, portanto, uma mudança de paradigma perante estes dados. Reciclar 1 tonelada de plástico é aproximadamente equivalente a retirar 1 milhão de carros das estradas, ou seja, reduzir anualmente as emissões de dióxido de carbono em, aproximadamente, 4.6 milhões de toneladas.

Os vedantes são materiais geralmente poliméricos utilizados para ajudar na junção de duas peças, de forma a prevenir que algum tipo de material, maioritariamente fluidos, ultrapassem essa junção. No mercado dos vedantes, em 2017, cerca de 49% do mesmo foi dedicado ao setor automóvel e, em 2018, este mercado foi avaliado em 34.2 biliões de dólares ^[3], ^[4]. É estimado que o mercado dos vedantes cresça a com uma *CAGR* (*Compound Annual Growth Rate*) de 5%, sendo que o aparecimento da impressão 3D torna o fabrico de vedantes facilitado, pois o *design* e estrutura do vedante tornam-se mais fáceis de obter ^[4].

Tipicamente, os vedantes mais utilizados têm por base as borrachas vulcanizadas, como é o caso dos tradicionais “*O-Rings*” (presentes em torneiras por exemplo) e mesmo os perfis extrudidos utilizados como vedantes de janelas, no entanto o surgimento de alternativas mais ‘verdes’ começam a ser mais atrativas, e torna-se necessário apostar em materiais recicláveis e cujo processamento tenha menor pegada ambiental.

É de absoluta urgência desmitificar os aspetos negativos que são diariamente referidos, e encontrar novos e otimizados caminhos para uma indústria mais “verde”. Desta forma, surge o estímulo para a criação, otimização e implementação de vedantes, e muitas outras aplicações, totalmente recicláveis e com uma produção mais sustentável, incentivando as estratégias de economia circular. A dificuldade de aplicação destas está inteiramente ligada com o baixo investimento na reciclagem e a fraca consciencialização da comunidade. Assim, observa-se uma continuidade dos hábitos de desperdício, sem a consciência de que os polímeros continuam a ser dos materiais cuja transformação requer menor energia [5].

Contrariamente às borrachas vulcanizadas, cujos os processos de reciclagem são difíceis devido à forte reticulação existente, podem de certo modo ser recicladas, por exemplo com recurso a uma moagem intensa e posteriormente a uma ativação por polímeros líquidos, podem perder algumas propriedades (consoante os teores de borracha e polímeros utilizados), baixando os níveis de desempenho, os elastómeros termoplásticos (TPE) mantêm todas as suas propriedades e funcionamento, podendo ser aplicados em produtos de menor ou maior valor acrescentado [6]. Os TPE demonstram, com o crescimento do mercado das suas aplicações, ser uma excelente opção para combater o desperdício e gastos energéticos que atualmente são patentes nas indústrias dos vedantes, maioritariamente fabricados com recurso a borracha vulcanizada.

Dentro dos TPE, o copolímero de bloco estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) é o principal foco do presente estudo, juntamente com os elastómeros vulcanizados, mais precisamente a borracha etileno-propileno-dieno (EPDM), para efeitos de comparação. Entre 2019 e 2025, é esperado que o mercado do SEBS cresça a uma *CAGR* de 4%, com um domínio geográfico no mercado da Ásia – Pacífico. Estima-se de igual modo que neste período, a maior procura derive da substituição do Policloreto de Vinilo (PVC), na sua maioria no setor automóvel [7].

Considerando o exposto anteriormente, o desenvolvimento do presente projeto tem o seguinte conjunto de objetivos:

- (1) Analisar e comparar diretamente as características termomecânicas e de resistência química do SEBS e do EPDM;
- (2) Avaliar o efeito do contato com algumas substâncias químicas nas propriedades mecânicas do SEBS e do EPDM;
- (3) Avaliar o efeito do contato com agentes meteorológicos nas propriedades mecânicas do SEBS e do EPDM.

1.1 TUCAB

Com uma experiência industrial desde 1996, a TUCAB é líder nacional na extrusão de tubos, perfis, vedantes e filamentos 3D, para as mais variadas aplicações do nosso quotidiano. A empresa destaca-se pela flexibilidade e adaptabilidade da sua produção, direcionada para a produção de projetos de clientes, de acordo com as suas necessidades. Atualmente dispõe de 12 linhas de produção, onde se inclui uma linha de produção exclusiva de tubos médico-hospitalares, instalada numa sala branca na qual o ambiente é controlado recorrendo a pressurização, temperatura e humidade controladas. A sala branca encontra-se certificada pela Norma ISO 14644 e a TUCAB detém ainda a certificação ISO 13485:2016, que certifica o seu Sistema de Gestão de Dispositivos médicos^[8]. A empresa é atualmente certificada pelas seguintes Normas: ISO 9001:2015, que comprova o uso de um adequado Sistema de Gestão da Qualidade; NP 4457:2007 na área da Investigação Desenvolvimento e Inovação; ISO 14001 na Gestão Ambiental Estratégica; ISO 45001 na promoção da Saúde e Segurança Ocupacional^{[6],[9]}.

Em 2019, a TUCAB atingiu o recorde de vendas anuais, tendo nesse mesmo ano comercializado aproximadamente 10 toneladas de SEBS; neste valor estão englobados todos os tipos de perfis, com diferentes composições, propriedades e aplicações. Uma boa política circular, permite registar um desperdício quase nulo, existindo um aproveitamento das perdas decorrentes do processo de transformação do SEBS.

Na TUCAB os conceitos de sustentabilidade e ecologia são uma prioridade. Um exemplo desta mentalidade torna-se evidente no processo de extrusão, onde existe uma constante reintrodução de desperdícios decorrentes do processo produtivo, bem como a aquisição de material outrora desperdiçado para, de igual modo, introduzir no processo. Na secção 2.2.2 irá mostrar-se como isso é possível, sem afetar a qualidade do(s) produto(s) e diminuindo em simultâneo a pegada ecológica.

2. Fundamentos Teóricos

2.1 Contextualização Industrial

2.1.1 História e Evolução

O conceito de vedantes aparece principalmente a partir do século XVII, quando os cientistas começaram a estudar o conceito de adesão dos materiais. Os primeiros vedantes teriam por base o giz e um óleo que servia de elemento ligante (*binder*). Foi nos anos 1920 que, acompanhando a indústria dos polímeros, a produção de vedantes aumentou consideravelmente, sendo que nos anos 40 apareceram os primeiros vedantes butílicos a serem comercializados ^[10].

Os vedantes utilizados durante todos estes anos, na sua maioria, apesar da sua boa durabilidade, não são produzidos com matérias-primas e processos sustentáveis, pois ou são de utilização única, ou possuem métodos de reciclagem complexos e com cargas ambientais superiores a algumas alternativas. No seu processo de fabrico são necessárias altas pressões e temperaturas, produzindo elevadas emissões gasosas. O uso de polímeros foi crescendo com o tempo, aparecendo nos anos 90 novos métodos de polimerização radical controlada ^[10].

A utilização e desenvolvimento de polímeros irão garantir o futuro sustentável, pois a sua imensa variabilidade e aplicações tornam este grupo de materiais extremamente apropriados para imensas aplicações. Os termoplásticos são materiais poliméricos altamente recicláveis cujo processamento é claramente mais simples, quando comparados com as borrachas. Os materiais de borracha, termoendurecíveis, não permitem uma facilitada reciclagem e o seu fabrico, como já referido contribui significativamente para a pegada ecológica.

Uma constante evolução humana, interligada com o desenvolvimento relatado, origina por vezes uma falta de equilíbrio industrial. Qualquer implementação e/ou desenvolvimento deve ser analisado de um modo consciente e com o foco no bem-estar de gerações futuras, ou seja, de um modo sustentável.

Atualmente, uma indústria com processos sustentáveis, é mais inovadora e possui uma maior segurança ambiental e económica.

2.1.2 Sustentabilidade e Economia Circular

A evolução industrial, associada a uma procura incessante de recursos e produtos por parte da população mundial, refletem a mentalidade consumista excessiva que se encontra instaurada. Existe, portanto, uma necessidade extrema de inserir conceitos como a sustentabilidade e a economia circular no dia-a-dia, de forma a que haja uma gestão mais inteligente dos recursos e a garantia de futuro para as gerações vindouras.

Decorria o ano de 2015, quando a “Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável” foi adotada pelas Nações Unidas. Aqui, estão os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, 169 *targets*, bem como os meios para a sua implementação [11]. Só em 2016, a Comissão Europeia (CE) tornou pública a sua abordagem para a aplicação da Agenda 2030. Numa nota de imprensa, a CE apresenta 10 etapas que considera vitais para que exista uma abordagem estratégica adequada, e refere ainda que: “Pela primeira vez, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável são universalmente aplicáveis a todos os países e a UE está empenhada em assumir uma posição de liderança na sua aplicação”[12].

O conceito de economia circular é um dos pilares do desenvolvimento sustentável, pois a sua aplicação implica reforçar as estratégias de reutilização, reciclagem e valorização de resíduos, de forma a que qualquer sistema tenha menos desperdícios e gastos energéticos reduzidos.

Os plásticos são materiais omnipresentes e bem conhecidos no dia-a-dia. Com o passar dos anos, a sua produção tornou-se uma peça essencial no crescimento económico atingindo, em 2015, 322 milhões de toneladas produzidas, esperando-se que nos próximos 20 anos este valor duplique. Atualmente existe um crescimento mais elevado noutras partes do mundo e, em contrapartida, a produção de plásticos na UE tem sido mais estável [13]. Perante estes números, é imperativo analisar os impactos que esta indústria tem no desenvolvimento sustentável. Mundialmente, entre 1.5% a 4% dos plásticos produzidos são libertados nos oceanos. Além disso, a sua produção e incineração libertam aproximadamente 400 milhões de toneladas de CO₂/ano. Estamos, portanto, perante uma oportunidade de aplicação de estratégias de economia circular. Assim, o investimento nos plásticos recicláveis e seus processos é o caminho para um planeta melhor. Em média, por cada tonelada de plástico reciclado, são poupados cerca de 130 GJ, o equivalente a 22 barris de petróleo [14].

Estes dados, permitem perceber que deverá existir um forte investimento no desenvolvimento de mais e melhores métodos, novos materiais, melhor otimização e investigação científica dentro e fora das indústrias. Assim, o desenvolvimento de novos materiais (e conjugações destes) pode baixar os custos de produção e aumentar reciclabilidade dos produtos.

2.2 Elastómeros

Dentro dos materiais poliméricos, os elastómeros, mais conhecidos como borrachas, merecem algum destaque, não só devido às suas aplicações variadas, na indústria automóvel, calçado, construção, produtos médicos, entre outros, mas também devido ao seu consumo anual. A China destaca-se como sendo a maior consumidora mundial, representando metade do mercado da Ásia/Pacífico. O maior consumo de borrachas deve-se ao fabrico de pneus, devido ao constante crescimento da indústria automóvel [15].

As borrachas consistem num material constituído por longas cadeias poliméricas, com alta mobilidade, o que permite uma adaptação rápida à ação de forças externas. Esta resposta é puramente intramolecular, onde cada cadeia polimérica se adapta dentro da matriz existente [16]. A maior vantagem das borrachas é a sua recuperação após uma deformação elástica (compressão, tração), podendo uma borracha ser estirada até 10 vezes o seu comprimento original. Além disso, de forma a aumentar a aplicabilidade destes materiais, tornando-os mais robustos, foram desenvolvidos (entre outros) os processos de vulcanização.

2.2.1 Elastómeros Vulcanizados

Passava o ano de 1839, quando Charles Goodyear descobriu acidentalmente o processo de vulcanização, ao deixar cair um pedaço de borracha, misturado com enxofre, num fogão [17].

A vulcanização é, portanto, o processo de criação de ligações químicas entre as diferentes cadeias poliméricas, originando um material reticulado. Ocorre principalmente em modo contínuo, numa operação em que o material é sujeito a pressões e temperaturas elevadas. Essa reticulação pode ser criada através de um ou mais átomos de enxofre,

ligação carbono-carbono (simples), radicais orgânicos, iões metálicos ou simplesmente conjuntos de iões [18].

O processo de vulcanização acelerado e baseado no enxofre é o mais usado ao nível industrial, pois consegue oferecer, simultaneamente, uma vulcanização rápida e eficaz. Para tal, são introduzidas nos processos substâncias aceleradoras da vulcanização. Deste modo, o processo pode ocorrer a temperaturas mais baixas e pode também inibir algumas reações indesejadas. Os aceleradores podem ser, entre muitos outros, aminas, ditiocarbamatos e bentiazol. Este processo é utilizado para vulcanizar duas das borrachas mais conhecidas neste ramo, a borracha estireno-butadieno (SBR) e a borracha etileno-propileno-dieno (EPDM). Além destas duas, também a borracha natural (NR), borracha de acrilonitrilo (NBR), borrachas butílicas (IIR), cloro-butílicas (CIIR) e bromo-butílicas (BIIR) são vulcanizadas através deste método [18].

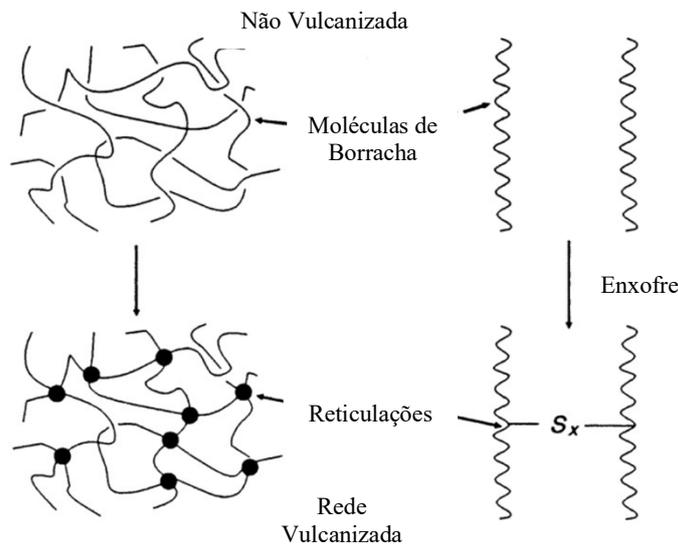


Figura 1 - Representação simplificada da reticulação na vulcanização, utilizando enxofre (adaptado de [18])

Como podemos observar pela Figura 1, a reticulação entre as cadeias vai criar uma rede reticulada, definindo, assim, propriedades diferenciadas dos termoplásticos. O processo de vulcanização vai aumentar a elasticidade do elastómero, diminuindo a plasticidade, isto é, vai aumentar a capacidade do material voltar à forma original, mas vai diminuir a sua resistência a uma deformação permanente e contínua, sem rutura [18]. O processo de vulcanização confere ainda outras alterações, como o aumento da resistência a altas temperaturas e ao ozono.

De forma a alcançar as propriedades desejadas, o tempo de vulcanização é crucial, sendo necessário acompanhar os diferentes estágios em que o material se encontra para conhecer a gama ótima deste parâmetro. É conhecido que as propriedades desejadas não se atingem todas ao mesmo tempo e, portanto, é normal que ao nível prático o processo não corresponda totalmente à condição de vulcanização ótima, e o material resultante se encontre um pouco sob ou sobre vulcanizado. A Figura 2 ilustra as diferentes etapas do processo de vulcanização e perfis do comportamento do material: este pode ter uma etapa de pré-vulcanização, *onset* (mais ou menos rápida, A e B respetivamente). Após a gama ótima, o material vulcanizado pode continuamente aumentar o seu módulo (C), ou existir uma diminuição deste (D), tornando-se mais fraco.

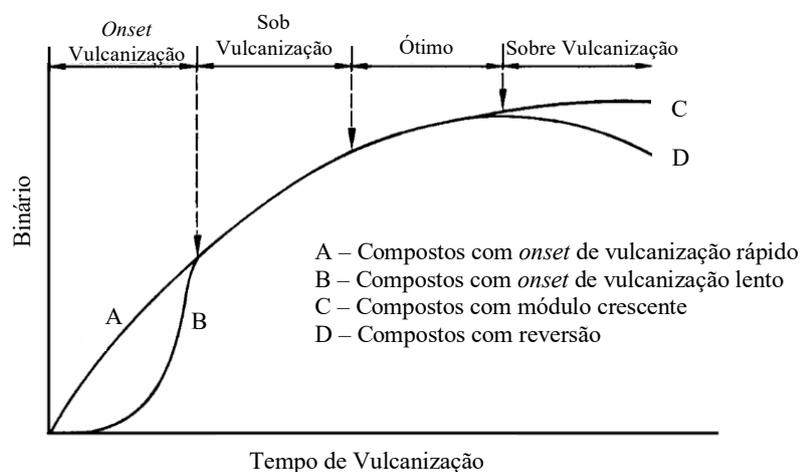


Figura 2 - Reologia da vulcanização (Adaptado de [19])

Borracha de estireno-butadieno (*Styrene Butadiene Rubber, SBR*)

De todo o mercado das borrachas sintéticas, o SBR é líder de consumo, ocupando 36% - 37% do total. Estima-se que em 2020 o consumo de SBR atinja as 8.1 milhões de toneladas, com um crescimento anual na procura a rondar 6.1% [20]. O SBR é um copolímero (Figura 3) de butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e estireno ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$), cuja composição é normalmente 75% (m/m) em butadieno e 25% (m/m) em estireno. A borracha SBR pode ser sintetizada industrialmente através de dois métodos de polimerização, em emulsão (e-SBR) e em solução (s-SBR). Na polimerização por emulsão, os monómeros são estabilizados com recurso a tensioativos, que por sua vez se encontram dispersos numa fase contínua. A polimerização inicia-se através da adição de um iniciador, solúvel na fase contínua. O processo de emulsão é o mais comum industrialmente [21]. Aqui, o controlo do peso molecular é realizado através da utilização

de agentes de transferência de cadeia funcionais [22]. A polimerização em solução (s-SBR) é um modo de produção alternativo, que se destina a materiais de alto desempenho. A s-SBR é produzida através de uma polimerização aniônica viva (*living anionic polymerization*), com recurso a iniciadores de lítio (p.e. n-butil lítio), devido à sua solubilidade em diferentes solventes, e por serem bases fortes possuem energia necessária para dar início à polimerização [23].

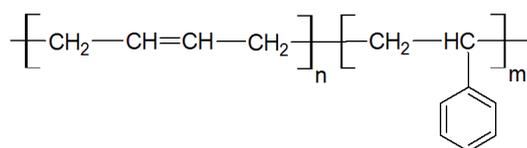


Figura 3 - Unidade de repetição do SBR [24]

Borracha de nitrilo butadieno (*Nitrile Butadiene Rubber, NBR*)

Extensivamente utilizada nas indústrias automóvel e de transporte, estima-se que, desde 2017 e até 2022 o mercado da borracha NBR cresça até aos 1393 milhões de dólares com um CAGR de 7%. A região asiática representa o maior mercado, sendo a China, o Japão e a Coreia do Sul os que mais contribuem [25].

Como se pode observar na Figura 4, a borracha NBR é um copolímero de butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e acrilonitrilo ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$), sendo que este último se encontra no copolímero numa percentagem mássica entre 15% a 50%. Quantidades de acrilonitrilo perto de 50% oferecem uma maior resistência a óleos e abrasão, enquanto que as mais baixas ($\approx 15\%$) permitem maior flexibilidade a baixas temperaturas e também maior resiliência [26].

A borracha NBR pode ser sintetizada, tal como a SBR, através de uma polimerização em emulsão [18].

