

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**REGENERAÇÃO DE REJEITO DE ESPUMA DE SBR ATRAVÉS DE EXTRUSÃO
NO ESTADO SÓLIDO E INCORPORAÇÃO EM SBR VIRGEM**

Kaique Afonso Tozzi

São Carlos
2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**REGENERAÇÃO DE REJEITO DE ESPUMA DE SBR ATRAVÉS DE EXTRUSÃO
NO ESTADO SÓLIDO E INCORPORAÇÃO EM SBR VIRGEM**

Kaique Afonso Tozzi

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Coorientador: Leonardo Bresciani Canto

Agência Financiadora: CNPq – Processo Número: 132253/2015-1

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

As minhas mães, Waldith e Helaine,
Aos meus irmãos, Kaio e Kauê,
Ao meu avô, Affonso,
Pelo apoio durante toda a minha vida.

Tudo flui.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2014).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

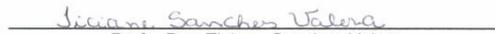
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Kaique Afonso Tozzi, realizada em 29/09/2017:



Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
UFSCar



Profa.-Dra. Rosario Elida Suman Bretas
UFSCar



Profa. Dra. Ticiane Sanches Valera
POLI

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio e Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto. Agradeço pela orientação, amizade, apoio, discussões e auxílio irrestrito durante este trabalho;

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida;

A UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho;

Aos técnicos de laboratório: Lourival, Fernando, Oswaldo Correa e Osvaldo Junior pelas colaborações e ensinamentos durante o trabalho;

Aos secretários do PPG-CEM, Marcelo e Geraldo.

A Pirelli Pneus S/A pela realização dos ensaios de Reometria, sobretudo ao Olavo, que possibilitou estas análises;

Aos alunos de iniciação científica: Lucas e Caroline pela auxílio no desenvolvimento dos testes de inchamento;

A todos meus amigos: Amanda, Caiê, Cayque, Cláudio, Eduardo, Henrique, José Rubens, Marcos, Mateus, Milton, Murillo, Nicolás, Tiago e Thiago pela amizade e apoio durante os bons e maus momentos;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é o estudo da regeneração de rejeito de espuma de borracha vulcanizada proveniente do setor calçadista através do processo de extrusão no estado sólido, conhecido como *Solid State Shear Extrusion* (SSSE). Assim, o rejeito industrial, previamente moído na própria indústria responsável por seu fornecimento, foi caracterizado em termos de tamanho de partícula, densidade e quantidade de cargas minerais e posteriormente regenerado por SSSE. A influência da temperatura de processo na regeneração do material foi investigada utilizando-se diferentes perfis de temperatura na extrusora. Um possível agente de desvulcanização durante a extrusão também foi estudado sendo, neste caso, o peróxido de benzoíla. Após submeter material ao processo de SSSE em várias condições de temperatura e quantidade de peróxido, o rejeito foi caracterizado quanto ao conteúdo de sol-gel por meio de Extração Soxhlet em Toluol, e sua granulometria classificada por peneiramento. A próxima etapa consistiu no estudo da reincorporação do material regenerado nas diferentes condições de processo em borracha copolímero aleatório de estireno-butadieno, na quantidade de 40 phr de rejeito, juntamente com reagentes para posterior vulcanização. A título de comparação, também foram preparadas composições com o rejeito sem passagem pelo processo de SSSE. As composições foram moldados e revulcanizados sob compressão em temperatura determinada por Calorimetria Exploratória Diferencial e Reometria de Disco Oscilatório. A partir das placas moldadas, corpos de prova foram obtidos por estampagem e submetidos a ensaios mecânicos de tração e densidade de ligações cruzadas. Comparando-se os resultados, em especial das propriedades mecânicas, das composições com rejeito regenerado e não regenerado, ficaram evidentes as vantagens do uso da regeneração dos resíduos de borracha por SSSE. A partir dos resultados foi possível também levantar hipóteses a respeito dos mecanismos de regeneração e desvulcanização envolvidos, o que pode ser útil na implementação do processo de reaproveitamento dos rejeitos.

Palavras-chave: regeneração de elastômero; *Solid State Shear Extrusion*; extrusão no estado sólido; desvulcanização; reciclagem de rejeito industrial;

ABSTRACT

REGENERATION OF INDUSTRIAL FOAM WASTE OF SBR THROUGH SOLID STATE SHEAR EXTRUSION AND INCORPORATION OF ITS ON RAW SBR

The objective of the present work is the study of the recycling of vulcanized rubber foam waste from the footwear industry through the solid state extrusion process known as Solid State Shear Extrusion (SSSE). The industrial waste, previously ground in the industry responsible for its supply, was characterized in terms of particle size, density and amount of mineral fillers and then regenerated by SSSE. The influence of the process temperature on the material reclaiming was investigated using different temperature profiles in the extruder. The presence of a possible devulcanization agent during extrusion was also studied, in this case with the presence of benzoyl peroxide. After subjecting material to the SSSE process under various conditions of temperature and peroxide quantity, the waste was characterized in terms of soluble content by Soxhlet Extraction in Toluol, and its granulometry classified by sieving. The next stage of the work consisted in the study of the re-incorporation of the regenerated material under the different process conditions in the random copolymer styrene-butadiene rubber, SBR, in the amount of 40 phr of reclaimed rubber, along with vulcanization reagents for later vulcanization. By way of comparison, composition with the original waste rubber (without reclaiming) was also prepared. The compositions were molded and revulcanized by compression molding at a temperature determined by Differential Exploratory Calorimetry and oscillatory disk rheometry. From the molded plates, specimens were obtained by stamping and subjected to mechanical tensile tests and crosslinks density. Comparing the results, especially the mechanical properties, of the regenerated and non-regenerated waste compositions, the advantages of the use of regeneration of the rubber residues by SSSE were evident. From the results, it was also possible to hypothesize about the mechanisms of regeneration and devulcanization involved in the process, which may be useful in the implementation of the reuse process.

Keywords: elastomer reclaiming; Solid State Shear Extrusion; devulcanization, industrial waste recycling.

PUBLICAÇÕES

CONGRESSOS NACIONAIS

Kaique Afonso Tozzi*, Leonardo Bresciani Canto, Carlos Henrique Scuracchio - *Regeneração de Resíduo de Borracha Expandida através de Extrusão no Estado Sólido e Incorporação em Copolímero de Estireno-Butadieno (SBR) vulcanizado – Avaliação das Propriedades Mecânicas – Anais do 26° CBECiMat - Natal – RN - 10/10/2016.*

Kaique Afonso Tozzi*, Leonardo Bresciani Canto, Carlos Henrique Scuracchio – *Vulcanização de Compostos de SBR contendo rejeito de espuma a base de SBR regenerada por Extrusão no Estado Sólido - Apresentação de Trabalho/Congresso – 15° CBPol 2019 – Bento Gonçalves, RS.*

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Elastômeros.....	7
2.2 Copolímero Aleatório de Estireno-Butadieno (SBR).....	9
2.2 Espumas.....	13
2.3 Extrusão no Estado Sólido (“solid state shear extrusion”– SSSE).....	16
2.4 Desvulcanização.....	22
2.5 Agentes Auxiliares de Desvulcanização (“AAD”).....	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Materiais.....	33
3.2 Abordagem Experimental.....	33

3.4 Métodos.....	37
3.4.1 Classificação Granulométrica	37
3.4.2 Análise Termogravimétrica (TG)	38
3.4.3 Picnometria a Gás de Hélio	38
3.4.4 Conteúdo Sol-Gel.....	39
3.4.5 Regeneração por extrusão no estado sólido.....	40
3.4.6 Incorporação do rejeito em matriz SBR	42
3.4.7 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	43
3.4.8 Reometria de Disco Oscilatório	43
3.4.9 Vulcanização das Composições.....	44
3.4.10 Ensaio de Tração	44
3.4.11 Densidade de Ligações Cruzadas	45
3.4.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 Caracterização rejeito de elastômero expandido antes/após regeneração....	47
4.1.1 Análise Microestrutural por Mev.....	47
4.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)	48
4.1.3 Picnometria a Gás de Hélio	51
4.1.4 Cálculo do volume de cargas.....	51
4.1.5 Classificação Granulométrica.....	52
4.1.6 Conteúdo Sol-Gel.....	56

4.2 Caracterização das Composições de SBR/Rejeito de Elastômero Expandido (Regenerado/não regenerado) Incorporado.....	58
4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	58
4.2.2 Propriedades Viscoelásticas.....	62
4.3 Propriedades Mecânicas e Físicas das Composições Vulcanizadas.....	71
4.3.1 Densidade de ligações cruzadas e desvulcanização relativa.....	70
4.3.2 Propriedades Mecânicas sob Tração	73
4.3.3 Análise Microestrutural	79
5 CONCLUSÕES	83
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE A	95

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 Rotas de Reaproveitamento do Rejeito de Pneus.....	3
Tabela 2.1 Propriedades físicas e mecânicas da borracha natural vulcanizada e não vulcanizada.....	8
Tabela 2.2 Condições de processo e componentes para polimerização em emulsão do SBR.....	11
Tabela 2.3 Aplicações de E-SBR polimerizado a frio.....	13
Tabela 2.4 Ligações químicas covalentes presentes nos polímeros.....	24
Tabela 3.1 Propriedades Físicas do AAD.....	33
Tabela 3.2 Decomposição térmica do BPO em PS.....	34
Tabela 3.3 Peneiras utilizadas na classificação granulométrica.....	38
Tabela 4.1 Perda de massa do rejeito nas temperaturas observadas	50
Tabela 4.2 Resultado das medidas de picnometria a gás de Hélio.....	51
Tabela 4.3 Classificação granulométrica do rejeito regenerado na ausência de BPO.....	53
Tabela 4.4 Classificação granulométrica do rejeito regenerado na presença de BPO.....	53
Tabela 4.5 Fração solúvel no rejeito regenerado na ausência de BPO.....	57
Tabela 4.6 Fração solúvel no rejeito regenerado na presença de BPO.....	58
Tabela 4.7 Dados obtidos nos termogramas das composições com rejeito regenerado na ausência de BPO.....	61
Tabela 4.8 Dados obtidos nos termogramas das composições com rejeito regenerado na presença de BPO.....	61
Tabela 4.9 Valores obtidos no teste reológico para todas as composições estudadas.....	68

Tabela 4.10 Densidade de ligações cruzadas e desvulcanização relativa das composições estudadas.....	71
Tabela 4.11 Valores das propriedades mecânicas dos compostos sob tração.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Morfologia casca-miolo desejada para a partícula de elastômero após processo de regeneração por extrusão no estado sólido SSSE.....	6
Figura 2.1 Representação esquemática de um polímero reticulado.....	8
Figura 2.2 Estrutura química dos meros que compõem o Copolímero Aleatório de Estireno-Butadieno (SBR).....	12
Figura 2.3 Micrografia Eletrônica de varredura de: a) Espuma de Poliuretano (PU) com estrutura celular aberta; b) Espuma de Copolímero de Estireno-Butadieno (SBR) com estrutura celular fechada [35]	14
Figura 2.4 Mecanismo de Crescimento de bolhas a) nucleação; b), c), d) crescimento da bolha; e), f) estabilização da bolha [37]	15
Figura 2.5 Relação gráfica entre a plasticidade/vulcanização de espumas com o tempo/temperatura do processo [39]	16
Figura 2.6 Representação de uma ligação cruzada entre cadeias de poli(isopreno).....	23
Figura 2.7 Mecanismo de desvulcanização e estabilização de uma cadeia reticulada utilizando peróxido de benzoíla, adaptado de [58].....	27
Figura 2.8 Mecanismo de desvulcanização e estabilização utilizando MBTS como agente auxiliar de desvulcanização [55]	28
Figura 2.9 Mecanismo de desvulcanização utilizando um tipo de dissulfeto, o sulfureto de difenila, como AAD [54]	29
Figura 2.10 Mecanismo de quebra de ligações cruzadas por processos mecanoquímicos [60]	30
Figura 2.11 Quebra de ligações em campos deformacionais; (a) Modelo de Rede de Cadeias (b) Deformação das ligações sob cisalhamento [61]	31
Figura 3.1 Fluxograma da Metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho.....	36
Figura 3.2 Perfil de rosca utilizado no SSSE para desvulcanização do rejeito de elastômero expandido.....	41
Figura 3.3 Dimensões dos elementos utilizados no perfil de rosca utilizado.....	41

Figura 4.1 Micrografia de MEV do rejeito de espuma expandida de SBR/cargas ampliado em 200x.....	47
Figura 4.2 Micrografia eletrônica de varredura do rejeito de espuma expandida de SBR/cargas pulverizado ampliado em 200x.....	48
Figura 4.3 Curvas de TG e DTG do rejeito pulverizado como fornecido, ou seja, não regenerado.....	49
Figura 4.4 Distribuição granulométrica comparativa entre rejeito não regenerado e rejeito regenerado na ausência de AAD.....	54
Figura 4.5 - Distribuição granulométrica comparativa entre rejeito não regenerado e rejeito regenerado na presença de BPO.....	55
Figura 4.6 a-e Distribuições comparativas entre amostras regeneradas em presença e ausência de BPO nas mesmas temperaturas. a) 100°C; b) 110°C; c) 120°C; d) 130°C e e) 140°C.....	56
Figura 4.7 Termograma das composições com rejeitos regenerados na ausência de BPO incorporados e composição com rejeito não regenerado incorporado.....	59
Figura 4.8 Termograma das composições com rejeitos regenerados na presença de BPO incorporados e composição com rejeito não regenerado incorporado.....	60
Figura 4.9 Curvas de Torque Elástico para composições que possuem rejeito regenerado na ausência de BPO.....	64
Figura 4.10 Curvas de Torque Elástico para composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO.....	65
Figura 4.11 Curvas de Torque Viscoso para composições que possuem rejeito regenerado na ausência de BPO.....	65
Figura 4.12 Curvas de Torque Viscoso para composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO.....	66
Figura 4.13 Tan δ para composições que possuem rejeito regenerado na ausência de BPO.....	66
Figura 4.14 Tan δ para composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO.....	67
Figura 4.15 Grau de Cura (X) das composições que possuem rejeito regenerado na ausência de BPO.....	67

Figura 4.16 Grau de Cura (X) das composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO.....	68
Figura 4.17 Densidade de Ligações Cruzadas das composições estudadas.....	72
Figura 4.18 Desvulcanização relativa das composições estudadas.....	77
Figura 4.19 Resistência a Tração das composições estudadas.....	78
Figura 4.20 Elongação na Ruptura das composições estudadas.....	79
Figura 4.21 Módulo a 100% de Deformação das composições estudadas.....	80
Figura 4.22 Micrografia de fratura da composição com rejeito não regenerado incorporado.....	81
Figura 4.23 Micrografia de fratura da composição que possui rejeito regenerado a 100°C na ausência de BPO incorporado.....	81
Figura 4.24 – Micrografia de fratura da composição que possui rejeito regenerado a 140°C na presença de BPO.....	87

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AAD - Agente Auxiliar de Desvulcanização
BPO – Peróxido de Benzoíla
BR – Polibutadieno
CBS - N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida
DTG – Sinal da Derivada da Termogravimetria
E – Módulo Elástico
 E_a - Energia de Ativação
EDG – Elastic Deformation Grinding
EPDM - Etileno-Propileno-Monômero-Dieno
f - Funcionalidade
HDA – Hexadecilamina
IPPD - N-Isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina
 k_d - Constante Cinética de Decomposição Térmica
L/D – Razão de Aspecto
MBTS – 2,2'-mercaptobenzotiazol
 M_H - Torque máximo durante Reometria
 M_L - Torque mínimo durante Reometria
n – Densidade de Ligações Cruzadas
NR – Borracha Natural
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
PS – Poliestireno
R – Constante Universal dos Gases
S' - Torque Elástico
S'' - Torque Viscoso
SBR – Copolímero Aleatório de Estireno-Butadieno
SSSE – Solid State Shear Extrusion
T – Temperatura
 $t_{1/2}$ - Tempo de meia vida - (s)
 t_{90} - Tempo para 90% de Reticulação Ocorrer

Tan δ – Amortecimento

TG – Termogravimetria

TMTD - Dissulfeto de Tetrametiltiuram

T_{onset} - Temperatura de início de vulcanização

T_p - Temperatura de pico exotérmico

t_{s1} - Tempo para que ocorra elevação de 1 dn.M no torque

t_{s2} - Tempo mínimo para que se inicie a vulcanização

X – Grau de Cura

γ_{eff} - Energia Efetiva

γ_{wof} - Energia de Fratura

1. INTRODUÇÃO

Os elastômeros são materiais conhecidos e utilizados há muito tempo pelo homem. Civilizações antigas como os Maias e Astecas conheciam o látex, utilizando-o para confeccionar artefatos ritualísticos e utensílios domésticos. O advento da vulcanização, patenteado por Charles Goodyear e Thomas Hancock em 1840, e a descoberta dos aceleradores orgânicos em 1900 possibilitaram o desenvolvimento tecnológico destes materiais, sendo notório o crescimento de seu uso pelas indústrias automobilística e calçadista. Enquanto a vulcanização aumenta os valores de resistência mecânica dos elastômeros, a utilização dos aceleradores orgânicos torna a vulcanização mais eficiente, permitindo a utilização de temperaturas mais baixas durante o processo. Além disso, a utilização de aceleradores orgânicos permitiu a redução na quantidade de enxofre utilizada nas formulações, diminuindo o afloramento de enxofre e aumentando a resistência ao envelhecimento. Isto é consequência direta da redução de modificações na cadeia principal causada pelo excesso de enxofre, como as ciclizações sulfídicas e as insaturações conjugadas [1].

Entre os elastômeros naturais, o de maior destaque é a borracha natural (NR). Segundo o Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) da Secretaria do Estado de São Paulo, a produção mundial de borracha natural (NR) em 2012 foi de 11.327 mil toneladas, para um consumo de 11.005 mil toneladas, sendo o Brasil responsável por 1,51% da produção mundial, o que corresponde a 171,5 mil toneladas [2]. Mais de 40 mil produtos diferentes de borracha natural são produzidos, mostrando a importância e versatilidade de seu uso.

Os elastômeros sintéticos são obtidos a partir do petróleo ou gás natural. O copolímero aleatório de estireno-butadieno (SBR) é o elastômero sintético com menor custo no mercado com elevada resistência a abrasão, tornando-o ideal para ser utilizado nas bandas de rodagem de pneus e em solados de calçados. O setor de pneumáticos é o que mais consome borracha, sendo responsável por 2/3 deste consumo [2,3]. Isto torna o SBR e a NR os elastômeros mais utilizados. O grande consumo dos produtos elastoméricos gera, conseqüentemente, uma

enorme quantidade de resíduos destes materiais. Estima-se que, anualmente, 800 milhões de pneus inservíveis sejam descartados no mundo inteiro [4].

Embora o processo de vulcanização seja responsável pelo crescimento e estabilidade mercadológica dos elastômeros, ele gera sérios problemas ambientais, pois dificulta a reutilização destes materiais. Para decompor-se naturalmente no meio ambiente, os elastômeros vulcanizados necessitam de muitos anos. O pneu, artigo que possui diferentes tipos de elastômeros vulcanizados em sua composição global não decompõem-se naturalmente no ambiente.

Assim, o descarte inadequado de artigos elastoméricos inservíveis e resíduos industriais destes materiais contribui para a proliferação de pragas, poluição do solo e, quando descartado em áreas aquáticas, pode contribuir para contaminação do lençol freático, assoreamento de rios, lagos e lagoas.

O reprocessamento dos materiais elastoméricos, frente à prática comum de incineramento, ou o seu descarte em aterros industriais, contribui para redução de custos industriais de produção pela utilização de menor volume de material virgem, além de evitar o descarte dos mesmos. Dessa forma, comparado com as práticas comuns de descarte, o reprocessamento de elastômeros vulcanizados evita o ônus ambiental de decomposição destes materiais e reduz custos industriais, aumentando a competitividade de mercado dos mesmos.

Ainda que os produtos elastoméricos sejam conhecidos e explorados tecnologicamente e comercialmente há mais de 100 anos, não existe, ainda, uma rota definitiva para a destinação dos produtos inservíveis após seu tempo útil. A reciclagem e reutilização de artigos elastoméricos inservíveis é de grande interesse mercadológico e científico [5,6]. Dentre os estudos científicos mais comuns destacam-se: a reincorporação dos artigos elastoméricos inservíveis em termoplásticos para o desenvolvimento de blendas poliméricas [7-10], sendo os pneus os mais utilizados para tal, e a desvulcanização parcial da borracha, com posterior reincorporação em matrizes poliméricas para obtenção de novos artigos elastoméricos. Zhan e colaboradores [11], estudaram as atuais rotas

empregadas para reaproveitamento do pneu. A Tabela 1.1 apresenta um resumo destas rotas:

Tabela 1.1: Rotas de Reaproveitamento do Rejeito de Pneu.

Nº	Técnica	Resumo da Técnica
1	Energia para Termelétrica	Artigo é utilizado como combustível pela queima direta, ou misturado com resíduo sólido para produção de carvão [12];
2	Decomposição Térmica	Reutilização dos produtos de decomposição da borracha, como óleos, gases e carvão;
3	Modificação	Reincorporação dos artigos em matrizes de polímeros diversos [7-10];
4	Modificação Asfáltica	Os pneus inservíveis são utilizadas na fabricação de asfalto para estradas;
5	Borracha Regenerada	Produz-se borracha regenerada através da desvulcanização. A desvulcanização pode ser feita de diversas maneiras, através de microondas [13-15], ultrassom [16-20], extrusão no estado sólido [21-24], e outros métodos
6	Pó de Borracha	Utiliza-se nitrogênio para moer a borracha em temperaturas menores do que sua temperatura de transição vítrea, sendo posteriormente utilizado na confecção de pisos esportivos;

No Brasil, as práticas mais comuns são o descarte em aterros industriais e o uso como combustível pela queima direta em indústrias termoelétricas. Com o passar dos anos foram desenvolvidas diferentes técnicas para viabilizar a reciclagem de artigos elastoméricos. Porém, industrialmente, não há um método operacional para reciclagem de produtos vulcanizados que concilie vantagens econômicas sem ônus ambiental, pois muitas das técnicas de desvulcanização geram substâncias químicas indesejáveis e poluentes.

O descarte de materiais elastoméricos em locais inadequados, os possíveis danos ambientais causados pela sua decomposição lenta, o alto custo industrial devido à gestão destes rejeitos sob a orientação de políticas severas [26] evocam às necessidades de desenvolvimento e criação de rotas para reutilização de materiais e compostos elastoméricos.

