

# Desvulcanização do Resíduo de Terpolímero de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM-r) por Micro-ondas

Vinicius Pistor, Felipe G. Ornaghi, Rudinei Fiorio, Ademir J. Zattera  
Laboratório de Polímeros, UCS

Paulo J. Oliveira  
Departamento de Engenharia Química, UFRRJ

Carlos H. Scuracchio  
Centro de Engenharia, UFABC

**Resumo:** Elastômeros vulcanizados são materiais comumente empregados em diversas aplicações, como nas indústrias automotiva e calçadista. Neste trabalho, aparas do terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM-r) provenientes da indústria automotiva foram submetidas a micro-ondas durante diferentes tempos de exposição (2-5 min). Após a desvulcanização, as amostras foram caracterizadas por teor de gel, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e energias de ativação de degradação ( $E_a$ ) determinadas por análise termogravimétrica (TGA). O comportamento de degradação apresentou composição do EPDM-r condizente com a literatura. A análise de teor de gel demonstrou que o EPDM-r foi desvulcanizado quando exposto às micro-ondas por 5 minutos. As análises de DSC não indicaram modificações significativas nas amostras estudadas, e o estudo de  $E_a$  mostrou que os aditivos encontrados na composição do EPDM-r influenciam na eficiência do método de regeneração por micro-ondas.

**Palavras-chave:** EPDM-r, óleo, desvulcanização, micro-ondas, aditivos.

## Devulcanization of Ethylene-Propylene-Diene Polymer Residues (EPDM-r) by Microwaves

**Abstract:** Vulcanized elastomers are materials commonly used in several applications, such as automotive and footwear industries. In this study, scraps of ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM-r) from the automotive industry were exposed to microwaves during different periods (2-5 min). After devulcanization, the samples were characterized by gel content, differential scanning calorimetry (DSC) and activation energy of degradation ( $E_a$ ) determined by thermogravimetric analysis (TGA). The degradation behavior of EPDM-r was consistent with the literature. The gel content analysis showed that the EPDM-r was devulcanized only at 5 minutes of exposure to the microwaves. DSC analysis demonstrated no significant changes in the samples, and the  $E_a$  results confirmed that the additives found in the composition of the EPDM-r affect the efficiency of the regeneration method.

**Keywords:** EPDM-r, oil, devulcanization, microwave, additives.

## Introdução

A reutilização de borrachas vulcanizadas é, atualmente, um dos principais problemas de reciclagem, pois estes são materiais elastoméricos que possuem ligações químicas cruzadas entre as cadeias do polímero<sup>[1]</sup>.

Dentre os métodos de desvulcanização de elastômeros já utilizados, pode ser citado o desenvolvimento de três métodos alternativos descritos na literatura: o método desenvolvido pela Toyota, através de extrusão reativa utilizando uma extrusora dupla rosca, que é caracterizado pela desvulcanização contínua<sup>[2-5]</sup>; o método de ultra-som desenvolvido por Isayev e colaboradores, que se baseia nas propriedades das ondas de ultra-som de produzir cavitação na borracha, gerando tensões que acabam por quebrar as ligações químicas<sup>[6-12]</sup>; e, finalmente, o método de desvulcanização por micro-ondas<sup>[13-15]</sup>. A desvulcanização através do processo de micro-ondas se dá devido ao aquecimento da amostra, através de ondas eletromagnéticas, resultando na ruptura das ligações cruzadas que forma a rede tridimensional dos elastômeros<sup>[15]</sup>.

O aquecimento de um material através de micro-ondas é possível quando existe uma interação molecular com o campo eletromagnético aplicado. Porém, alguns elastômeros sintéticos, como o terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) são apolares, apresentando baixa absorção de micro-ondas. Esta

dificuldade é contornada pela utilização de cargas que apresentem boa condutividade térmica e elétrica, como o negro de fumo. A presença destas cargas promove um fenômeno conhecido por polarização de Maxwell-Wagner<sup>[16]</sup>.

O negro de fumo é um componente básico da formulação de elastômeros, em virtude de sua capacidade de reforço. A sua adição gera uma interface com a fase da borracha, que se estende até poucos nanômetros da superfície das partículas de negro de fumo<sup>[17]</sup>. Além disso, a capacidade dos materiais como a borracha natural (NR), o copolímero de butadieno-estireno (SBR) e o EPDM absorverem micro-ondas pode ser aumentada pela adição controlada de aditivos como o negro de fumo<sup>[18]</sup>.