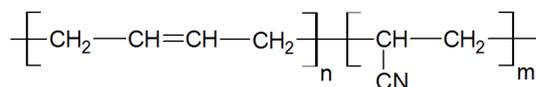


Figura 4 - Unidade de repetição do NBR [26]

Borracha de etileno-propileno-dieno (*Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber, EPDM*)

Os líderes da produção de EPDM encontram-se na Ásia (China, Índia) e a procura desta borracha tem aumentado devido ao setor automóvel. Entre 2019 e 2024, com um CAGR de 2.7%, estima-se que o mercado de EPDM atinja os 3.94 mil milhões de dólares [27],[28].

A borracha EPDM caracteriza-se pela sua alta densidade, durabilidade, resistência a temperatura e abrasão. As suas principais aplicações são nas indústrias automóvel (pneus) e de caixilharia (vedantes). Como se observa na Figura 5, o EPDM é constituído por monómeros de etileno, propileno e dieno. Os teores de cada monómero, vão determinar as propriedades e algumas condições de vulcanização; um maior teor de dieno vai alterar a densidade de reticulação.

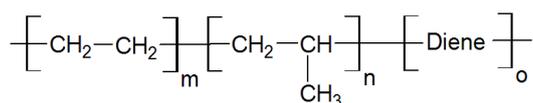


Figura 5 - Unidade de repetição do EPDM [29]

Os dienos mais utilizados a nível industrial são o diclopentadieno, o 1,4-hexadieno e o etileno-norborneno (ver Figura 6) [28].

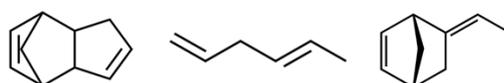


Figura 6 - Estruturas das moléculas do diclopentadieno, 1,4 hexadieno e etileno norborneno, da esquerda para a direita (Adaptado de [30], [31])

O aparecimento de políticas mais ecológicas e consciencialização para a proteção ambiental, aliada à investigação na área dos materiais, originou o desenvolvimento de alternativas às borrachas vulcanizadas, com processos mais ecológicos e fáceis de processar

2.2.2 Elastómeros Termoplásticos (TPE)

Foi a partir dos anos 60 que o desenvolvimento das borrachas termoplásticas se tornou mais comum de forma a colmatar algumas das desvantagens associadas às borrachas vulcanizadas, nomeadamente o seu elevado custo, dificuldade no processamento e dificuldade na reciclagem.

Com isto, nos anos 70, iniciou-se a produção de TPE em grande escala ^[32]. São definidos na Norma ASTM D 1566:2019 como “uma família de materiais tipo borracha que, ao contrário das borrachas vulcanizadas convencionais, podem ser processados e reciclados como os materiais termoplásticos”. O seu mercado foi avaliado em 3.82 milhões de toneladas (2014) e encontram aplicações nas mais diversas áreas, desde o mercado automóvel, eletrónica, aplicações médicas, entre muitas outras ^[33]. Visando a redução das emissões de carbono, a indústria automóvel foi forçada a substituir metais e ligas metálicas por plásticos, mantendo o desempenho e o baixo peso (globalmente), o que contribuiu para o aumento de consumo dos TPE.

Os TPE são copolímeros de bloco ou misturas de dois polímeros, que apresentam na sua estrutura segmentos rígidos e flexíveis, em que os primeiros são responsáveis pelo entrelaçamento das cadeias. Estes materiais possuem todas as características dos elastómeros convencionais, diferindo apenas na substituição da reticulação química por uma reticulação física ^{[34][35]}. Os TPE são frequentemente comparados com as borrachas vulcanizadas, no âmbito da sua substituição, devido às aplicações e propriedades semelhantes, no entanto possuem outras características diferentes, tais como o seu maior potencial de reciclagem e um processamento mais económico e menos complexo.

A diversidade de TPE, principalmente no que toca à composição química, permite diferenciar algumas classes ^[36], que se descrevem de seguida.

- **Estirénicos**

Como a própria designação indica, esta classe de TPE tem por base o estireno, cuja percentagem mássica no copolímero pode ir de 30 % (m/m) a 40 % (m/m). Usualmente, os elastómeros termoplásticos estirénicos são copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS) ou estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS). Os blocos de estireno, devido ao seu anel aromático, formam a matriz

plástica rígida, ao passo que os blocos de butadieno/isopreno/etileno/butileno formam o segmento flexível (elastomérico).

O SEBS é um copolímero constituído por blocos de estireno e etileno-butileno, conseguindo, assim, exibir comportamentos de um elastómero e de um termoplástico simultaneamente. Tem um processamento simples e o seu comportamento é muito similar às borrachas vulcanizadas.

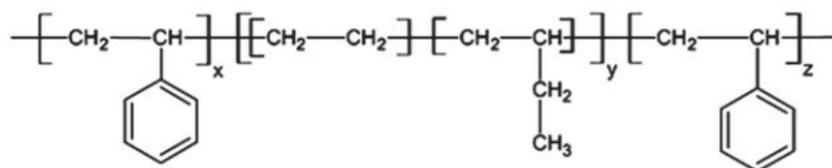


Figura 7 - Estrutura estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) [37]

A similaridade em termos de desempenho com os elastómeros vulcanizados torna o SEBS uma excelente alternativa. Possui, tal como estes, uma boa resistência aos raios UV, a condições ambientais e a diferentes agentes químicos.

O SEBS é produzido através da hidrogenação do SBS, cuja produção é realizada através de métodos de polimerização controlada, como a polimerização aniónica. Este método é apenas aplicável a três monómeros, o estireno, o isopreno e butadieno. Os solventes utilizados são hidrocarbonetos inertes, como o tolueno e o ciclohexano. Existem três métodos para a realização da polimerização: i) o sequencial, onde a polimerização começa numa extremidade de uma cadeia e termina na oposta, ii) o *coupling*, onde a polimerização começa na extremidade de cada cadeia e posteriormente as cadeias são acopladas e iii) a iniciação multifuncional, na qual a polimerização se inicia no centro das cadeias no sentido das extremidades, criando múltiplos grupos ativos [16].

O processamento do SEBS permite adicionar de forma expedita diferentes aditivos (ou conjugações destes), permitindo assim adaptar a sua constituição/formulação tendo em conta cada aplicação. Sendo um termoplástico, observa-se uma total reciclabilidade quer dos desperdícios de produção, quer do produto final. Um dos principais objetivos na sua utilização é a fomentação e aplicação dos conceitos de economia circular, ambicionando uma produção com desperdício zero [38].

- **Poliuretanos**

Este tipo de elastómeros termoplásticos representa uma elevada percentagem dos materiais poliméricos utilizados em materiais de alto desempenho. São sintetizados a partir de uma polimerização por reação gradual, entre um di-isocianato e um polioliol. Durante a síntese são normalmente adicionados extensores de cadeia (dióis de baixo peso molecular) cuja função é aumentar o peso molecular do polímero.

O segmento correspondente ao polioliol é o segmento flexível, ao passo que o segmento com as ligações uretanas constitui o segmento rígido. Estas duas fases, à temperatura ambiente, são imiscíveis, no entanto um processamento acima da temperatura de fusão da fase rígida, permite a mistura de ambas as fases. De notar que, durante o arrefecimento, as fases voltam a separar-se, resultando no desenvolvimento de propriedades elásticas. Como todos os restantes TPE, podem ser adicionados aditivos, de forma a realçar alguma(s) propriedade(s) desejada(s) (cor, estabilização, *etc.*).

Os poliuretanos podem ser aplicados em revestimentos, adesivos, fibras, filmes, entre outros [16].

- **Olefínicos**

Os TPE olefínicos caracterizam-se por incluírem na sua composição um termoplástico semi-cristalino (p.e. polipropileno, polietileno), combinado com um elastómero amorfo (p.e. EPDM). O grau de cristalinidade de um termoplástico mede a capacidade de empacotamento das cadeias. No fundo, esta propriedade estrutural vai definir o comportamento elástico da mistura, podendo ter-se um polímero com maior ou menor grau de reticulação física. As misturas olefínicas podem ser preparadas através de um processo de extrusão, com um ou dois fusos. Estes materiais, também designados por termoplásticos vulcanizados, incorporam na sua maioria, partículas de EPDM já vulcanizadas numa matriz de polipropileno. Para além dos dois materiais mencionados, o processamento dos materiais olefínicos implica a junção de aditivos: lubrificantes, agentes de enchimento, estabilizadores, *etc.* Os aditivos ficam retidos na fase elastomérica à temperatura ambiente. Na Tabela 1 apresenta-se um exemplo de composição mássica de uma mistura olefínica típica [16].

Tabela 1 - Composição típica de uma mistura olefínica [16]

Composto	%(m/m)
EPDM	14,1
Polipropileno	19,9
Óleo	30,5
Enchimento mineral	35,5

As misturas olefínicas possuem um intervalo de propriedades entre as borrachas e os plásticos. Estas variam consoante a composição, podendo oferecer um alongamento do material até 150%. Tipicamente estes materiais possuem uma dureza entre 10 e 70 Shore D e o seu módulo de elasticidade pode variar entre o 6,9 MPa e os 1725 MPa [16].

2.2.3 TPE *versus* Borrachas Vulcanizadas

Como já referido, a permanente comparação leva ao estabelecimento de vantagens e desvantagens dos diferentes materiais, tendo em conta que a aplicação, a formulação e os diferentes processamentos têm um papel preponderante na definição destas vantagens e desvantagens. Os TPE possuem métodos de processamentos mais simples, com menos etapas. São, na maioria, fornecidos com a formulação finalizada, consomem menos energia, originando produtos de menor custo. Associado a estes, está também um controlo da qualidade mais simples e económico. Os TPE são ainda menos densos que os elastómeros vulcanizados, contudo, a sua principal vantagem é a contribuição para as políticas de economia circular. A reciclabilidade dos termoplásticos, sem limitar e/ou diminuir as suas propriedades (salvo exceções, tal como o PE), permite a aplicação dos ideais de sustentabilidade, através do pouco desperdício das indústrias transformadoras de plásticos, que podem reprocessar o material com baixos recursos energéticos, recorrendo maioritariamente à granulação e à fusão.

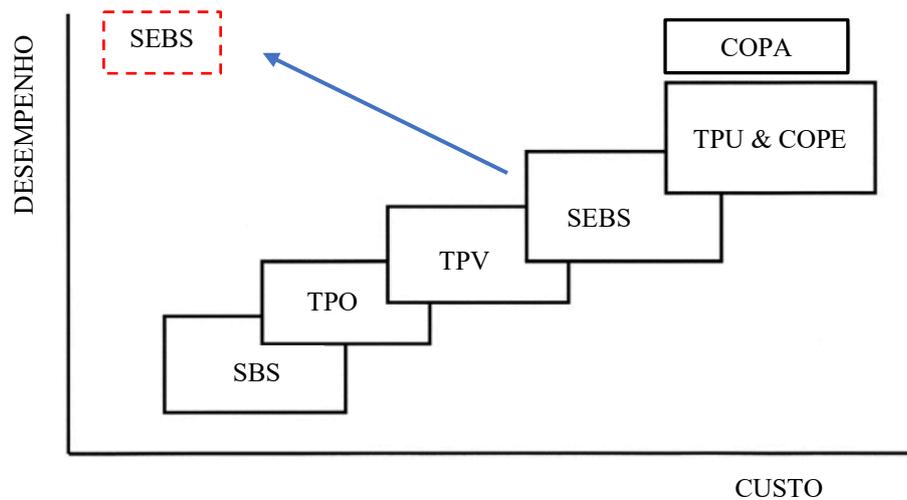


Figura 8 - Custo vs Desempenho dos TPE (SBS, TPO, TPV, SEBS, TPU & COPE e COPA) [16]

A Figura 8 ilustra uma comparação de alguns materiais mencionados no capítulo 3.2.2, onde se pode observar que o SEBS tem um elevado índice de desempenho, devido às suas boas propriedades. No entanto, apenas o aumento do seu grau de implementação e aprofundamento no mercado permitirá que o seu custo se torne mais reduzido dado o aumento da procura. Pode assim passar a ocupar um lugar de destaque no diagrama (indicado pela seta azul), que corresponde a uma região inexplorada do mesmo, aumentando, portanto, o potencial de inovação.

2.3 Processo de Extrusão de TPE

O processo de extrusão remonta ao século XVIII, e é um processo de produção no qual o material é fundido (no caso de extrusão a quente) e forçado a passar através de um orifício que apresenta a forma que pretendemos obter, a qual vulgarmente se designa de feira (ou matriz), sob condições de temperatura e pressão controladas – Figura 9 ^{[39][40]}.

2.3.1 Tipos de Extrusão

○ Extrusão Clássica

Na extrusão de plásticos, a matéria prima utilizada pode estar sob a forma de grãos, flocos ou pó, sendo introduzida na câmara da extrusora, onde ocorre a sua fusão por fricção e calor à medida que o material avança ao longo do fuso ^[41]. O fuso transporta o material na direção da feira, garantindo através da pressão e temperatura a sua fusão. Após ultrapassar a feira e adquirir a forma pretendida, o perfil obtido é arrefecido.

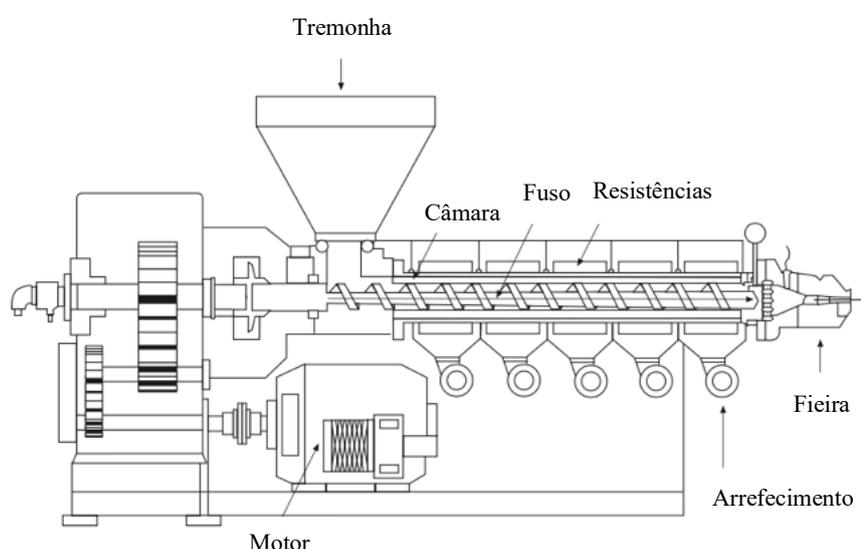


Figura 9 - Representação esquemática de uma extrusora monofuso (Adaptado de [39])

Antes do processo de extrusão, o material deve ser granulado e seco, desta forma obtém-se uma maior superfície de contacto inter-partículas, com baixos teores de humidade. Assim, a plastificação e deslocamento do material tornam-se mais fáceis. A humidade presente na matéria-prima, pode, em função da temperatura, degradá-la e diminuir o seu peso molecular, influenciando as suas propriedades. Logo, a secagem (ou desumidificação) do material é uma etapa de pré-extrusão necessária em materiais mais higroscópicos como, por exemplo, as poliamidas. Para além da secagem, de forma a remover a humidade, poderá ser realizado um processo de extrusão a vácuo ^[41], onde durante a extrusão, existe uma câmara de vácuo que irá permitir que o material cumpra as especificações dimensionais requeridas.

De salientar que a granulometria do material inserido na extrusora pode também ter influência no desempenho final do material, pois afeta o controlo do processo em termos de requisitos. De acordo com o estudo realizado pela TUCAB, uma diminuição da granulometria do material, bem como uma menor variância nas dimensões dos grãos, torna o preenchimento da câmara de extrusão mais regular e minimiza variações de débito. Um grão com um diâmetro aproximado de 4 milímetros, e com um desvio padrão de 0,5 milímetros (numa amostra de 25 grãos), revela uma probabilidade entre 76% e 80% de cumprir as especificações necessárias numa amostra de 50 tubos extrudidos. Por outro lado, reduzindo o diâmetro para 3 milímetros e o desvio para 0,3 milímetros, os resultados revelam uma probabilidade de cumprir as especificações superior a 95% [42].

O processo de extrusão é ainda um processo de transformação no qual se encontram inseridos processos antes e após o fabrico, sendo que consoante o material, a seleção destes é variável.

○ Extrusão de Sopro

Como se pode observar na Figura 10, o processo de extrusão por sopro consiste em fazer passar o termoplástico fundido através de uma fiação na direção vertical, e uma corrente de ar ascendente proporciona o aumento do diâmetro do tubo que se está a produzir e o puxo irá estirar o perfil, garantindo as especificações necessárias. No final, antes da cristalização e completa solidificação do tubo, deverá existir uma ligeira compressão de forma a eliminar possíveis bolhas (Figura 10, “Moldura e matriz”) [36].

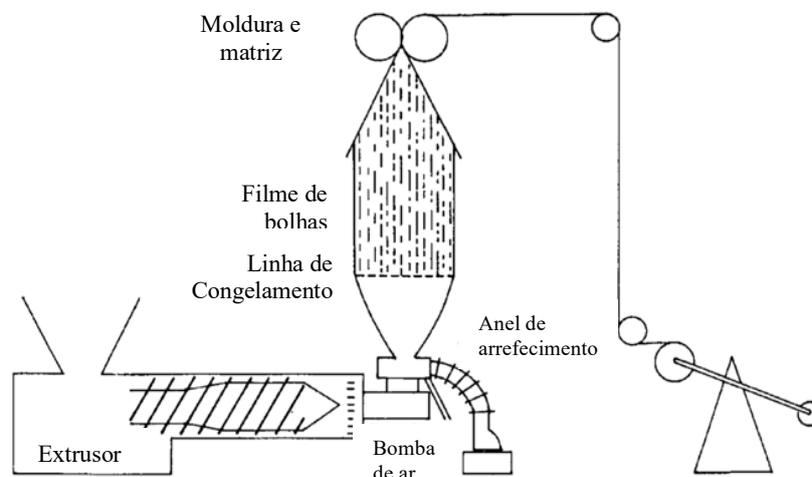


Figura 10 - Representação esquemática da extrusão de sopro (Adaptado de [36])

- **Co-Extrusão**

A co-extrusão é uma técnica que visa a combinação de duas (mais comum) ou mais correntes de TPE, de forma a obter um perfil com diferentes especificações. Inicialmente, a co-extrusão era praticada apenas em materiais elastoméricos, com o objetivo de produzir diferentes camadas com diferentes cores. Atualmente pode representar, por exemplo, a combinação de materiais com durezas distintas, tendo em conta as funcionalidades e requisitos técnicos do produto final. De igual modo, a co-extrusão pode também ser usada para inserir uma superfície de cola, podendo passar também pela combinação de materiais com opacidades diferentes [39].

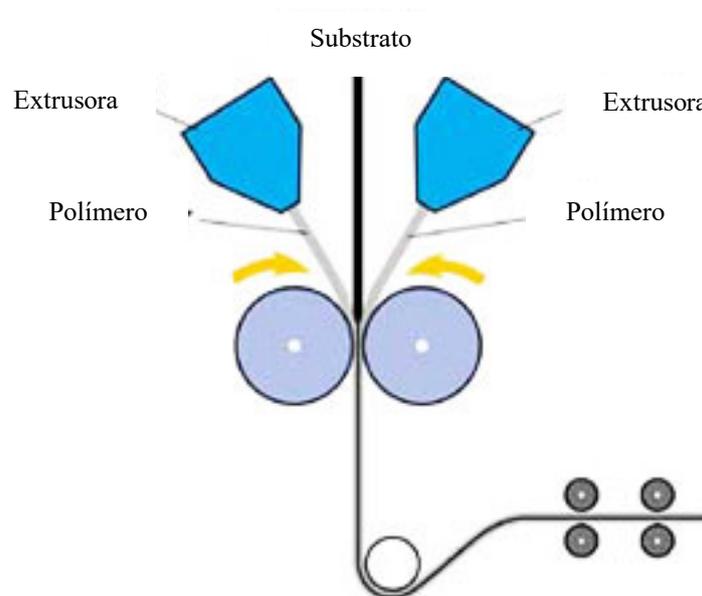


Figura 11 - Esquema de um processo de Co-Extrusão (Adaptado de[43])

2.3.2 Extrusão: Máquina e Variáveis do Processo

De modo a compreender melhor o processo de extrusão clássico, o qual é amplamente utilizado em sistemas de extrusão monofuso, torna-se essencial conhecer as variáveis do processo, a máquina e o design de equipamentos envolvidos no processo. Os tópicos apresentados de seguida, são importantes para o capítulo 2.3.3, no qual se apresentam problemas comuns que podem acontecer durante a operação de uma extrusora.