No começo dos anos 70, Enikolopyan e colaboradores [27] desenvolveram a técnica de Moagem por Deformação Elástica – *Elastic*

Deformation Grinding (EDG), um método novo para produção de pós em misturadores internos ou extrusoras. A partir dos anos 90, surgiu o interesse na técnica de produção de pós utilizando extrusoras dupla-rosca. Assim, a técnica de EDG foi aprimorada e passou a ser conhecida como Pulverização no Estado Sólido - *Solid State Shear Pulverization (S3P)* e também por Extrusão no Estado Sólido - *Solid State Shear Extrusion (SSSE)*. O princípio da técnica é a produção de pós de polímeros através de seu processamento em extrusora em temperaturas menores do que a temperatura de amolecimento/fusão destes polímeros, ou seja, o polímero é extrudado no estado sólido. O desenvolvimento de estudos sobre esta técnica tornaram-na também uma rota atrativa para a reciclagem de plásticos, e, também, para o desenvolvimento de blendas poliméricas, pois esta técnica permite que se obtenha mistura adequada a partir de polímeros com viscosidades bastante diferentes processados no estado sólido.

A extrusão é um processo contínuo de transformação de materiais poliméricos utilizado cientificamente e industrialmente há muito tempo. As indústrias de transformação de materiais elastoméricos utilizam a extrusora como uma etapa de mistura entre o material elastomérico e os aditivos de formulação do composto, ou até mesmo para dar sua conformação final. Assim, a extrusora é um equipamento comum à maioria das indústrias que trabalham com materiais elastoméricos, dispendo, também, de mão-de-obra capacitada para operar o equipamento.

Atualmente, o processo de Extrusão no Estado Sólido é estudado como uma técnica para reprocessamento de borrachas e compostos elastoméricos vulcanizados [22-25]. Esta técnica tem como objetivo desvulcanizar parcialmente o elastômero através de calor e atrito mecânico, permitindo sua incorporação em matrizes poliméricas, ou sendo reprocessado como matéria prima para bens de consumo de baixo valor agregado. Assim, a utilização desta técnica combina a vantagem econômica do reprocessamento de materiais e evita o ônus ambiental do descarte de materiais elastoméricos.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a regeneração de rejeito industrial elastomérico do setor calçadista. Apesar da composição exata ser um

segredo industrial, sua composição é majoritariamente de copolímero aleatório de estireno-Butadieno (SBR), polibutadieno (BR) e cargas mineirais. A regeneração foi feita através da técnica de Extrusão no Estado Sólido (SSSE) utilizando-se uma extrusora rosca dupla corrotacional e interpenetrante. Foram avaliados os efeitos de diferentes perfis de temperatura do barril, mantendo-se fixos o perfil e a rotação das roscas e a vazão de alimentação. Além disso, neste trabalho também se estudou a viabilidade da utilização de agente auxiliar de desvulcanização (AAD) concomitantemente à técnica de Extrusão no Estado Sólido, contribuindo para o desenvolvimento de possíveis rotas para reutilização de compostos elastoméricos. Foi também analisada a viabilidade técnica da incorporação deste rejeito regenerado em composição de matriz elastomérica (SBR), avaliando-se suas propriedades físicas e mecânicas.

Neste projeto, o intuito foi desvulcanizar principalmente a superfície das partículas, tornando-as mais compatíveis com a composição não vulcanizada, e preservando as propriedades mecânicas no interior das partículas. A Figura 1.1 ilustra, de forma esquemática, a morfologia desejada das partículas do elastômero após passar pelo processo de regeneração sob extrusão no estado sólido (SSSE):

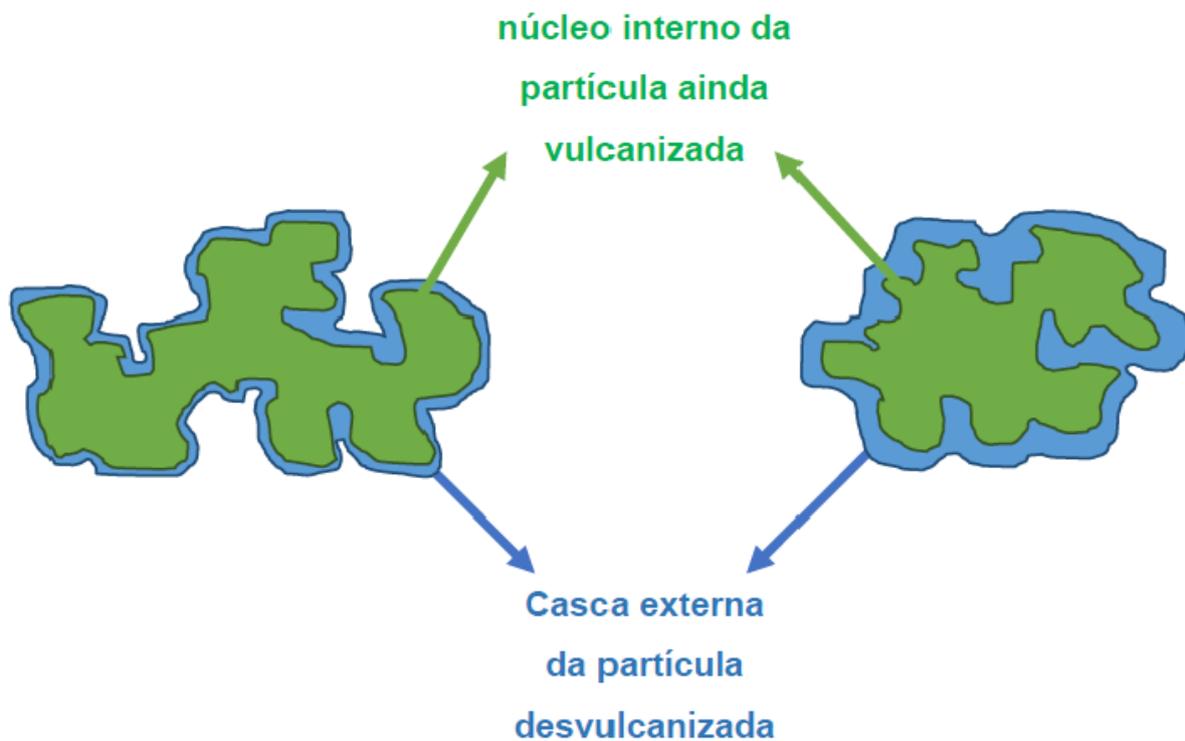


Figura 1.1: Morfologia casca-miolo desejada para a partícula de elastômero após processo de regeneração por Extrusão no Estado Sólido (SSSE).

Esta estrutura é desejada para melhor incorporação do rejeito regenerado na matriz de SBR, pois, como as partículas do rejeito possuirão superfície desvulcanizada, é esperado maior adesão interfacial entre a matriz e o rejeito, melhorando a transferência de tensão da matriz para o rejeito.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELASTÔMEROS

Segundo Sperling [28], pode-se definir um elastômero como um polímero reticulado de elevada massa molar que possui temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente. Alguns autores como Blow [29], preferem classificar os elastômeros em duas categorias distintas: elastômeros reticulados e não reticulados. A diferença é que os elastômeros não reticulados não possuem ancoramento permanente e estável entre suas cadeias. Já os elastômeros reticulados possuem ancoramento permanente entre as cadeias, o que diminui a mobilidade entre as cadeias do polímero. Este ancoramento advém de ligações covalentes entre as cadeias do polímero, que ocorrem durante o processo de reticulação. Estas ligações são chamadas de ligações cruzadas

A reticulação, comumente chamada de cura, é uma etapa importante para o desenvolvimento das propriedades mecânicas da borracha. Segundo Canevarolo [30], a cura pode ser definida como: “processo sob o qual ligações covalentes são formadas entre as cadeias poliméricas, sendo capazes de manter estas cadeias poliméricas unidas, formando uma rede tridimensional.” Estas ligações podem ser obtidas utilizando enxofre, formando ligações sulfídicas, ou utilizando um monômero com funcionalidade, f , maior ou igual a 2 ($f \geq 2$), onde f é o número de sítios ativos possíveis de reação. O termo vulcanização, geralmente associado aos materiais elastoméricos, descreve o fenômeno da reticulação através de um agente reticulador específico, o enxofre. Quando é dito que um elastômero foi vulcanizado, sabe-se que o agente reticulador utilizado foi o enxofre.

A reticulação é um processo químico que pode possuir vários graus. No grau mais baixo forma-se um polímero ramificado passível de ser dissolvido. Este estágio é comumente chamado de sol. Conforme a reticulação alcança graus mais elevados, formam-se aglomerados de polímeros cada vez maiores e insolúveis, estágio este chamado de gel. Com o prosseguimento do processo é estabelecido um certo ponto em que estas estruturas de aglomerados de

polímeros reticulam-se um a um, formando uma rede tridimensional única, infinita e insolúvel. A Figura 2.1 abaixo ilustra uma rede tridimensional única de um polímero reticulado.

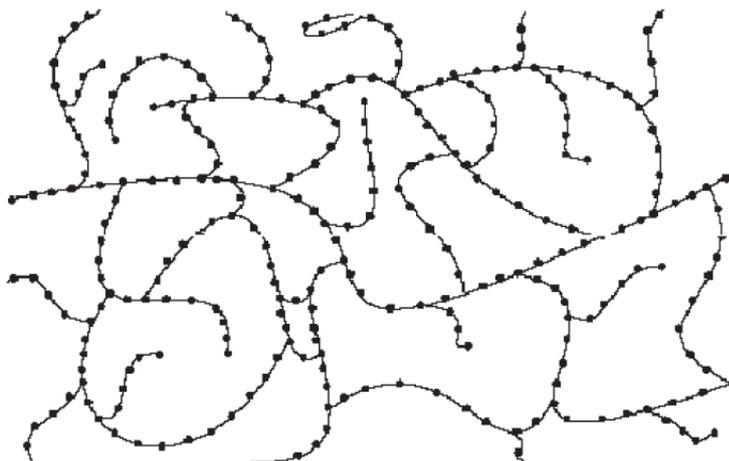


Figura 2.1 – Representação esquemática de um polímero reticulado.

A formação das ligações cruzadas nos elastômeros reticulados é de grande importância para desenvolver maiores valores de propriedades mecânicas neste material. A Tabela 2.1 mostra as diferenças entre as propriedades da Borracha Natural (NR) vulcanizada e não vulcanizada:

Tabela 2.1 – Propriedades Físicas e Mecânicas da Borracha Natural vulcanizada e não vulcanizada. [31]

Propriedade	Borracha natural não vulcanizada	Borracha Natural vulcanizada
Resistência à Tração (MPa)	2-20	20-40
Alongamento na Ruptura (%)	800-1000	500-1000
Temperatura de Transição Vítreia (°C)	(-74 a -69)	-40 a 100
Densidade (g/cm ³)	(0,906-0,916)	(0,920-1,000)

O desenvolvimento de ligações cruzadas aumenta substancialmente a resistência mecânica da borracha e sua faixa de temperatura de utilização. A

perda de alongação é devido ao ancoramento entre as cadeias, o que diminui a capacidade do material se deformar.

O módulo elástico da borracha vulcanizada está diretamente relacionado à densidade de ligações cruzadas do polímero. Nas equações 2.1 e 2.2 é descrito a correlação entre o módulo elástico e a densidade de ligações cruzadas, segundo Flory [32]:

$$n = \frac{1}{2M_c} = \frac{1}{2} M_c^{-1} \quad (2.1)$$

Onde: n é a densidade de ligações cruzadas ou grau de vulcanização

M_c é a massa molar média entre ligações cruzadas

$$E = \frac{nRT}{M_c} \quad (2.2)$$

Onde: E é o módulo elástico

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura de uso

O movimento de reptação das cadeias está relacionado com a densidade de ligações cruzadas. Elastômeros com alta densidade de ligações cruzadas possuem suas cadeias ancoradas de modo que os movimentos de reptação são restritos impedindo grande dissipação de energia, portanto são materiais mais rígidos e com baixa capacidade de deformação, sendo possível a ocorrência de fratura frágil. Reciprocamente, um elastômero com baixa densidade de ligações cruzadas possuirá menor rigidez e grande capacidade de deformação, sendo possível de ser observada fratura dúctil.

2.2 COPOLÍMERO ALEATÓRIO DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)

Tchukur e Bock descobriram, em 1929, que misturas de butadieno e estireno em proporção de 3:1 poderiam ser copolimerizados em cadeia utilizando

a técnica de polimerização em emulsão. Estudou-se este novo material e observou-se que este copolímero possuía melhores propriedades mecânicas, após a vulcanização, e processabilidade quando comparado à borracha sintética de butadieno (BR), largamente utilizada neste período. A produção industrial deste elastômero inicia-se durante a Primeira Guerra Mundial, e intensifica-se na Segunda Guerra Mundial, sendo a Alemanha, Estados Unidos e Rússia os grandes produtores deste elastômero no mundo.

Atualmente, o copolímero aleatório de estireno-butadieno (SBR), juntamente com a borracha natural (NR), são os responsáveis por 70 a 75% do mercado mundial de elastômeros, segundo Coutinho e colaboradores [33]. Além disso, são produzidos mundialmente cerca de 2.4 milhões de toneladas de SBR por ano [34]. Os pneus e bandas de rodagem, e os solados de calçados são os principais produtos das indústrias automobilística e calçadista, respectivamente, que utilizam estes elastômeros.

O copolímero aleatório de estireno-butadieno pode ser sintetizado utilizando duas técnicas de polimerização diferentes, a polimerização em emulsão via radicais livres e a polimerização em solução via aniônica. No que tange a polimerização em emulsão, primeira técnica desenvolvida para a síntese deste copolímero e também a mais utilizada, pode ser dividida em dois tipos: a quente e a frio. As principais diferenças entre estes dois tipos são a temperatura na qual é feita a síntese e o tipo de sistema iniciador de reação utilizado. A Tabela 2.2, adaptada de [33], ilustra a diferença entre as técnicas de polimerização em emulsão a quente e a frio.

Tabela 2.2 Condições de processo e componentes para polimerização em emulsão do SBR, adaptado de [33].

Condições e Componentes do processo	SBR a quente	SBR a frio
Temperatura de Polimerização (°C)	50	5

Tempo de polimerização (h)	12	12
Conversão (%)	72	60-65
Butadieno (%)	71	71
Estireno	29	29
Água ¹	190	190
Emulsificante ¹	5	4,5-5
Persulfato de Potássio ¹	0,3	-
Mercaptan de n-dodecila ¹	0,5	-
Hidroperóxido de p-mentila ¹	-	0,08
Fosfato de Sódio ¹	-	0,08
Sulfato Ferroso ¹	-	0,4
Formaldeído Sulfoxilato de Sódio ¹	-	0,10
EDTA ¹	-	0,06

¹Quantidades em phr

Industrialmente, a síntese de SBR sob polimerização em emulsão é mais vantajoso do que a síntese de SBR sob o processo de polimerização em solução devido ao melhor controle de temperatura e viscosidade durante a polimerização. Adicionalmente, logo após o término da polimerização, o copolímero pode ser comercializado como látex sem que sejam necessárias operações de separação. Este látex é utilizado como componente de tintas e vernizes. Atualmente, o sistema de emulsão a quente é pouco utilizado, sendo o sistema de polimerização em emulsão via radicais livres a frio o sistema mais utilizado industrialmente para produção de SBR. O SBR sintetizado por emulsão é chamado de E-SBR ou OE-SBR, quando composto com óleos extensores.

O SBR sintetizado por emulsão é um copolímero aleatório, onde a porcentagem de estireno pode variar de 0 a 50%. Segundo o International Institute of Synthetic Rubber Producers [34], a maior parte dos *grades* de SBR disponíveis comercialmente possuem 23,5% de estireno. Além disso, a variação desta porcentagem modifica as propriedades mecânicas do SBR vulcanizado, sendo que quanto maior for esta quantidade, maiores serão os valores de resistência à tração e dureza, enquanto que a resistência à abrasão e as propriedades dinâmicas, como o amortecimento, terão valores menores.

A Figura 2.2 ilustra os meros que compoem a estrutura química deste elastômero, sendo estes o mero do PS (poliestireno) e o mero do BR (polibutadieno).

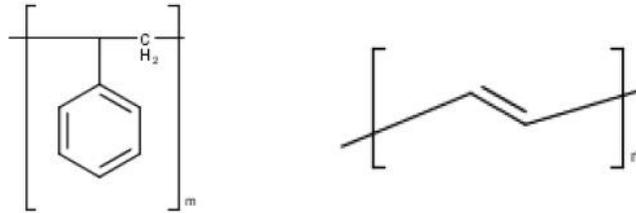


Figura 2.2 Estrutura química dos meros que compoem o Copolímero Aleatório de Estireno-Butadieno (SBR).

As propriedades mecânicas do SBR vulcanizado dependerão diretamente dos tipos de cargas utilizados em sua composição. A resistência à tração de vulcanizados sem carga pode variar de 1 - 4 MPa, enquanto que, quando reforçado com negro-de-fumo, este valor pode originar composições com até 30 MPa de resistência à tração [31].

No que tange aos sistemas de vulcanização possíveis para o SBR, este necessita de menores proporções de agentes reticuladores, quando comparado aos sistemas de vulcanização utilizados para a borracha natural (NR), porém utiliza maiores quantidades de acelerador de reação. O SBR pode ser reticulado utilizando enxofre, alquis-fenóis e peróxidos, sendo estes reagentes geralmente incorporados em calandras, moinhos ou extrusoras e posteriormente curados sob compressão, injeção, microondas, autoclaves ou combinações destas técnicas.

A Tabela 2.3, adaptada de [33], ilustra algumas das diferentes aplicações deste elastômero atualmente.

Tabela 2.3 – Aplicações de E-SBR polimerizado a frio, adaptado de [33].

Aplicação	Sem Óleos Extensores	Com Óleos Extensores	Alto Conteúdo de Estireno com Cargas
Etiquetas	X	X	

Bandas de rodagem	X		X
Aro de pneu			
Carcaça de pneu	X	X	
Face de rolamento	X	X	
Pneus de corrida		X	
Esteiras	X	X	X
Reforço mecânico	X	X	X
Gaxetas	X	X	X
Cintos/mangueiras	X	X	
Calçados	X	X	X

2.2 ESPUMAS

A produção industrial de materiais espumados teve início após a Segunda Guerra Mundial, em 1950. Em geral, para produzir-se um material espumado são utilizadas substâncias que, ao serem decompostas, produzem gases que transformam os polímeros em espumas flexíveis. O uso destes materiais deve-se principalmente às propriedades de amortecimento, à larga faixa de densidade que pode ser obtida nestes materiais e a capacidade de isolamento térmico e acústico [35].

Existem duas classes principais de espumas: espumas termoplásticas e espumas termorrígidas. Enquanto as espumas termoplásticas podem ser reprocessadas, as termorrígidas, por serem reticuladas, são de difícil reprocessamento. As espumas podem ser classificadas, também, conforme sua estrutura celular (células abertas ou células fechadas) e suas propriedades mecânicas (rígidas, flexíveis, semirrígidas, semi-flexíveis) [36].

As espumas são consideradas como materiais bifásicos, onde uma fase fluida (gás) está dispersa em uma matriz macromolecular sólida.

Espumas de células abertas possuem estrutura celular contígua, onde a fase sólida possui comunicações entre si, e a fase fluida flui através de toda a estrutura molecular. As espumas de células abertas geralmente são flexíveis e capazes de absorver líquidos. A espuma de poliuretano que constitui os bancos de automóveis é um exemplo deste tipo de espuma.

Espumas de células fechadas possuem a fase fluida aprisionada dentro das células, não havendo comunicações entre elas. As espumas de células

fechadas geralmente são rígidas e de grande capacidade de isolamento vibracional e térmico. A espuma de borracha de copolímero de estireno-butadieno (SBR) que constitui solados de calçados é um exemplo deste tipo de espuma.

A Figura 2.3 ilustra a estrutura destes dois tipos de espuma.

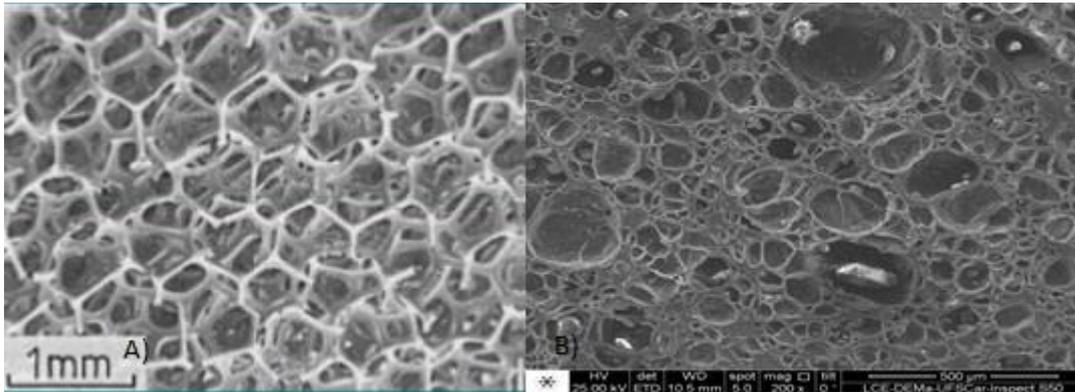


Figura 2.3 – Micrografia Eletrônica de varredura de: a) Espuma de Poliuretano (PU) com estrutura celular aberta; b) Espuma de Copolímero de Estireno-Butadieno (SBR) com estrutura celular fechada [35].

O mecanismo de formação de espumas é composto de três etapas: nucleação, crescimento e estabilização da bolha. A primeira etapa, nucleação, é iniciada através da decomposição do agente expensor. A segunda etapa, crescimento, ocorre quando os gases oriundos da decomposição do agente expensor difundem na matriz fluida. É importante ressaltar que inicialmente as bolhas formadas são esféricas, porém com o aumento de volume destas, passam a formar poliedros devido a interferência construtiva entre as bolhas que se formam durante o tempo de processamento. A temperatura e a taxa de difusão de gás na matriz fluida são as condições que determinam o tamanho final da bolha. A temperatura é importante no controle da viscosidade do meio e a taxa de difusão importante no controle da espessura da parede das bolhas. A terceira etapa, estabilização ou solidificação da bolha, ocorre durante a mudança de fase líquido-gás para sólido-gás, quando o crescimento da bolha é impossibilitado devido ao aumento de viscosidade do meio. É válido ressaltar que, no caso de espumas termorrígidas, o aumento da viscosidade é devido a formação de ligações cruzadas macromoleculares e não devido a mudança de fase, que ocorre predominantemente em espumas termoplásticas.