Ghosh e Chakrabarti<sup>[19]</sup> estudando a condutividade de negro de fumo incorporado em EPDM vulcanizado, observaram que o aumento da quantidade de negro de fumo no EPDM (30-60 phr) ocasionou em aumento dos valores de corrente crítica,  $I_c$  (mA), de 0,005 até 9,00 mA a 25 °C. Além disso, os autores observaram que o aumento de temperatura de 25 para 175 °C aumentou ainda mais o valor da corrente, de 9,00 para 25,00 mA.

Assim, o processo de desvulcanização por micro-ondas pode gerar a quebra das ligações cruzadas dos elastômeros<sup>[15]</sup>, e o negro de fumo contido na formulação de borrachas vulcanizadas favorece na absorção de micro-ondas<sup>[16,18,19]</sup>.

Para compreender o processo de degradação dos polímeros, diversos métodos estão sendo empregados atualmente, como aqueles elaborados por Avrami e Ozawa<sup>[21,22]</sup>. A energia de ativação na degradação ( $E_a$ ) de polímeros está relacionada com a estrutura do material, e é um indicativo da estabilidade térmica do material. Assim, as modificações estruturais de polímeros podem ser verificadas pela energia envolvida na sua degradação. Neste caso, a determinação da energia de ativação durante o processo de degradação pode ser uma ferramenta útil para prever a eficiência do método de regeneração por micro-ondas. Dentre os métodos mais conhecidos para a determinação da  $E_a$  se destacam o de Freeman e Carroll<sup>[23]</sup>, Avrami<sup>[24-26]</sup>, Flynn, Wall e Ozawa<sup>[27,28]</sup> e o método de Kissinger<sup>[29]</sup>.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o uso de micro-ondas para desvulcanizar o resíduo do terpolímero elastomérico de etileno-propileno-dieno (EPDM-r) e caracterizar as amostras estudadas por teor de gel, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), bem como obter valores de energia de ativação média de degradação pelo método de Kissinger a partir das análises de TGA.

## Experimental

### Materiais

O material utilizado neste trabalho foi o resíduo do terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM-r), composto com EPDM proveniente da DSM South America LTDA. O resíduo foi gentilmente cedido pela CIAFLEX Indústria de Borrachas Ltda, e são provenientes de aparas de perfis de vedação e fixação de janelas automotivas. A formulação básica do elastômero vulcanizado utilizado na produção de perfis está representado na Tabela 1. Segundo a própria empresa, são fabricadas cerca de 1000 t/ano destes perfis, sendo que aproximadamente 60 t/ano de aparas são geradas como resíduo do processo. A análise de determinação do teor de gel foi realizada utilizando como solvente tolueno P.A (Merck).

### Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA (TGA50 – Shimadzu) foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), de 25 até 750 °C, modificando-se a atmosfera para ar artificial a partir desta temperatura, até 910 °C. Foi utilizado aproximadamente 20 mg de cada amostra. As análises foram realizadas a quatro diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20 e 40 °C/min). Os resultados obtidos foram utilizados para calcular a energia de ativação de degradação ( $E_a$ ), através do método de Kissinger<sup>[29]</sup>.

**Tabela 1.** Formulação do elastômero no processo de vulcanização.

| Formulação          | phr   |
|---------------------|-------|
| EPDM                | 100,0 |
| Óxido de zinco      | 6,0   |
| Ácido esteárico     | 1,8   |
| Auxiliar de fluxo   | 2,0   |
| Carbonato de cálcio | 53,0  |
| Óxido de cálcio     | 19,0  |
| Enxofre             | 1,9   |
| Master aceleradores | 5,0   |
| Negro de fumo       | 157,0 |
| Óleo parafínico     | 147,0 |

### Desvulcanização

O resíduo de EPDM-r foi moído em um aglomerador Seibt, modelo AS30/500. O tamanho de partícula utilizado foi de 35 mesh. A análise granulométrica foi realizada segundo norma ASTM D5644. No processo de desvulcanização por micro-ondas foi utilizado um forno convencional Electrolux modelo NN-S66B com 900 W de potência. Para a realização da desvulcanização aproximadamente 100 g de EPDM-r foi depositado em um béquer de 500 mL, sendo que cada amostra foi agitada mecanicamente durante o período de tratamento. O elastômero foi submetido por 2, 3, 4 e 5 minutos de exposição às micro-ondas. Logo após cada tempo de exposição, as temperaturas máximas alcançadas no processo de desvulcanização foram obtidas, com o auxílio de um medidor de temperaturas, pela introdução de um termopar no béquer.