○ Extrusoras de Mono e Duplo Fuso

As extrusoras de monofuso, são as mais utilizadas na extrusão de TPE. São um equipamento relativamente simples (Figura 9) e são idealizadas para operar com altas viscosidades (misturas poliméricas). Apresentam um *design* simples e baixo custo, mas a principal vantagem é o rácio desempenho/custo ^[16]. Na extrusora de mono fuso, o fuso utilizado pode ter várias características (como se pode observar mais adiante), no entanto este é um parafuso sem fim (*endless screw*) no qual é gerado um movimento circular permanente.

As extrusoras duplo-fuso (*twin-screw*), como a designação indica, consistem na implementação de dois fusos numa câmara de extrusão, os quais podem ter o mesmo sentido de rotação (co-rotativos) ou sentidos contrários (contra-rotativos). A utilização de extrusoras de duplo fuso é mais eficiente quando se pretendem misturar dois materiais aquando da extrusão. De igual modo, é também útil para polímeros que sofrem maiores perdas de massa (diminuição do peso molecular), com as transferências de calor. As perdas de massa podem ser combatidas com recurso a estabilizadores, no entanto estes são caros e devem ser mantidos em quantidades pequenas.

A utilização de fusos co-rotativos permite uma auto-limpeza dos fusos, bem como uma maior velocidade de produção e uma melhor incorporação do material dentro da câmara. Por outro lado, os fusos contra-rotativos, apesar de garantirem uma temperatura e tempo de residência uniformes, só permitem velocidades mais baixas e geram, no interior da câmara, altas pressões ^[39].

○ **Câmara de Extrusão**

A câmara de extrusão incorpora o fuso e tem modificações da superfície necessárias para auxiliar a fricção do material plástico. É sobre esta que é transmitido o calor (através de resistências elétricas), e se remove o excesso deste mediante sistemas de ventilação (perfurações). A sua alimentação é realizada através de uma tremonha (Figura 9), aqui caso seja necessário poderá existir um aquecimento dos materiais de forma a retirar algum teor de água presente, tal como no processo de secagem.

Existem câmaras que incorporam sistemas de desgaseificação que têm como objetivo a libertação de gases voláteis que são produzidos durante a fusão do material, permitindo assim um melhor controlo da pressão, e homogeneidade de pressão na feira da extrusora. O seu interior pode ser constituído não só por diferentes materiais ou revestimentos, mas também, como já referido, pode possuir alterações físicas, de acordo com os materiais a processar. Esta superfície deve apresentar uma boa resistência mecânica e química (Figura 12).



Figura 12 - Exemplo do interior de uma câmara de extrusão [44]

○ **Fuso**

O fuso é o componente mais importante de uma extrusora. O seu design, implementação e utilização adequados é que definem as boas propriedades do produto final. Tem como funções fundir e transportar o material no interior da câmara, de forma constante e uniforme. Para isso deve cumprir 3 objetivos:

- Transportar o material, a uma velocidade constante, até à feira;
- Fundir o material, com recurso a temperatura e compressão;
- Homogeneizar o material de forma a garantir uma fase contínua.

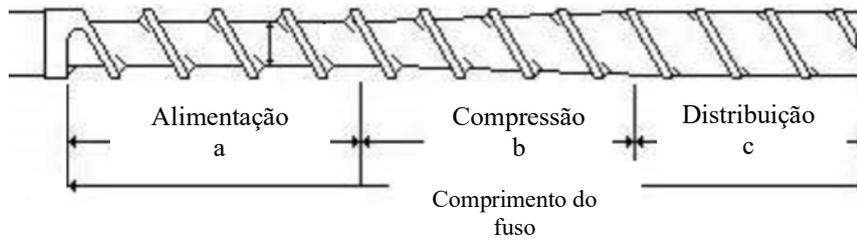


Figura 13 - Representação esquemática das diferentes secções de um fuso (Adaptado de [45])

Na Figura 13 podemos observar a distribuição dos diferentes estágios no interior da câmara de extrusão, sendo a zona ‘a’, a zona onde ocorre a alimentação da câmara, a zona ‘b’ a zona de compressão onde ocorre a fusão, também designada por zona de transição, e a zona ‘c’ onde ocorre a distribuição adequada do material para a feira.

O *design* do fuso é um fator chave em todo o processo, pois vai depender do material a extrudir e das diferenças de volume causadas pela mudança de estado físico. De forma a projetar o fuso adequado, que garante a correta compressão e fusão do TPE, existe um parâmetro denominado “Relação de Compressão”. Assim, compara-se a ‘Profundidade do canal’ (Figura 14) entre as duas primeiras hélices da zona de alimentação, com as duas últimas da zona de distribuição, sendo que esta última pode ser duas a seis vezes inferior à inicial. Exemplificando, tendo um fuso com uma relação de compressão 6:1, significa ter uma ‘Profundidade do canal’ na zona de alimentação de 6 mm e na zona de distribuição 1 mm [45].

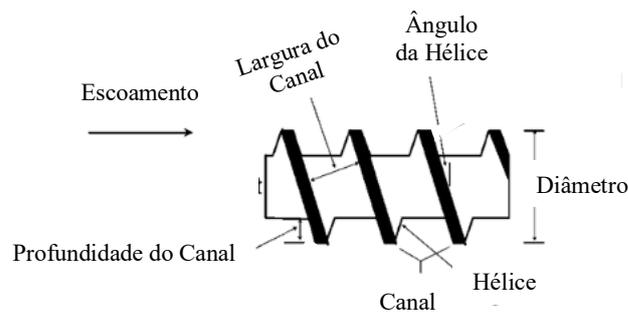


Figura 14 - Elementos do fuso (Adaptado de [41])

Alguns tipos de fuso possuem zonas de desgaseificação, usualmente para a utilização de TPE com elevada capacidade de absorção de água, como é o caso das poliamidas [45]. O *design* e seleção do fuso tem também por base uma razão entre o diâmetro externo do fuso (D) e o seu comprimento (L) [46]. Admitindo um diâmetro igual e um fuso com maior comprimento, portanto um maior L/D, tem-se uma extrusora com mais capacidade de mistura e maior taxa de produção; por outro lado, um fuso de

dimensões mais reduzidas leva a tempos de residência menores, o que é benéfico para materiais termo-sensíveis, e requer um motor com menor potência, originando menos custos de produção^{[41],[46]}.

Para os TPE estirénicos e olefinos o fuso deverá possuir uma razão L/D de 20:1 (mínimo) e uma razão de compressão mínima de 3,5:1 ^[47].

○ **Controlo e Distribuição de Temperaturas**

Para se operar uma extrusora de forma otimizada, obtendo um produto de qualidade, torna-se necessário conhecer as propriedades térmicas do material em causa, como a sua temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão, o calor específico, entre outras.

O controlo da temperatura baseia-se no perfil adquirido por vários termopares localizados nas diferentes etapas da extrusão. Os termopares são os responsáveis por acionar o elemento final de controlo, que irá garantir o cumprimento do *setpoint* de temperatura estabelecido para cada zona da extrusora.

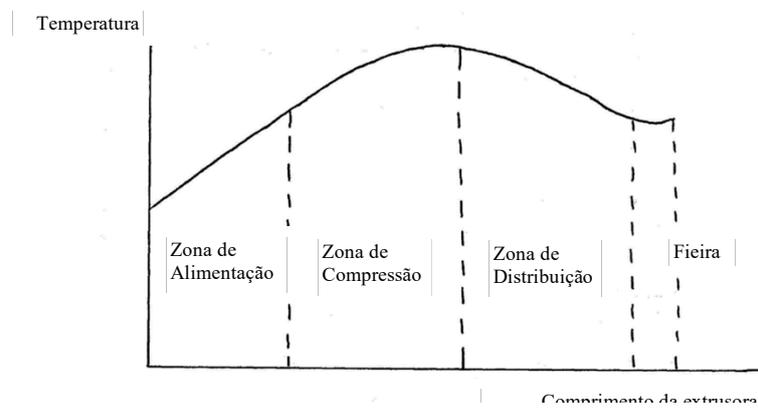


Figura 15 - Distribuição de temperaturas ao longo do fuso (Adaptado de [45])

A Figura 15 ilustra um modelo da distribuição de temperaturas, o qual deve garantir que o polímero seja fundido apenas na zona de compressão (local onde ocorre a plastificação do material, mas que também não se acumule na câmara e seja corretamente transportado. No conjunto das Figuras 13, 14 e 15 consegue-se perceber de forma mais explícita as funções das diferentes secções do fuso de uma extrusora, conjugando todos os diferentes fatores já mencionados anteriormente. Durante a operação, as diferenças de

temperatura entre a fieira e a zona de alimentação podem atingir 20 °C. As extrusoras estão também equipadas com ventiladores em redor da câmara, que permitem baixar a temperatura quando necessário.

○ **Calibração e Arrefecimento**

Para além das temperaturas no interior da câmara, o processo pós-extrusão é vital para se obter um produto conforme. O arrefecimento do produto extrudido deve ser estudado de forma a garantir o grau de cristalinidade, a orientação molecular pretendida, entre outros. Um arrefecimento repentino, com grandes diferenças de temperatura pode originar alterações dimensionais significativas, enquanto que o arrefecimento lento origina um repouso adequado ao material, de forma a manter o perfil e dimensões desejados. As taxas de arrefecimento são otimizadas consoante os caudais de produção, as dimensões do produto e o modo de arrefecimento. Alguns produtos, como tubos e perfis (rígidos na sua maioria), necessitam de um estiramento de forma a que a posição as cadeias poliméricas seja ótima; para tal utiliza-se um arrefecimento num tanque sujeito a vácuo [41].

○ **Ferramentas**

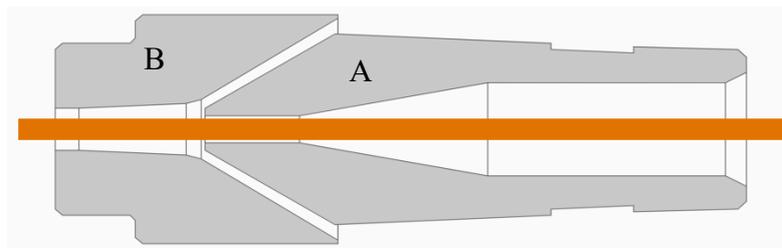


Figura 16 - Representação esquemática do miolo (A) e fieira (B) de uma extrusora (Adaptado de [48])

O miolo (Figura 16 A), localizado atrás (centrado) da fieira, é a ferramenta orientadora do material extrudido, de forma a que este se encaminhe para a fieira (Figura 16 B). É aqui que se irá obter a forma/perfil do material e outras especificações dimensionais. De forma a selecionar o miolo e a fieira corretamente, para a produção de tubos, tem-se por base os rácios DDR (*Draw Down Ratio*) e DRB (*Draw Ratio Balance*). Estes têm como base de cálculo, as especificações do produto final (diâmetro interno e externo), o diâmetro interno da fieira e o diâmetro externo do miolo. Os vedantes são

usualmente perfis, como tal utilizam uma feira especificamente desenhada de acordo com a configuração do perfil que se pretende, esta terá as dimensões e formas necessárias para a obtenção do produto. Os polímeros possuem valores destes rácios que asseguram um bom desempenho da extrusora.

A seguir ao fuso da extrusora, pode existir a colocação de uma placa perfurada, também designada por crivo, que tem como principais objetivos: o aumento de pressão, a quebra do fluxo rotacional, a homogeneização do material e fornecimento de suporte para a tela. A última é uma malha metálica com determinado tamanho de malha (20 a 80 *mesh* ^[49]) que origina um aumento de pressão e retira alguns elementos não plastificados do produto.

- **Puxo**

Após a extrusão é necessário controlar a tensão no material e a velocidade do arrefecimento. É o puxo que controla toda a produção de uma extrusora, pois atua como passo limitante do processo, estabelecendo a velocidade de produção, com a extrusora a trabalhar de forma contínua e estacionária. As dimensões finais do produto vão depender da velocidade, compressão e tensão implementadas. A velocidade e a força perpendicular ao material, exercida pelo puxo (de forma a exercer deslocamento), devem ser suficientes para que o produto consiga chegar ao final da linha, não escorregando, mas não devem ser excessivas ao ponto de distorcer o produto que acabou de ser extrudido e arrefecido. Os equipamentos devem estar alinhados de forma a não originar produtos não conformes.

2.3.3 Principais Dificuldades de Operação

A Tabela 2 sumaria os problemas mais comuns na operação de uma extrusora, assim como as possíveis causas. De salientar que a Tabela 2, foi elaborada tendo por base a observação diária da operação das extrusoras na TUCAB, bem como algum diálogo com os operadores.

Tabela 2 – Problemas mais comuns na operação de uma extrusora

Problemas comuns	Causas prováveis
Aparecimento de bolhas no produto	<ul style="list-style-type: none"> • Fuso inadequado • Humidade (matéria-prima) • Contaminação (matéria-prima) • Acumulação de material na feira • Temperatura na feira inadequada • Aditivos incompatíveis • Temperatura de fusão elevada
Aparecimento de partículas no produto	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de fusão baixa • Temperatura de operação inadequada
Ovalização	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de residência de arrefecimento curto • Utilização de vácuo • Rácios DDR e DRB inadequados
Produto com rugosidade ou outras alterações de superfície	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturas de operação inadequada • <i>Design</i> fuso inadequado • Débito da extrusora elevado • Sujidade (câmara e fuso) • Desenho inadequado dos canais de escoamento da feira (acumulação de material) • Humidade • Plastificação do material no fuso

3. Materiais e Métodos

O âmbito deste estudo compreende a aferição e comparação das propriedades termomecânicas e de resistência química do SEBS em comparação com o EPDM. De modo a serem alcançados os resultados, os materiais e equipamentos utilizados, bem como as metodologias aplicadas, serão descritos de seguida.

3.1 Materiais

De forma a comparar as propriedades dos elastómeros vulcanizados e termoplásticos, selecionou-se uma gama de materiais, com a qual o projeto foi delineado e desenvolvido. Foram utilizadas 4 amostras de SEBS, todas elas fornecidas em grânulos e baseadas no *Kraton G 1650*. Por outro lado, os perfis de EPDM foram obtidos através de pedaços não vulcanizados e fornecidos pela *Compogal*.

Para simular o contacto com alguns agentes de agressão química, utilizaram-se os seguintes compostos em diferentes concentrações: limpa-vidros comercial (*Continente*), n-hexano (*Fisher Chemical*, com pureza de 95%), hipoclorito de sódio comercial (*Continente*) na concentração de $1,07 \times 10^{-4}$ M, etileno glicol (*Riedel-de Haën*, com pureza de 99,5%) e ácido clorídrico (*Fisher Chemical*, com pureza de 37%) na concentração 1 M.

3.1.1 Preparação de Amostras de SEBS e EPDM

No âmbito da realização desta dissertação, a produção dos perfis de SEBS, engloba dois processos distintos. Inicialmente, a *Compogal Indústria de Polímeros SA* prepara a mistura polimérica, composta pelo polímero SEBS, neste caso o *Kraton G 1650* e alguns aditivos e enchimentos. O processamento do produto comercializado pela *Compogal* envolve o aquecimento da mistura, a sua extrusão e a granulação do produto.

Nas amostras em teste, o *Kraton G 1650* possui um rácio de estireno e etileno/butileno (fase elastomérica) de 29/71 (mássico), sendo que posteriormente os aditivos poderão trazer melhorias de desempenho ^[50]. A Figura 17 é demonstrativa das diferentes quantidades utilizadas.

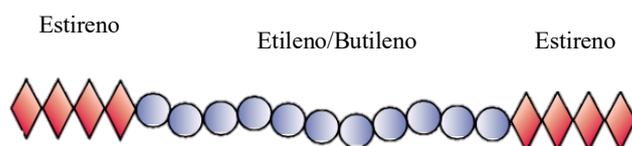


Figura 17 - Representação esquemática do SEBS

Tipicamente as misturas termoplásticas de SEBS da *Compogal* seguem, com variações nas composições, uma linha orientadora. Ao *Kraton G 1650*, são adicionados: polipropileno ou polietileno, aditivos (corante, estabilizadores, *etc.*), óleo e carbonato de cálcio. Todos estes componentes são incorporados com recurso a uma cuba aquecida (60 °C–70 °C), seguido de uma extrusão com uma extrusora de duplo fuso, co-rotativa. Ao estarmos na presença de misturas termoplásticas, estas podem ser processadas e reprocessadas, mantendo as propriedades. Por fim, o extrudido é seco e granulado. No Capítulo 4, irá ser discutida a influência das diferentes composições das misturas termoplásticas nas propriedades e aplicações do SEBS.

De SEBS, foram selecionados 4 tipos de diferentes durezas: o *SP28.5/XTP Natural*, o *SP65/SCZ Cristal*, o *SP56.2/PBP Preto* e o *SP28.0/SCS Cinza 8001*. Com as quatro amostras utilizadas, pretende-se complementar o estudo com a correlação das durezas e diferentes composições.

Todas as amostras utilizadas nos ensaios foram obtidas através de placas, injetadas em moldes (através da máquina: *Boy 25E*), a partir de polímero granulado. Posteriormente, para todos os testes mecânicos foram desenhados os provetes nas respetivas placas e recortados manualmente.

A preparação da amostra de EPDM foi realizada de forma distinta. Tendo por base as características dos vedantes mais utilizados em caixilharia, foram obtidos vários perfis de EPDM vulcanizado e não vulcanizado. Assim, foram realizados 3 ensaios de FTIR em diferentes perfis vulcanizados e não vulcanizados para averiguar a semelhança dos perfis. Os perfis de borracha vulcanizada não puderam ser utilizados para os ensaios, devido à sua maior espessura, e conseqüente impossibilidade de a reduzir. De forma a vulcanizar os perfis obtidos, foi utilizada uma prensa aquecida manual (*Carver Press*). O material foi dividido e colocado em moldes quadrados com 3 mm de espessura. O processo de vulcanização decorreu durante 23 minutos, à temperatura aproximada de 150 °C e com uma carga aproximada de 1,5 toneladas.

3.2 Caracterização Química

A caracterização química das diferentes amostras é de extrema importância, pois irá permitir, na discussão dos resultados, relacionar alguns dos comportamentos observados com a estrutura química. Aqui, foram utilizados dois métodos, a análise elementar e a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O primeiro, permite obter as percentagens mássicas dos elementos CHNS (*Fisons Instruments*, EA 1108-CHNS-O). Os ensaios FTIR, permitem obter uma composição semi-quantitativa, obtendo uma aproximação de composição. Estes ensaios foram realizados na TUCAB (equipamento *Thermofisher Nicolet iS5*) com uma gama de números de onda desde 400 cm^{-1} até 4000 cm^{-1}). Com recurso a um cristal diamante para os TPE e um cristal de germânio utilizado para o EPDM (vulcanizado e não vulcanizado), foram obtidos os diferentes espectros e aproximações de composições, permitindo assim perceber a influência dos compostos utilizados para a formulação dos produtos.