A Figura 2.4, adaptada de [37], ilustra estas três etapas:

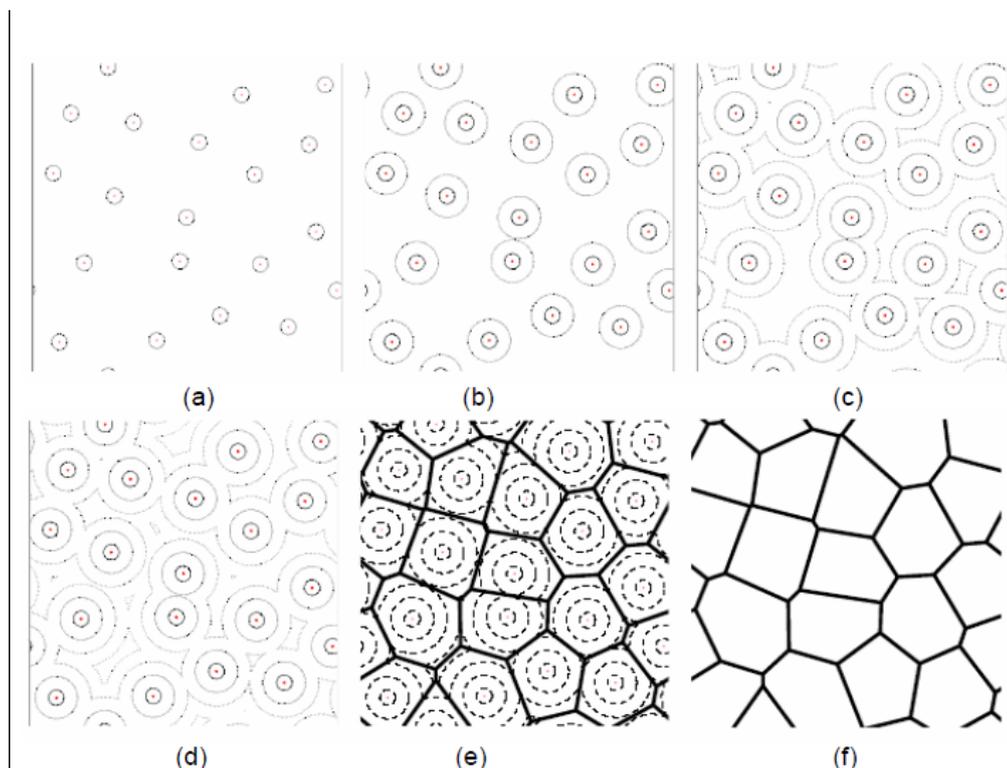


Figura 2.4 – Mecanismo de Crescimento de bolhas a) nucleação; b), c), d) crescimento da bolha; e), f) estabilização da bolha [37].

Segundo Wang e colaboradores [38], as espumas de borracha são produzidas através de dois processos: contínuo e descontínuo. Os processos contínuos incluem expansão em microondas, expansão por ar quente e expansão em leito fluidizado. Os processos descontínuos envolvem a vulcanização do material com agente expensor pré-misturado através de pressão e temperatura em prensas e injetoras.

Os processos descontínuos necessitam de controle entre as duas reações que ocorrem simultaneamente: a vulcanização e a decomposição do agente expensor. Shimbo e colaboradores inferiram que a plasticidade que o material atinge durante o processamento está diretamente relacionado com as reações simultâneas [39]. A Figura 2.5 ilustra a relação entre a plasticidade e o tempo/temperatura de vulcanização.

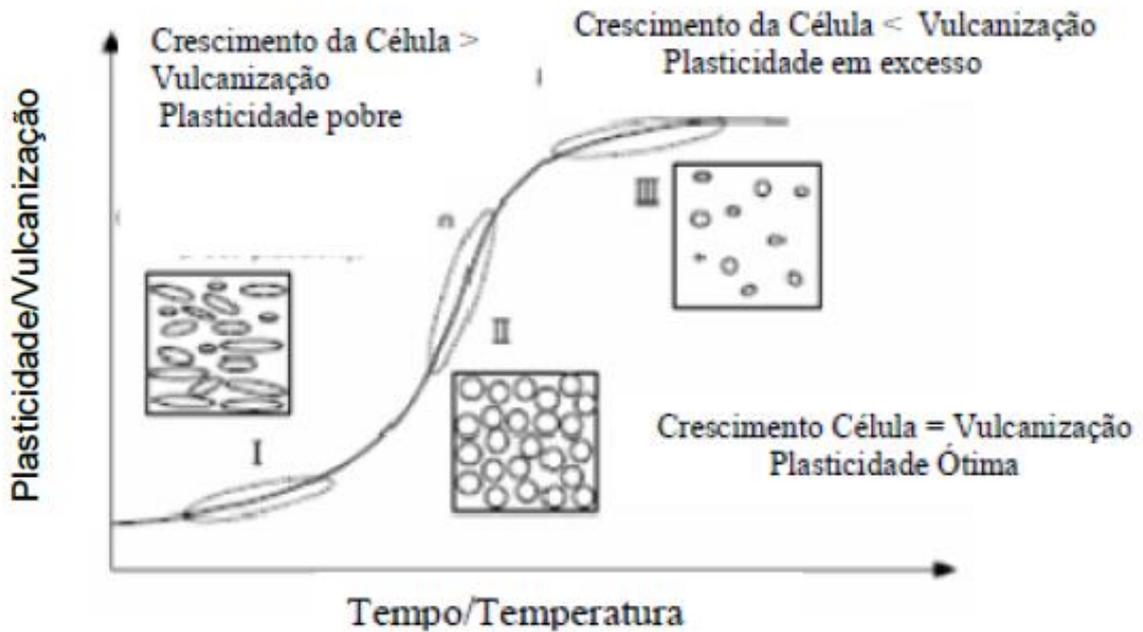


Figura 2.5 – Relação gráfica entre a plasticidade/vulcanização de espumas com o tempo/temperatura do processo [39].

Segundo Shimbo e colaboradores [39], na região II ocorre a expansão simultaneamente a vulcanização do composto, sendo esta a condição a ser atingida durante o processamento, enquanto que na região I o material possui baixa plasticidade e na região III ocorre baixo crescimento da bolha, devendo ser evitada estas duas últimas condições para o desenvolvimento de uma espuma elastomérica.

Os processos de produção e a formulação utilizada para espumas elastoméricas são iguais aos utilizados na vulcanização convencional, exceto pela adição de um agente expansor [40].

2.3 EXTRUSÃO NO ESTADO SÓLIDO (“SOLID STATE SHEAR EXTRUSION” – “SSSE”)

Atualmente, existe uma demanda das indústrias produtoras de matéria prima e de bens de consumo por materiais diferenciados. Isto é devido ao fato de que as propriedades finais de um produto são intrinsecamente relacionadas à estrutura dos materiais que o compõem e ao processo utilizado em sua produção. Isto acarreta no desenvolvimento de novas técnicas de síntese de matérias primas e de produção de bens de consumo, além do aprimoramento das técnicas já existentes. A produção de pós de polímeros visa atingir características que tornem estes materiais e o produto gerado a partir dele, diferenciado no mercado. Dentre estas características específicas, pode-se destacar: pós finamente divididos que combinem distribuição granulométrica estreita, elevada fluidez a seco e formato específico. Porém, o custo gerado para que os pós de polímeros atinjam estas características é relativamente elevado, pois algumas técnicas como a moagem criogênica e a atomização por *spray* possuem custo de operação elevado. Técnicas mais baratas como a moagem por facas são menos eficazes, pois ao término da primeira passagem o material não chega no tamanho desejado [27], sendo necessário sucessivas passagens do material no equipamento de moagem, aumentando o gasto de energia em um processo descontínuo.

No começo dos anos 80, Enikolopyan e colaboradores [41-43] desenvolveram trabalhos a respeito do comportamento sob alta pressão e cisalhamento de substâncias orgânicas de baixo peso molecular como estireno, metacrilato de metila, benzeno, e, também, de macromoléculas como poliolefinas. Os autores observaram que, sob determinadas combinações de torque e temperatura, polímeros como o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) processados abaixo de sua temperatura de fusão em um misturador tipo Banbury modificado podem ser convertidos em pó finamente divididos com gasto de energia 10 vezes menor quando comparados aos moinhos existentes na época [41]. O modelo mecânico que representa a diminuição do tamanho das partículas sob pressão e cisalhamento, proposto por Enikolopyan, é de que a energia elástica armazenada em um polímero sólido sob estas condições seria dissipada através da formação de microtrincas, que, por sua vez, formariam trincas verdadeiras, fraturando o material [44]. Isto ocorre sucessivamente nas

partículas, assim, ao final do processo, tem-se um material em forma de pó finamente dividido. Enykolopian nomeou este processo de Moagem por Deformação Elástica (*Elastic Deformation Grinding* - EDG) e estabeleceu que as variáveis temperatura, pressão e cisalhamento, que são condições deste processo, exercem papel fundamental na granulometria final do material e em suas propriedades físico-químicas.

A possibilidade de implementar-se a técnica de EDG em uma extrusora resultou em trabalhos sobre pulverização no estado sólido de vários tipos de materiais como: termofixos, compostos de madeira, borracha vulcanizada, e produtos de celulose [45]. Assim, a técnica de EDG passou a ser chamada de Moagem por Extrusão (*Extrusion Grinding*) [26]. Pode-se entender os trabalhos de EDG e *Extrusion Grinding* como precursores da técnica de *Solid State Shear Extrusion* (SSSE).

O desenvolvimento da técnica SSSE ocorreu quando Khait e Petrich [46] utilizaram uma extrusora dupla rosca corrotacional e interpenetrante para produção de pós de polímeros. Este trabalho tinha como objetivo pulverizar produtos de poliolefinas com cores diferentes entre si, produzindo matéria prima para rotomoldagem. Os autores observaram por Ressonância Eletrônica de Spin (ESR – *Electron Spin Resonance*) que o processo de SSSE produzia radicais macromoleculares através da ruptura de ligações químicas primárias das cadeias do polímero. Também observou-se que, após estas rupturas, iniciavam-se reações químicas entre estes radicais macromoleculares de polímeros distintos, levando a compatibilização *in situ* dos mesmos. A partir destas observações tornou-se evidente de que a técnica de SSSE é atrativa para a reciclagem de plásticos, mesmo quando comparada às técnicas convencionais de processamento no estado fundido.

No caso dos elastômeros vulcanizados, a técnica de SSSE tem como objetivo principal pulverizar e desvulcanizar superficialmente as partículas formadas através da quebra de ligações cruzadas sulfídicas, de forma que estas partículas desenvolvam uma superfície reativa, sendo possível à adesão em matrizes elastoméricas vulcanizadas. Este processo que permite a reutilização de partículas de elastômeros é chamado de regeneração.

Em relação ao uso da técnica de SSSE em materiais elastoméricos, a patente de Enikolopov [47] postulou que dois processos concorrem entre si durante o tempo que o material reside na extrusora: fratura e aglomeração das partículas. O rompimento das ligações cruzadas sulfídicas ocorre durante a fratura das partículas. A condição que determina qual processo dominará é a relação entre o tamanho médio das partículas utilizadas como matéria prima e os parâmetros de extrusão utilizados durante o processo. A formação de partículas pequenas depende do grau de fricção entre as próprias partículas, do grau de fricção entre as partículas e à parede do barril da extrusora e do grau de fricção entre as partículas e a rosca da extrusora. Quanto maior for este grau de fricção, maior será a tendência de o processo de fratura de partículas dominar o processo de aglomeração. Dessa forma, a distribuição granulométrica do material pulverizado será mais estreita e o tamanho médio da partícula será menor quando comparado ao tamanho médio original. Assim, o perfil de temperatura do barril, a velocidade de rotação das roscas, o perfil de rosca, e a taxa de alimentação no funil da extrusora são parâmetros importantes na utilização da técnica de SSSE em materiais elastoméricos, pois o grau de fricção entre as partículas dependerá diretamente destes parâmetros. Assim, faz-se necessário estudar a correlação entre a desvulcanização parcial do material elastomérico após a extrusão, e os parâmetros de processo utilizados.

A utilização da técnica de Extrusão no Estado Sólido tem como princípio o fato dos elastômeros possuírem baixo módulo elástico, favorecendo que a energia elástica armazenada durante a passagem de material na extrusora seja dissipada através da formação de microtrincas, que, por sua vez, formam trincas verdadeiras, fraturando o material [41]. Este princípio está de acordo com a Teoria de Griffith, conforme ilustram as Equações 3.1 e 3.2.

$$\frac{K_{IC}^2}{2E} = \gamma_{eff} \quad (3.1)$$

$$\gamma_{wof} = \gamma_{eff} + \overline{\Delta\gamma} \quad (3.2)$$

Onde: K_{IC} = tenacidade à fratura

E = módulo elástico

γ_{eff} = energia efetiva ou energia elástica armazenada

γ_{wof} = energia total de fratura (work of fracture)

$\Delta\gamma$ = interação com a microestrutura

Assim, como o módulo elástico dos elastômeros é baixo, a energia elástica armazenada durante o processo de extrusão no estado sólido é suficiente para que ocorra fratura frágil das partículas. A desvulcanização parcial destas partículas é consequência direta destas fraturas que ocorrem durante o processo de regeneração por extrusão no estado sólido.

Uma característica do processo de SSSE em elastômeros vulcanizados, como a borracha natural (NR) e o copolímero aleatório de estireno-butadieno (SBR) e que difere este processo quando comparado aos termoplásticos, é de que a temperatura de processo não deve exceder 180° C, pois acima desta temperatura inicia-se a degradação destes elastômeros [25].

Inúmeros autores já estudaram o emprego da técnica de SSSE para reciclagem de elastômeros, sendo os pneus inservíveis a fonte de material mais utilizada no desenvolvimento destes trabalhos. Arastoopour e colaboradores [48] estudaram processos não criogênicos para obtenção de pó de borracha sob alta compressão e cisalhamento, e concluíram que é possível a pulverização da borracha sob pressão e cisalhamento, e, também, que existe uma condição de operação ótima, que depende da temperatura, cisalhamento e tempo de residência no equipamento, que evita a reaglomeração das partículas e que permite a obtenção da distribuição de tamanho de partícula desejada. Bilgili e colaboradores [22] estudaram propriedades físicas e a granulometria das partículas de borracha sob extrusão no estado sólido relacionando-as com as condições do processo de extrusão. Em um trabalho posterior, os mesmos autores, caracterizaram o pó de borracha resultante deste processo. Segundo Bilgili [23], para melhor incorporação do rejeito, o tamanho médio das partículas deve ser menor do que 0,6 mm, ou seja, o pó deve possuir tamanho médio, no mínimo, em torno de 28 mesh. Eles concluíram que o fenômeno de aglomeração compete com o processo de pulverização durante a passagem de material, e

que o processo de aglomeração depende diretamente da temperatura do material nas zonas de pulverização, de forma que quanto maior for esta temperatura, maior a chance de ocorrer aglomeração das partículas. Concluiu-se, também, que as partículas são pulverizadas continuamente dentro do barril de extrusora, até um momento na qual tornam-se tão pequenas que mesmo sob alta pressão e cisalhamento elas não podem ter seu tamanho reduzido, de forma que existe um tamanho mínimo que pode ser obtido em um processo de SSSE conforme os parâmetros de extrusão utilizados. Além disso, os autores verificaram também que múltiplas passagens de material pela extrusora, ou seja, utilizando-se a técnica de SSSE mais de uma vez, aumenta-se o conteúdo de material desvulcanizado e degradado. Esta relação foi observada pelo aumento do volume total de aglomerados, pois o conteúdo gel nos aglomerados foi menor do que em partículas discretas de mesmo tamanho. Por fim os autores concluíram que o pó produzido pela técnica de SSSE possui maior área superficial e é menos rígido do que o pó produzido por moagem criogênica, sendo mais adequado para incorporação, produzindo materiais compostos, e, também, para aplicações que utilizem moldagem por compressão. Assim, os trabalhos citados nortearão as condições de extrusão propostas para o desenvolvimento deste projeto.

A incorporação de pó de borracha desvulcanizada por moagem convencional em borracha virgem seguida de vulcanização já foi estudado por Phadke [49,50]. Nestes trabalhos os autores estudaram as propriedades mecânicas, a vulcanização, a estrutura e o modo de fratura de compostos constituídos de borracha natural e pó de pneu desvulcanizado em diferentes proporções, e com diferentes quantidades de reagentes de vulcanização, comparando os valores das propriedades mecânicas obtidas e das fractografias das diferentes composições. Foi obtido, também, composto somente a partir do pó desvulcanizado. Foi observado que os compostos que utilizavam somente o pó desvulcanizado possuíam propriedades mecânicas sob tração com valores menores do que nas composições em que houve incorporação deste pó na borracha natural virgem. Além disso, os autores observaram que, quando somente enxofre é utilizado para revulcanização do pó de borracha, o composto

apresenta propriedades mecânicas inferiores do que o composto produzido somente com borracha natural. Porém, ao adicionar um acelerador de vulcanização, o N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida (CBS), a composição apresentou propriedades mecânicas maiores, sugerindo que somente o enxofre não é capaz de prover ligações cruzadas de enxofre o suficiente para que as propriedades mecânicas do material revulcanizado sejam satisfatórias, sendo necessária a utilização de um acelerador de vulcanização concomitantemente ao enxofre, evitando a formação de modificações cíclicas e afloramento de enxofre. Em outro estudo, Jacob [51], incorporou pó de elastômero de etileno-propileno-monômero-dieno (EPDM), proveniente de materiais inservíveis do setor automotivo, em matriz de EPDM virgem. O autor verificou aumento nas propriedades mecânicas de resistência a tração, resistência ao rasgamento e deformação na ruptura, atribuindo este efeito à presença de partículas de negro de fumo no pó de borracha desvulcanizado. Estes estudos sugerem que os valores das propriedades mecânicas obtidos dependerão diretamente da estrutura formada durante a vulcanização. Existe, também, a possibilidade das estruturas de pó de borracha desvulcanizada e da borracha virgem co-vulcanizarem, o que aumenta as propriedades mecânicas do material quando comparado ao mesmo composto não co-vulcanizado, pois a transferência de tensão através da interface entre matriz e pó desvulcanizado é melhorada.

Além do estudo do perfil de temperatura como principal parâmetro de extrusão no estado sólido, foram estudados reagentes químicos conhecidos como agentes auxiliares de desvulcanização, substâncias que auxiliam a mecanoquímica do processo de desvulcanização. Esses aditivos foram escolhidos a partir de dados coletados da literatura.

2.4 DESVULCANIZAÇÃO

Segundo a ASTM (1984), a desvulcanização pode ser definida como: “Sinônimo de regeneração de borracha vulcanizada de resíduos. É

primeiramente uma despolimerização acompanhada por alguma oxidação. Uma regeneração substancial do composto de borracha ao seu efetivo estado plástico original, permitindo, portanto, ao produto ser reprocessado, composto e vulcanizado. Enxofre combinado não é afetado. A verdadeira desvulcanização da borracha com a recuperação da borracha original e remoção do enxofre combinado ainda não foi efetuado.” [52]

Deve ser levado em consideração, em relação à desvulcanização, a seletividade do tipo de ligação química que será rompida pelo processo. É sabido que a borracha vulcanizada é composta de longas cadeias unidas por ligações cruzadas constituídas de enxofre, conforme representado na Figura 2.6:

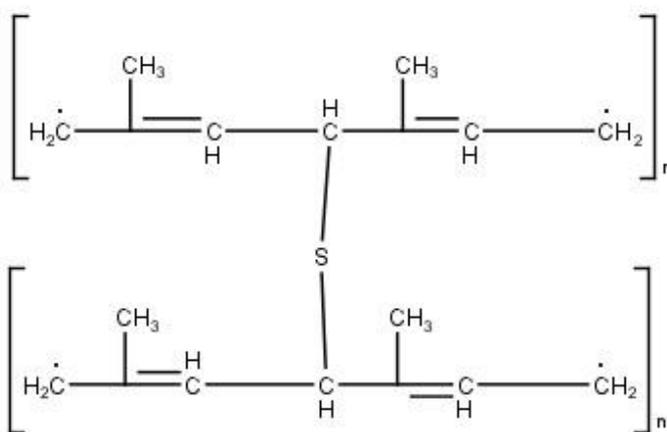


Figura 2.6: Representação de uma ligação cruzada entre cadeias de poli(isopreno).

Observa-se na estrutura apresentada pela Figura 2.6 que um elastômero convencional vulcanizado apresenta ligações químicas primárias dos tipos S-S, S-C, C-C, C=C e C-H. A quebra de quaisquer destas ligações pelo processo de desvulcanização contribuirá para gerar um material menos viscoso, que, com aplicação de calor, é passível de ser remoldado. No entanto, a quebra de ligações C-C e C=C não é desejada, pois causam diminuição da massa molar das cadeias e prejudicam as propriedades mecânicas do material após sua revulcanização. Portanto, deseja-se alta seletividade no ataque das ligações C-S e S-S para se obter um polímero com propriedades o mais próximas possíveis do polímero virgem.

A Tabela 2.4, adaptada de Canevarolo [27], ilustra as energias das ligações químicas presentes na maioria dos polímeros e a estabilidade destas ligações quando comparadas a ligação C-C.

Tabela 2.4: Ligações químicas covalentes presentes nos polímeros [27].

Ligação	Energia de Ligação (kJ/mol)	Labilidade da ligação com relação à ligação C-C	Distância de Ligação (Å)
C-H	414	MENOS LÁBEIS	1,09
C-O	351		1,43
C-C	347		1,54
C-S	259	MAIS LÁBEIS	1,81
S-S	213		2,04
O-O	138		1,48

À primeira vista, esta seletividade pode basear-se apenas no fato de que as ligações C-S (energia de ligação = 259 kJ/mol) e S-S (energia de ligação = 213 kJ/mol) são mais fracas que as ligações C-C (energia de ligação = 347 kJ/mol) e C=C (energia de ligação = 619 kJ/mol, sendo a ligação σ = 347 kJ/mol e a ligação π = 272 kJ/mol). Entretanto, a maior quantidade das ligações C-C e C=C no volume do material torna praticamente impossível a quebra exclusiva de ligações S-S e C-S sem que a cadeia principal do polímero seja prejudicada, o que, conseqüentemente, é prejudicial para as propriedades do produto final. Este fato é ainda mais crítico no caso dos métodos termo-mecânicos, tais como SSSE, que utilizam calor e tensões mecânicas para a desvulcanização.

2.5 AGENTES AUXILIARES DE DESVULCANIZAÇÃO (“AAD”)

Esta pesquisa utiliza a técnica de Extrusão em Estado Sólido - *Solid State Shear Extrusion* (SSSE) para obtenção de borracha desvulcanizada parcialmente a qual é incorporada à borracha virgem, e, também estuda a

utilização de um agente químico durante a Extrusão no Estado Sólido no sentido de melhorar o processo de desvulcanização termo-mecânico, tornando-o mais eficiente e possibilitando a incorporação de maior quantidade de material reciclado ao virgem.

A desvulcanização química é um processo conhecido há bastante tempo, sendo que as primeiras patentes se referem à década de 1940 [53]. No entanto, àquela época, os agentes de desvulcanização utilizados eram caros, geravam resíduos potencialmente tóxicos e nocivos ao meio ambiente, além de consumirem horas de reação para obter-se um material fluido. Atualmente, alguns trabalhos apontam para o uso de tiofenóis [54], dissulfetos [55], aminas [56], e peróxidos [57,58], com ganhos de velocidade de reação e baixa toxicidade. Sabzekar e colaboradores [57], que estudaram o efeito do peróxido de benzoíla como agente promotor de desvulcanização química em diferentes concentrações e tempos de reação, concluíram que quanto maior o tempo para reação entre o peróxido e o elastômero e a temperatura em que esta reação ocorre, menores serão os valores de densidade de ligações cruzadas. Em relação à seletividade na quebra das reações é reportado na literatura alguns reagentes que têm preferência por quebra das ligações C=C, como é o caso do ácido periódico (H_5IO_6) [59]. A reação, no caso do ácido periódico, ocorre pela formação inicial de grupos epóxi e posterior quebra das unidades destes grupos. Outros reagentes que tem alta capacidade de ataque das ligações C=C são ozônio, permanganato de potássio (através de reação de oxidação) e alguns reagentes mais tóxicos, tais como tetróxido de ósmio e tetraacetato de chumbo. Estas são rotas que, aparentemente, possuem alta eficiência no processo de desvulcanização devido à seletividade no ataque às ligações C=C. No entanto, não foram encontrados dados de propriedades mecânicas de materiais desvulcanizados utilizando estes reagentes.