### Teor de gel

Baseado na norma ASTM D 2765-01, foram preparadas amostras de 2 g em gaiolas metálicas de 120 mesh, suspensas em balões de 300 mL com 250 mL de solvente tolueno em temperatura média de 70-80 °C, por 6 horas. Após o tratamento as amostras foram secas em estufa à vácuo para a evaporação do solvente na temperatura de 70 °C. Os valores de fração solúvel foram calculados com base na quantidade de EPDM determinada a partir das análises de TGA, utilizando-se a Equação 1:

$$\%G = \frac{m_t - m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

onde  $m_t$  é a massa total,  $m_f$  é a massa final da amostra após a extração e  $m_i$  é massa inicial da amostra. Nestas análises, foi considerado somente o percentual de EPDM presente nas amostras; as cargas e aditivos foram desconsiderados.

### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC (DSC50 – Shimadzu) foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), utilizando-se aproximadamente 10 mg de cada amostra. As amostras foram inicialmente resfriadas de 25 até -100 °C e então aquecidas a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura de 100 °C.

### Energia de ativação na degradação ( $E_a$ )

A energia de ativação é conhecida como energia aparente de ativação ( $E_a$ ) por ser uma somatória de fenômenos físicos e químicos que ocorrem simultaneamente no decorrer de um determinado fenômeno. O método de Kissinger é conhecido como um método não-isotérmico, e assume que a taxa de reação a uma dada conversão é função apenas da temperatura; os valores de  $E_a$  obtidos por este método fornecem uma estimativa média de como o material se comporta durante a sua degradação<sup>[29]</sup>.

Para obtenção dos valores de  $E_a$  na degradação pelo método de Kissinger, são utilizadas as temperaturas de pico ( $T_p$ ), obtidas no ponto máximo da curva de derivada (DTGA) em diferentes taxas de aquecimento. Segundo o método descrito para as diferentes taxas de aquecimento, de acordo com a Equação 2, a energia de ativação é calculada a partir da inclinação da reta obtida em um gráfico de  $\ln(\phi/T_p^2)$  vs.  $1/T_p$ <sup>[29]</sup>:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + \left(\frac{1}{T_p}\right)\left(\frac{-E_a}{R}\right) \quad (2)$$

onde:  $\phi$  é a taxa de aquecimento,  $A$  é uma constante pré-exponencial ou fator de frequência,  $R$  é a constante dos gases e  $E_a$  é a energia de ativação.

## Resultados e Discussão

A partir da Figura 1, foi observada uma faixa de perda de massa entre 150-350 °C referente ao óleo extensor. Segundo Bhowmick, et al.<sup>[20]</sup>, a utilização destes óleos favorece o processamento, garantindo um bom acabamento superficial, e favorece o processo de vulcanização. Outra faixa de degradação está situada a aproximadamente 450 °C, e está relacionada à fração de EPDM utilizada na composição do elastômero<sup>[30,31]</sup>. Além das perdas de massa referentes ao óleo e ao EPDM, outros dois fenômenos foram observados: um em aproximadamente 650 °C, relacionado com cargas inorgânicas (provavelmente carbonato de cálcio), e outro fenômeno de degradação a partir de 750 °C, relacionado à combustão do negro de fumo (NF) devido à modificação da atmosfera de N<sub>2</sub> para ar sintético.

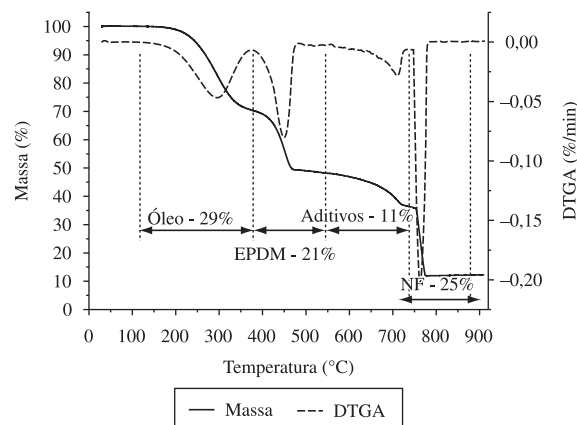
No processo de exposição do elastômero às micro-ondas, foram coletados os valores máximos de temperatura alcançados em diferentes tempos de exposição. Os valores destas temperaturas obtidos em 2, 3, 4 e 5 minutos de exposição às micro-ondas estão apresentados na Tabela 2.