3.3 Caracterização Termomecânica

De modo a realizar um estudo térmico e mecânico, foram selecionadas diferentes técnicas que permitem escrutinar diferentes propriedades. Assim, e tendo em conta os recursos disponíveis, foram selecionadas: a análise dinâmica termomecânica (DMTA), a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), a análise termogravimétrica (TGA) e ainda testes de compressão dos diferentes provetes.

A DMTA (equipamento *Netzsch DMA 242*, análise em geometria ‘*Dual Cantilever*’, de -120 °C até 120 °C , a 2 °C/min), é uma técnica que permite caracterizar o comportamento viscoelástico dos materiais. Com recurso a variações de temperatura e aplicando tensões repetidas no material, o DMTA ajuda a localizar a temperatura de transição vítrea (T_g). As análises de TGA (realizadas no equipamento *TA Instruments* (modelo Q500) desde a temperatura ambiente até aos 600 °C , com uma velocidade de 10 °C/min) e DSC (realizadas no equipamento *TA Instruments* (modelo Q100) com 3 ciclos consecutivos por amostra: temperatura ambiente até 250 °C , 250 °C até -80 °C e -80 °C até 250 °C , a uma velocidade de 10 °C/min) são usualmente complementares, permitindo estudar a estabilidade térmica dos materiais, bem como permite analisar as temperaturas características dos eventos térmicos que ocorrem (transição vítrea, fusão, cristalização,

etc.). Foram utilizadas a temperaturas de pico para as temperaturas de fusão dos diferentes materiais. Os testes de compressão foram realizados em dois momentos (*Hegewald & Peschke, Inspekt Mini Series*, com uma célula de carga de 3kN): nos provetes recém-preparados e após os testes de resistência química e *weathering*. Estes testes permitem perceber o comportamento mecânico do provete perante a aplicação de uma força unidirecional (axial). Foram colocados dois paralelepípedos ($\approx 12\text{mm} \times 12\text{mm} \times 6\text{mm}$) empilhados de forma a garantir uma espessura reconhecível pela máquina ($\approx 12\text{ mm}$). O teste realizado é um teste de recuperação, onde o material foi comprimido à taxa de 1mm/min até uma extensão de 20%, registando-se a evolução da tensão, e depois aliviava-se a carga até à recuperação da altura inicial. Deste ensaio podem retirar-se diferentes resultados, tais como o módulo de elasticidade, percentagem de alongamento (comprimento e largura), percentagem de aumento de área e a percentagem de recuperação.

3.4 Resistência Química

Foram colocados 5 provetes de cada material em caixas plásticas herméticas onde foram submergidos nas substâncias previamente definidas (solução aquosa de hipoclorito de sódio, limpa vidros, ácido clorídrico, n-hexano e etileno glicol). Os provetes ficaram durante 10 dias seguidos expostos às substâncias, numa estufa, com uma temperatura constante de 25 °C. No final deste período, os provetes foram retirados e secos na mesma estufa, durante 2 horas, a uma temperatura de 25 °C.

3.5 *Weathering*

Na impossibilidade de realizar testes *weathering* segundo a Norma ASTM G53-96, foi estudado um método que poderia representar o efeito desejado. Para tal, e tendo em conta todas as condicionantes, foi estudado o melhor lugar para colocar os materiais. Este lugar teria que expor ao máximo os provetes aos agentes meteorológicos (radiação solar, chuva, poluição, vento e humidade). Seguidamente, seria importante garantir uma avaliação intermédia dos provetes, de forma a verificar o efeito do tempo de exposição.

Assim, foi o escolhido o telhado do Piso 0 do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra. Aqui foram colocados todos os provetes pendurados numa corda com molas; testaram-se 10 provetes de cada material, perfazendo

um total de 50 provetes. Foi definido um total de 42 dias de exposição, sendo que ao final de 21 dias, 5 provetes de cada material foram retirados para posterior caracterização.

De ressaltar que a *Compogal Indústria de Polímeros SA* tem vindo a realizar estes testes normalizados. De forma a enriquecer o presente estudo, esses resultados foram fornecidos para comparação.

4. Apresentação e Discussão de Resultados

Este capítulo tem como objetivos expor e analisar todos os resultados obtidos após o seu tratamento. Assim, através de toda a informação recolhida e outros resultados de

algumas fontes bibliográficas irá ser realizada a discussão sobre as propriedades dos materiais em estudo.

Os resultados apresentam-se pela ordem das técnicas seguida no capítulo anterior, com exceção para o ponto 4.5 que mostra alguns resultados fornecidos pela *Compogal Indústria de Polímeros SA* e pela *Tucab*.

4.1 Composição Química

A composição química das amostras testadas começou por ser aferida com a realização de várias análises FTIR. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nas quatro gamas de SEBS e também no perfil de EPDM.

Tabela 3 – Composição química maioritária das amostras de SEBS e EPDM

Materiais	SEBS	SEBS	SEBS	SEBS	EPDM
	Natural	Preto	Cristal	Cinza	
	(%m/m)	(%m/m)	(%m/m)	(%m/m)	(%m/m)
Estireno/Etileno – Butadieno/Estireno	24.6	22.1	30.4	21.7	-
Polipropileno	21.3	-	26.8	16.00	-
Carbonato de Cálcio	33.7	47.4	-	38.7	-
Poli (Etileno:Propileno:Dieno)	20.4	-	25.6	23.6	37.1
1, 2 – Epoxi 5,9 - Ciclododecadieno	-	10.7	-	-	-
Poli (Etileno:Propileno)	-	19.8	-	-	-
Poli (Estireno:Decametileno)	-	-	17.2	-	-
Molibdato de Cálcio e Zinco	-	-	-	-	17.7
RTV 730 (<i>filler</i>)	-	-	-	-	40.2
Morpholine HCl	-	-	-	-	5.0

As composições obtidas através das análises FTIR resultam de uma avaliação e combinação com informação de uma base de dados de materiais da Tucab. Esta análise é feita pelo software *Omnice 8* do equipamento já mencionado. Ao observar os gráficos do Anexo A, entende-se a similitude entre as gamas de SEBS para os comprimentos de onda entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , onde se localiza vulgarmente a resposta ao estiramento das ligações C-H, o que corrobora com a análise obtida, devido à grande quantidade dos

grupos C-H nos polímeros. A presença do Carbonato de Cálcio em todas as gamas de SEBS, com exceção para o SEBS Cristal, é evidenciada pela presença de um pico perto de 900 cm^{-1} e um claro aumento de pico na zona dos 1450 cm^{-1} , zonas onde usualmente existe o estiramento da ligação C – O nos grupos CO_3^{2-} [51]. Também um maior pico no SEBS Preto, comparando com as restantes gamas, na região dos 1500 cm^{-1} , zona onde usualmente se exibem os estiramentos das ligações C = C, ao analisar a sua composição, esta gama de SEBS é a única que contém o material 1,2-Epoxi-5,9 Ciclododecadieno (10.72 % (m/m)), é no composto cíclico presente que os grupos C = C se evidenciam [51]. Todas as gamas estudadas apresentam picos menos intensos entre os 1500 e 1370 cm^{-1} , zona onde as ligações C – H também mostram as suas deformações angulares (*bending*), sendo esse pico mais evidenciado no SEBS Preto, onde existe uma sobreposição dos estiramentos das ligações C – O, com o *bending* das ligações C – H. Já o SEBS Cristal, por não possuir o Carbonato de Cálcio, o pico exibido na mesma zona de menores números de onda, é menor que os supramencionados.

Quanto ao EPDM, a Tabela 3 revela alguns compostos menos familiares. Em maior quantidade mássica, encontra-se o RTV 730, que é uma borracha baseada em flúor e silício utilizada como selante para aumentar a capacidade da borracha resistir a diferentes tipos de fluidos, numa larga gama de temperaturas. É comercializado em forma de pasta e ao reagir com ar e alguma humidade cria uma borracha mais coesa e com uma maior capacidade para vedar [52]. O molibdato de cálcio e zinco é um aditivo utilizado como retardante de chama [53]. De ressaltar que o Poli (Etileno:Propileno:Dieno) tem uma composição aproximada de 50% etileno e 8% de dieno, e é o segundo constituinte com maior percentagem mássica (Anexo B). A Morpholine HCl é usualmente produzida através do processo de desidratação da Dietanolamina, com recurso a Ácido Sulfúrico [54]. A sua utilização tem como objetivo garantir que o EPDM tem uma maior resistência à corrosão por meio de gases.

No espectro obtido com o EPDM (Anexo B), observa-se, tal como nas gamas de SEBS, o aparecimento de picos entre os 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , devido ao estiramento das ligações C – H. Associado a isto, a chamada ‘Zona das Impressões Digitais’ ($< 1200\text{ cm}^{-1}$) é onde se regista mais atividade. É visível no Anexo B, os diferentes espectros dos compostos presentes no EPDM. O Morpholine HCl, apresenta picos entre os 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , demonstrativos do estiramento de ligações C – H, no entanto também exhibe picos perto dos 1200 cm^{-1} , devido à presença de ligações C – N na sua estrutura [51]. O

bending das ligações C – H é observado no Poli (Etileno:Propileno:Dieno) e também no Morpholine HCl.

A presença de picos em zonas de menor número de onda, 800 cm^{-1} no RTV 730 e no Molibdato de Cálcio e Zinco, devem-se à presença de ligações Si – O e Mo – O, respetivamente [51], [55]. A presença de picos na zona dos 3400 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligações O – H [51].

De ressaltar que a análise FTIR em moléculas com muitos átomos torna-se mais difícil, devido ao elevado número de centros vibracionais e todas as interações entre eles.

Os resultados da análise elementar apresentam-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição elementar das gamas de SEBS e EPDM

Elemento	SEBS Natural	SEBS Preto	SEBS Cristal	SEBS Cinza	EPDM
	(%m/m)	(%m/m)	(%m/m)	(%m/m)	(%m/m)
N	0.30 ± 0.07	0.26 ± 0.04	0.37 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.11 ± 0.07
C	69.48 ± 0.19	58.35 ± 0.19	84.45 ± 0.26	66.97 ± 0.12	71.47 ± 0.24
H	11.28 ± 0.29	8.88 ± 0.13	15.50 ± 0.06	10.64 ± 0.12	6.22 ± 0.18
S	< 100 ppm*	< 100 ppm*	< 100 ppm*	< 100 ppm*	0.65 ± 0.01
Total (%m/m)	81.06	67.49	100.32	77.94	78.45

*Limite de deteção do equipamento

Verifica-se primeiramente uma evidente diferença nos elementos presentes, já que se confirma que nos perfis de EPDM existe a presença de enxofre, enquanto que em todas as gamas de SEBS este não é detetado pelo equipamento. A presença deste elemento deve-se ao processo de vulcanização. Por outro lado, todos os materiais estudados apresentam valores residuais do elemento N, podendo desta forma ser uma pequena contaminação

Na composição do SEBS Cristal, verificam-se elevados teores de carbono e hidrogénio, sendo estes superiores a qualquer outro material presente no estudo. Esta diferença deve-se ao facto de este material ser constituído apenas por polímeros, não tendo na sua constituição cargas inorgânicas, o que não acontece nos restantes. Ou seja, a técnica da Análise Elementar apenas deteta os elementos mencionados na Tabela 4, deste modo a soma das percentagens mássicas obtidas permite escrutinar a presença ou ausência de elementos inorgânicos (O, Mo, Ti, Zn, Ca), existentes por exemplo, em aditivos (corantes, *filler*, etc.). O SEBS Cristal, portanto, não contém estes elementos. Por

outro lado, o SEBS Preto é aquele que possui mais elementos não detetados. Estes resultados estão de acordo com a análise de FTIR presente na Tabela 3.

A composição química das diferentes amostras é de extrema importância, pois serve de base para a discussão das propriedades que se apresentam nas seções seguintes.

4.2 Caracterização Termomecânica

Como a própria designação indica, uma avaliação termomecânica permite escrutinar os diferentes materiais em teste em termos das suas propriedades térmicas e mecânicas. Para isso, foram realizados vários testes diferentes, nomeadamente: testes de compressão, DSC, TGA e o DMTA.

○ Teste de Compressão

A realização de testes de compressão aos materiais em verde permite conhecer os diferentes módulos de elasticidade antes de estes serem sujeitos a ataques químicos ou *weathering*, permitindo assim avaliar depois as alterações ocorridas nessas experiências. A Tabela 5 exibe os resultados obtidos, tendo por base uma média de 3 ensaios.

Tabela 5 - Resultados dos testes de compressão aos materiais em verde

Material	Módulo Elasticidade (kPa)
SEBS Preto	8550 ± 231
SEBS Cristal	8715 ± 448
SEBS Cinza	16389 ± 262
SEBS Natural	22218 ± 762
EPDM	8123 ± 596

Um maior módulo de elasticidade significa que o material consegue suportar mais carga sem sofrer deformação significativa sendo, portanto, um material mais rígido. O módulo de elasticidade das amostras de SEBS Cinza e Natural é muito superior devido à presença do seu corante, o dióxido de titânio (informação obtida através da TUCAB); este está em maior quantidade no SEBS Natural, pois a cor cinza é obtida com uma mistura do corante referido com o corante preto, baixando o teor do primeiro. Por outro lado, o SEBS Preto é que possui menor módulo de elasticidade. Este é o único que possui

na sua composição um composto cíclico (1,2 – Epoxi 5,9 – Ciclododecadieno), composto este que se coloca entre as cadeias poliméricas, aumentando o espaço livre entre estas, tornando o SEBS Preto menos rígido.

O EPDM demonstra ter o menor dos módulos de elasticidade, no entanto tendo em conta dos desvios o resultado é equiparado ao SEBS Preto. De todos os materiais, o EPDM é o que possui maior teor em Poli (Etileno:Propileno:Dieno), associado a isso também é o único material do estudo que não possui anéis aromáticos na sua composição, conferindo-lhe assim uma menor rigidez.

o DSC

As análises DSC têm como objetivo detetar diferenças nas trocas de energia na amostra sob a forma de calor. Assim, as amostras são sujeitas a um programa de variação de temperatura ao longo do tempo. Através dos gráficos presentes nos Anexos C e D, é perceptível a existência de um evento térmico endotérmico a temperaturas negativas no gráfico do EPDM, mas todas as amostras de SEBS mostram picos diferentes, na zona de aquecimento.

Quando sujeitas a um aquecimento, as amostras de SEBS mostram um pico endotérmico a rondar os 150 °C, como se pode observar na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados de DSC para as amostras de SEBS e EPDM

Material	T_m (°C)	T_g (°C)	ΔH_f (J/g)
SEBS Preto	148.41	-	7.47
SEBS Cristal	150.07	-	15.13
SEBS Cinza	150.02	-	14.45
SEBS Natural	153.72	-	20.23
EPDM	-	-50.79	-

O EPDM, ao estar vulcanizado, a reticulação existente não permite que as cadeias se movimentem (reorganizem), quando sujeitas ao calor, assim não apresenta eventos térmicos a partir de 0 °C até 250 °C, demonstrando assim ser um material amorfo. Já abaixo dos 0 °C o SEBS é termicamente mais estável, não existindo quaisquer eventos térmicos.

A visualização dos picos do SEBS permite perceber que o SEBS Preto é o que exibe um menor pico, apesar de todos possuírem algum evento, o SEBS Preto acaba por ter um menor ΔH_f . Este evento térmico deve-se ao elevado teor em CaCO_3 (Tabela 3), que impede que os polímeros se alinhem e cristalizem, originando uma menor entalpia de fusão. Associado a isto, também a presença do composto 1,2 – Epoxi 5,9 – Dodecadieno pode colocar-se entre as cadeias, dificultando a cristalização. O uso do Carbonato de Cálcio, cuja degradação térmica ocorre acima dos $800\text{ }^\circ\text{C}$ [56], leva a que o SEBS Cristal, ao não o possuir na sua composição, tenha um maior pico na análise DSC. A fusão (T_m) da fase rígida do SEBS ocorre perto dos $165\text{ }^\circ\text{C}$ para compostos com polipropileno [57], dependendo do seu teor, esta pode variar. O SEBS Preto não possui Polipropileno pelo que possui a temperatura de fusão mais baixa.

No caso do EPDM, a sua transição vítrea ocorre perto dos $-54\text{ }^\circ\text{C}$, sendo essa a zona onde exibe o pequeno pico endotérmico [58].

○ Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica tem como principal objetivo averiguar a variação da massa de uma amostra, quando sujeita a uma gama de temperaturas e pressão definida. Os resultados da análise estão presentes nas Figuras 18 e 19.

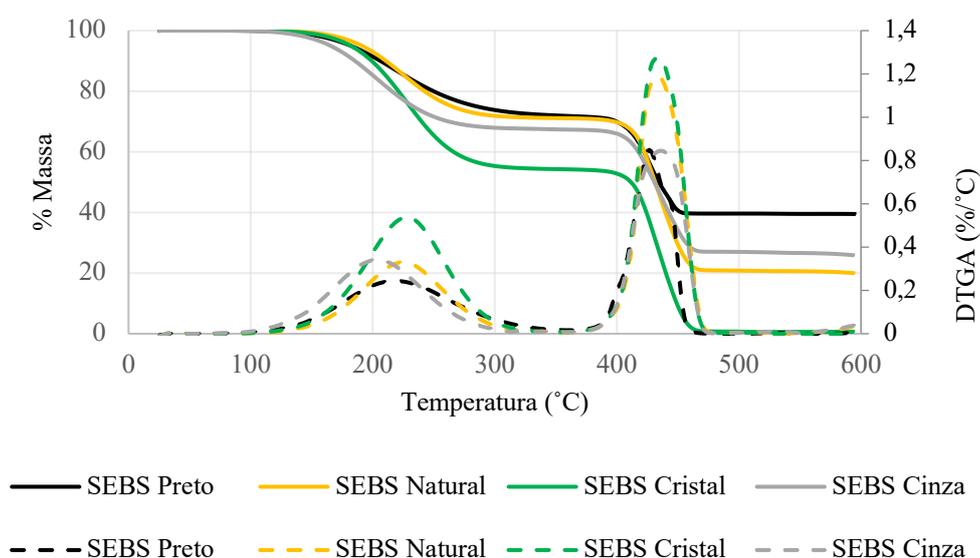


Figura 18 - Resultados de TGA (linhas sólidas) e DTGA (linhas tracejadas) das amostras de SEBS

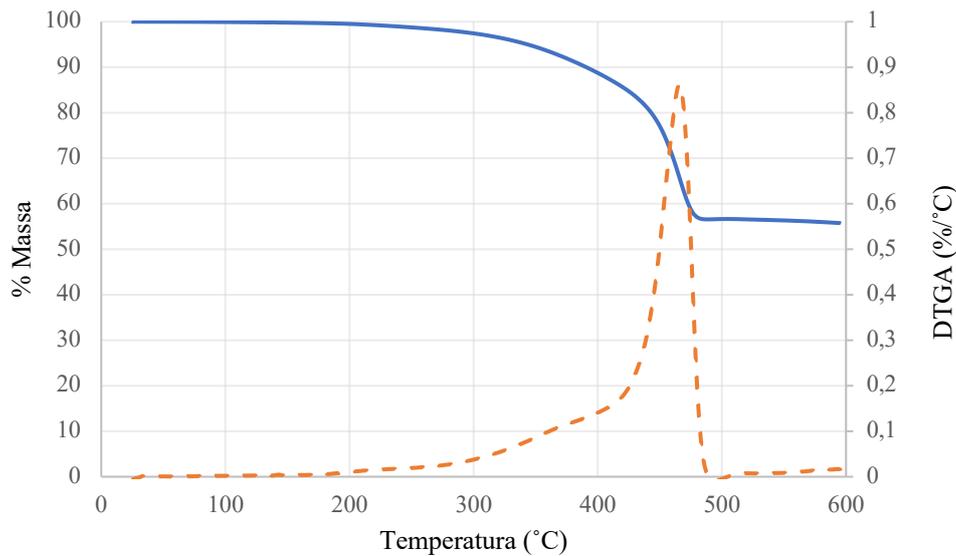


Figura 19 – Resultados de TGA (linha sólida) e DTGA (linha tracejada) da amostra de EPDM

Os resultados da Análise Termogravimétrica demonstram, através das Figuras 18 e 19, que o SEBS Cristal é o único que se degrada por completo no decorrer da análise. O SEBS Preto foi o que demonstrou melhor resultado no que à perda de massa diz que respeito, ficando em aproximadamente 60 % de resíduo. Já no SEBS Cinza, o resíduo ronda os 40 %, resultados estes que seriam expectáveis, visto que estes dois TPE são os que possuem os maiores teores de Carbonato de Cálcio, como tal o efeito da temperatura na degradação do Carbonato de Cálcio, apenas acontece a partir dos 750 °C, sendo que o resíduo presente é efetivamente o CaCO_3 [59]. No mesmo sentido, o SEBS Cristal degrada-se por completo, pois na sua composição não apresenta Carbonato de Cálcio (Tabelas 3 e 4).