Rooj e colaboradores [58] utilizaram peróxido de benzoíla como agente auxiliar de desvulcanização de borracha natural em processo estático (com o material inchado em xileno, sem aplicação de tensões mecânicas), e também com o material submetido a tensão e temperatura em misturador do tipo Sigma (sem inchamento em xileno). Os autores encontraram seletividade na quebra de

ligações de enxofre quando utilizaram o processo estático. O uso de calor e tensões mecânicas, conjuntamente com o peróxido, no misturador Sigma, mostrou uma maior eficiência na quebra das ligações cruzadas, principalmente nos casos em que a borracha é submetida a tratamentos mais agressivos (maior tempo e temperatura de reação). Quando a borracha desvulcanizada é adicionada ao material virgem e revulcanizada, observou-se um aumento da resistência à tração, dureza e do módulo a 300% de alongação quando comparado com o vulcanizado constituído somente por borracha natural. Esse aumento dos valores de propriedades mecânicas ocorreu até a concentração de 40% de borracha desvulcanizada. Acima deste valor, as propriedades mecânicas decresceram, o que foi atribuído, pelos autores, à pior dispersão das partículas de borracha desvulcanizada na borracha natural virgem. A Figura 2.7, adaptado de [58], mostra o mecanismo de desvulcanização e estabilização de uma cadeia reticulada utilizando peróxido de benzoíla.

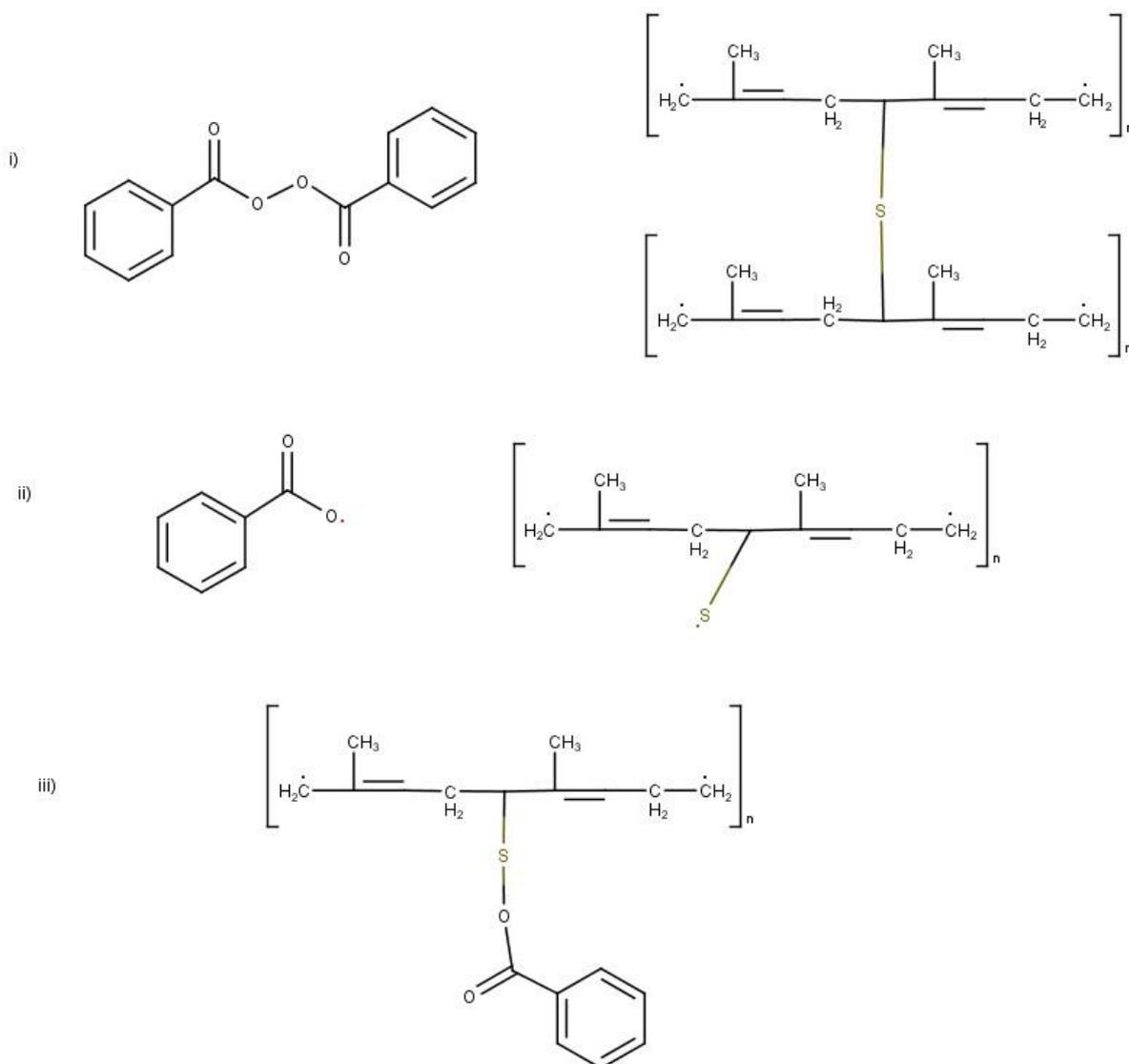


Figura 2.7 Mecanismo de desvulcanização e estabilização de uma cadeia reticulada utilizando peróxido de benzoíla, adaptado de [58].

Mohaved e colaboradores [55] reportaram a utilização de dissulfetos para auxiliar na desvulcanização de elastômero de etileno-propileno-monômero-dieno (EPDM). A desvulcanização foi efetuada em autoclave, com a borracha previamente inchada em óleos aromáticos e alifáticos. O processo levou cerca de 8 horas em temperaturas entre 165° e 175° C e pressão entre 6 e 8 bar. O mecanismo de desvulcanização proposto pelos autores é ilustrado segundo a Figura 2.8.

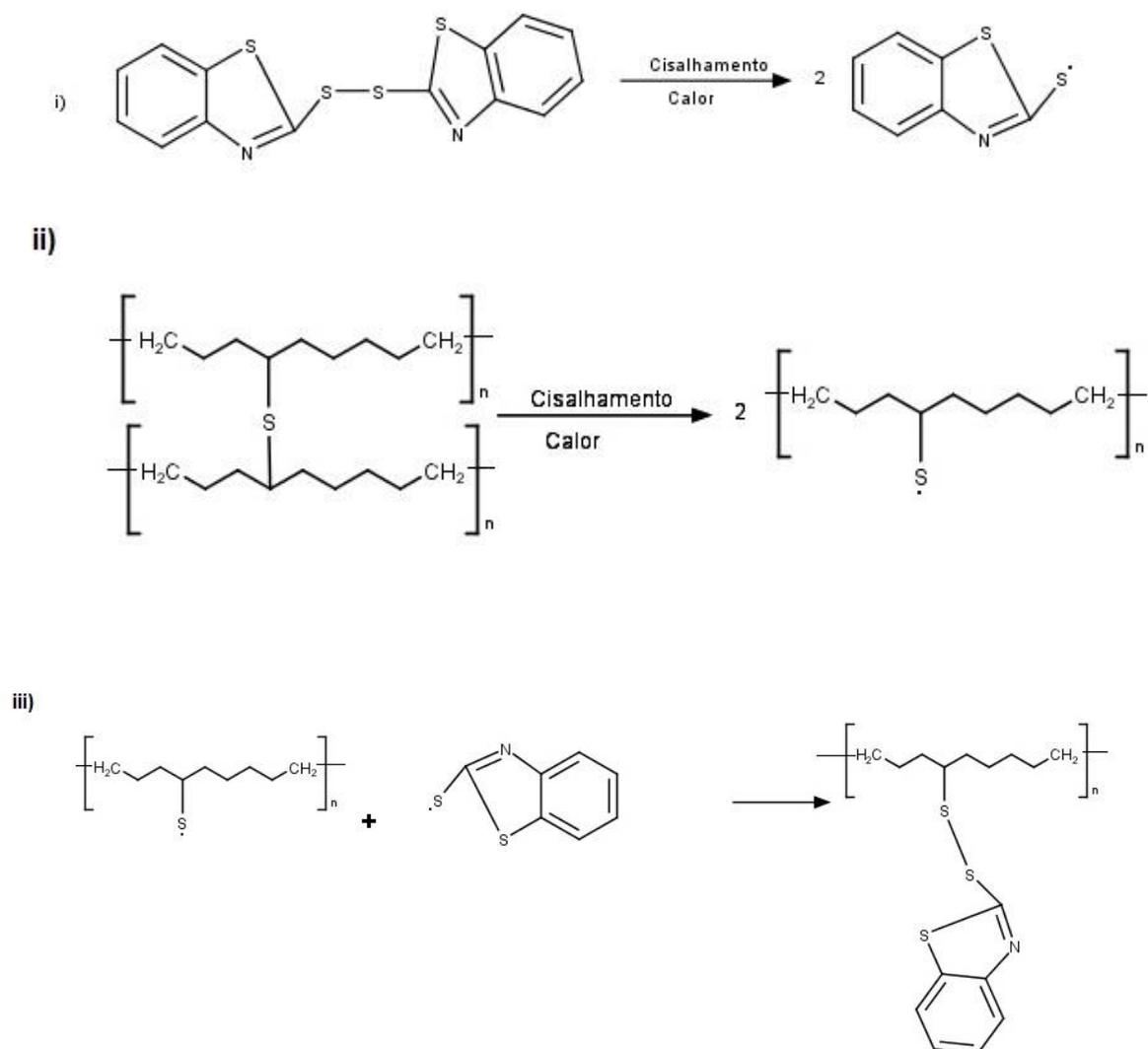


Figura 2.8: Mecanismo de desvulcanização e estabilização utilizando MBTS como agente auxiliar de desvulcanização [55].

Como conclusão, o trabalho aponta que o tipo de dissulfeto utilizado é um ponto chave na eficiência da desvulcanização e nas propriedades do composto final. O dissulfeto de 2,2'-mercaptobenzotiazol (MBTS), mostrou-se mais eficiente que o dissulfeto de tetrametiluram (TMTD), provavelmente devido à maior estabilidade do radical formado segundo o mecanismo descrito na Figura 2.8. Apesar de os autores terem tido sucesso na desvulcanização da borracha, a reincorporação da mesma em compostos virgens em grandes quantidades (acima de 20%) gerou deterioração nas propriedades da mistura, em relação ao composto original.

O mecanismo mostrado na Figura 2.8 sugere que somente as ligações cruzadas de enxofre são quebradas durante o processo de desvulcanização. No entanto, o trabalho de Sutanto e colaboradores [60] propõe que, durante o processo de desvulcanização, a cadeia principal também pode ser quebrada, levando à degradação e perda de propriedades do polímero, corroborando com a maior parte dos estudos reportados na literatura. A Figura 2.9, adaptada de [60], ilustra a desvulcanização com o agente químico sulfureto de difenila, onde os dois processos que ocorrem durante a desvulcanização são considerados.

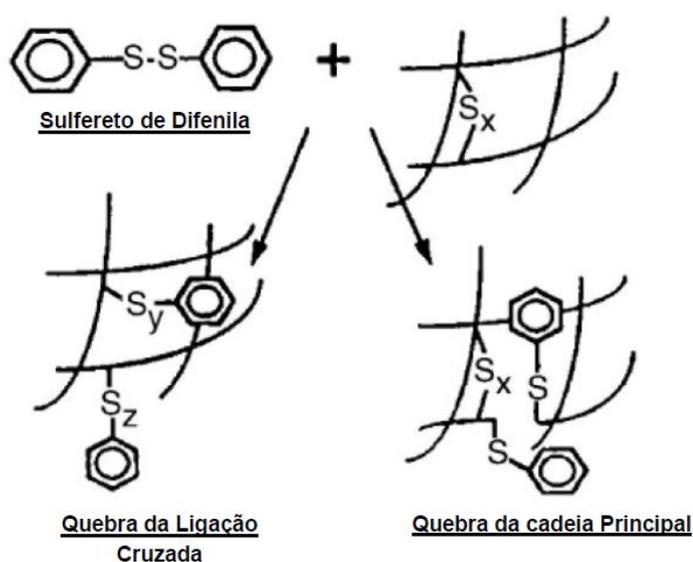


Figura 2.9: Mecanismo de desvulcanização utilizando um tipo de dissulfeto, o sulfureto de difenila, como AAD [54].

No mesmo artigo, Sutanto e colaboradores [60] propõem, também, o mecanismo de quebra das ligações cruzadas sem a participação do dissulfeto, o que poderia acontecer em processos mecânicos, térmicos, termo-oxidativos e termo-mecânicos. Este mecanismo é ilustrado na Figura 2.10.

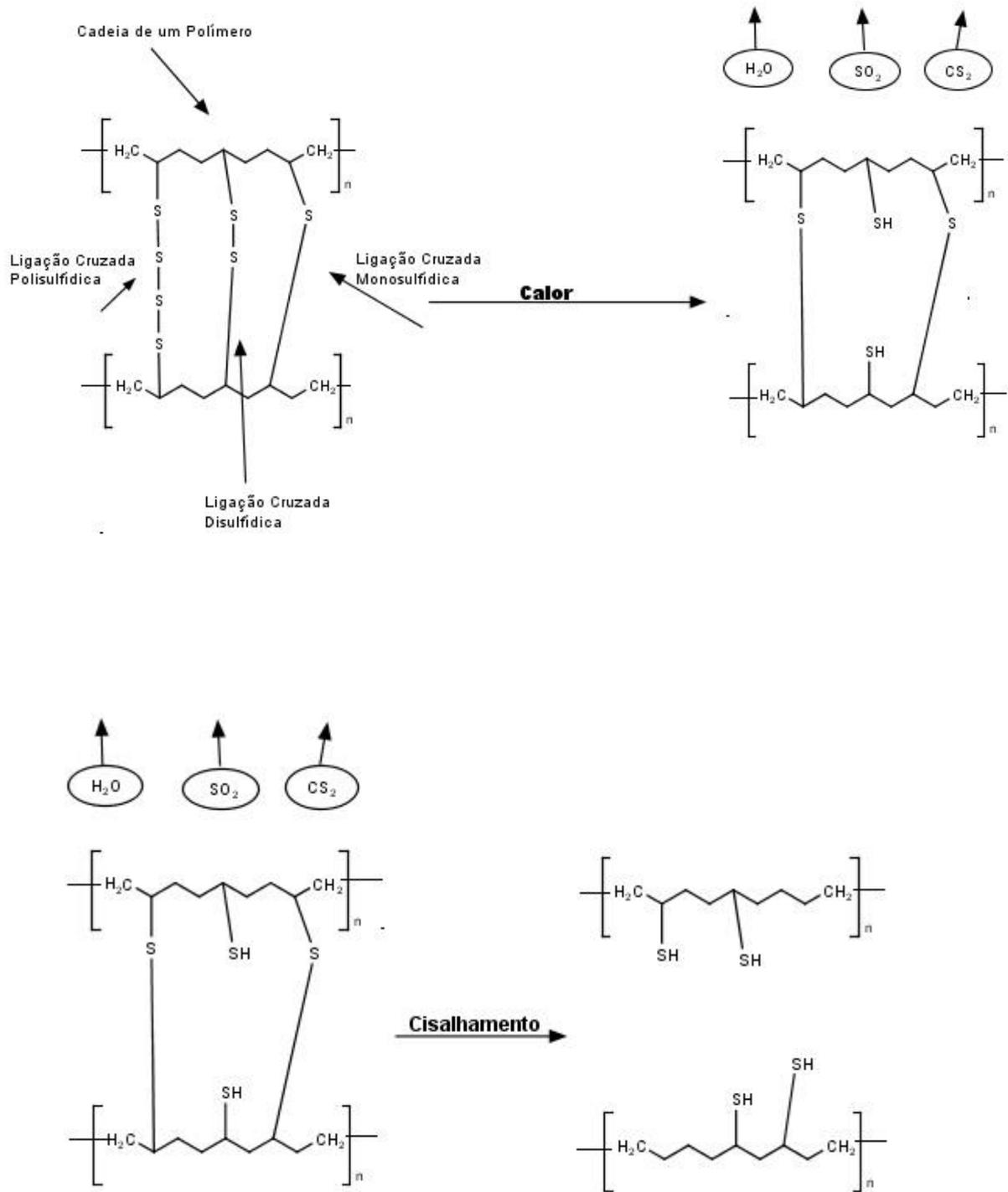


Figura 2.10: Mecanismo de quebra de ligações cruzadas por processos termomecânicos [60].

Sutanto e colaboradores [60] propõem outra abordagem para a desvulcanização sob calor e cisalhamento. Esta é baseada em um trabalho de Fukumori e colaboradores [61], e leva em consideração a rigidez das ligações

C-C, C-S e S-S, ao invés das respectivas energias de ligação. A rigidez de ligação pode ser comparada à constante de uma mola, assim como ocorre na Lei de Hooke. Apesar dos valores de energia de ligação e de rigidez de ligação estarem relacionados, quando são comparadas, por exemplo, a energia de ligação C-C (348 kJ/mol) com a energia da ligação S-S (227 kJ/mol), a razão entre ambas é de cerca de 1,5/1. Porém, quando comparada a rigidez da ligação C-C ($k_{CC} = 100$) com a rigidez da ligação S-S ($k_{SS} = 3$), a razão entre elas é de aproximadamente 1/30. Isto quer dizer que a deformação da ligação S-S para uma mesma tensão aplicada é muito maior que a deformação de C-C. Este fato também contribui para certa seletividade na quebra das ligações S-S, porém, como o número de ligações C-C e C=C é muito maior, estas últimas também serão quebradas em certa proporção. Um esquema mostrando a deformação das ligações da borracha vulcanizada é mostrado na Figura 2.11, adaptada de Fukumori [61].

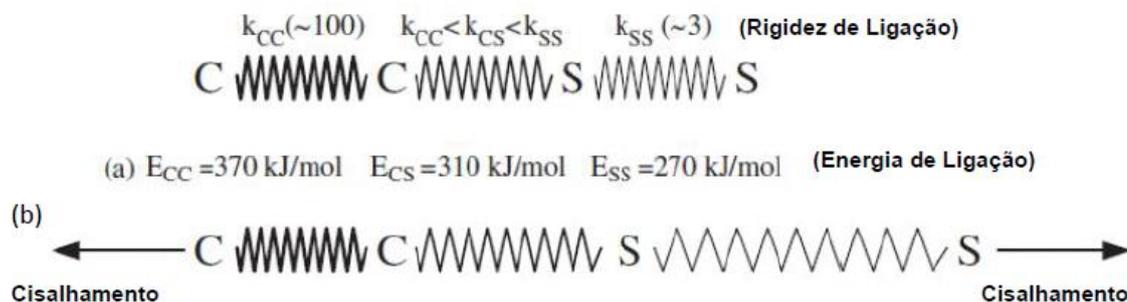


Figura 2.11: Quebra de ligações em campos deformacionais; (a) Modelo de Rede de Cadeias (b) Deformação das ligações sob cisalhamento [61].

Sutanto e colaboradores [60] mostraram que o agente químico hexadecilamina (HDA) tornou o processo de desvulcanização de EPDM em um misturador fechado mais eficiente. Os autores mostraram que, além de ocorrer quebra de ligações por processos puramente termomecânico (com aplicação somente de deformação e calor), a presença de HDA aumentou esta quebra, resultando em uma queda acentuada do torque no equipamento durante a mistura, em virtude da diminuição da viscosidade do sistema.

Apesar da necessidade da utilização de um agente químico para tornar o processo de desvulcanização mais eficiente, não se pode negar que a quebra

de ligações cruzadas ocorre com ação somente de tensões mecânicas e alta temperatura (desvulcanização termomecânica). Formela e colaboradores [62] realizaram um estudo variando a geometria de rosca e a velocidade de rotação na desvulcanização por SSSE de borracha de pneu moída. A conclusão a que estes pesquisadores chegaram sugere que a colocação de uma zona de alto cisalhamento logo após à zona de alimentação da extrusora e outra próxima à saída do material torna o processo mais eficiente, tanto em termos de desvulcanização em si quanto em consumo de energia. A explicação dada é que os elementos de alto cisalhamento no início promovem a pulverização do material, sendo que a desvulcanização propriamente dita ocorre na segunda região de alto cisalhamento. Como esperado, os pesquisadores também concluíram que maiores velocidades de rosca aumentam o grau de desvulcanização do material, devido ao maior cisalhamento imposto.

Embora a técnica de Extrusão no Estado Sólido já tenha sido utilizada para regeneração de artigos elastoméricos, nenhum dos trabalhos relata o uso em espumas elastoméricas, o que torna o presente trabalho uma contribuição para a fronteira de utilização desta técnica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O rejeito elastomérico espumado a base de SBR foi fornecido por uma empresa do setor calçadista já previamente moído, com classificação granulométrica em torno de 35 mesh. O rejeito é composto majoritariamente de copolímero aleatório de estireno-butadieno (SBR), e cargas minerais. Este rejeito é oriundo de processo de confecção de solado de calçados que utilizam compostos elastoméricos.

O copolímero aleatório de estireno-butadieno (SBR) utilizado como matriz das composições foi fornecido pela Lanxess, com nome comercial Buna® SBR 2300. Possui 23,5% de estireno combinado.

Foi utilizado um tipo de agente auxiliar de desvulcanização, o peróxido de benzoíla (BPO), de fórmula química $C_{14}H_{10}O_4$ com mecanismo de estabilização de radicais formados no processo de desvulcanização descrito na Figura 2.7.

A Tabela 3.1 contém as propriedades físicas do AAD utilizado.

Tabela 3.1 Propriedades Físicas do BPO.

Agente Auxiliar de Desvulcanização – BPO	
Propriedades	BPO
Fórmula	$(C_6H_5CO)_2O_2$
Massa Molar (g/mol)	242, 23
Forma	Grânulo
Ponto de Fusão (°C)	105
Cinzas (%)	72-80

O BPO utilizado foi misturado fisicamente com o rejeito antes da etapa de extrusão, sendo que a quantidade utilizada foi de 2 phr de BPO, reproduzindo o trabalho de Rooj [58].