A análise dos resultados obtidos através da Tabela 2 demonstra que com o aumento do tempo de exposição ocorre o aumento na temperatura máxima alcançada pelo EPDM-r. Observou-se que de 2 minutos para 3 e 4 minutos a temperatura elevou-se aproximadamente 80 °C. Este fenômeno condiz com o fenômeno de polarização de Maxwell-Wagner<sup>[16]</sup>. Já para a exposição de 5 minutos, a temperatura máxima medida no EPDM-r foi de 240, 107 °C acima daquela observada em 2 minutos de exposição. Durante a realização do experimento, foi observado que a amostra de EPDM-r freqüentemente entrava em combustão ao término dos 5 minutos de exposição; este fenômeno pode estar relacionado à combustão devido à eliminação de óleo da amostra, em função da alta temperatura alcançada no experimento.

Os valores de teor de gel apresentam a dissolução de frações solúveis chamadas fração sol, as quais por meio da quebra da rede tridimensional (C-S e/ou S-S), do elastômero estudado, são solúveis em meio ao solvente utilizado na análise, como especificado na norma ASTM D 2765-01. A fração gel é o material insolúvel. A partir dos resultados obtidos na análise de teor de gel, ilustrados na Figura 2, não foi observada variação de fração solúvel até 3 minutos de exposição do EPDM-r por micro-ondas. A partir de 4 minutos foi observada uma leve redução de fração gel, sendo que somente para 5 minutos de exposição ocorreram modificações significativas ( $\approx 21\%$  de fração sol).

As Figuras 3 e 4 apresentam os termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e suas respectivas derivadas (Dr-DSC). Pode ser observado um fenômeno endotérmico de 2ª ordem em torno de -70 até -50 °C. A literatura relaciona esta faixa de temperatura com o início da mobilidade nos segmentos livres das cadeias do EPDM, fenômeno conhecido como transição vítrea (T<sub>g</sub>)<sup>[32]</sup>. A literatura cita também uma transição de 1ª ordem para o EPDM termoplástico em torno de 40 °C<sup>[32]</sup>. Esta transição não foi observada na Figura 3, o que demonstra que o elastômero, mesmo após a exposição às micro-ondas, apresenta as características de uma rede tridimensional e, portanto não foi significativamente desvulcanizado.

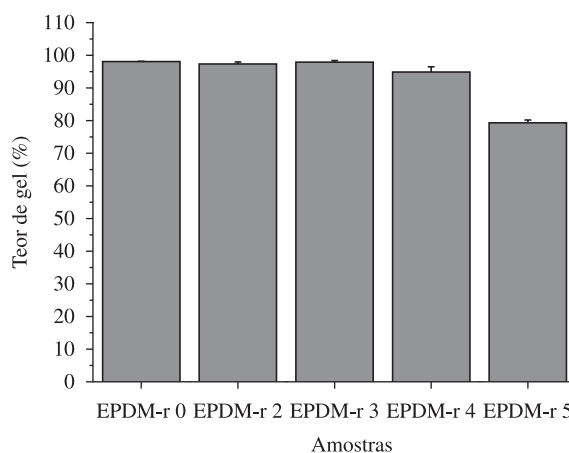
Assim como visto na Figura 2, os resultados observados nas Figuras 3 e 4 demonstraram que o tempo de regeneração não modificou significativamente os resultados de DSC para as amostras tratadas até 4 minutos de exposição. No entanto, a Figura 4 demonstra que a amostra exposta a 5 minutos de tratamento apresentou um leve alargamento na faixa de temperatura de transição vítrea, o que pode estar relacionado com a quebra de ligações da rede tridimensional, permitindo que moléculas adquiram mobilidade em menores



**Figura 1.** Curva de TGA e DTGA da degradação térmica estudada para a amostra de EPDM-r utilizando uma taxa de aquecimento 10 °C/min e com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