A degradação térmica do SEBS ocorre em duas etapas (degraus). Primeiramente, e porque na sua composição o *Kraton G1650*, que é a base dos SEBS estudados, possui na sua formulação óleos na mesma quantidade aproximada de polímero [57]. Não conhecendo a natureza destes óleos, mas sabendo que: as extrusões de SEBS na TUCAB não excedem os 175 °C e que o *Kraton G1650* utilizado é termicamente estável até aproximadamente 340 °C [60], prevê-se que o primeiro degrau observado se deve à volatilização de alguns componentes e à degradação desses óleos. Associada a esta degradação, também neste degrau, por volta dos 280 °C existe alguma degradação térmica de Polipropileno [61]. A segunda fase de degradação, a rondar os 400 °C, é realmente onde as fases poliméricas se degradam, como é exemplo o *Kraton G1650* [60].

Tabela 7 - Resultados da primeira e segunda fase de degradação térmica de SEBS e EPDM

Material	$T_{\text{onset 1}}$ (°C)	$T_{\text{onset 2}}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)
SEBS Preto	166.8	409.6	210.9
SEBS Cristal	185.1	413.7	200.9
SEBS Cinza	158.3	410.7	189.7
SEBS Natural	182.7	413.8	212.9
EPDM	424.1	-	389.6

A Tabela 7 apresenta temperaturas retiradas das Figuras 7 e 8 que permitem concluir sobre a estabilidade térmica dos materiais. A grandeza $T_{10\%}$ (temperatura à qual o material perde 10% da sua massa inicial), tem como objetivo perceber, após uma degradação de 10% em massa, qual é o material cuja temperatura se encontra mais baixa, e assim perceber qual o SEBS que sofre mais cedo a degradação térmica. Assim, percebe-se que o SEBS Cinza é aquele que mais rapidamente se degrada, possuindo a menor temperatura de início de degradação $T_{\text{onset 1}}$, e a menor $T_{10\%}$; tal facto deve-se à sua composição. Pela análise FTIR percebe-se que o SEBS Cinza é, dos quatro SEBS, o que possui menor teor do copolímero Estireno – Etileno/Butadieno – Estireno (Tabela 3), o que significa possuir um menor teor em estireno, originando um material menos estável termicamente; desta forma, os compostos que se degradam primeiro têm maior proporção na formulação do SEBS Cinza, contribuindo para uma degradação mais rápida. A maior presença, nas quatro gamas de SEBS, de Poli (Etileno:Propileno:Dieno) no SEBS Cristal permite perceber que um maior teor confere uma temperatura de *onset* maior, o SEBS Cristal não é o único caso onde existe esta influência, como se poderá observar de seguida.

O EPDM teve o comportamento esperado, ao se degradar a temperaturas mais elevadas, devido à sua vulcanização e maior teor de Poli (Etileno:Propileno:Dieno), tal como o SEBS Cristal. A borracha EPDM pura, possui uma temperatura de pico de decomposição que ronda os 413 °C, ao ser testada esta borracha degradou-se por completo, ao contrário do que aconteceu nesta análise, na qual restou mais de 50% da massa inicial de EPDM. Esta resposta deve-se a na sua composição possuir materiais que aumentam a sua estabilidade térmica (Tabela 3) e à presença de elementos inorgânicos na sua composição (Tabela 4) [62].

○ **DMTA**

Uma das aplicações da análise DMTA é localizar a temperatura de transição vítrea, possibilitando assim definir a gama de operação térmica dos materiais em estudo. Os resultados da Tabela 8, foram retirados dos testes realizados à frequência de 1 Hz.

Tabela 8 - Resultados obtidos na análise DMTA

Material	E' (1Hz) (MPa)	T_g (°C)
SEBS Preto	6.69 ± 0.52	-72.38 ± 0.71
SEBS Cristal	5.31 ± 0.58	-83.00 ± 1.15 -23.85 ± 1.29
SEBS Cinza	17.47	-76.90 -21.90
SEBS Natural	22.84 ± 5.87	-78.72 ± 4.57 -18.44 ± 1.21
EPDM	17.02 ± 0.52	-47.40 ± 1.08

É visível através da Tabela 8, a presença de uma temperatura de transição vítrea em toda a gama de SEBS perto dos -80 °C. A transição vítrea da fase elastomérica do SEBS ocorre na zona dos -60 °C, no entanto esta pode sofrer alterações caso os aditivos incorporados se acumularem nesta fase [16]. A transição vítrea dos blocos de estireno não é visível, pois a análise só foi levada até aos 120 °C, estando esta perto dos 165 °C [57]. Existem, no entanto, algumas (poucas) diferenças nas primeiras T_g obtidas, um maior teor de SEBS (Tabela 3) e um menor teor em elementos inorgânicos (Tabela 4) confere aos materiais uma temperatura de transição vítrea ainda mais negativa, como seria de esperar pois existe um maior teor em estireno.

No caso do SEBS Cinza, Natural e Cristal, existe a presença de uma segunda temperatura de transição vítrea perto de -20 °C, sendo esta muito menos visível no SEBS Cristal. Esta temperatura, é tipicamente a T_g do Polipropileno [63], verificando-se assim uma imiscibilidade entre os componentes das amostras estudadas [57], já que o SEBS Preto, não exibiu qualquer T_g nessa gama, por não possuir Polipropileno na sua composição.

A análise do módulo elástico (E') a 1 Hz, permite perceber se o material é mais ou menos rígido, para além disso quando existe o seu decréscimo é tipicamente onde

existe uma zona de transição vítrea. Tal como seria de esperar, através da Tabela 4, os maiores teores de inorgânicos provocam um aumento na rigidez dos materiais, com exceção para o SEBS Preto, que como já mencionado possui maior espaço livre entre as cadeias.

Também no EPDM surge uma temperatura de transição vítrea negativa. Tipicamente o EPDM exhibe uma transição vítrea perto dos $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [64], sendo que segundo a literatura, esta pode ser alterada consoante os aditivos plastificantes utilizados [18].

4.3 Resistência Química

Na simulação do contacto dos vedantes com diferentes substâncias, foram seleccionadas as substâncias que se seguem. Escolheram-se soluções de limpa-vidros e hipoclorito de sódio pela relação com as atividades de limpeza. O recurso a um hidrocarboneto deriva da utilização de EPDM nas mangueiras e vedantes utilizados para transporte de gasolina, desta forma seria interessante verificar o comportamento do SEBS perante uma mesma substância. A seleção do ácido clorídrico visa complementar o estudo, na medida em que o hipoclorito é uma base, deste modo testa-se também um ácido forte. A inserção do etileno glicol no presente estudo, tem por base uma experiência comercial negativa. A *Tucab* observou que alguns dos tubos de SEBS extrudidos, quando sujeitos a um contacto permanente com uma solução de etileno-glicol durante algum tempo, começaram a exibir defeitos que afetam o desempenho do material. Assim, o teste com o etileno-glicol tornou-se absolutamente necessário.

O principal objetivo dos testes de resistência a agressores químicos é perceber que alterações ocorrem no material, nomeadamente no seu aspeto e módulo de elasticidade.

Ao nível do aspeto, e porque os materiais foram colocados todos juntos nos mesmos recipientes herméticos, ao existir um contacto prolongado, os perfis de SEBS cristal e SEBS Natural apresentaram uma coloração amarela. Esta coloração ocorreu sobretudo no contacto com o n-Hexano, mas também no limpa-vidros e no hipoclorito de sódio. Também ao tato, no contacto com o n-Hexano, os provetes ficaram com texturas diferentes, notando-se algumas rugosidades. A Figura 20 mostra um exemplo da coloração amarela obtida.



Figura 20 - Exemplo da coloração amarela no contacto do SEBS com o n-Hexano

A Figura 21 mostra os resultados dos testes de compressão após os ataques químicos, comparando com os testes em verde.

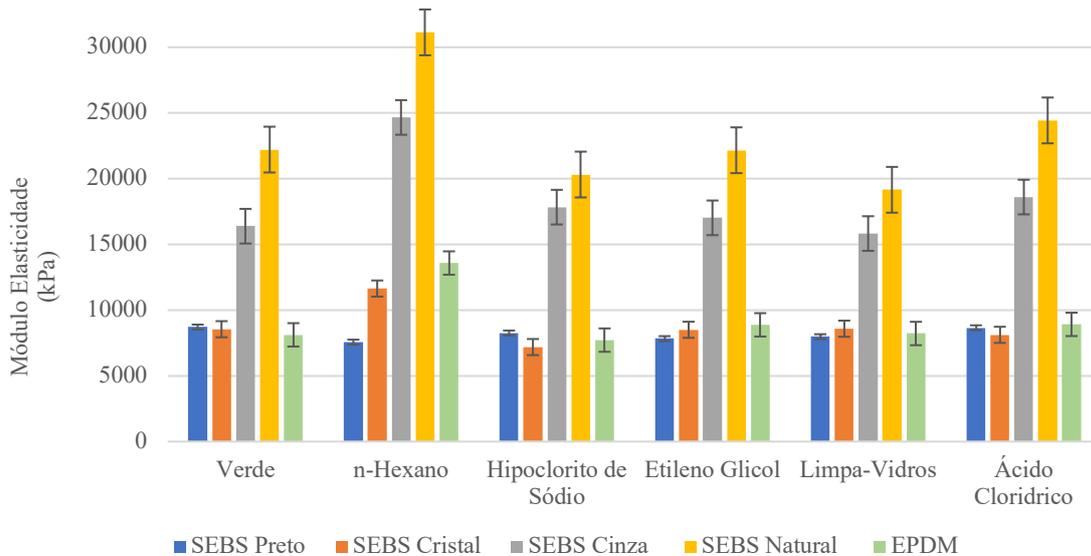


Figura 21 - Resultados dos testes de compressão para os ataques químicos

A vista geral dos resultados obtidos para o módulo de elasticidade permite perceber que na maioria dos testes realizados os módulos não sofreram grandes alterações, com exceção para os testes com o n-Hexano e o Ácido Clorídrico. Estes resultados são mais visíveis nos SEBS Natural e Cinza, onde existiu uma maior variação do módulo da elasticidade. O hidrocarboneto utilizado neste ataque químico penetrou nos materiais estudados causando alterações significativas nos módulos de elasticidade. Todos os materiais sofreram um aumento do seu módulo de elasticidade, com exceção para o SEBS Preto. Este possui um melhor comportamento devido a, na sua composição, possuir um composto que lhe confere mais estabilidade, o 1, 2 - Epóxi 5, 9 - Ciclododecadieno. Estes materiais, são adicionados a polímeros com o objetivo de aumentar a sua resistência química e térmica, configurando assim um SEBS mais resistente a ataques químicos. Mesmo o EPDM não conseguiu resistir ao ataque do n-Hexano sofrendo também um aumento da sua rigidez. O n-Hexano, possui uma estrutura apolar, como tal tem afinidade com alguns constituintes dos polímeros, tais como:

Polipropileno, Poli (Etileno:Propileno:Dieno), *etc.* Da gama de materiais, aqueles que os contêm foram os que foram mais atacados pelo n-Hexano [57], [65]. Este ao interagir com os polímeros mencionados, faz com que estes migrem da matriz polimérica, que aumenta os teores em Estireno, aumentando também os módulos de elasticidade.

De ressaltar que todos os testes têm uma pequena variância nos módulos obtidos, no entanto, o teste mecânico que foi realizado esteve sujeito a fatores que originam alguma variabilidade, tais como: as variações de espessura da amostra, o corte dos paralelepípedos, o posicionamento da célula de carga para o início do teste, *etc.* Isto significa que apesar dos desvios, com o recurso às barras de erro, é perceptível em que ataques químicos os materiais sofreram alterações.

4.4 Weathering

Como já referido anteriormente, este teste teve a duração de 42 dias, nos quais ao final de 21 dias foram recolhidos metade dos materiais expostos para testar. Assim, verificaram-se muito poucas alterações no aspeto de todos os materiais; tirando algumas partículas de poluição aderidas, os materiais encontravam-se intactos e sem qualquer dano ou alteração de superfície visível. A Figura 22, apresenta os resultados obtidos para o módulo de elasticidade.

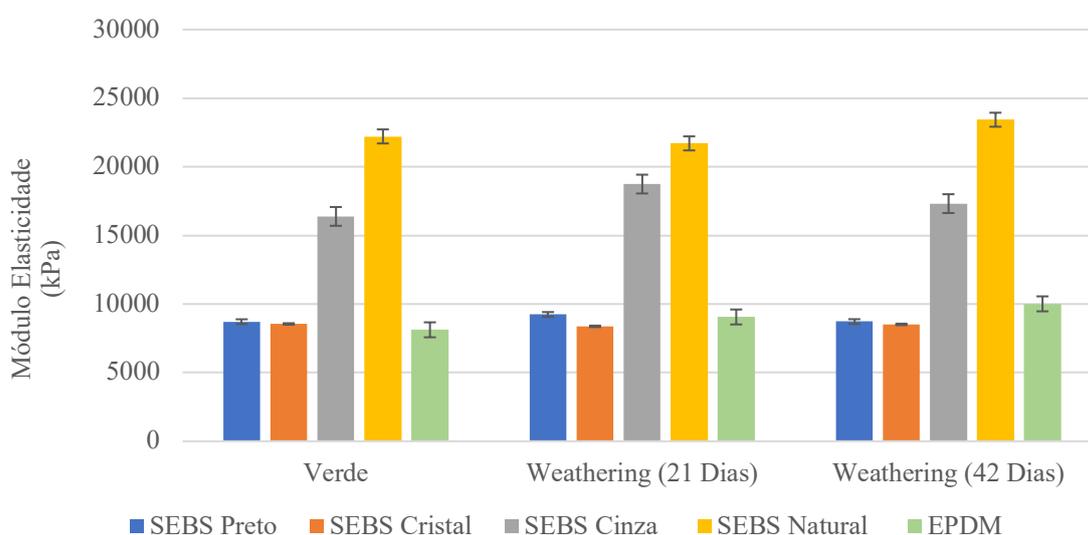


Figura 22 - Resultados dos testes de compressão para os ensaios weathering

Tal como referido anteriormente, também aqui os resultados foram muito similares aos testes em verde, notando-se apenas um ligeiro aumento no módulo da elasticidade após os 42 dias. Mesmo assim, tendo em conta a variabilidade conhecida dos

testes mecânicos, pode-se afirmar que ao final de 42 dias, os materiais mantiveram a sua rigidez.

4.5 Outros

A colaboração da *Compogal Indústria de Polímeros SA* permitiu obter alguns resultados, mas apenas do SEBS, visto que os testes por eles realizados são apenas ao TPE em estudo e não englobam os elastômeros vulcanizados. Assim foram fornecidos resultados no que diz respeito a: dureza (realizado pela Norma ISO 868), MFI (*melt flow index*, realizado pela Norma ISO 1133), e resistência a abrasão (realizado pela Norma ISO 4649). A Tabela 9 mostra os resultados referidos.

Tabela 9 – Dureza, Melt Flow Index e Resistência a Abrasão das diferentes gamas de SEBS

Composto	Dureza (Shore A)	MFI (g/10min)	Abrasão (mm³)
SEBS Preto	61.0	6.9	-
SEBS Natural	86.0	40.8	-
SEBS Cristal	59.0	92.8	88.0
SEBS Cinza	73.0	43.5	163.0

O MFI tem como objetivo estudar o escoamento de um TPE, medindo de forma indireta a influência dos diferentes pesos moleculares em estudo. Assim, um elevado valor de MFI (quando comparado) indica um peso molecular menor e, portanto, uma maior facilidade em escoar. A resistência a abrasão que foi facultada permite perceber que o teor em elementos inorgânicos (Tabela 4) torna o SEBS Cinza mais resistente.

A dureza dos SEBS pode ser alterada consoante os teores dos diferentes materiais. Aqui, através da composição (Tabela 3), pode-se verificar que dos SEBS que possuem Poli (Etileno:Propileno:Dieno), o teor em elementos inorgânicos mais uma vez influencia o resultado obtido. A presença do Carbonato de Cálcio também contribui para o aumento da dureza dos materiais.

5. Trabalhos Futuros

Certamente que existem muitos e variados estudos sobre os TPE. Desta forma, incidir num estudo tão específico como este deixa algumas portas abertas a melhorias e alterações, estas poderão contribuir para que a *Tucab* e a *Compogal Indústria de Polímeros SA* evoluam nos seus processos industriais.

Do ponto de vista da sustentabilidade, deverá ser realizada uma Análise de Ciclo de Vida, englobando os TPE e os elastómeros vulcanizados, de forma a diferenciá-los em termos das diferentes cargas ambientais inerentes ao seu fabrico.

Ao nível termomecânico, deverão ser realizados os convencionais testes de tração de forma normalizada (ISO 527), com provetes recortados roboticamente, onde as dimensões estão especificadas. Poderá também ser realizado um teste de inflamabilidade, que permitirá perceber a resistência à chama dos diferentes materiais. Este é um estudo importante, pois poderá permitir perceber o comportamento do SEBS e do EPDM em condições de temperatura extrema ou incêndio. Poderá ainda ser realizado um teste de envelhecimento (Norma ASTM G53-96) através de uma exposição numa câmara ultravioleta.

Uma vez que o SEBS utilizado nos testes desta dissertação provém de placas injetadas em moldes, seria ainda interessante perceber a existência ou não de uma influência no modo de injeção; isto é, ao alterar o ponto de injeção, altera-se a orientação das cadeias poliméricas podendo certamente existir uma diferença nas propriedades finais do TPE.

Por fim, visando a aplicação dos perfis de SEBS em vedantes de janelas, poderá ser feito um pequeno protótipo de uma janela, na qual o vedante deverá ser de SEBS e posteriormente poderá ser realizada uma certificação energética, de forma a comprovar o desempenho do material.

6. Conclusões

O uso mais generalizado de TPE pode ter um grande impacto na ecologia industrial, como tal a fomentação ao conhecimento que permite uma melhor e maior aplicação destes materiais deve ser entendida como um incentivo à aplicação de políticas circulares e sustentáveis. O SEBS é um dos muitos TPE já utilizados em diversas indústrias e a sua natureza termoplástica, e não termoendurecível como o EPDM, permite a sua reciclabilidade, para além de que ficam na mesma garantidas as propriedades exigidas para a sua aplicação. Assim, ao analisar, discutir e contextualizar os resultados obtidos neste trabalho não se pode afirmar que dentro da gama de SEBS existam melhores ou piores materiais, pois a variabilidade de propriedades e composições obtidas, torna a sua gama de aplicações mais ampla. Por outro lado, ao colocar o EPDM em comparação, são evidentes algumas conclusões, nomeadamente: i) olhando ao segundo estágio de perda de massa, o SEBS e o EPDM têm comportamentos semelhantes; ii) os SEBS Natural, Cristal e Cinza utilizam na sua constituição uma fração do polímero de base do EPDM.