3.2 ABORDAGEM EXPERIMENTAL

Com relação ao uso do peróxido de benzoíla (BPO) como AAD durante a regeneração sob extrusão no estado sólido, é necessário analisar a decomposição térmica desta substância em relação ao meio sob a qual a reação

ocorrerá e também sua temperatura, pois sua taxa de decomposição aumenta exponencialmente com a temperatura. Segundo Dixon [63], as taxas de decomposição térmica do BPO em Poliestireno (PS) a 89,5 °C e a 98,5°C são, respectivamente, $3,33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $1,41 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A taxa de decomposição térmica segue a Equação de Arrhenius, conforme ilustra a Equação 3.1 abaixo.

$$k_d = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3.1)$$

Assim, foi possível adaptar uma tabela para a decomposição térmica de BPO nos perfis de temperaturas propostas neste trabalho: 100°C ,110°C , 120°C, 130°C e 140°C.

Através dos dados conhecidos na literatura, foi possível calcular os valores de A e E_a , utilizando a equação 3.1.

$$\begin{cases} \frac{-E_a}{RT} + \ln A = \ln 3,33 \times 10^{-5} \\ \frac{-E_a}{RT} + \ln A = \ln 1,41 \times 10^{-4} \end{cases}$$

Assim, os diferentes k_d podem ser calculados, e, através da equação 3.2, os tempos para que metade da reação ocorra $t_{1/2}$ puderam ser calculados:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_d} \quad (3.2)$$

A Tabela 3.2, mostra as taxas de decomposição térmica do peróxido de benzoíla no meio Poliestireno (PS) e o tempo para que metade da quantidade de BPO utilizada decomponha-se no meio.

Tabela 3.2 Decomposição térmica de BPO em PS.

Temperatura do Meio (°C)	Constante Cinética de Decomposição Térmica - k_d (s^{-1})	Tempo de meia vida - $t_{1/2}$ (s)	Energia de Ativação - E_a (J)	Constante Equacional (A)
89,5	$3,33 \times 10^{-5}$	20810	$1,8 \times 10^7$	1
98,5	$1,41 \times 10^{-4}$	5290	$1,8 \times 10^7$	1
100	$1,61 \times 10^{-4}$	4304	$1,8 \times 10^7$	1
110	$6,66 \times 10^{-4}$	1040	$1,8 \times 10^7$	1
120	$2,62 \times 10^{-3}$	264	$1,8 \times 10^7$	1
130	$1,03 \times 10^{-2}$	67	$1,8 \times 10^7$	1
140	$4,05 \times 10^{-2}$	17	$1,8 \times 10^7$	1

Assim, era esperado que as composições que possuem BPO tenham resultados distintos de propriedades mecânicas e densidade de ligações cruzadas, pois, embora a quantidade de BPO adicionado seja a mesma (2 phr), as reações não possuem a mesma cinética, resultando em estruturas similares, porém distintas.

O tempo de residência do material foi calculado empiricamente através da utilização de uma partícula colorida do mesmo material. Este tempo foi de 2 minutos para todas as diferentes temperaturas.

O fluxograma da Figura 3.1 ilustra a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho.

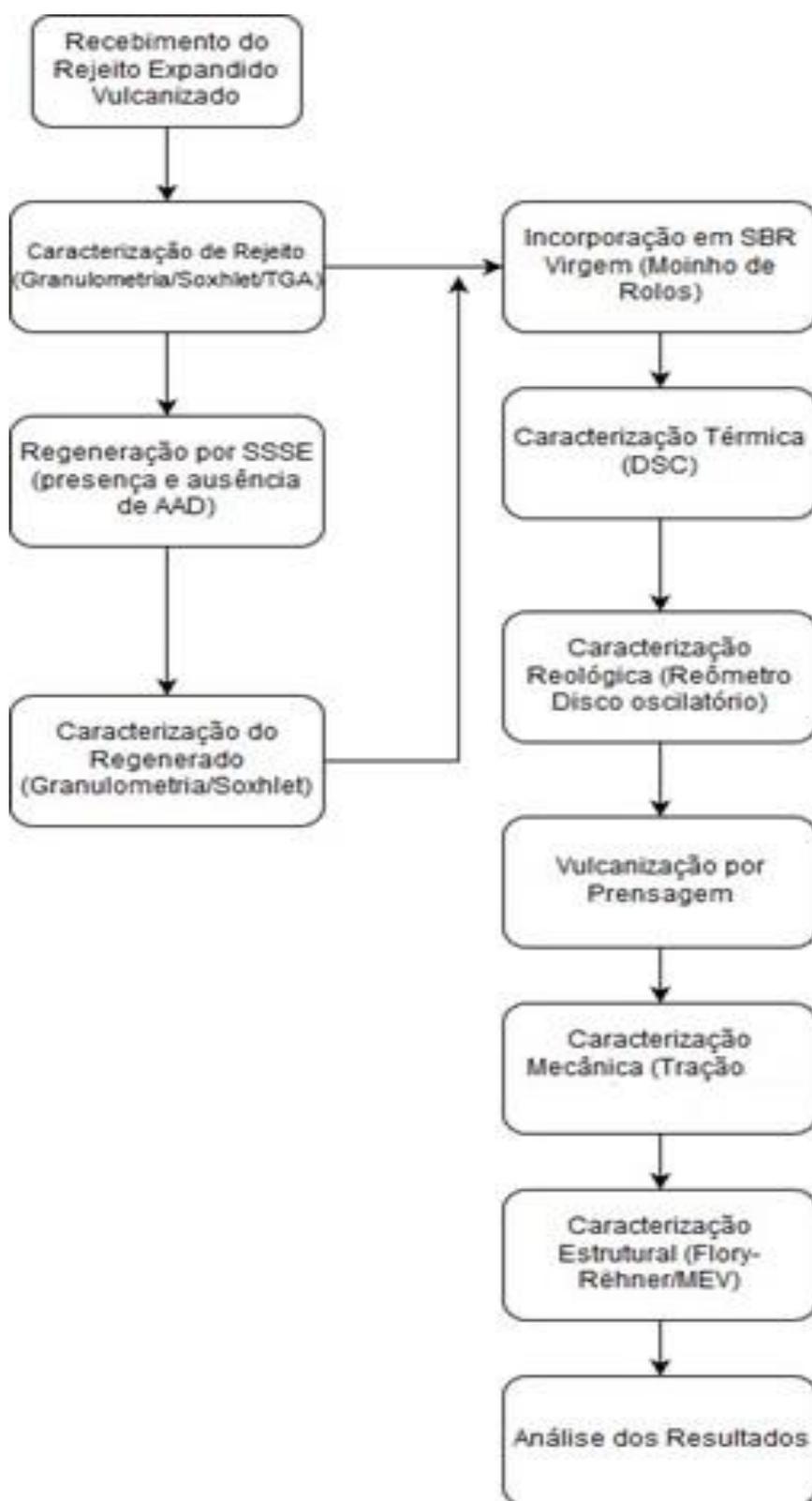


Figura 3.1 – Fluxograma da Metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho.

A caracterização do rejeito de espuma de SBR regenerado e não regenerado consistiu em análise morfológica via microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e picnometria à gás Hélio. Foram realizados a classificação granulométrica e a quantidade sol-gel para o rejeito regenerado e não regenerado afim de averiguar a ocorrência de desvulcanização.

Após as análises do rejeito regenerado, fez-se a incorporação dos diferentes rejeitos conforme explicitado na seção **3.3.5**. Feito a incorporação, as composições foram testadas quanto à cinética de vulcanização. Para isso, mediu-se as temperaturas de pico da reação de vulcanização através dos termogramas de Calorimetria Diferencial Exploratória e os tempos t_{90} em um Reômetro Monsanto. Adicionalmente, também foram medidas propriedades viscoelásticas das composições como a $\tan \delta$ (tan D - amortecimento), a componente viscosa, a fração de material vulcanizado pelo tempo e a taxa de torque envolvida.

Os tempos t_{90} do experimento reológico foram utilizados como tempos de operação de vulcanização por prensagem. Após a vulcanização das composições em placas de 3 mm de espessura, foram estampados corpos de prova para ensaio de tração e densidade de ligações cruzadas.

3.4 MÉTODOS

3.4.1 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A classificação granulométrica foi feita seguindo a norma ASTM D5644 [64], que trata da granulometria de borrachas vulcanizadas recicladas.

A granulometria do rejeito não regenerado e do rejeito regenerado foram classificadas por peneiramento. Foram utilizadas 6 peneiras com aberturas distintas, descritas na Tabela 3.3. As peneiras foram empilhadas em sequência de abertura (da maior em cima para a menor embaixo), com vibração por 15 minutos.

Tabela 3.3: Peneiras utilizadas na classificação granulométrica

Mesh	9	14	35	65	170	200
Abertura (mm)	2,2	1,4	0,50	0,09	0,0035	0,0043

3.4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

O equipamento para análise termogravimétrica utilizado nesta pesquisa foi um da marca TA Instruments, modelo Q100. A massa de rejeito na análise foi de 11,86 mg. O programa utilizado para a análise foi:

- i. Equilíbrio a 20°C;
- ii. Aquecimento a 20°C/min até 800°C;
- iii. Isotherma de Nitrogênio (a 800°C) por 5 minutos sob fluxo de 50 mL/min;

Esta análise foi utilizada para determinar o volume de cargas presente no rejeito para o cálculo da densidade de ligações cruzadas.

3.4.3 PICNOMETRIA A GÁS DE HÉLIO

A picnometria utilizando gás de Hélio é a mais utilizada para cálculo de densidade de materiais porosos ou espumados, pois o raio do átomo de Hélio é menor do que as células fechadas do material, de forma que o Hélio é capaz de penetrar nas células do material.

O rejeito pulverizado como fornecido teve sua densidade caracterizada por picnometria de gás de Hélio utilizando um picnômetro da marca Micromeritics, modelo Accupyo 1330, operado com pressão de gás de 19,5 psi.

O picnômetro de hélio é constituído de duas câmaras de volumes conhecidos, a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão interconectadas por uma válvula de expansão.

Primeiramente, o picnômetro é colocado sob pressão atmosférica. Após isso isola-se a câmara de expansão, e pressuriza-se a câmara que contém a

amostra até a pressão de operação (19,5 psi), sendo esta pressão P_1 . Seguidamente, a válvula de expansão é aberta e, em consequência, ocorre um abaixamento de pressão para P_2 . Através das equações 3.3 e 3.4 o cálculo da densidade é feito.

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (3.3)$$

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2}} \quad (3.4)$$

Onde:

V_a = volume da câmara da amostra;

V_e = volume da câmara em expansão;

V_s = volume do sólido;

Neste experimento, a massa de amostra utilizada foi de 0,7126 g.

3.4.4 CONTEÚDO SOL - GEL

A solubilidade está diretamente relacionada ao conteúdo sol-gel (solúvel-insolúvel) no composto. O conteúdo gel de todos os distintos rejeitos regenerados foi medido através da técnica de extração de solúveis, utilizando o aparelho Extrator Soxhlet.

O conteúdo gel é um indicador da ocorrência do processo de desvulcanização, pois estando as cadeias ancoradas através de ligações cruzadas, o solvente não é capaz de desassociá-las, sendo a composição insolúvel. Com a desvulcanização, as ligações cruzadas são rompidas, de forma que o solvente seja capaz de individualizar uma cadeia, dissolvendo-a. Assim esta caracterização foi feita logo após o rejeito ser extrudado em diferentes perfis de temperatura, o que também indica as condições de processo ideais para se atingir níveis de desvulcanização que permitam a incorporação do rejeito sem que haja prejuízo das propriedades mecânicas da composição.

A extração de solúveis foi realizada conforme a norma ASTM D2765 [65]. Amostras de 0,3 g de mesh 65 foram embebidas em tolueno em um extrator

sohxlet, acoplado a um condensador e um balão volumétrico. As amostras ficaram por 24h imersas no solvente, sendo posteriormente secas em estufa a vácuo.

O cálculo do índice de gel que a amostra contém foi calculado através da equação 3.6:

$$\%G = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\% \quad (3.6)$$

Onde: %G = porcentagem de gel na amostra

m_i = massa inicial da amostra, antes da extração

m_f = massa final da amostra, após extração e secagem

3.4.5 REGENERAÇÃO POR EXTRUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

O processo de desvulcanização sob extrusão no estado sólido foi realizado em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e interpenetrante da marca *Baker&Perkins Process Equipment and Systems*, modelo MP19, com diâmetro das roscas (D) de 19 mm e razão entre comprimento e diâmetro (L/D) igual a 25. A regeneração foi feita sem a utilização de matriz conformadora.

O perfil de rosca utilizado para regeneração sob extrusão no estado sólido e as dimensões dos elementos deste perfil, em mm, são ilustrados, respectivamente, na Figura 3.2 e Figura 3.3.

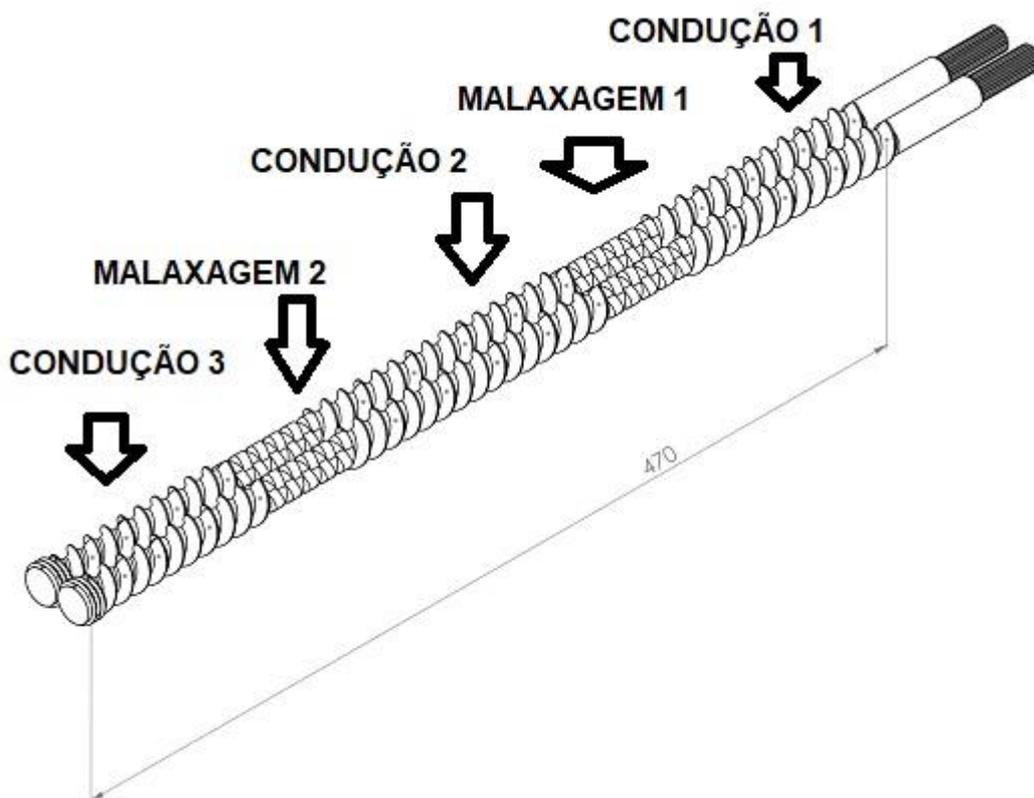


Figura 3.2: Perfil de rosca utilizado no SSSE para desvulcanização do rejeito de elastômero expandido.

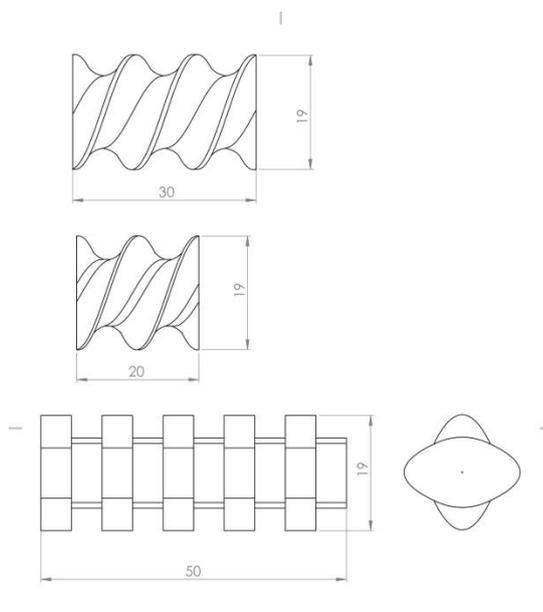


Figura 3.3 Dimensões dos elementos utilizados no perfil de rosca utilizado. O perfil utilizado possui a seguinte configuração:

- Zona de Condução I com 4 elementos de condução de 30 mm de comprimento cada, totalizando 120 mm;
- Zona de Malaxagem I e elementos de mistura (*kneading elements*) com 5 mm de comprimento cada, dispostos em ângulo de 90°, totalizando 50 mm de comprimento;
- Zona de Condução II com 5 elementos de condução de 30 mm de comprimento cada, totalizando 150 mm;
- Zona de Malaxagem II com 50 mm de comprimento e elementos de mistura dispostos em ângulo de 90°;
- Zona de Condução III com 2 elementos de condução de 30 mm de comprimento cada e 2 elementos de condução de 20 mm de comprimento cada, totalizando 100 mm;

A escolha por elementos de mistura defasados de 90° é devido a alta deformação por cisalhamento e capacidade neutra de condução desta disposição, possibilitando alta sollicitação mecânica nas partículas do elastômero durante processo de SSSE.

As quatro zonas da extrusora foram configuradas com a mesma temperatura, ou seja, não houve perfil de temperatura, as zonas foram mantidas em temperaturas constantes. Cinco diferentes temperaturas foram utilizadas: 100° C, 110° C, 120° C, 130° C e 140° C. A vazão de alimentação e a rotação das roscas foram mantidas constantes, sendo 1,2 kg/h (Apêndice A) e 100 rpm, respectivamente.

3.4.6 INCORPORAÇÃO DO REJEITO EM MATRIZ SBR

As composições foram preparadas em um moinho de rolos da marca Mecanoplast, seguindo norma ASTM D3182 [66], nas seguintes condições: 24 rpm, e a temperatura dos rolos de 50° C.

A formulação básica das composições é apresentada abaixo:

- SBR (borracha base): 100 phr
- Rejeito (regenerado ou não regenerado): 40 phr

- Óxido de Zinco (ativador de vulcanização): 2,0 phr
- Ácido Esteárico (ativador de vulcanização): 1,0 phr
- MBTS (acelerador residual): 0,7 phr
- TMTD (acelerador rápido): 0,5 phr
- IPPD (antioxidante): 0,5 phr
- Enxofre (agente reticulador): 2,5 phr

Os aditivos foram adicionados na mesma ordem em que são listados acima.

Como pode ser observado, a razão acelerador/enxofre está na faixa de 0,1 – 0,6, este sistema de vulcanização proposto pode ser classificado como convencional, no qual a maior parte das ligações sulfídicas que serão formadas na etapa de prensagem deverão ser do tipo polissulfídicas.

A fim de se comparar o efeito da desvulcanização sobre as propriedades mecânicas e térmicas das composições, foi mantido constante a quantidade de rejeito incorporado (regenerado e não regenerado), sendo esta quantidade de 40 phr.

3.4.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados em equipamento Q2000 da TA Instruments. As análises foram conduzidas com varredura de temperatura em taxa de 10^o C/min na faixa de temperatura ambiente até 250^o C sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. O suporte hermético utilizado para as amostras foi de alumínio.

3.4.8 REOMETRIA DE DISCO OSCILATÓRIO

As medidas contínuas de vulcanização das composições foram feitas utilizando um Reômetro Monsanto – MDR 200E, sendo a temperatura de teste correspondente a temperatura de pico de vulcanização de acordo com a análise

térmica feita no DSC, e a frequência de oscilação do disco de 0,5 °. Os tempos para que ocorra 90% de vulcanização, t_{c90} , o torque máximo durante o experimento, M_H , o torque mínimo durante o experimento, M_L , o tempo para que ocorra elevação de 1 dn.M no torque, t_{s1} , e o tempo mínimo para que inicie-se a vulcanização, t_{s2} , de todas as composições foram determinados.

3.4.9 VULCANIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES E PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

As composições de SBR e pó de borracha preparados no moinho de rolos foram moldados na forma de placas com 3 mm de espessura utilizado-se uma prensa marca Luxor, modelo LPB 35-15. A temperatura de prensagem empregada foi correspondente à temperatura do pico exotérmico medido a partir da análise da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A pressão de prensagem foi de 6,67 MPa e foi mantida durante o tempo corresponde ao valor t_{c90} de cada composição, que foi medido através do Reômetro de Disco Oscilatório.

Corpos de prova de tração foram estampados a partir das placas prensadas com auxílio de uma faca de corte, na geometria e dimensões estipuladas na norma ASTM D412 [67].

3.4.10 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios universal, marca Instron, modelo 5569, equipada com garras pneumáticas e com célula de carga com capacidade de 500 N. As condições de ensaio foram programadas de acordo com a norma ASTM D412 [67]. A velocidade da travessa foi ajustada em 500 mm/min. Os ensaios foram realizados em sala climatizada com temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$. Para cada

composição investigada, foram ensaiados um total de 5 corpos de prova. O valor de cada uma das propriedades mecânicas (módulo, resistência e deformação na ruptura) foi calculado a partir da média aritmética dos valores registrados em 5 medições. Os respectivos desvios padrões destes valores foram calculados e mostrados como barras de erro em gráficos de propriedades mecânicas sob tração.

3.4.11 DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

Esta medida está diretamente relacionada à massa molar das cadeias de borracha entre as ligações cruzadas de enxofre, sendo importante para materiais elastoméricos assim como é a medida de massa molar para materiais termoplásticos.

A densidade de ligações cruzadas foi obtida através de um experimento de inchamento no equilíbrio, com base na teoria desenvolvida por Flory e Rehner [28,30,32], segundo a qual as borrachas vulcanizadas incham até o equilíbrio quando imersas em um solvente apropriado. O ensaio foi feito de acordo com a norma ASTM D6814 [68].

A densidade de ligações cruzadas foi calculada utilizando a equação de Flory-Rehner, com a correção de Kraus. Amostras com dimensões aproximadas de 20 x 20 x 3 mm foram submersas em tolueno a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 72 h. O cálculo da densidade de ligações cruzadas foi realizado através da equação 3.3:

$$[X] = \frac{-[\ln(1-\nu_r) + \nu_r + \chi \cdot \nu_r^2]}{V_o \left(\nu_r^{1/3} - \frac{\nu_r}{2} \right)} \quad (3.3)$$

Onde:

$[X]$ é a densidade de ligações cruzadas ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$);

ν_r é a fração volumétrica de borracha inchada;

χ é o parâmetro de interação borracha-solvente; e

V_o é o volume molar do solvente ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de cargas foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha.

O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado ao volume de tolueno absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é v_r . O parâmetro de interação borracha-solvente para o par tolueno-SBR é de 0,35, e o volume molar do tolueno é igual a $84,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [28].

O experimento foi realizado em triplicata, considerando a média aritmética dos resultados que foram obtidos.