**Tabela 2.** Valores de temperaturas máximas alcançadas na desvulcanização por micro-ondas em diferentes tempos de exposição (2, 3, 4 e 5 minutos).

| Amostras | Max. Temperatura/°C |
|----------|---------------------|
| EPDM-r 2 | 133                 |
| EPDM-r 3 | 216                 |
| EPDM-r 4 | 213                 |
| EPDM-r 5 | 240                 |

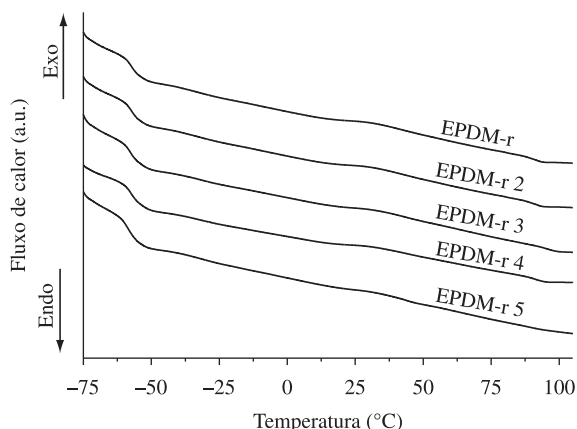


**Figura 2.** Valores obtidos para cálculos de teor de gel para amostras submetidas a diferentes tempos de exposição por micro-ondas.

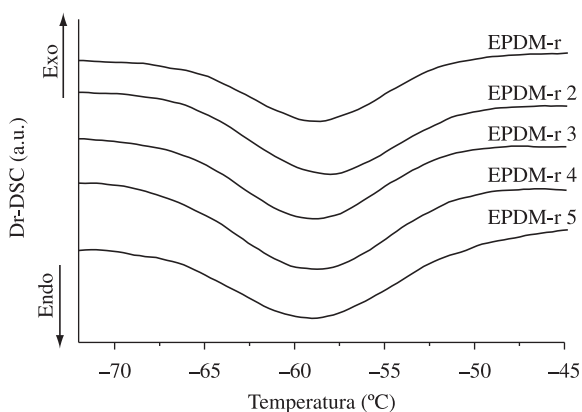
temperaturas. Isto corrobora os resultados de teor de gel, visto que a amostra EPDM-r 5 foi a única que apresentou significativa modificação na fração gel.

As curvas de degradação em diferentes taxas de aquecimento ( $\phi$ ) estão ilustradas na Figura 5. A partir dos valores de pico das derivadas das curvas de perda de massa (DTGAs), obtidas em diferentes taxas de aquecimento, foi obtido um gráfico de  $\ln(\phi/T_p^2)$  vs.  $1/T_p$ , como mostra a Figura 6<sup>[29]</sup>.

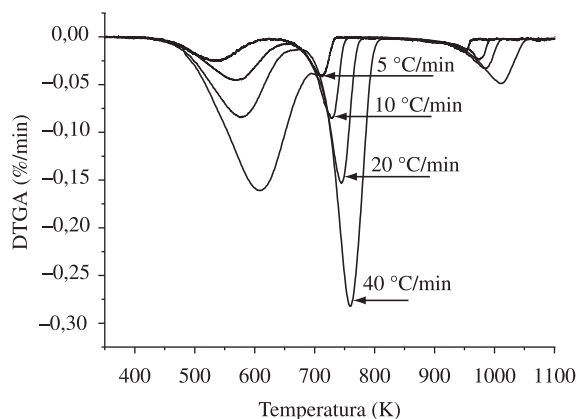
Os valores referentes aos três picos da Figura 5 estão relacionados à fração de óleo, EPDM e a fração referente a aditivos inorgânicos (provavelmente carbonato de cálcio), respectivamente. Utilizando a Equação 2, podem-se obter os valores de  $E_a$  a partir dos coeficientes angulares obtidos pelos ajustes lineares. Os valores de energia de ativação na degradação estão expressos na Tabela 3. Todos os coeficientes de correlação ( $r$ ) obtidos pelos ajustes lineares na Figura 6 ficaram próximos da unidade.



**Figura 3.** Termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidos a partir das amostras de EPDM-r e EPDM-r desvulcanizado em diferentes tempos de exposição (10 °C/min).