Assim, ao analisar o SEBS Preto e contextualizando a aplicação deste estudo, a aplicação de TPE em vedantes de janelas, consegue-se perceber que este é a melhor alternativa ao EPDM. É o único que não possui na sua composição o polímero base do EPDM e é também o que possui maior teor em Carbonato de Cálcio, tornando-o mais económico. Além disso, tem a mesma cor e aspeto que os perfis já utilizados de EPDM. De referir ainda que, ao limitar a sua aplicação aos vedantes em janelas mais comuns, simultaneamente limita-se a gama de temperaturas a que será sujeito (temperaturas ambiente normais), não sendo neste caso pertinente o problema da estabilidade térmica dos materiais. Para além de tudo isso, a sua rigidez pode ser alterada em função da sua aplicação, alterando os teores de cargas inorgânicas e proporção dos polímeros utilizados.

7. Bibliografia

- [1] M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., *Marine Anthropogenic Litter*. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [2] PlasticsEurope Market Research Group, “Plastics -The facts 2018,” *Plast. Eur.*, pp. 1–57, 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.01.015.
- [3] “Gaskets And Seals Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, By Application (Automotive, Electrical & Electronics), By End Use, By Region, And Segment Forecasts, 2019 - 2025.” <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gaskets-seals-market> (accessed Aug. 17, 2020).
- [4] “Global Gasket and Seals Market 2018-2022| Introduction of 3D Printing to Boost Growth| Technavio.” <https://www.businesswire.com/news/home/20180619005921/en/Global-Gasket-Seals-Market-2018-2022-Introduction-3D>.
- [5] “O plástico é mesmo mau para o ambiente? “A história está muito mal contada”.” <https://rr.sapo.pt/2018/06/05/pais/o-plastico-e-mesmo-mau-para-o-ambiente-a-historia-esta-muito-mal-contada/noticia/115066/> (accessed Nov. 05, 2019).
- [6] A. M. Lepadatu, S. Asafei, and N. Vennemann, “Recycling of EPDM rubber waste powder by activation with liquid polymers,” *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 67, no. 1–2, pp. 41–47, 2014.
- [7] “Mordor Intelligence - SEBS.” <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/styrene-ethylene-butylene-styrene-sebs-market> (accessed Feb. 21, 2020).
- [8] “TUCAB website.” <https://www.tucab.pt/pt/Home> (accessed Oct. 07, 2019).
- [9] “SGS Website.” <https://www.sgs.pt/> (accessed Oct. 07, 2019).
- [10] K.L. Mittal and A. Pizzi, *Handbook of Sealant Technology*, vol. 66, no. 4. CRC Press, 2009.
- [11] “The 2030 Agenda for Sustainable Development and the SDGs.” https://ec.europa.eu/environment/sustainable-development/SDGs/index_en.htm.
- [12] European Commission, “Desenvolvimento Sustentável: a UE define as suas prioridades,” pp. 2016–2018, 2016.
- [13] European Commission, “Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: A European Strategy for Plastics in a Circular Economy,” *COM(2018) 28 Final*, vol. SWD(2018), no. 1, pp. 1–18, 2018, doi:

- 10.1021/acs.est.7b02368.
- [14] A. R. Rahimi and J. M. García, “Chemical recycling of waste plastics for new materials production,” *Nat. Rev. Chem.*, vol. 1, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1038/s41570-017-0046.
- [15] “Global Rubber Markets.” <https://globalrubbermarkets.com/41406/world-rubber-demand-set-grow-4-annually.html>.
- [16] J. G. Drobny, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Second Edi. Elsevier, 2014.
- [17] “Good Year.” <https://corporate.goodyear.com/en-US/about/history/charles-goodyear-story.html>.
- [18] J. Mark, B. Roland, and M. Erman, Eds., *The Science and Technology of Rubber*, 4th editio. Elsevier, 2013.
- [19] W. Hofman, *Rubber Technology Handbook*. Munique: Hanser Publishers, 1989.
- [20] V. M. Il’in and A. K. Rezova, “Styrene butadiene rubber: Production worldwide,” *Int. Polym. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 10, pp. 35–44, 2015, doi: 10.1177/0307174x1504201008.
- [21] “Encyclopaedia Britannica.” <https://www.britannica.com/science/styrene-butadiene-rubber>.
- [22] B. Rodgers, Ed., *Rubber Compounding - Chemistry and Applications*. New York: Taylor & Francis Group, 2016.
- [23] “International Institute of Synthetic Rubber Producers.” <https://iisrp.com/synthetic-rubber/> (accessed May 07, 2020).
- [24] “Polymer Properties Database - SBR.” <http://polymerdatabase.com/Elastomers/SBR.html>.
- [25] N. Wall *et al.*, “NBR market worth dollar;1393.0 million by 2022 forecasts study,” *Seal. Technol.*, vol. 2018, no. 10, pp. 4–5, Oct. 2018, doi: 10.1016/S1350-4789(18)30395-7.
- [26] “Polymer Properties Database - NBR.” <https://polymerdatabase.com/Elastomers/NBR.html>.
- [27] “Market Watch - EPDM.” <https://www.marketwatch.com/press-release/at-27-cagr-ethylene-propylene-diene-rubber-epdm-market-size-set-to-register-usd-3940-million-by-2024-2019-05-30> (accessed Oct. 30, 2019).
- [28] “Rubberpedia - EPDM.” <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-epdm.php> (accessed Nov. 04, 2019).
- [29] Polymerdatabase, “Polymer Properties Database - EPDM,”

- Polymerdatabase.Com*, 2015.
<http://polymerdatabase.com/Elastomers/EPDM.html>.
- [30] “Wikipédia - Etildeno Norboneno.”
https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylidene_norbornene (accessed Apr. 01, 2020).
- [31] “ChemSpider.” <http://www.chemspider.com/> (accessed Apr. 01, 2020).
- [32] “Resinex - TPE.” <https://www.resinex.co.uk/polymer-types/tpe.html> (accessed Nov. 13, 2019).
- [33] “Grand View Research - Global TPE Market Report, 2022.”
<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/thermoplastic-elastomers-market> (accessed Nov. 12, 2019).
- [34] N. L. Allinger, *Organic Chemistry*. New York, 1976.
- [35] D. Whelan, “Thermoplastic Elastomers,” *Brydson’s Plast. Mater. Eighth Ed.*, no. March, pp. 653–703, 2017, doi: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00024-4.
- [36] C. A. Harper and E. M. Petrie, “Handbook of Plastics, Elastomers, and Composite,” in *Plastics Materials and Processes*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003, pp. 823–829.
- [37] K. Polat, I. Orujalipoor, S. Ide, and M. Şen, “Nano and microstructures of SEBS/PP/wax blend membranes: SAXS and WAXS analyses,” *J. Polym. Eng.*, vol. 35, no. 2, pp. 151–157, 2015, doi: 10.1515/polyeng-2014-0093.
- [38] “Mexpolímeros - SEBS.” <https://www.mexpolimeros.com/eng/sebs.html> (accessed Feb. 15, 2020).
- [39] T. Whelan and D. Dunning, “The Dynisco Extrusion Processors Handbook,” 1988, [Online]. Available: https://scholar.google.dk/scholar?hl=en&q=The+Dynisco+Extrusion+Processors+Handbook&btnG=&as_sdt=1%2C5&as_sdtp=#0.
- [40] AIMPLAS, “Extrusion - Extrusión como proceso de transformación - Introducción al proceso de extrusión.”
- [41] H. F. Giles, J. R. Wagner, and E. M. Mount, *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*. 2004.
- [42] J. Azevedo, “TUCAB - Report Raw Material,” Regueira de Pontes, 2018.
- [43] Industrial Extrusion Machinery, “Industrial Extrusion Machinery - Co-Extrusion.”
- [44] “SAMP Blog - Extruder Barrels and Screw.”
<https://www.sampspa.com/blog/extruder-barrels-and-screw/> (accessed Jan. 29,

- 2020).
- [45] AIMPLAS, “Extrusion - Extrusión como proceso de transformación - Husillos.”
- [46] Reiloy USA, “Reiloy USA - L/D Ratio.” <http://reiloyusa.com/processing-tips/screw-design/ld-ratio/> (accessed Mar. 31, 2020).
- [47] H. Group, “HEXPOL TPE - Extrusion Guide.” <https://www.hexpol.com/tpe/resources/tpe-academy/tpe-processing/tpe-extrusion-guide/?file=extrusion.htm&language=en> (accessed Aug. 11, 2020).
- [48] “Ferramentas de Extrusão - Esteves Group.” <https://www.estevesgroup.com/products/extrusion-tools> (accessed Jan. 29, 2020).
- [49] Boegger, “Extruder Screen Filter Discs Filter Rating up to 12 Microns.” <https://www.extruderscreens.org/extruderscreens/shape/extruder-screen-filter-discs.html> (accessed Oct. 08, 2020).
- [50] Kraton, “Kraton polymers for modification of thermoplastics.”
- [51] L. Durães, “Instrumentação e Técnicas Analíticas - Espectroscopia no Infravermelho Médio (IR/FTIR): Modos de Absorção e Reflectância Total Atenuada (ATR).” 2017.
- [52] Dow Corning, “Information about Dow Corning 730 Solvent Resistant Sealant.” 1998.
- [53] World of Chemicals, “World of Chemicals - Calcium Zinc Molybdate Properties.” <https://www.worldofchemicals.com/chemicals/chemical-properties/calcium-zinc-molybdate.html> (accessed Aug. 22, 2020).
- [54] K. Weissmehl and H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*. 1980.
- [55] A. Chithambararaj, N. S. Sanjini, A. C. Bose, and S. Velmathi, “Flower-like hierarchical h-MoO₃: New findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 5, pp. 1405–1414, 2013, doi: 10.1039/c3cy20764a.
- [56] “Science Learning Hub - Carbonate Chemistry,” 2012. <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/469-carbonate-chemistry> (accessed Oct. 09, 2020).
- [57] G. Holden, *Rubber Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999.
- [58] Netzsch, “Netzsch - Ethylene-Propylene-Diene-Rubber-Mixture (EPDM),” 2020. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/materials-applications/polymers/ethylene-propylene-diene-rubber-mixture-epdm/> (accessed Oct. 07, 2020).

- [59] K. S. P. Karunadasa, C. H. Manoratne, H. M. T. G. A. Pitawala, and R. M. G. Rajapakse, "Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 134, pp. 21–28, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.05.023.
- [60] S. Saikrasun and T. Amornsakchai, "Isothermal decomposition behavior and dynamic mechanical properties of in situ-reinforcing elastomer composites based on thermoplastic elastomers and thermotropic liquid crystalline polymer." doi: 10.1002/app.25238.
- [61] M. S. Mat-Shayuti, M. Z. Abdullah, and P. S. M. Megat-Yusoff, "THERMAL properties and morphology of Polypropylene/Polycarbonate/Polypropylene-Graft-Maleic anhydride blends," *MATEC Web Conf.*, vol. 69, p. 03001, Aug. 2016, doi: 10.1051/mateconf/20166903001.
- [62] C. Gamlin, M. Ginic-Markovic, N. K. Dutta, and N. Roy Choudhury, "Structural Effects on the Decomposition Kinetics of EPDM Elastomers by High-Resolution TGA and Modulated TGA," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 59, pp. 319–336, 2000.
- [63] Y. Wada, Y. Hotta, and R. Suzuki, "Glass transition and relaxation in the amorphous phase of isotactic polypropylene," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 23, no. 2, pp. 583–595, Mar. 2007, doi: 10.1002/polc.5070230214.
- [64] C. Komalan, K. E. George, P. A. S. Kumar, K. T. Varughese, and S. Thomas, "Dynamic mechanical analysis of binary and ternary polymer blends based on nylon copolymer/EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer," *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 10, pp. 641–653, 2007, doi: 10.3144/expresspolymlett.2007.88.
- [65] "MyKin Inc - Rubber Chemical Resistance Chart." <https://mykin.com/rubber-chemical-resistance-chart-3> (accessed Oct. 22, 2020).

8. Anexos

Anexo A – Comparação dos diferentes gráficos de FTIR obtidos para as amostras de SEBS

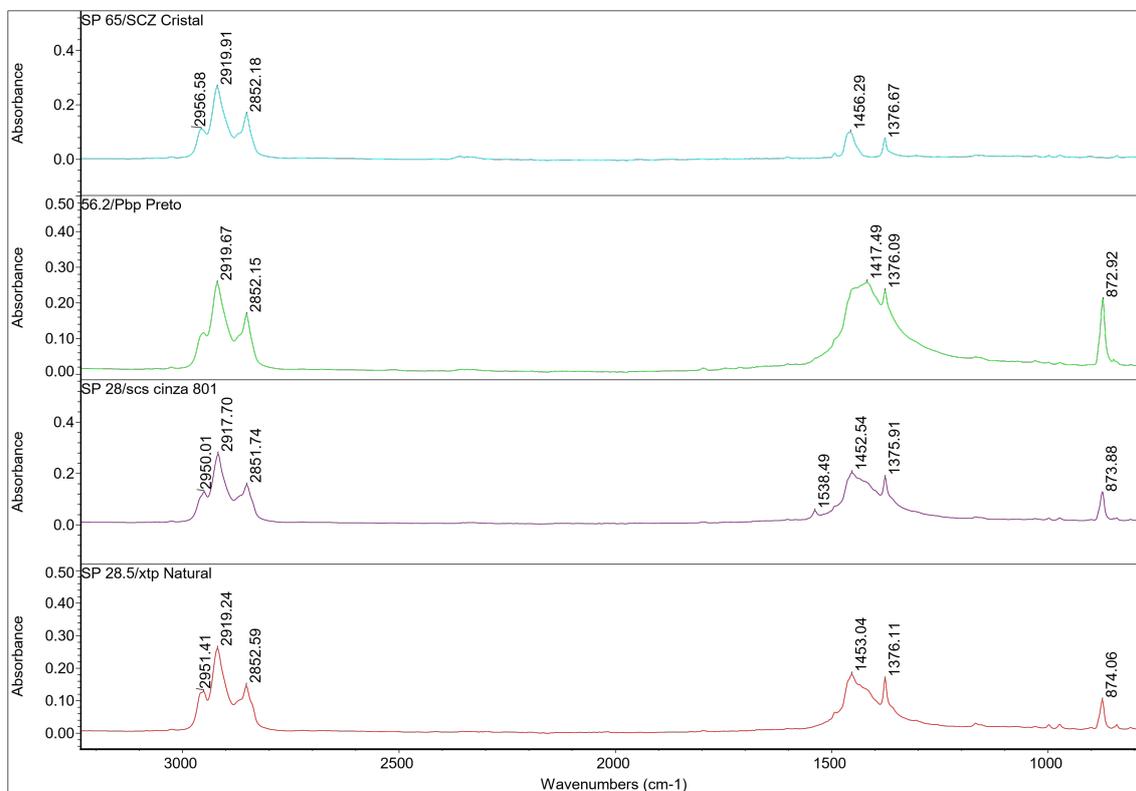


Figura A1 – Espectros de FTIR para as amostras de SEBS

Anexo B – Comparação dos diferentes gráficos de FTIR obtidos para os constituintes do EPDM