3.4.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para observar características morfológicas do rejeito, como a estrutura celular fechada e a distribuição do tamanho das células, e verificar a dispersão do rejeito regenerado sob extrusão no estado sólido e o rejeito não regenerado na matriz de copolímero aleatório de estireno-butadieno, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Inspect S 50, operando a 10 kV. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro. As ampliações foram de 500 x e 2500 x.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE ELASTÔMERO EXPANDIDO ANTES E APÓS REGENERAÇÃO

4.1.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MEV

A Figura 4.1 ilustra a estrutura espumada de uma partícula não pulverizada do rejeito em ampliação de 200 x.

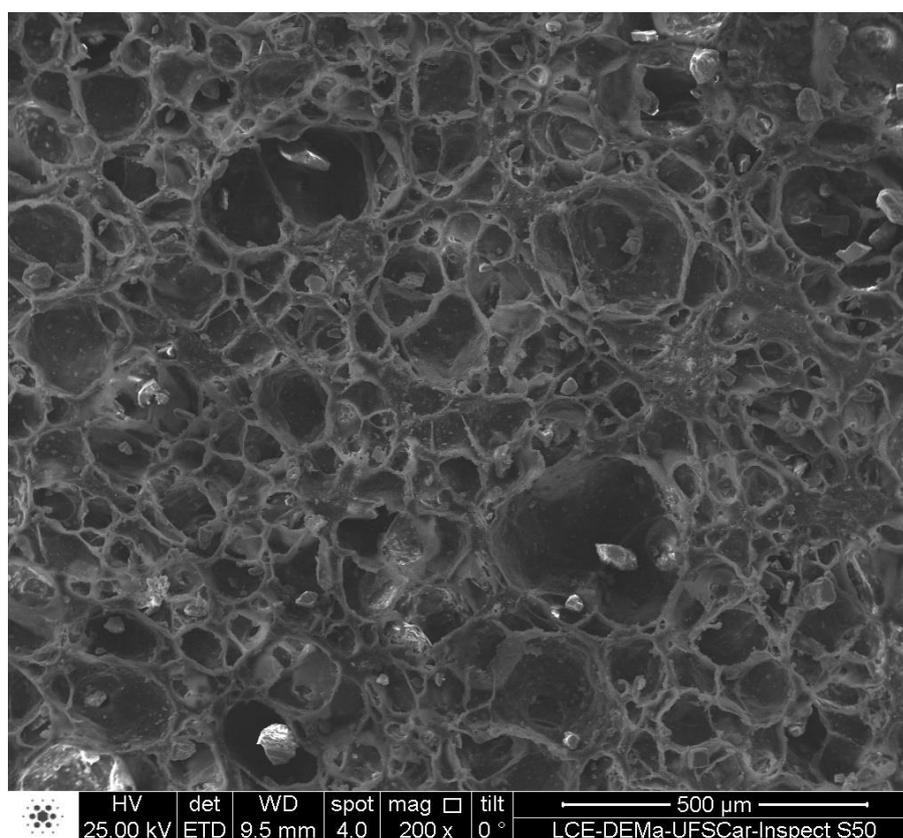


Figura 4.1 - Micrografia de MEV do rejeito de espuma expandida de SBR/cargas ampliado em 200x.

Nota-se que o rejeito possui uma estrutura de espuma de células fechadas de diferentes tamanhos com a presença de cargas minerais.

Já a Figura 4.2 ilustra uma micrografia do rejeito como fornecido pela empresa do setor calçadista, ou seja, pulverizado na própria indústria que o forneceu.

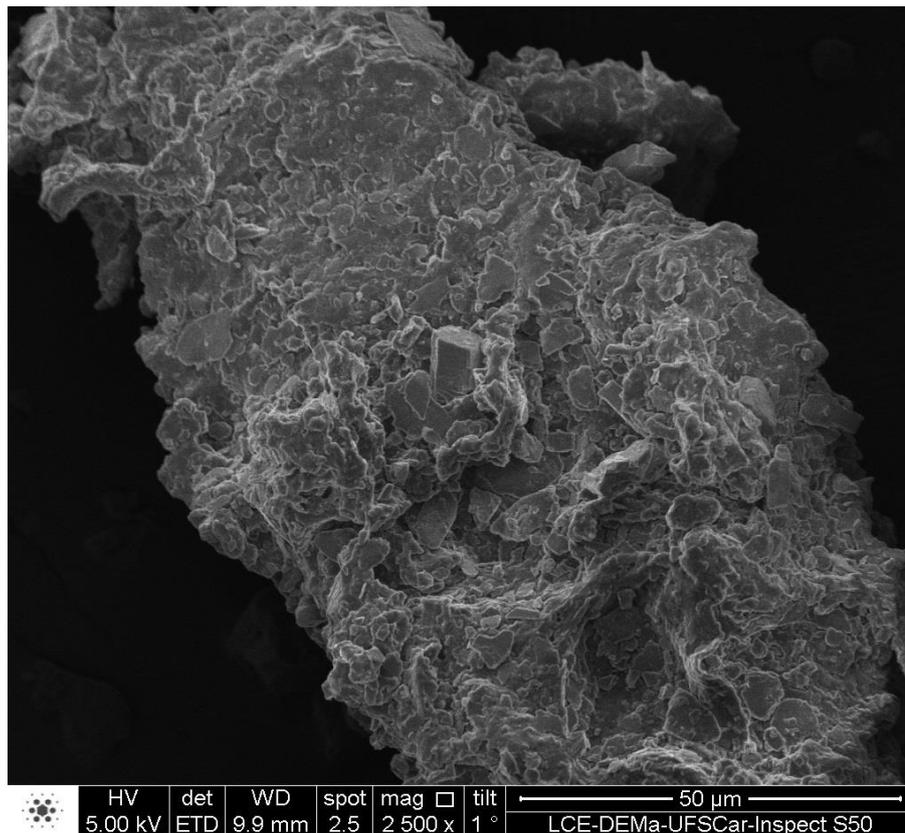


Figura 4.2 – Micrografia eletrônica de varredura do resíduo de espuma expandida de SBR/cargas pulverizado ampliado em 200x.

Observa-se claramente a destruição da estrutura de espuma de células fechadas após a pulverização por moagem. Nota-se agora uma superfície rugosa, com aparentes marcas de fluxo nas partículas. Esta estrutura rugosa é importante durante a incorporação do resíduo, pois possui elevada área superficial. Isto pode aumentar a adesão interfacial entre o resíduo desvulcanizado e a matriz de SBR durante a revulcanização. Este tipo de estrutura já foi observado no trabalho de Tao [69], que utiliza extrusão no estado sólido para regeneração de pneus inservíveis.

4.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Na Figura 4.3 são apresentadas as curvas de variação de massa *versus* temperatura e a derivada da variação de massa *versus* a temperatura. Pode-se

destacar três regiões distintas de perda mássica: A (até 450°C), B (450°C até 600°C) e C (600°C até 800°C).

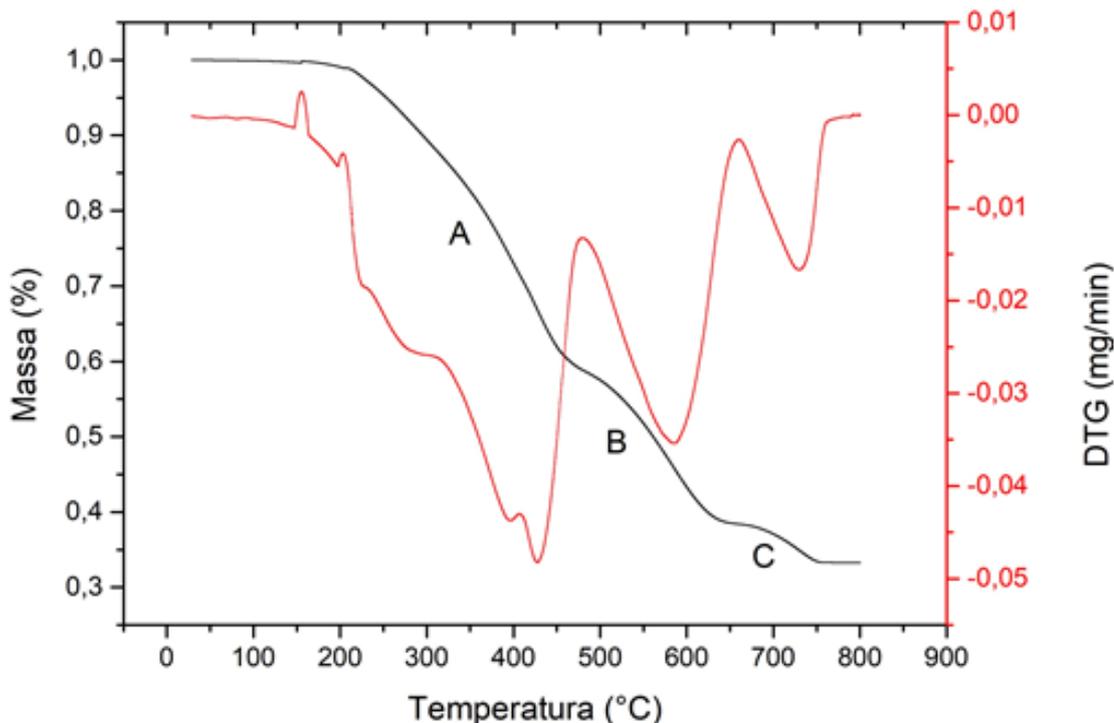


Figura 4.3 Curvas de TG e DTG do rejeito pulverizado como fornecido, ou seja, não regenerado.

Esta análise é importante pois permite calcular o volume de cargas no rejeito, medida que é utilizada no cálculo da densidade de ligações cruzadas e na porcentagem de desvulcanização das composições que possuem rejeito regenerado incorporado.

Massaroto [70], que estudou o reaproveitamento de resíduo de SBR proveniente da indústria calçadista, observou perda mássica relacionada a degradação da matriz de resíduo de SBR na faixa de temperatura de 300°C – 450°C.

A Tabela 4.1, abaixo, mostra as transições térmicas observadas na análise de TG com sua respectiva perda mássica.

Tabela 4.1 Perda de Massa do rejeito nas faixas de temperatura observadas.

Região	Faixa de Temperatura	Perda Mássica
A	150°C – 450°C	40%
B	450°C – 600°C	20%
C	600°C – 800°C	5%

Assim, a primeira região (A) refere-se a degradação da matriz elastomérica de SBR do rejeito e, também, degradação de aditivos de vulcanização e óleos, que possuem baixa massa molar.

A segunda região (B) e a terceira região (C) estão associadas a degradação das cargas presentes no rejeito.

Pelas curvas, observa-se que o rejeito é composto, em porcentagem mássica, de 60% de cargas, que é a soma das porcentagens mássicas das regiões B, C e da porcentagem mássica restante não degradada.

A faixa de temperatura da perda mássica da região B sugere que uma das cargas presente no rejeito é o caulim, de fórmula química: $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$. Esta é uma carga muito utilizada em compostos elastoméricos. A temperatura de 529°C, segundo [71] ocorre a desidroxilação da caulinita, estando a perda mássica observada no rejeito associada às reações de desidratação e desidroxilação desta carga. Como não se sabe a quantidade desta carga adicionada, não foi possível averiguar a concordância da perda mássica observada no rejeito com as estequiometrias das reações da caulinita.

Reciprocamente, a perda mássica na região C está relacionada com a calcinação do carbonato de cálcio. Baeta e colaboradores [72], estudaram a reutilização de resíduo de SBR como carga de enchimento em borracha nitrílica (NBR) e observaram perda mássica em faixa de temperatura semelhante, a qual também foi relacionada a carga inorgânica carbonato de cálcio, $CaCO_3$, com a seguinte reação de decomposição:



Pelas micrografias de MEV do resíduo nas Figuras 4.1 e 4.2, pode ser observado estruturas romboédricas, possivelmente, carbonato de cálcio romboédrico.

Assim como para a caulinita, não se sabe a quantidade desta carga adicionada na formulação deste resíduo industrial.

4.1.3 PICNOMETRIA A GÁS DE HÉLIO

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados das medidas de picnometria a gás de Hélio do rejeito. Foram feitas cinco medidas de amostras do rejeito, e tomou-se como valor final de densidade a média aritmética destas cinco medidas.

Tabela 4.2 Resultados das medidas de Picnometria a gás Hélio

Amostra	Volume (cm³)	Desvio Padrão	Densidade (g/cm³)	Desvio Padrão
1	0,4778	0,0019	1,4915	0,0058
2	0,4790	0,0006	1,4877	0,0020
3	0,4803	0,0006	1,4837	0,0020
4	0,4799	0,0003	1,4849	0,0008
5	0,4813	0,0016	1,4807	0,0050
Média	0,4796	0,0013	1,4857	0,0041

4.1.4 CÁLCULO DO VOLUME DE CARGAS

Utilizando os resultados dos testes de TG e Picnometria a Gás de Hélio pode-se calcular o volume de cargas total presentes no rejeito.

Através da análise do TG sabe-se que o rejeito possui 60% em massa de cargas. Portanto, a fração mássica de borracha presente é de 40 %. Como o teste de picnometria a gás Hélio foi feito utilizando 0,7126 g de amostra, a quantidade em massa de borracha presente é de 0,28504 g. Sendo a densidade da borracha SBR, constituinte majoritário da amostra, de 0,935 g/cm³ [31], o volume correspondente a borracha na amostra utilizada no teste de picnometria é de 0,30 cm³. Como o volume total da amostra é de 0,48 cm³, o volume de

cargas presentes é de 0,18 cm³, o que corresponde a uma fração volumétrica de 0,375.

4.1.5 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A classificação granulométrica pode ser utilizada, também para inferir se o tamanho médio das partículas é pequeno o suficiente para que o material seja bem incorporado na matriz de copolímero de estireno-butadieno virgem. Como o rejeito fornecido já possuía tamanho médio de partículas em torno de 35 mesh, o tamanho médio das partículas do rejeito não regenerado já possuía, segundo Bilgili [22], tamanho suficiente para uma boa incorporação na matriz de SBR. Porém é válido ressaltar a mudança na distribuição de tamanho após a realização da regeneração por Extrusão no Estado Sólido.

A Tabela 4.3 mostra a % de massa retida em cada peneira para os pós regenerados na ausência de AAD nos perfis de temperatura de 100°C, 110°C, 120°C, 130°C e 140°C comparado com a classificação granulométrica do rejeito como fornecido. Reciprocamente, a Tabela 4.4 mostra a % de massa retida em cada peneira para os pós regenerados na presença de AAD nos perfis de temperatura de 100°C, 110°C, 120°C, 130°C e 140°C comparado com a classificação granulométrica do rejeito como fornecido.

Tabela 4.3 – Classificação Granulométrica do rejeito regenerado na ausência de BPO.

Classificação Granulométrica - Regeneração SEM a Presença de BPO						
Peneira	Não Regenerado	SSSE 10°C	SSSE 110°C	SSSE 120°C	SSSE 130°C	SSSE 140°C
Abertura (mm)	Massa Retida (%)					
2,00	4	0	0	0	0	0
1,19	6,4	1,2	1,3	1,5	1,4	1,4
0,5	42,7	24,1	22,4	22,4	23,8	25,8
0,210	31,1	44,3	44,7	49,6	49,2	46
0,088	9	22,9	25,3	22,8	21,5	22,2
0,074	5,3	4,9	5,1	3,1	3,1	3,6
< 0,074	1,1	2,5	1,2	0,5	1	1

Tabela 4.4 – Classificação Granulométrica do rejeito regenerado na presença de BPO (Peróxido de Benzoíla).

Classificação Granulométrica - Regeneração COM a presença de BPO						
Peneira	Não Regenerado	BPO 100°C	BPO 110°C	BPO 120°C	BPO 130°C	BPO 140°C
Abertura (mm)	Massa Retida (%)					
2,00	4	0	0	0	0	0
1,19	6,4	0,9	0,7	0,6	0,9	0,7
0,5	42,7	18,6	19	20,5	19,8	20,4
0,210	31,1	42,5	41,8	38,1	42,9	41,2
0,088	9	25,8	27,1	23,7	24,9	25,1
0,074	5,3	1,7	1	2	1,5	1,3
< 0,074	1,1	10,4	10,4	15,2	10,1	11,3

Tanto para as amostras regeneradas na ausência de BPO e para as amostras regeneradas na presença de BPO observa-se claramente uma distribuição estreita de tamanhos do rejeito com população média em torno da peneira de *mesh* 65 (aproximadamente 45% do pó foi retido nesta peneira), enquanto que para o rejeito não regenerado a população média concentra-se em torno da peneira de *mesh* 35, o que mostra uma redução significativa do tamanho médio de partícula quanto o rejeito é regenerado por Extrusão no Estado Sólido. É válido ser ressaltado que as amostras regeneradas com a presença de BPO tiveram uma quantidade maior de pó retido em tamanhos menores. As amostras regeneradas com BPO possuem aproximadamente 10% de massa retida em peneira de *mesh* maior do que 200, enquanto que as regeneradas sem a presença de BPO possuem massa retida nessas peneiras em torno de 1,5%. Isto indica maior ocorrência de fraturas nas partículas quando a regeneração se dá na presença de BPO, o que pode estar associado a um nível de desvulcanização maior destas amostras. As Figuras 4.4 e 4.5 ilustram a diferença entre a distribuição granulométrica da amostra não regenerada e as amostras regeneradas na ausência e presença de BPO.

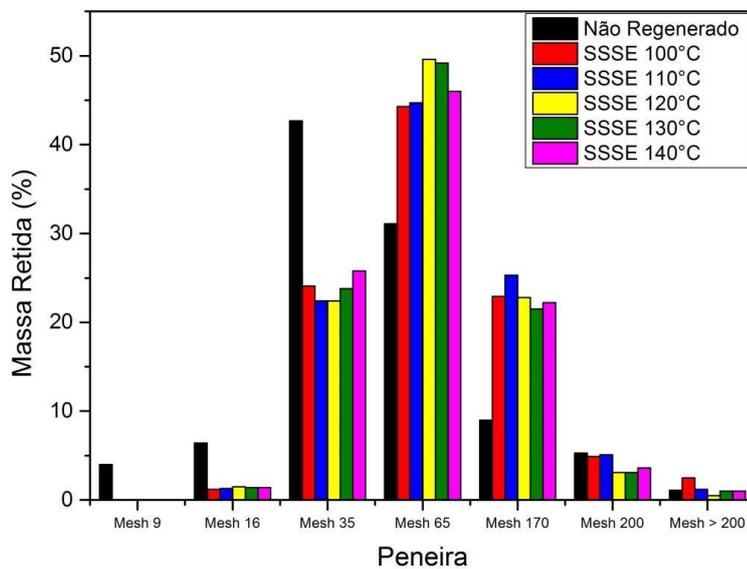


Figura 4.4 – Distribuição granulométrica comparativa entre rejeito não regenerado e rejeito regenerado na ausência de BPO.

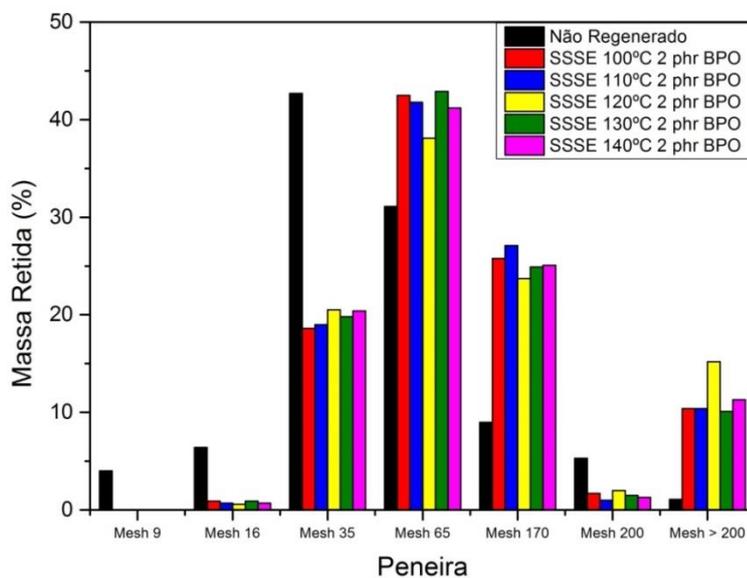


Figura 4.5 - Distribuição granulométrica comparativa entre rejeito não regenerado e rejeito regenerado na presença de BPO.

Observando estes dois gráficos é nítido o deslocamento da distribuição granulométrica para tamanhos médios menores, indicando a ocorrência de fraturas nas partículas de borracha durante o processo de regeneração. As

Figuras 4.6 a-e ilustram as distribuições granulométricas das amostras regeneradas, comparando amostras regeneradas na presença e ausência de BPO na mesma temperatura de regeneração.

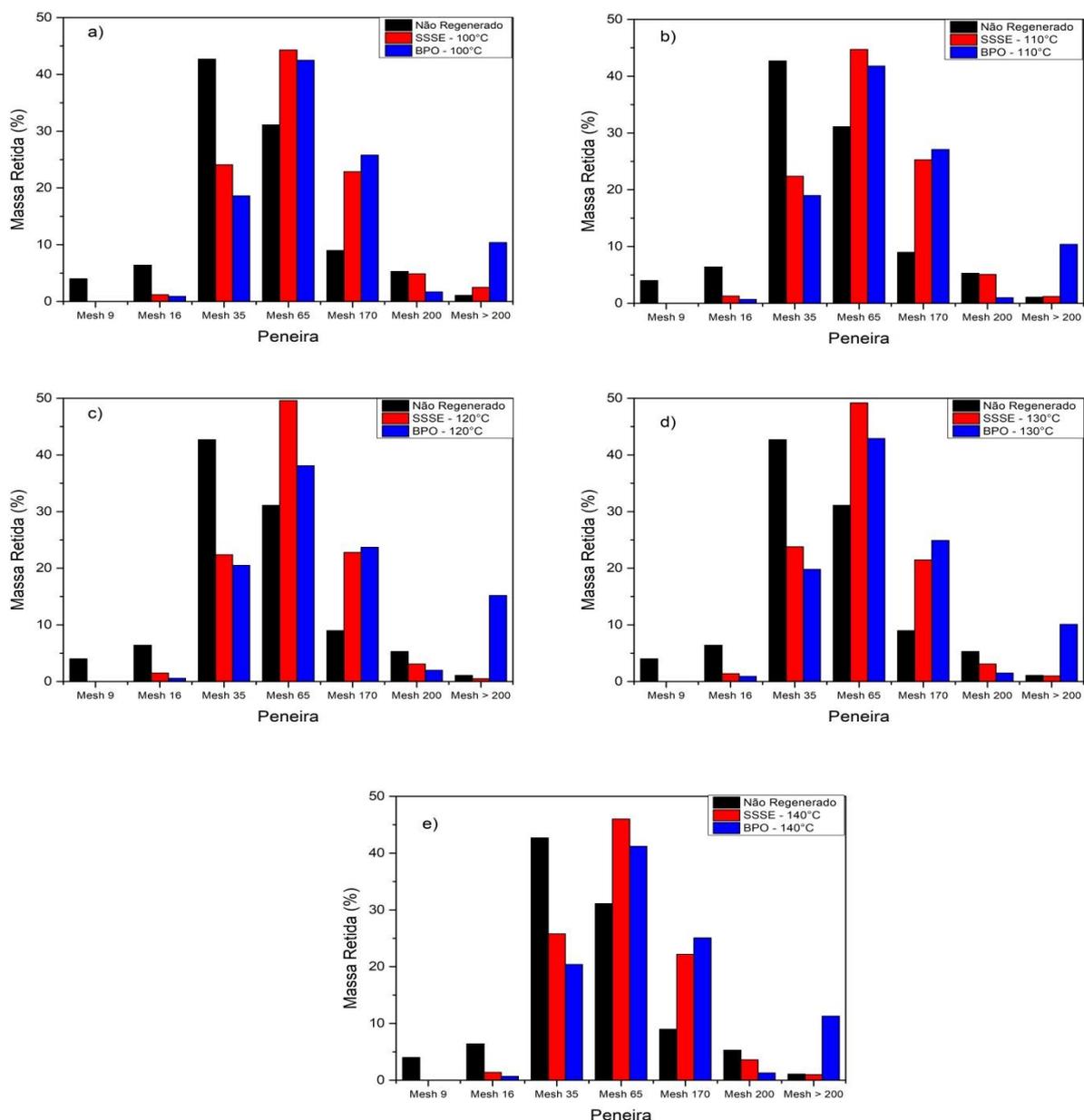


Figura 4.6 Distribuições comparativas entre amostras regeneradas em presença e ausência de BPO nas mesmas temperaturas. a) 100°C; b) 110°C; c) 120°C; d) 130°C e e) 140°C.