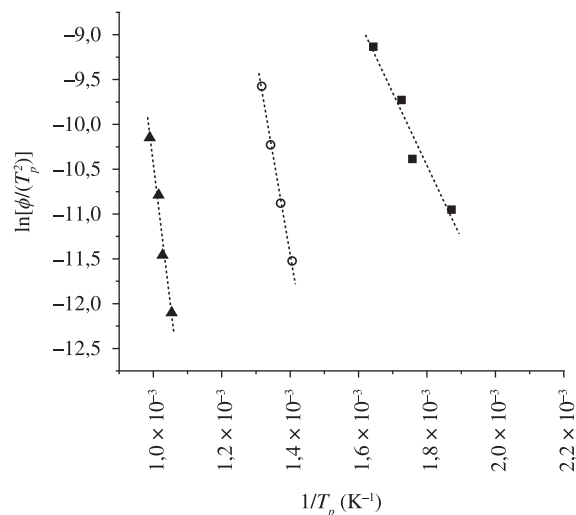


**Figura 4.** Derivadas dos termogramas de DSC (Dr-DSC) para as amostras de EPDM-r estudadas (10 °C/min).



**Figura 5.** Gráficos (DTGA) do EPDM-r nas taxas de 5, 10, 20 e 40 °C/min utilizados para cálculos de  $E_a$  para o método de Kissinger.

A partir da Tabela 3, foi observado que os valores de energia de ativação para as faixas de degradação são distintos. O valor de 181,8 kJ.mol<sup>-1</sup> para o EPDM é correspondente com aqueles encontrados na literatura<sup>[30]</sup>. Os valores ilustrados na Tabela 2 demonstram que a menor energia de ativação encontrada para o óleo pode estar associada a sua evaporação durante o processo de desvulcanização. As temperaturas máximas observadas durante os tratamentos realizados entre 3 e 5 minutos se encontram dentro da faixa de temperatura de eliminação do óleo (150-350 °C, conforme as análises de TGA).



**Figura 6.** Gráfico de  $\ln(\phi/T_p^2)$  vs.  $1/T_p$ , para amostras estudadas.

**Tabela 3.** Valores de  $E_a$  na degradação obtidos pelo método de Kissinger.

| Amostra  | $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $r$    |
|----------|-------------------------------|--------|
| Óleo     | 67,4                          | -0,973 |
| EPDM     | 181,8                         | -0,998 |
| Aditivos | 262,8                         | -0,989 |

Ao relacionar as temperaturas máximas obtidas na desvulcanização (Tabela 2) com os resultados de teor de gel e DSC, é provável que em 5 minutos de tratamento, onde a temperatura máxima de desvulcanização foi de 240 °C, possa estar ocorrendo a quebra da rede tridimensional após a evaporação do óleo. Este fenômeno também pode explicar a combustão da amostra exposta a 5 minutos às micro-ondas. Assim, pode-se estimar que a energia térmica necessária para a ruptura de ligações cruzadas só seja alcançada após a eliminação do óleo, durante o tratamento.

## Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram que o método de regeneração do elastômero por micro-ondas, até um tempo de 4 minutos, não apresentou redução significativa da quantidade de ligações cruzadas. Os resultados da análise de teor de gel mostraram que houve modificações somente em 5 minutos de exposição por micro-ondas. Já os resultados de DSC apresentaram um alargamento da faixa de transição vítrea para a amostra tratada durante o maior tempo estudado; porém, os materiais submetidos à desvulcanização não apresentaram características de fusão, esperadas para um EPDM não-vulcanizado.

O estudo da composição do EPDM-r e os cálculos de  $E_a$  demonstraram que existe uma diferença significativa nas energias de ativação entre os componentes encontrados na composição do EPDM-r.

A menor  $E_a$  do óleo é possivelmente responsável pela baixa eficiência do processo de desvulcanização por micro-ondas, visto que a temperatura máxima alcançada para 3-5 minutos de exposição se equivale com a temperatura de eliminação do óleo, prejudicando a ruptura de ligações cruzadas. Assim, o processo de desvulcanização por micro-ondas é prejudicado pela presença do óleo extensor.