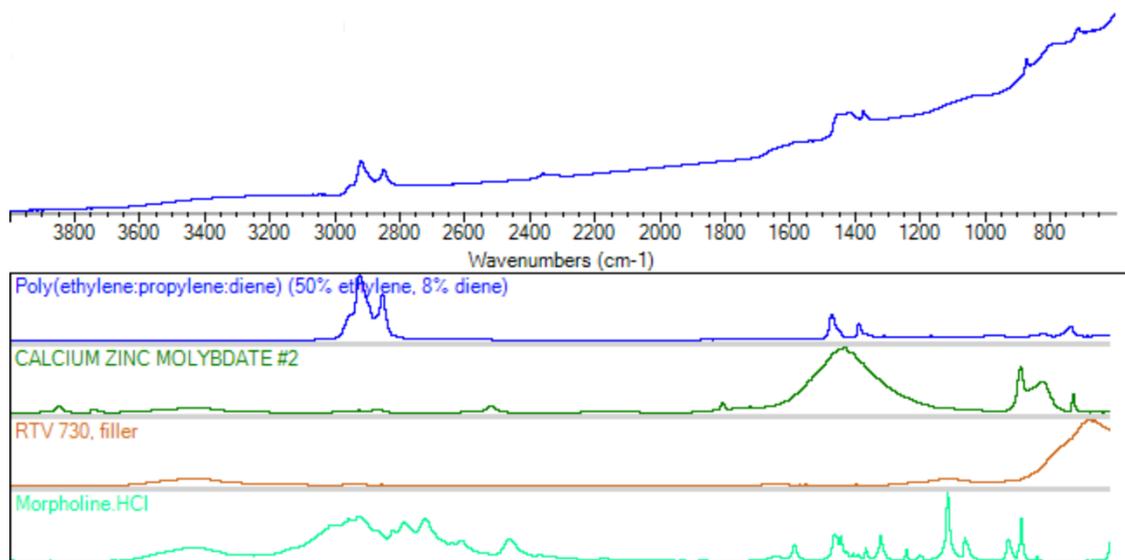


Figura B1 – Espetros de FTIR para a amostra de EPDM

Anexo C – Resultados de DSC para o EPDM

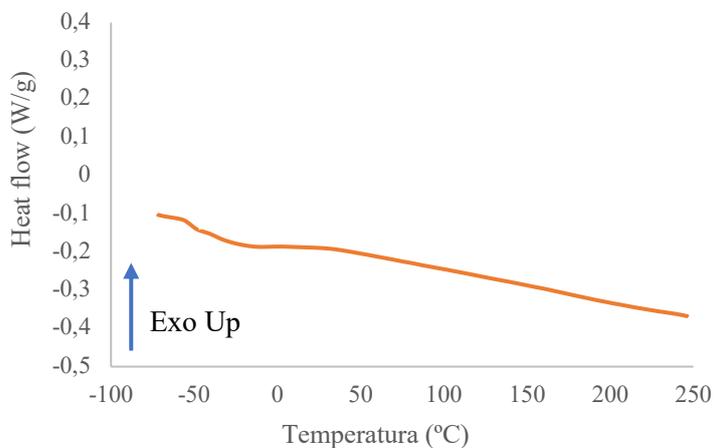


Figura C1 – Curva DSC para o EPDM

Anexo D – Resultados de DSC para o SEBS

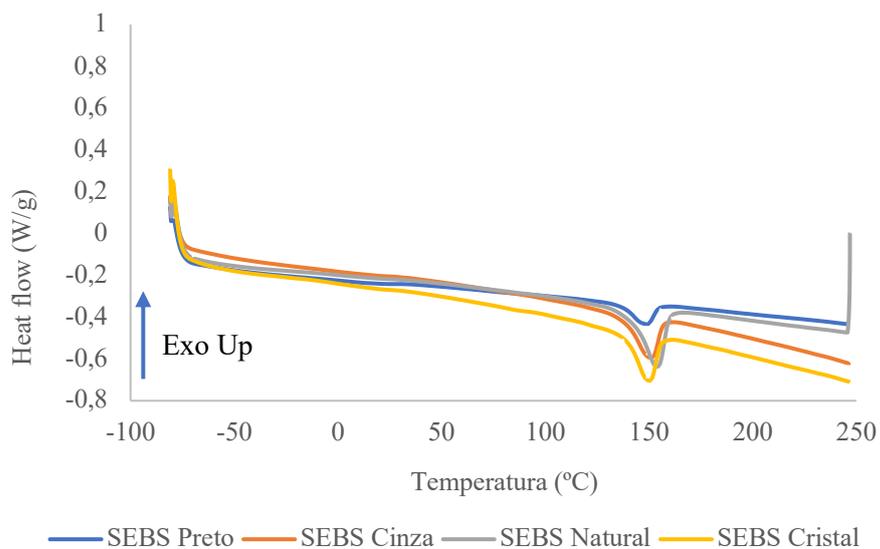


Figura D1 – Curva DSC para o SEBS

Anexo E – Resultados de TGA

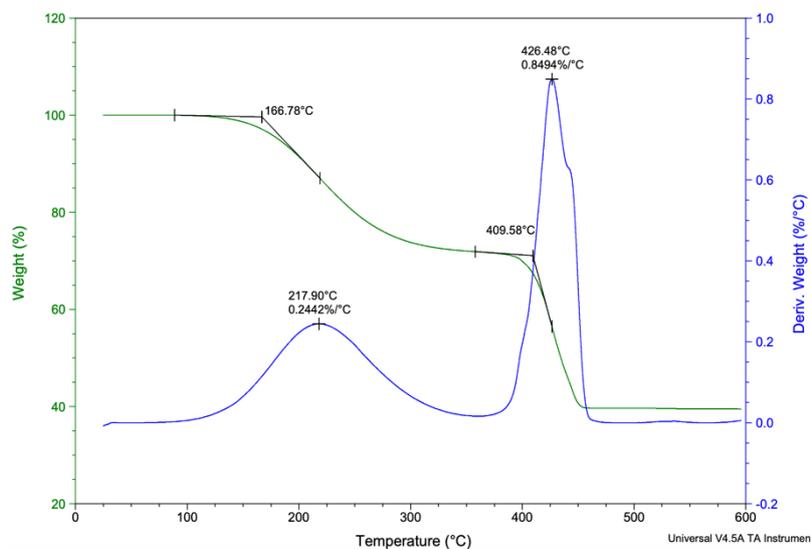


Figura E1 – Curvas TGA e DTGA para o SEBS Preto

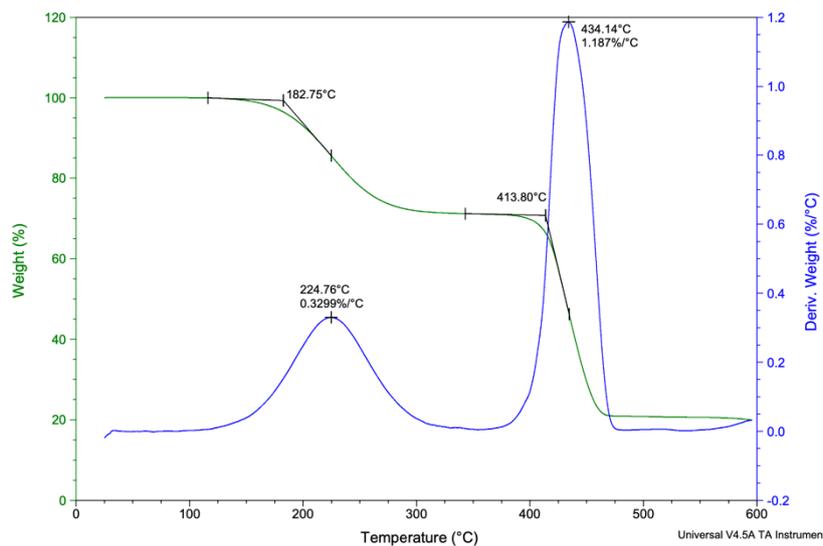


Figura E2 – Curvas TGA e DTGA para o SEBS Natural

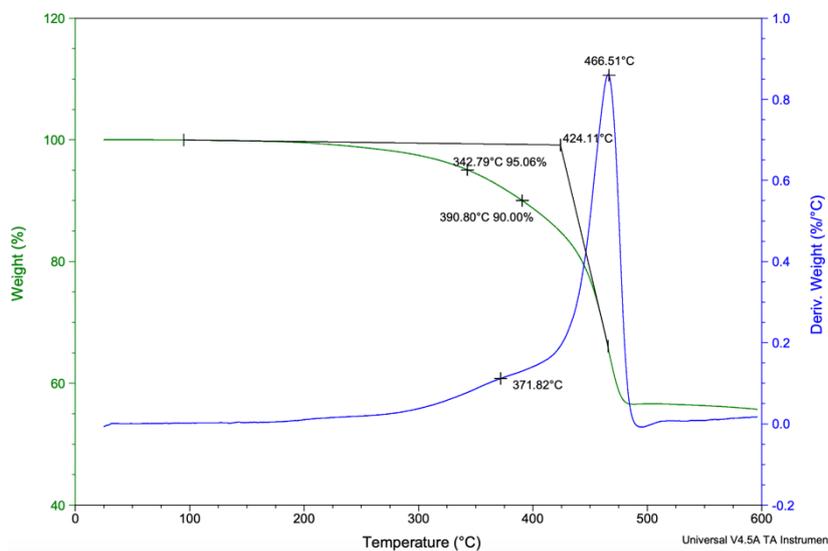


Figura E3 – Curvas TGA e DTGA para o EPDM

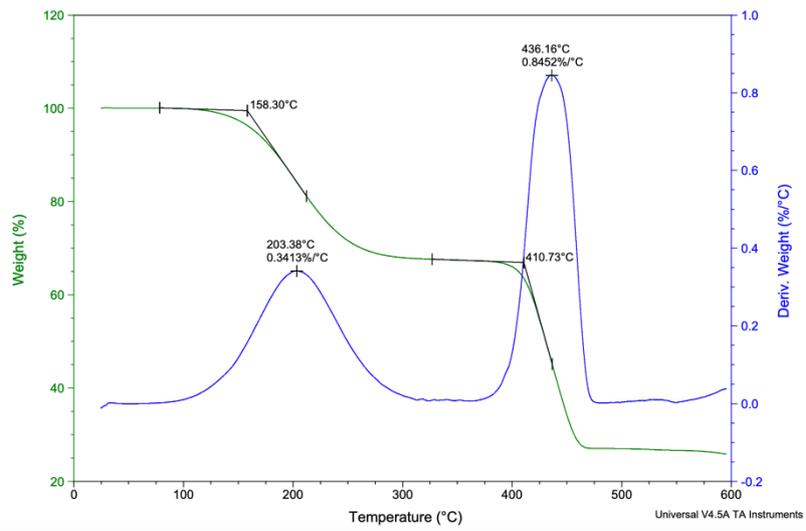


Figura E4 – Curvas TGA e DTGA para o SEBS Cinza

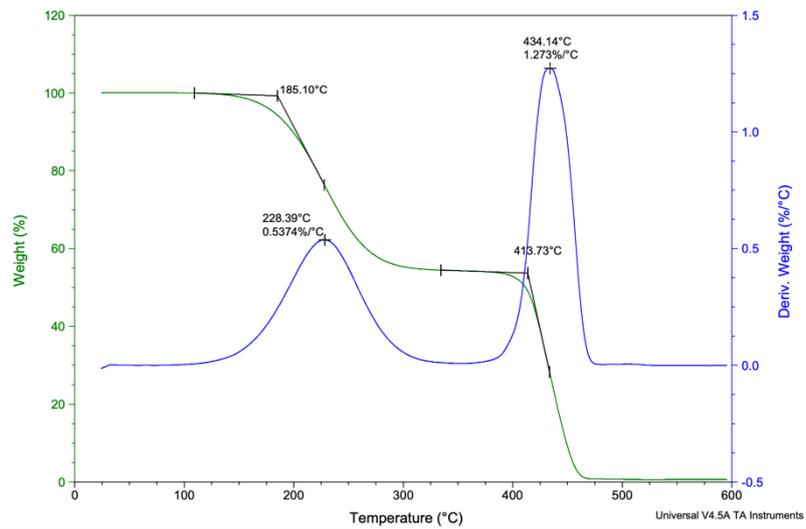


Figura E5 – Curvas TGA e DTGA para o SEBS Cristal

Anexo F – Resultados de DMTA

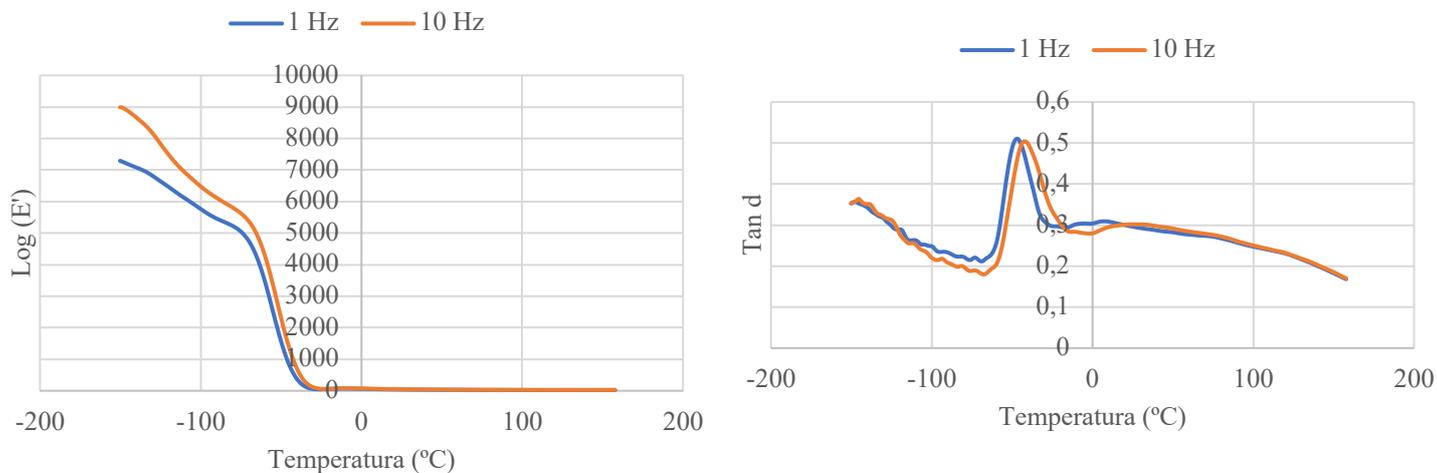


Figura F1 – Curvas DMTA a 1 e 10 Hz para o EPDM

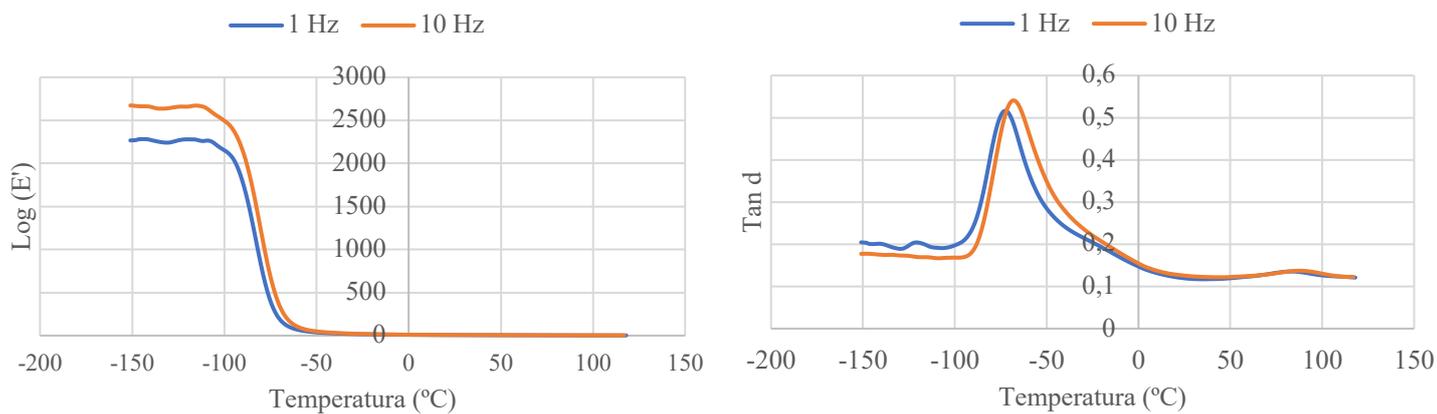


Figura F2 – Curvas DMTA a 1 e 10 Hz para o SEBS Preto

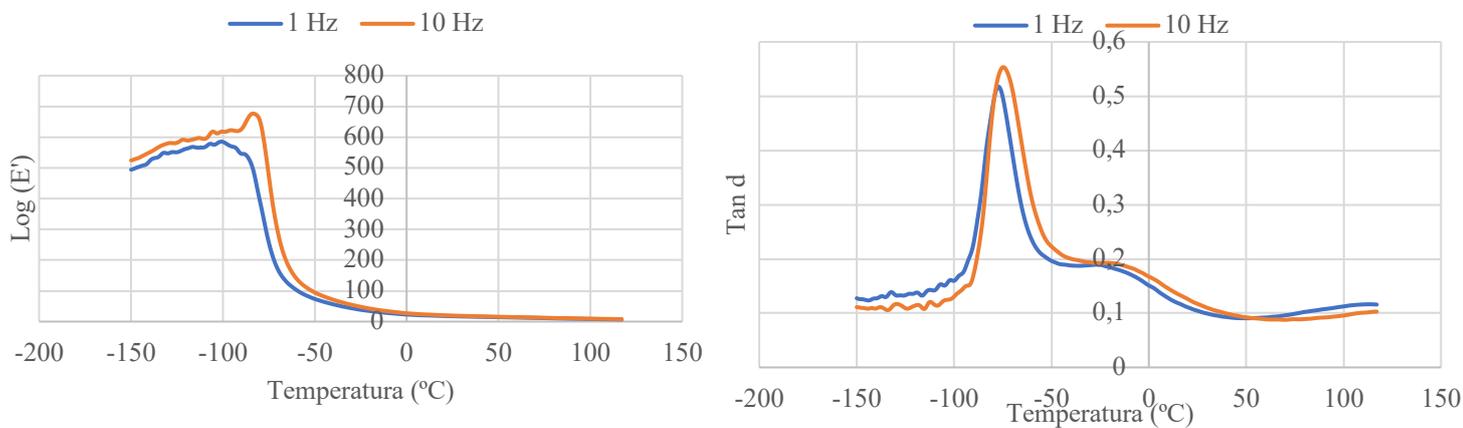


Figura F3 – Curvas DMTA a 1 e 10 Hz para o SEBS Cinza

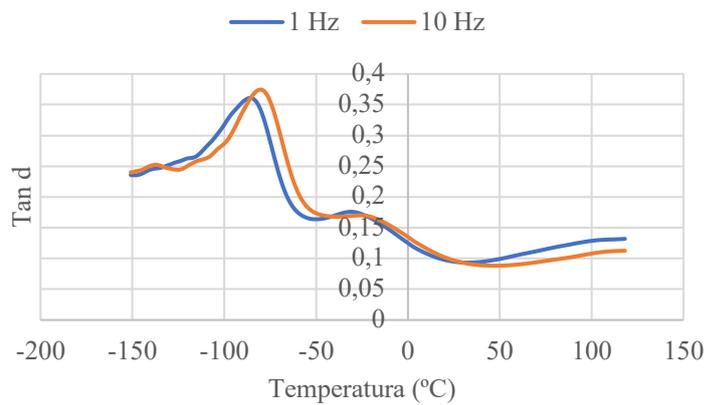
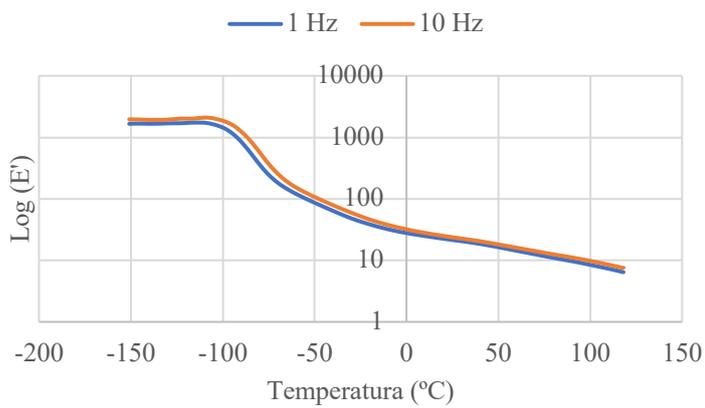
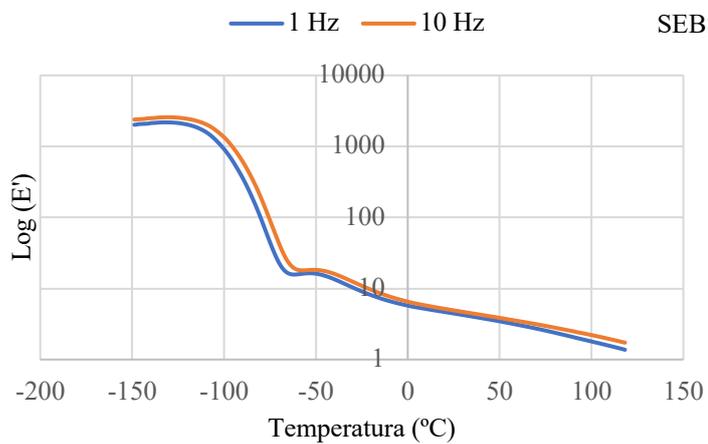