Pode-se observar que a distribuição granulométrica do rejeito regenerado na presença de BPO é mais larga, indicando maior ocorrência de fraturas nas

partículas quando este AAD está presente, o que pode gerar níveis de desvulcanização maiores quando comparado ao processo de regeneração por Extrusão no Estado Sólido na ausência de BPO, pois a desvulcanização ocorre principalmente durante a fratura das partículas.

4.1.6 CONTEÚDO SOL – GEL

A extração de solúveis teve por objetivo inferir o conteúdo sol – gel do rejeito antes e após a desvulcanização através da extrusão por estado sólido.

A parte solúvel constitui-se principalmente de cadeias poliméricas que sofreram processo de degradação termomecânica e/ou quebra de ligações cruzadas, tornando-se extraíveis da rede tridimensional formada durante a desvulcanização. Mesmo com um teor de solúveis pequeno, devemos considerar que o aumento na quantidade de material totalmente solúvel (sol) obtido pelo processo de desvulcanização geralmente vem acompanhado de uma diminuição na densidade de ligações cruzadas na parte insolúvel (gel) do material. Esta diminuição na densidade de ligações cruzadas não é suficiente para tornar esta parte solúvel, porém, altera as características do gel, tornando-o mais fluido [14]. As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram a fração de solúveis nas amostras regeneradas na presença e ausência de BPO.

Tabela 4.5 - Fração Solúvel no rejeito regenerado na ausência de BPO.

Extração de Solúveis – Regeneração SEM a Presença de BPO		
Temperatura de Regeneração	Mesh	% de Solúveis
Não Regenerado	65	2
100°C	65	2
110°C	65	2
120°C	65	2
130°C	65	2
140°C	65	2

Tabela 4.6 - Fração Solúvel no rejeito regenerado na presença de BPO.

Extração de Solúveis - Regeneração COM a Presença de BPO		
Temperatura de Regeneração	Mesh	% de Solúveis
Não Regenerado	65	2
100°C - 2 phr BPO	65	2
110°C - 2 phr BPO	65	2
120°C - 2 phr BPO	65	2
130°C - 2 phr BPO	65	2
140°C - 2 phr BPO	65	2

Como pode ser observado a partir das tabelas acima, o processo de regeneração por extrusão no estado sólido não desvulcaniza o material o suficiente para ser detectado pela técnica de extração soxhlet, pois a fração solúvel presente nas amostras regeneradas e na amostra não regenerada é aproximadamente a mesma, em torno de 2%. Bilgili [23], observou que, embora a redução na densidade de ligações cruzadas seja associada com uma redução no conteúdo gel, a diminuição no valor de densidade de ligações cruzadas foi muito maior do que a redução no conteúdo gel, o que indica que o processo de regeneração por extrusão no estado sólido não causa degradação severa na borracha. Os valores do conteúdo gel apresentados neste trabalho também indicam o mesmo, pois, embora tenham sido feitas regenerações em diferentes perfis de temperatura e com a utilização de um agente promotor de desvulcanização, os conteúdos-gel das amostras analisadas são iguais.

Portanto não foi possível prever a extensão do nível de desvulcanização ocorrido nas partículas após regeneração sob extrusão no estado sólido com os perfis de temperatura propostos através da extração soxhlet. O ensaio de densidade de ligações cruzadas é mais conclusivo para analisar a extensão do fenômeno de desvulcanização. Por conta das dificuldades experimentais em produzir-se um corpo de prova uniforme, de forma que quando colocado no solvente não fosse desintegrado, não foi possível realizar o ensaio de densidade de ligações cruzadas diretamente no rejeito regenerado, sendo este teste realizado somente nos corpos de prova vulcanizados com rejeito incorporado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE SBR COM REJEITO DE ELASTÔMERO EXPANDIDO (REGENERADO E NÃO REGENERADO) INCORPORADO

4.2.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Nas Figuras 4.7 – 4.8 são apresentados os termogramas das composições com rejeito não regenerado, regenerado na ausência de BPO e regenerado na presença de BPO. Pode-se observar que em todos os termogramas há um pico exotérmico na faixa de 140°C – 170°C. Estes picos de energia estão relacionados com a vulcanização das composições, que ocorrem com valores distintos para os grupos regenerados na presença e ausência de BPO.

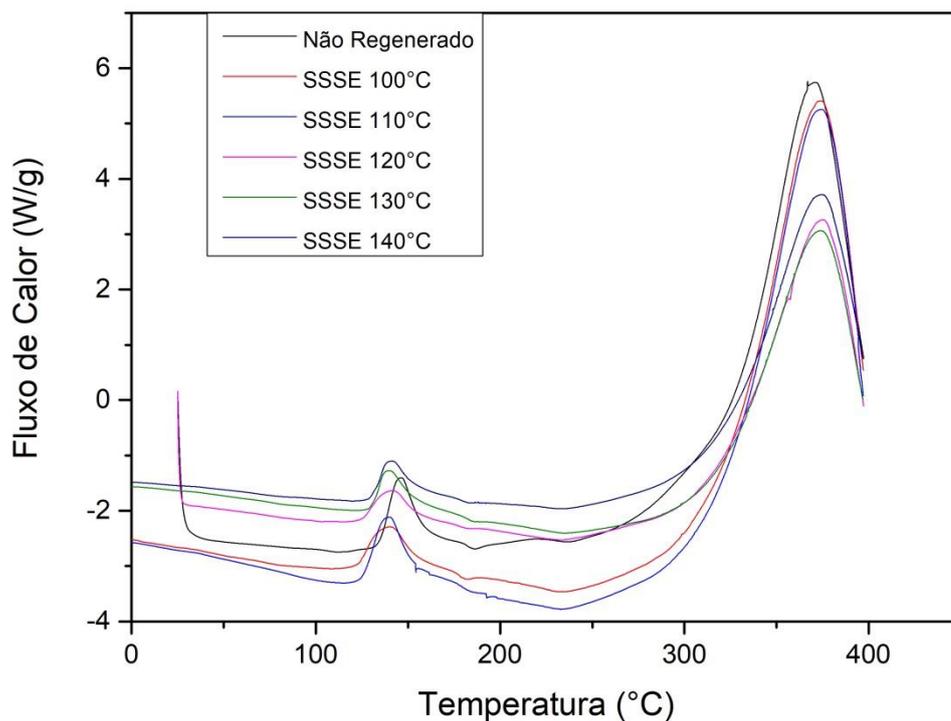


Figura 4.7 – Termograma das composições com rejeitos regenerados na ausência de BPO incorporados e composição com rejeito não regenerado incorporado.

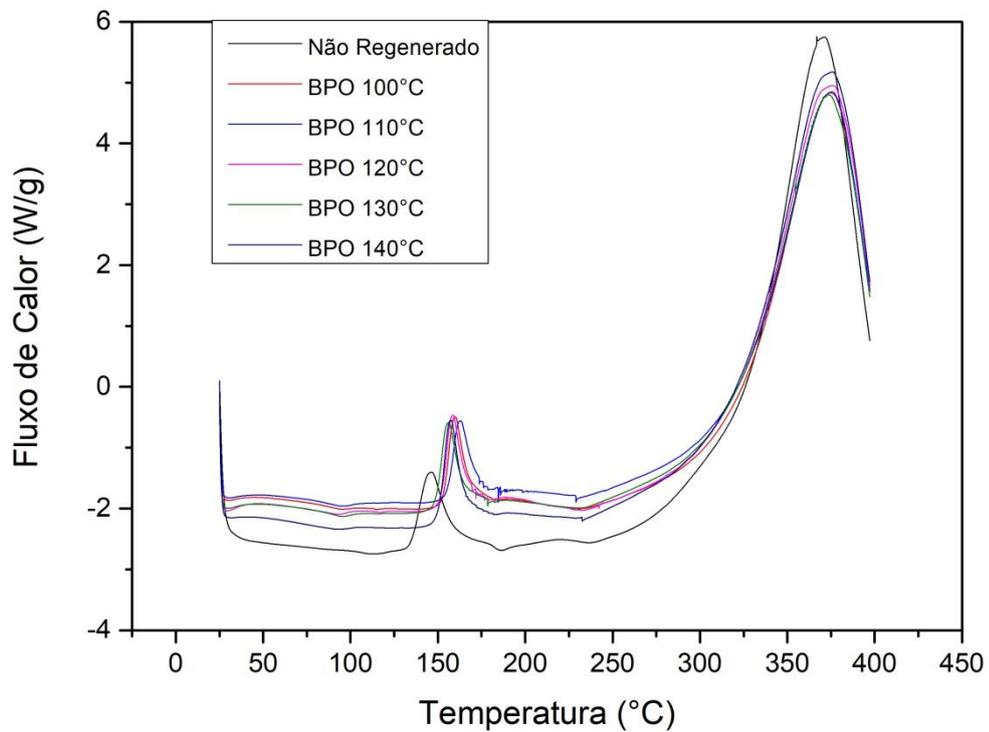


Figura 4.8 – Termograma das composições com rejeitos regenerados na presença de BPO incorporados e composição com rejeito não regenerado incorporado.

As Tabelas 4.7 e 4.8 ilustram os valores obtidos através dos termogramas, sendo:

- T_{onset} : temperatura de início da vulcanização;
- T_p : temperatura do pico de vulcanização;
- E_r : energia liberada durante a vulcanização em J/g;

Tabela 4.7 – Dados obtidos nos termogramas das Composições com Rejeito Regenerado na ausência de BPO.

Composição com Rejeito Não Regenerado Incorporado e Composições com Rejeito Regenerado na ausência de BPO				
Composições	T_{onset} (°C)	T_p (°C)	E_r (J/g)	Massa (mg)
Não Regenerado	135	145	9,9	8,2
SSSE 100°C	124	139	7,1	8,9
SSSE 110°C	126	139	9,4	9,6
SSSE 120°C	126	140	7,6	6,3
SSSE 130°C	131	139	10,0	5,8
SSSE 140°C	132	140	7,8	5,8

Tabela 4.8 – Dados obtidos nos termogramas das Composições com Rejeito Regenerado na presença de BPO.

Composições com Rejeito Regenerado na presença de BPO				
Composição	T_{onset} (°C)	T_p (°C)	E_r (J/g)	Massa (mg)
Não Regenerado	135	145	9,9	8,2
BPO 100°C	153	160	15,7	5,9
BPO 110°C	156	162	11,0	5,7
BPO 120°C	152	158	10,1	6,3
BPO 130°C	149	156	11,6	6,2
BPO 140°C	151	157	13,1	6,8

Nota-se que a regeneração na ausência de BPO não altera significativamente a cinética de vulcanização, pois quando são comparadas as composições regeneradas na ausência de BPO e a composição com rejeito não regenerado, houve pouca variação nas temperaturas de início de vulcanização, bem como a temperatura de pico de vulcanização e as energias liberadas durante este processo. Entretanto, quando são comparadas as composições regeneradas na presença de BPO e as demais composições, observa-se que as amostras regeneradas na presença de BPO possuem temperaturas de pico de vulcanização em torno de 20°C maiores do que as temperaturas de pico de vulcanização das demais composições. Isto deve-se a barreira energética maior para que esta reação ocorra, já que para as amostras que contém BPO esta energia está associada a três fenômenos que ocorrem ao mesmo tempo: vulcanização da composição, decomposição do BPO e reação dos radicais

formados com as cadeias do elastômero. Enquanto que para os outras composições a energia liberada durante o experimento está associada exclusivamente ao fenômeno de vulcanização. Pode-se observar também que a energia liberada nas composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO foram maiores, o que sugere maior complexidade das reações de vulcanização para estas composições.

Entre as composições que possuem rejeito regenerado na ausência de BPO não se notou tendência, de forma que a variação de energia que ocorreu para estas amostras não pode ser compreendida em sua totalidade.

Para as composições regeneradas na presença de BPO nota-se que as composições com rejeito regenerado a 100°C e 140°C possuem maiores energias associadas aos picos exotérmicos observados, enquanto que as composições com rejeito regenerado a 110°C, 120°C e 130°C possuem energias menores e com valores iguais. Para a composição regenerada a 100°C a hipótese é de que a energia está associada principalmente a vulcanização da composição e decomposição do BPO presente, pois o tempo que levaria para o BPO decompor-se nesta temperatura é maior do que o tempo de residência do material dentro do barril da extrusora durante a regeneração, de forma que existe maior concentração de radicais a serem formados nesta composição quando comparados com as composições que possuem rejeito regenerado em temperaturas maiores. Para a composição regenerada a 140°C a hipótese é de que energia está associada principalmente a vulcanização da composição e às reações entre os radicais que já foram formados durante a regeneração e as cadeias do elastômero, pois como a taxa de decomposição do BPO a temperatura de 140°C é elevado, é esperado que durante o tempo no qual o rejeito é regenerado no barril da extrusora o BPO já tenha se decomposto quase em sua totalidade, de forma que durante o aquecimento da composição no forno do DSC ocorra predominantemente reações entre os radicais já formados e as cadeias do elastômero e a vulcanização propriamente dita. As composições regeneradas a 110°C, 120°C e 130°C possuem comportamento intermediário entre estas duas proposições, de forma que os mesmos tenham energias com valores aproximadamente iguais.

Os resultados deste experimento foram base para definição das temperaturas de teste do experimento reológico, ou seja, as temperaturas das placas inferior e superior do Reômetro foram definidas como sendo as temperaturas de pico de vulcanização observados no DSC. Ou seja, para as composições regeneradas na ausência de BPO a temperatura de teste foi de 140°C enquanto que para as amostras regeneradas na presença de BPO a temperatura de teste foi de 160°C. Esta mesma temperatura também foi utilizada na etapa de vulcanização das composições como sendo a temperatura de operação de prensagem. Esta condição foi realizada afim de estabelecer-se um padrão entre as composições de forma que as estruturas formadas após a vulcanização fossem distintas somente em relação aos possíveis processos de vulcanização que ocorressem a partir das superfícies desvulcanizadas no rejeito regenerado.

4.2.2 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS

A análise reológica foi realizada com o objetivo de obter os parâmetros cinéticos de vulcanização para as composições estudados e observar as diferenças entre estes parâmetros.

O torque mínimo, (M_L), e o torque máximo, (M_H), geralmente são associados, à mudança de viscosidade da composição durante a vulcanização e à rigidez molecular da composição após a vulcanização, respectivamente, sendo medidas obtidas a partir da componente elástica do torque S' . Porém, para a devida compreensão da mudança estrutural que ocorre durante a vulcanização, deve-se associar a medida da componente elástica do torque com a formação de ligações cruzadas, enquanto a viscosidade relaciona-se com a medida da componente viscosa do torque S'' . A $\tan \delta$ ($\tan D$) é a razão entre os valores da componente viscosa do torque S'' e a componente elástica do torque S' , e dá informações sobre a incorporação do rejeito regenerado na matriz de SBR. Já o grau de cura (vulcanização – X) dá informações sobre a cinética de

vulcanização, estando diretamente relacionado ao CRI que é a velocidade com que a reação ocorreu.

A Tabela 4.9 traz os valores obtidos para M_L , M_H , t_{90} (tempo que ocorra 90% de vulcanização), $\tan \delta$, CRI, S'' , t_{s1} (tempo que o torque aumente um valor unitário) e t_{s2} (tempo mínimo para que a vulcanização ocorra) para todas as composições estudadas, enquanto que as Figuras 4.9 - 16 ilustram as curvas de componente elástica e viscosa do torque, $\tan \delta$ e grau de cura (vulcanização – X) para as composições estudadas.

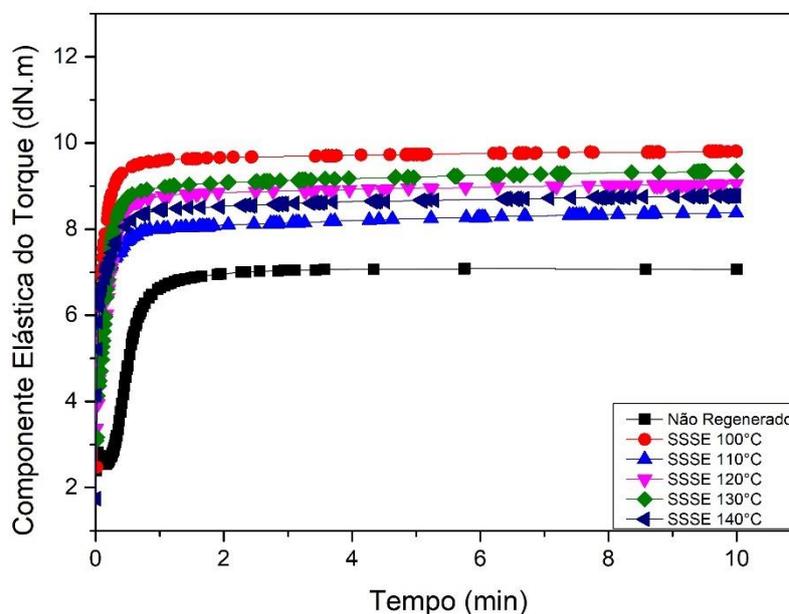


Figura 4.9 – Curvas da componente elástica do torque para composições que possuem rejeito regenerado na ausência de BPO.

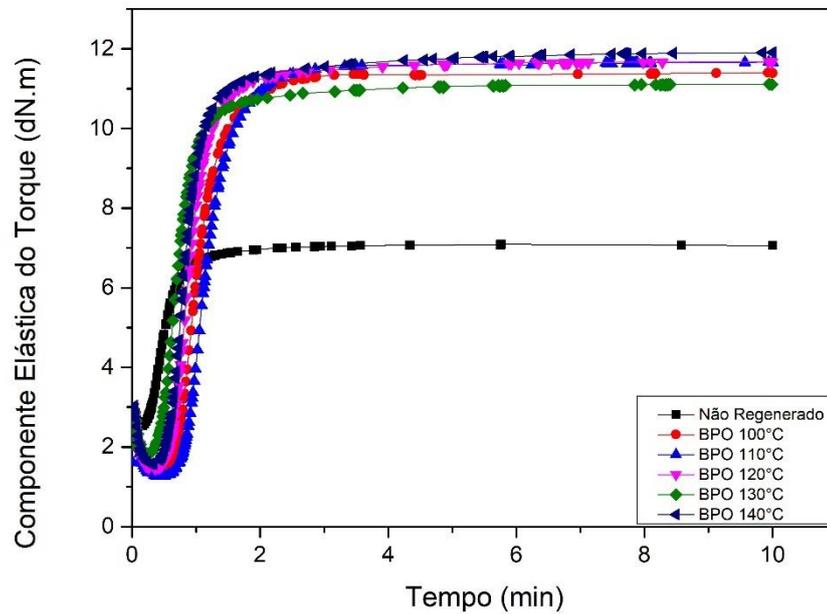


Figura 4.10 – Curvas da componente elástica do torque para composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO.

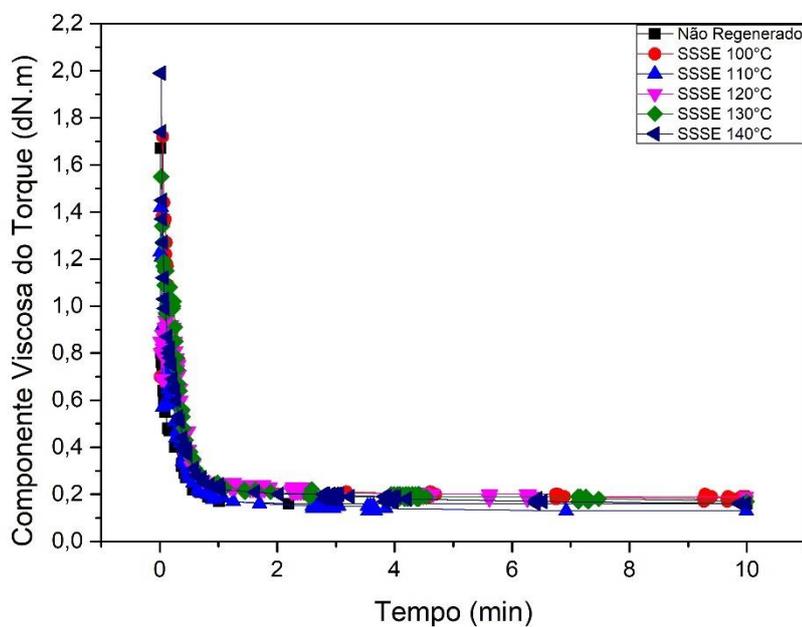


Figura 4.11 – Curvas da componente viscosa para composições que possuem rejeito regenerado na ausência de BPO.

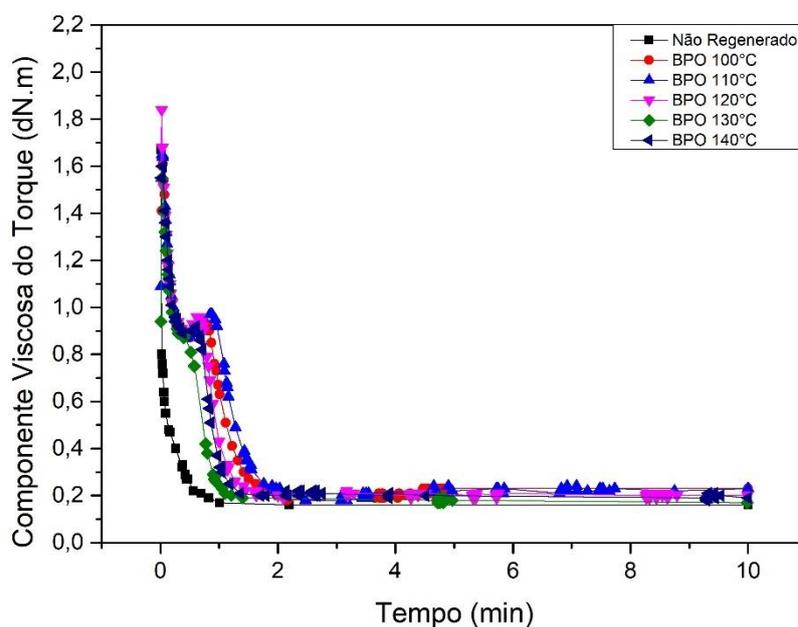


Figura 4.12 – Curvas da componente viscosa do torque para composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO.