## Agradecimentos

Os agradecimentos deste trabalho são dedicados a CIAFLEX Indústria de Borrachas Ltda. e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## Referências Bibliográficas

1. Bilgili, E.; Arastoopour, H. & Bernstein, B. *Powder Technology*, **115**, p.265 (2001).
2. Mouri, M.; Okamoto, H.; Matsushita, M.; Honda, H.; Nakashima, K.; Takeushi, K.; Suzuki, Y. & Owaki, M. *International Polymer Science and Technology*, **27**, p.23 (2000).
3. Mouri, M.; Okamoto, H.; Matsushita, M.; Honda, H.; Nakashima, K.; Takeushi, K.; Suzuki, Y. & Owaki, M. *International Polymer Science and Technology*, **27**, p.12 (2000).
4. Mouri, M.; Sato, N.; Okamoto, H.; Matsushita, M.; Honda, H.; Nakashima, K.; Suzuki, Y. & Owaki, M. *International Polymer Science and Technology*, **27**, p.17 (2000).
5. Suzuki, Y.; Owaki, M.; Mouri, M.; Sato, N.; Honda, H. & Nakashima, K. *Toyota Technical Review*, **48**, p.53 (1998).
6. Isayev, A. I. "Continuous ultrasonic devulcanization of vulcanized elastomers", Patente n°. US 5.258.413 (1993).
7. Isayev, A. I. & Chen, J. "Continuous ultrasound devulcanization of vulcanized elastomers", Patente n° US 5.284.625 (1994).
8. Isayev, A. I. & Yushmanov, S. P. *Journal of Applied Polymer Science*, **59**, p.803 (1996).
9. Levin, V. Y.; Kim, S. H.; Isayev, A. I.; von Meerwall, E. & Massey, J. *Rubber Chemistry and Technology*, **69**, p.104 (1996).
10. Isayev, A. I.; Kim, S. H. & Levin, V. Y. *Rubber Chemistry and Technology*, **70**, p.194 (1997).
11. Isayev, A. I.; Diao, B. & Levin, V. Y. *Rubber Chemistry and Technology*, **72**, p.152 (1998).
12. Yashin, V. V. & Isayev, A. I. *Rubber Chemistry and Technology*, **73**, p.325 (2000).
13. Novotny, D. S.; Marsh, R. I.; Masters, F. C. & Tally, D. N. Patent n° US 4.104.205 (1978).
14. Hunt, J. R. & Hunt, J. L. Patent n° 5.578.700 (1996).
15. Wicks, G. G.; Schulz, R. I.; Clark, D. E. & Folzd, C. Patent n° 6.420.457 (2002).
16. Ostenson, T. E. & Chou, T. W. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **30**, p.1055 (1999).
17. Lucchese, L.; Liauw, M. & Allen, S. *Polymer Bulletin*, **44**, p.187 (2000).
18. Metaxas, A. C. & Meredith, R. J. "Industrial Microwave Heating", Peregrinus, London (1983).
19. Ghosh, P. & Chakrabarti, A. *European Polymer Journal*, **36**, p.1043 (1999).
20. Bhowmick, A. K. & Stephens, H. L. "Handbook of Elastomers", CRC Press (2001).
21. Ozawa, T. A New Quantitative Differential Thermal Analysis, **38**, p.1881 (1965).
22. Bianchi, O.; Oliveira, R. V. B.; Fiorio, R.; Martins, J. N.; Zattera, A. J. & Canto, L. B. *Polymer Testing*, **27**, p.722 (2008).
23. Albano, C. & Freitas, E. *Polymer Degradation and Stability*, **61**, p.289 (1997).
24. Avrami, M. *Journal Chemical Physics*, **7**, p.1103 (1939).
25. Avrami, M. *Journal Chemical Physics*, **8**, p.212 (1940).
26. Avrami, M. *Journal Chemical Physics*, **9**, p.177 (1941).
27. Ozawa, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **39**, p.2071 (1966).
28. Flynn, J. H. & Wall, L. A. *Research of the National Bureau of Standards*, **70**, p.487 (1966).
29. Kissinger, H. E. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **57**, p.217 (1956).
30. Gamlin, C. D.; Naba, K. D. & Namita, R. C. *Polymer Degradation and Stability*, **80**, p.525 (2003).
31. Özdemir, T. *Radiation Physics and Chemistry*, **77**, p.787 (2008).
32. Abou-Hell, M. O. & El-Sabbagh, S. H. *Journal of Elastomers and Plastics*, **37**, p.319 (2005).

Enviado: 09/10/09

Reenviado: 07/01/10

Aceito: 11/02/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000027