Figura F4 – Curvas DMTA a 1 e 10 Hz para o SEBS Natural



SEBS Cristal

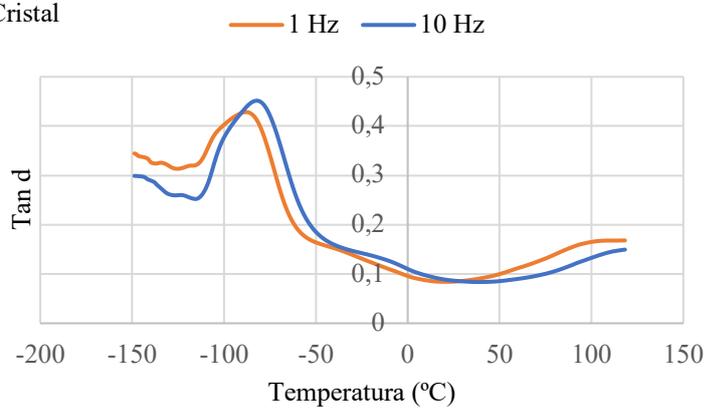


Figura F5 – Curvas DMTA a 1 e 10 Hz para o SEBS Cristal

Anexo G – Resultados do Teste de Compressão após Ataque Químico e *Weathering*

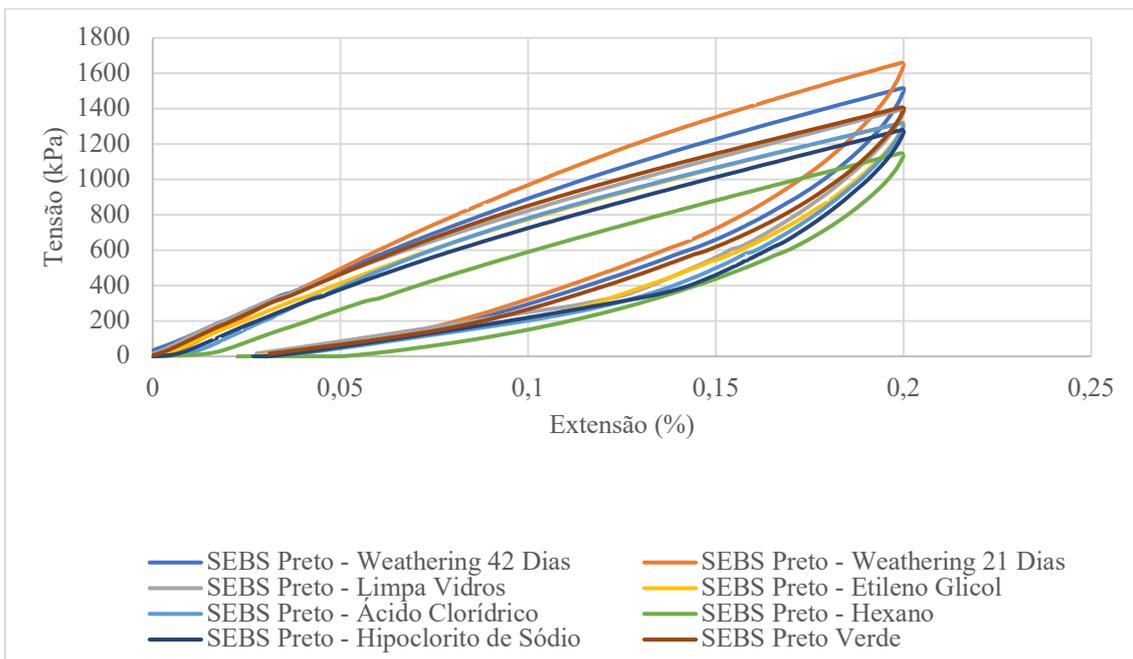


Figura G1 – Diagramas tensão-extensão para o SEBS Preto

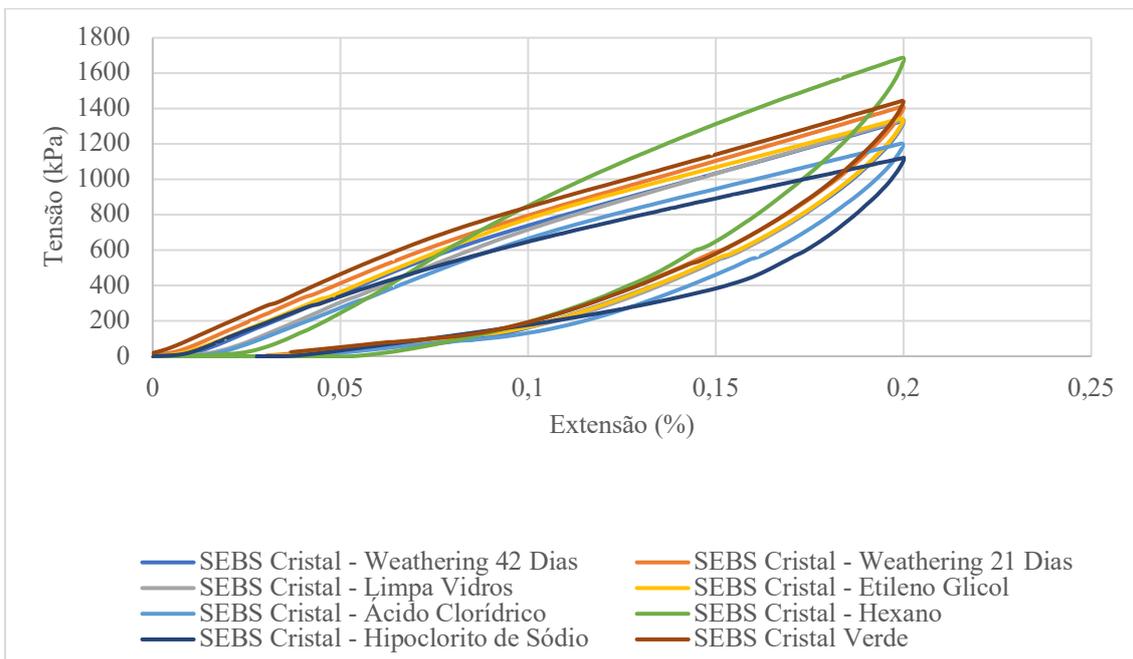


Figura G2 – Diagramas tensão-extensão para o SEBS Cristal

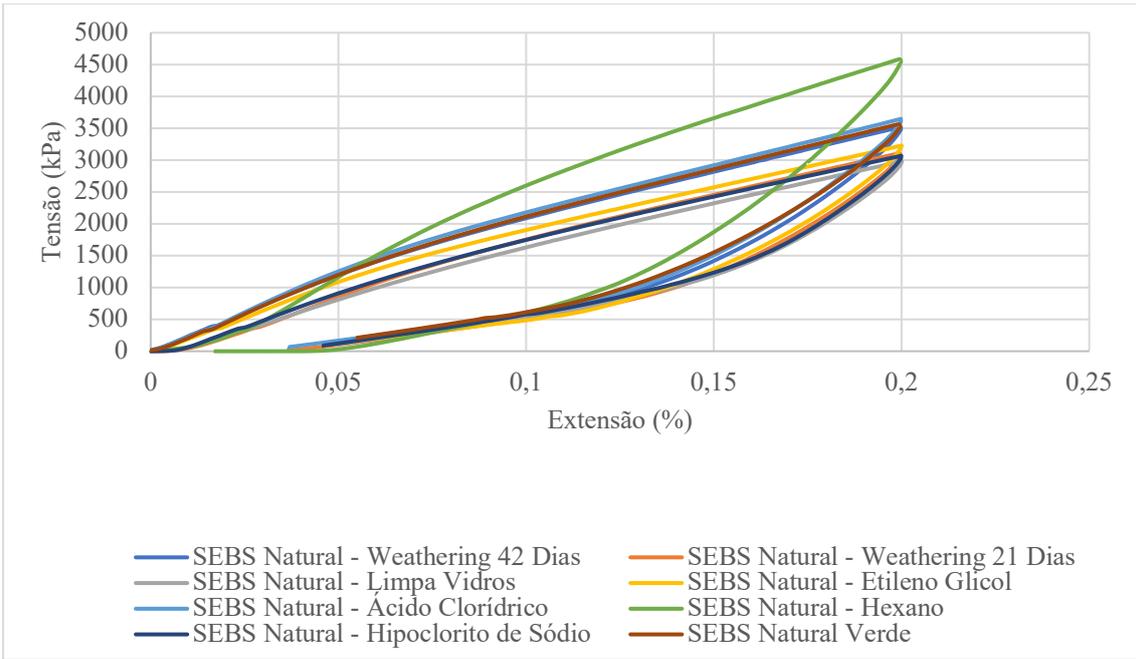


Figura G3 – Diagramas tensão-extensão para o SEBS Natural

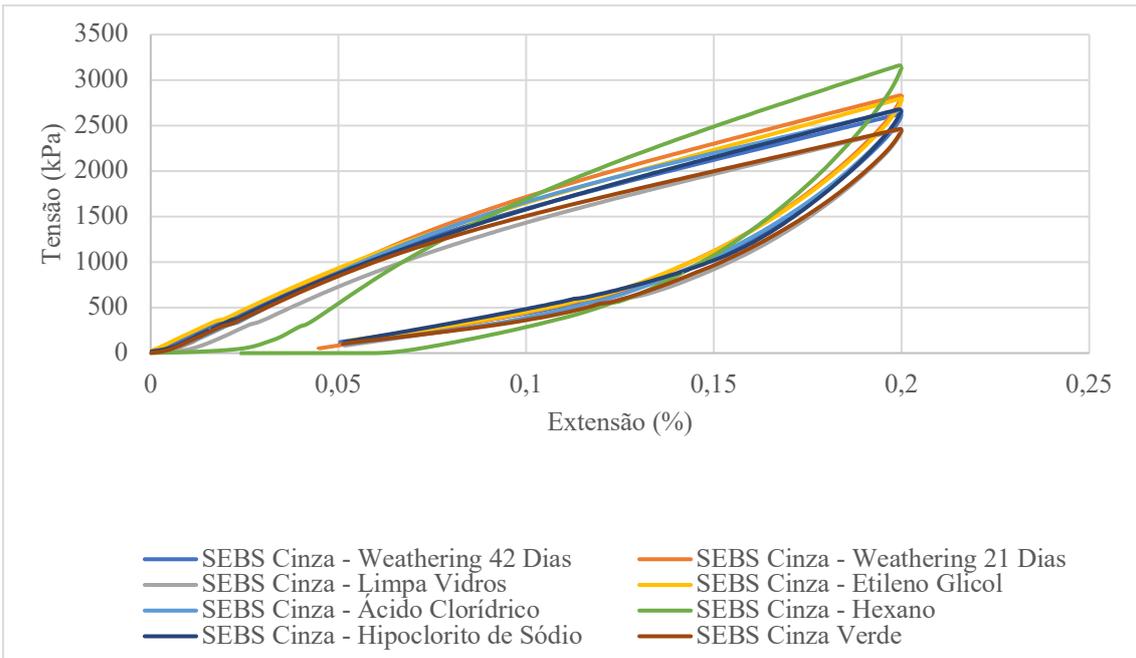


Figura G4 – Diagramas tensão-extensão para o SEBS Cinza

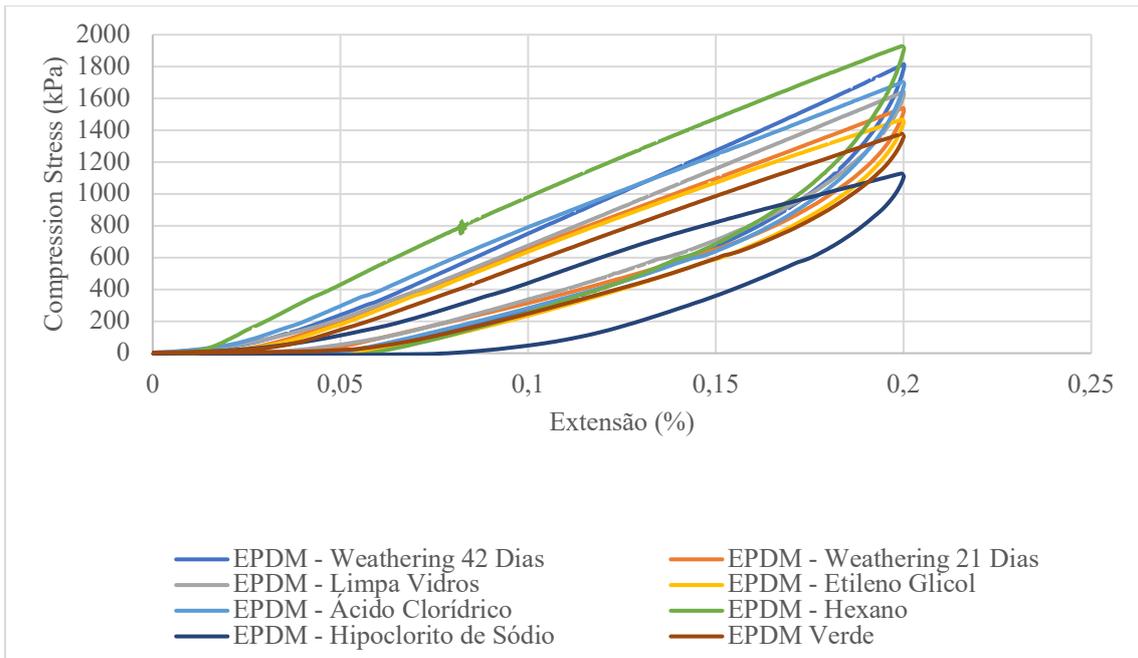
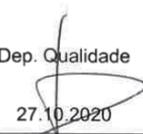


Figura G5 – Diagramas tensão-extensão para o EPDM

COMPOGAL		FICHA TÉCNICA	
<p>TUCAB - EXTRUSÃO DE TUBOS E VEDANTES, LDA ESTRADA NACIONAL 109 Km 162,1 N° 2400 B REGUEIRA DE PONTES 2415-199 LEIRIA</p>			
REFERÊNCIA		S P28.5/XTP NATURAL	
DESCRIÇÃO			
Composto de Borracha Termoplástica (SEBS), para extrusão.			
ESPECIFICAÇÕES			
Propriedade	Condições	Valor	Norma
DUREZA (Shore D)	Instantânea	32 ± 3 Graus	ISO 868
PESO ESPECIFICO	Impulsao	1,03 ± 0,03	ISO 1183
OUTRAS CARACTERÍSTICAS			
Propriedade	Condições	Valor Médio	Norma
DUREZA (Shore A)	Instantânea	86 Graus	ISO 868
MELT FLOW INDEX (MFI)	190°C/5 Kg	40,8 Gr/10'	ISO 1133
APLICAÇÃO			
Fabrico de perfis.			
SEGURANÇA			
Este produto, quando aquecido, liberta gases irritantes e inflamáveis. Por esse motivo recomenda-se uma boa ventilação do local de transformação para evitar a contaminação do local de trabalho.			
ARMAZENAGEM			
A armazenagem deve ser efectuada em local limpo e seco.			
EMBALAGEM E IDENTIFICAÇÃO			
Sacos de 25 Kg ou Big-Bags identificados com uma etiqueta com a indicação da referência, do lote e da data de fabrico.			
		Dep. Qualidade  27.10.2020	
# As informações fornecidas são apenas indicativas. Os utilizadores devem verificar se os produtos são os adequados à aplicação pretendida. As condições de transformação variam consideravelmente com o tipo de máquina e dependem muito da peça a fabricar. Esta Ficha Técnica pode ser alterada sem aviso prévio.			
COMPOGAL Indústria de Polímeros, S.A. Gândara dos Olivais - Apart. 550 - 2416-905 LEIRIA - Tel +351 244 841 196 - Fax +351 244 841 788 - geral@composal.pt			

COMPOGAL		FICHA TÉCNICA	
TUCAB - EXTRUSÃO DE TUBOS E VEDANTES, LDA ESTRADA NACIONAL 109 Km 162,1 N° 2400 B REGUEIRA DE PONTES 2415-199 LEIRIA			
REFERÊNCIA		S P28.0/SCS CINZA 8001	
DESCRIÇÃO			
Composto de Borracha Termoplástica (SEBS).			
ESPECIFICAÇÕES			
Propriedade	Condições	Valor	Norma
DUREZA (Shore A)	Instantânea	78 ± 3 Graus	ISO 868
PESO ESPECIFICO	Impulsao	1,09 ± 0,03	ISO 1183
OUTRAS CARACTERÍSTICAS			
Propriedade	Condições	Valor Médio	Norma
DUREZA (Shore A)	A 3 seg.	73 Graus	ISO 868
MELT FLOW INDEX (MFI)	190°C/5 Kg	43,5 Gr/10'	ISO 1133
RESISTENCIA A ABRASAO		163 mm ³	ISO 4649
TENSAO MAXIMA	Vel.:250 mm/min	8,8 MPa	ISO 527
ALONGAMENTO NA ROTURA	Vel.:250 mm/min	688 %	ISO 527
MODULO A 100%	Vel.:250 mm/min	2,5 MPa	ISO 527
APLICAÇÃO			
Injecção de peças e fabrico de perfis.			
SEGURANÇA			
Este produto, quando aquecido, liberta gases irritantes e inflamáveis. Por esse motivo recomenda-se uma boa ventilação do local de transformação para evitar a contaminação do local de trabalho.			
ARMAZENAGEM			
A armazenagem deve ser efectuada em local limpo e seco.			
EMBALAGEM E IDENTIFICAÇÃO			
Sacos de 25 Kg ou Big-Bags identificados com uma etiqueta com a indicação da referência, do lote e da data de fabrico.			
Dep. Qualidade 27.10.2020			
# As informações fornecidas são apenas indicativas. Os utilizadores devem verificar se os produtos são os adequados à aplicação pretendida. As condições de transformação variam consideravelmente com o tipo de máquina e dependem muito da peça a fabricar. Esta Ficha Técnica pode ser alterada sem aviso prévio.			
COMPOGAL Indústria de Polímeros, S.A. Gândara dos Olivais - Apart. 550 - 2416-905 LEIRIA - Tel +351 244 841 196 - Fax +351 244 841 788 - geral@composal.pt			

COMPOGAL		FICHA TÉCNICA	
TUCAB - EXTRUSÃO DE TUBOS E VEDANTES, LDA ESTRADA NACIONAL 109 Km 162,1 N° 2400 B REGUEIRA DE PONTES 2415-199 LEIRIA			
REFERÊNCIA		S P65.0/SCZ CRISTAL	
DESCRIÇÃO			
Composto de Borracha Termoplástica (SEBS).			
ESPECIFICAÇÕES			
Propriedade	Condições	Valor	Norma
DUREZA (Shore A)	Instantânea	66 ± 3 Graus	ISO 868
PESO ESPECIFICO	Impulsao	0,90 ± 0,03	ISO 1183
OUTRAS CARACTERÍSTICAS			
Propriedade	Condições	Valor Médio	Norma
DUREZA (Shore A)	A 15 seg.	59 Graus	ISO 868
RESISTENCIA A ABRASAO		88 mm3	ISO 4649
MELT FLOW INDEX (MFI)	190°C/5 Kg	92,8 Gr/10'	ISO 1133
APLICAÇÃO			
Fabrico de tubos e perfis.			
SEGURANÇA			
Este produto, quando aquecido, liberta gases irritantes e inflamáveis. Por esse motivo recomenda-se uma boa ventilação do local de transformação para evitar a contaminação do local de trabalho.			
ARMAZENAGEM			
A armazenagem deve ser efectuada em local limpo e seco.			
EMBALAGEM E IDENTIFICAÇÃO			
Sacos de 25 Kg ou Big-Bags identificados com uma etiqueta com a indicação da referência, do lote e da data de fabrico.			
			Dep. Qualidade  28.06.2019
# As informações fornecidas são apenas indicativas. Os utilizadores devem verificar se os produtos são os adequados à aplicação pretendida. As condições de transformação variam consideravelmente com o tipo de máquina e dependem muito da peça a fabricar. Esta Ficha Técnica pode ser alterada sem aviso prévio.			
COMPOGAL Indústria de Polímeros, S.A. Gândara dos Olivais - Apart. 550 - 2416-905 LEIRIA - Tel +351 244 841 196 - Fax +351 244 841 788 - geral@compogal.pt			

TUCAB - EXTRUSÃO DE TUBOS E VEDANTES, LDA
 ESTRADA NACIONAL 109 Km 162,1 N° 2400 B
 REGUEIRA DE PONTES
 2415-199 LEIRIA

REFERÊNCIA

S P56.2/PBP PRETO

DESCRIÇÃO

Composto de borracha termoplástica (SEBS), para extrusão.

ESPECIFICAÇÕES

Propriedade	Condições	Valor	Norma
DUREZA (Shore A)	Instantânea	70 ± 3 Graus	ISO 868
PESO ESPECIFICO	Impulsao	1,23 ± 0,03	ISO 1183

OUTRAS CARACTERÍSTICAS

Propriedade	Condições	Valor Médio	Norma
DUREZA (Shore A)	A 15 seg.	61 Graus	ISO 868
MELT FLOW INDEX (MFI)	190°C/5 Kg	6,9 Gr/10'	ISO 1133

APLICAÇÃO

Fabrico de perfis.

SEGURANÇA

Este produto, quando aquecido, liberta gases irritantes e inflamáveis. Por esse motivo recomenda-se uma boa ventilação do local de transformação para evitar a contaminação do local de trabalho.

ARMAZENAGEM

A armazenagem deve ser efectuada em local limpo e seco.

EMBALAGEM E IDENTIFICAÇÃO

Sacos de 25 Kg ou Big-Bags identificados com uma etiqueta com a indicação da referência, do lote e da data de fabrico.

Dep. Qualidade

27.10.2020

As informações fornecidas são apenas indicativas. Os utilizadores devem verificar se os produtos são os adequados à aplicação pretendida. As condições de transformação variam consideravelmente com o tipo de máquina e dependem muito da peça a fabricar. Esta Ficha Técnica pode ser alterada sem aviso prévio.