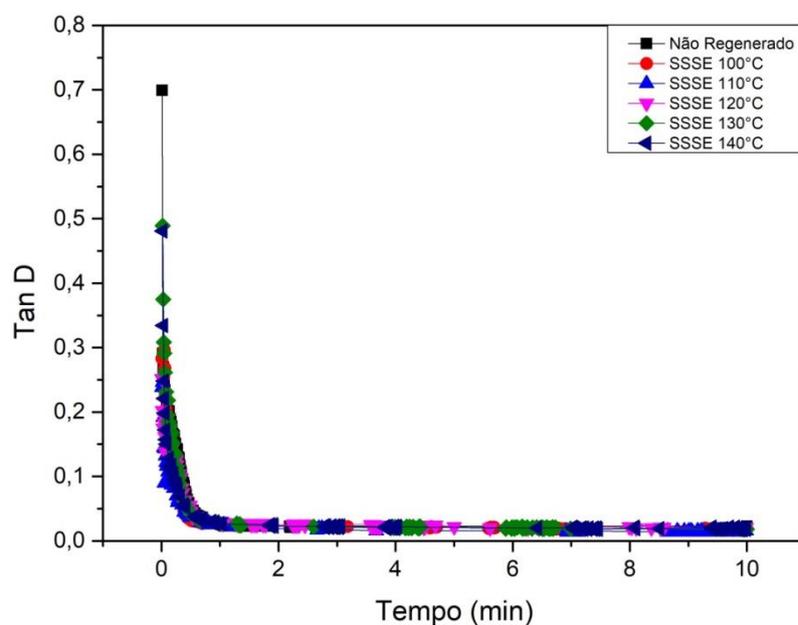


Figura 4.13 – Tan δ para composições que possuem rejeito regenerado na ausência de BPO.

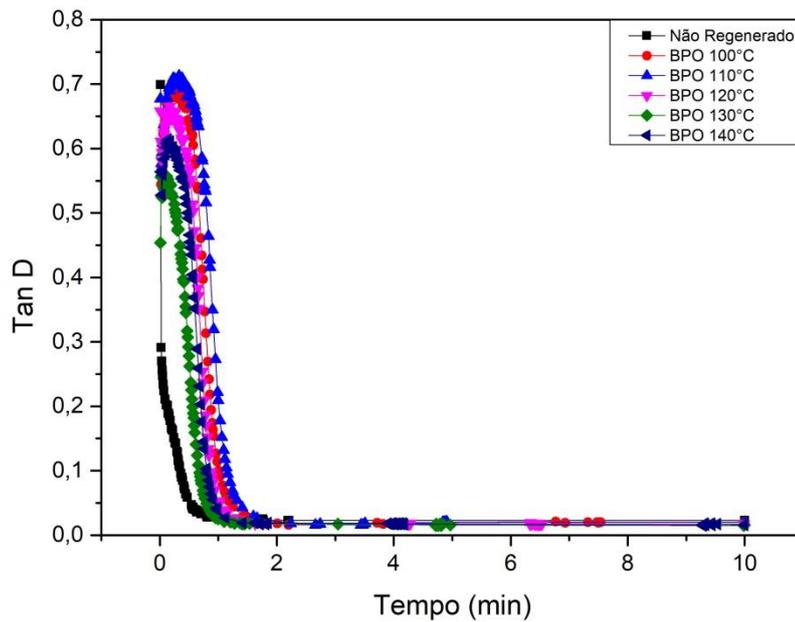


Figura 4.14 – Tan δ para composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO.

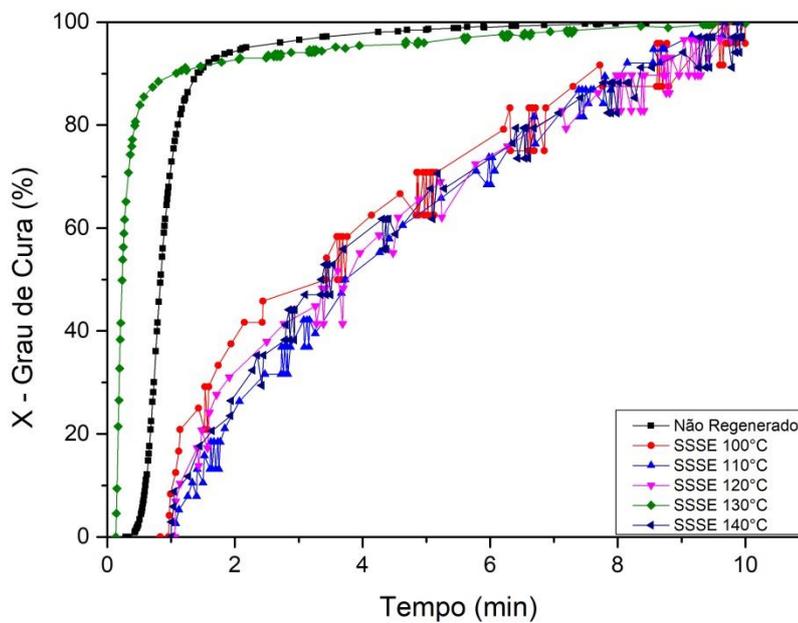


Figura 4.15 – Grau de Cura (X) das composições que possuem rejeito regenerado na ausência de BPO.

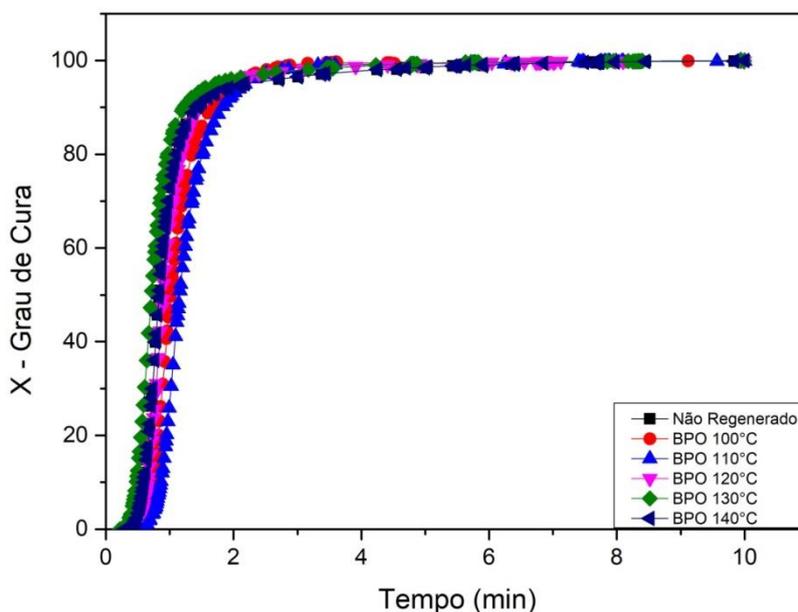


Figura 4.16 – Grau de Cura (X) das composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO.

A Tabela 4.9 mostra os valores de todas as propriedades observadas no ensaio de Reometria de Disco Oscilatório.

Tabela 4.9 – Valores obtidos no teste reológico para todas as composições estudadas.

	Não Regene rado	SSSE 100	SSSE 110	SSSE 120	SSSE 130	SSSE 140	SSSE 100 BPO	SSSE 110 BPO	SSSE 120 BPO	SSSE 130 BPO	SSSE 140 BPO
Temp. Teste (°C)	140	140	140	140	140	140	160	160	160	160	160
ML (dN.m)	2,5	9,6	8,0	8,8	5,6	8,4	1,3	1,3	1,5	1,8	1,6
MH (dN.m)	7,1	9,8	8,4	9,1	9,4	8,8	11,4	11,7	11,7	11,1	11,9
ts1 (min)	0,4	-	-	-	0,2	-	0,7	0,9	0,7	0,5	0,6
ts2 (min)	0,5	-	-	-	0,2	-	0,8	0,9	0,7	0,6	0,7
t90 (min)	1,0	7,7	8,1	8,7	1,1	8,4	1,7	1,8	1,5	1,2	1,4
S" (dN.m)	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
tan δ	0,02	0,02	0,016	,02	,02	,02	,02	,02	,018	,015	,016

Final (dN.m)	7,1	9,8	8,4	9,1	9,3	8,8	11,4	11,7	11,7	11,1	11,9
t_{99.9} (min)	5,8	9,6	9,7	9,7	9,4	9,8	8,1	8,0	7,2	7,8	8,5
Veloc. reação (%/min)	98,6	13,0	12,3	11,5	92,4	11,9	59,5	54,1	67,4	80,8	70,3

Observa-se que a incorporação do rejeito regenerado aumenta os valores de M_H para as composições que possuem rejeito regenerado na presença e ausência de BPO. Enquanto a amostra que possui rejeito não regenerado incorporado apresentou M_H de 7,1 dN.m, as amostras que possuem rejeito regenerado apresentaram valores superiores, estando a diferença em torno de 40% para amostras regeneradas na ausência de BPO e 70% para amostras regeneradas na presença de BPO. Isto provavelmente deve-se a melhor dispersão do rejeito na matriz quando regenerado quando comparado a dispersão do rejeito na matriz quando este não é regenerado. Como a extrusão no estado sólido pulveriza as partículas de forma que aumenta a largura de distribuição granulométrica e também diminui o tamanho médio das mesmas, é esperado que estas partículas tenham melhor dispersão na matriz de SBR pois estarão melhor empacotadas e distribuídas na estrutura do SBR, elevando o módulo de armazenamento das composições que possuem rejeito regenerado. O mesmo pode ser dito em relação a diferença entre o M_H das composições regeneradas, pois, como mostra as Figuras 4.6 a-e a largura de distribuição granulométrica para as composições regeneradas na presença de BPO é mais larga, e o tamanho médio de partícula deste grupo é menor do que o grupo regenerado na ausência de BPO.

Em relação ao tempo para que 90% da vulcanização ocorra, pode-se observar que a regeneração sob extrusão no estado sólido diminui a velocidade de reação, os t_{90} das composições com rejeito regenerado aumentaram e o CRI diminuiu. Como a vulcanização é um processo que pode ser dividido em duas etapas: reação dos ativadores e aceleradores para formação de complexos sulfúricos ativos após combinarem-se com enxofre e reação destas espécies altamente reativas com as insaturações e sítios ativos dos elastômeros, propõe-se que a regeneração possui efeito retardante à reação dos complexos sulfúricos

com o elastômero devido a maior quantidade de sítios ativos para ocorrência da reação, o que diminui a velocidade com que a reação ocorre. Para as composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO este efeito é atenuado. Isto é devido aos radicais formados durante a vulcanização terem efeito acelerador para este tipo de reação, o que é confirmado pelos valores de t_{90} e CRI mais próximos ao da composição com rejeito não regenerado. Não se sabe se este efeito acelerador atua na formação dos complexos sulfúricos ou nas reações destes com os sítios ativos do elastômero, porém é conclusivo seu efeito acelerador devido aos valores das propriedades cinéticas obtidas. As curvas das Figuras 4.15 e 4.16 também ilustram o comportamento distinto das composições. Enquanto que para as amostras regeneradas na presença de BPO as curvas são similares à curva da composição que possui rejeito não regenerado, as curvas das composições com rejeito regenerado na ausência de BPO estão deslocadas 1 min em relação à curva da composição que possui rejeito não regenerado. Esta é uma informação importante para as indústrias que venham a utilizar este método de regeneração, pois os custos dos processos industriais para produção de artefatos elastoméricos são baseados nos tempos gastos para que o processo de vulcanização ocorra.

Com relação à viscosidade das composições, pode-se observar pelos valores de S'' que a regeneração por extrusão no estado sólido na ausência e presença de BPO não alterou significativamente esta propriedade, embora a curva de torque viscoso na Figura 4.20 ilustre um pequeno aumento do torque para as composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO e posterior queda. Provavelmente isto deve-se à maior formação de ligações sulfídicas no início da vulcanização, enquanto que as amostras regeneradas na ausência de BPO vulcanizam de forma mais lenta, não sendo possível observar uma mudança brusca de viscosidade.

Em relação ao $\tan \delta$ das composições, observa-se que a composição que possui rejeito não regenerado é aquela com maior valor desta propriedade. Isto deve-se ao menor valor de M_H desta composição, já que a $\tan \delta$ nada mais é do que a razão entre S'' e S' . Em relação à largura da curva de $\tan \delta$ não pode ser observado algum tipo de fenômeno que distingue os diferentes grupos de

composições, a não ser pelo valor de torque viscoso das composições regeneradas na presença de BPO que tendem a ser distintos na faixa de tempo até 1 min de teste, o que pode ser entendido como efeito do torque viscoso destas composições, algo já discutido nesta mesma seção.

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DAS COMPOSIÇÕES VULCANIZADAS

4.3.1 DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS E DESVULCANIZAÇÃO RELATIVA

A Tabela 4.10 mostra os valores de densidade de ligações cruzadas e desvulcanização relativa das composições estudadas.

Tabela 4.10 - Valores de Densidade de Ligações Cruzadas e Desvulcanização Relativa das composições estudadas.

Composição	Densidade de Ligações Cruzadas	Desvio Padrão	Desvulcanização Relativa
Não Regenerado	7,34E-05	2,16E-06	-
SSSE 100°C	2,72E-05	9,37E-07	63%
SSSE 110°C	2,35E-05	2,56E-06	68%
SSSE 120°C	2,49E-05	2,38E-07	66%
SSSE 130°C	3,50E-05	5,17E-08	52%
SSSE 140°C	1,59E-05	1,29E-06	78%
BPO 100°C	6,37E-05	1,15E-06	13%
BPO 110°C	6,03E-05	5,03E-06	18%
BPO 120°C	3,43E-05	1,92E-06	53%
BPO 130°C	2,45E-05	4,69E-07	67%
BPO 140°C	8,17E-07	3,16E-07	99%

Nas Figuras 4.17 e 4.18 são apresentados, respectivamente, os gráficos de densidade de ligação cruzadas das composições estudadas e a desvulcanização relativa. A apresentação no gráfico segue ordem crescente no valor destas propriedades, de forma a facilitar a visualização. A desvulcanização relativa é analisada baseado na densidade de ligações cruzadas da composição que contém rejeito não regenerado incorporado.

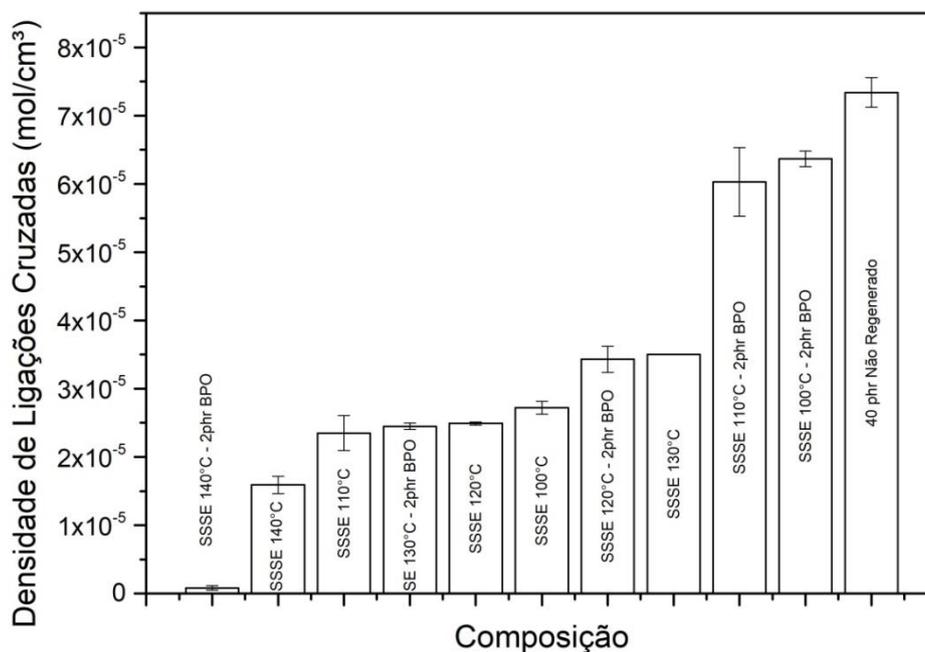


Figura 4.17 – Densidade de Ligações Cruzadas das composições estudadas.

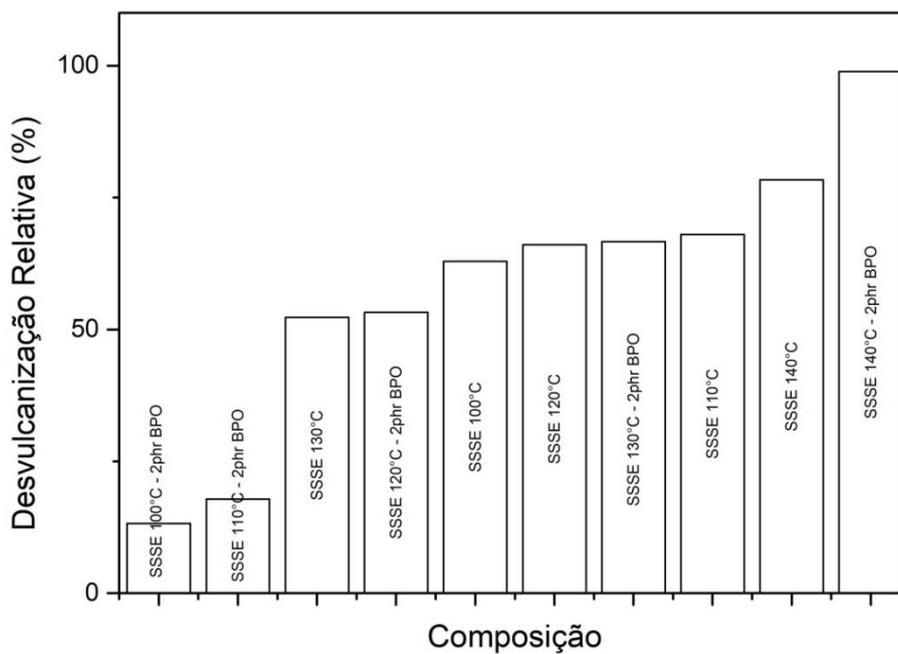


Figura 4.18 – Desulfurização relativa das composições estudadas.

Observa-se que as composições que contém rejeito regenerado possuem densidade de ligações cruzadas com mesma ordem de grandeza, o que indica que a desvulcanização das partículas e a revulcanização das composições foram similares. Porém deve ser ressaltado que nas composições que possuem rejeito regenerado a 140°C os valores de densidades de ligações cruzadas foram os menores. Além disso, as composições regeneradas na presença de BPO a 100°C e 110°C possuem valores de densidade de ligações cruzadas muito maiores do que as demais composições. Isto indica que devido a taxa de decomposição do BPO nestas temperaturas serem menores do que nas demais temperaturas, os radicais formados durante a regeneração podem estar atuando como barreira para a desvulcanização, ou reagindo rapidamente com os sítios formados durante a regeneração, estabilizando os macrorradicais formados, ou a maior parcela da energia dissipada durante a regeneração pode estar sendo utilizada para que estes radicais formem-se, diminuindo os níveis de desvulcanização das partículas. Assim, pode-se considerar que a densidade de ligações cruzadas das demais composições é aproximadamente a mesma, excetuando-se as composições regeneradas a 140°C e as composições regeneradas a 100°C e 110°C na presença de BPO.

O efeito de desvulcanização do peróxido de benzoíla nas partículas depende de dois fatores: tempo de reação entre elastômero e peróxido e a temperatura em que esta reação ocorre [57]. Como os tempos de reação entre o rejeito e o peróxido foram os mesmos para os diferentes perfis de temperatura, conclui-se que a temperatura exercerá maior influência na densidade de ligações cruzadas quando esta for suficientemente alta para decompor o peróxido em tempos menores do que aquele em que o rejeito está sujeito à regeneração sob extrusão no estado sólido, ou seja, menores do que o tempo de residência deste material na extrusora.

Com relação ao efeito da temperatura de regeneração no nível de desvulcanização das composições que foram regeneradas na ausência de BPO, pode ser observado na Figura 4.18, que a temperatura de regeneração exerce efeito somente a partir de 140°C, pois a desvulcanização das composições regeneradas a 100°C, 110°C, 120°C é aproximadamente a mesma. A única

exceção foi a composição que possui rejeito regenerado a 130°C, que nos experimentos de propriedades mecânicas e físicas fugiu às tendências das demais composições, configurando possíveis erros experimentais.

Os valores de desvulcanização relativa das composições com rejeito regenerado a 140°C na presença de BPO e na ausência de BPO são os mais elevados entre todas as composições. Isto indica que a temperatura de regeneração sob extrusão no estado sólido exerce papel fundamental no nível de desvulcanização somente a partir de valores mais elevados, a partir de 140°C. Adicionalmente, quando a regeneração sob extrusão no estado sólido é feita na presença de BPO, este efeito é mais pronunciado devido a taxa de decomposição do BPO aumentar exponencialmente com a temperatura, de forma a aumentar a concentração de radicais durante a regeneração. Portanto, o grau de desvulcanização das partículas após regeneração sob extrusão no estado sólido na presença de BPO dependerá das condições de processo utilizadas, das taxas de decomposição do BPO selecionado e da estrutura química do BPO. Desta maneira poderá ocorrer mudanças no nível de desvulcanização em pequenas faixas de temperatura, como ilustram as composições deste trabalho, diferentemente quando esta regeneração é feita na ausência de AAD. Estes níveis de desvulcanização poderão influenciar na revulcanização, e, conseqüentemente nos valores de propriedades mecânicas. Como será abordado adiante, os valores de propriedades mecânicas obtidos neste trabalho sugerem que a composição que possui rejeito regenerado sob extrusão no estado sólido a 140°C na presença de BPO, a que possui maior nível de desvulcanização relativa, possui estrutura diferente das demais composições.

4.3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS SOB TRAÇÃO

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores das propriedades mecânicas obtidas sob tração.

Tabela 4.11 – Valores de Propriedades Mecânicas sob tração das composições estudadas.

Composição	E-100% de elongação (MPa)	Desvio Padrão	RT (MPa)	Desvio Padrão	Elongação na Ruptura (%)	Desvio Padrão
SBR puro	1,2	0,015	11,5	0,07	155	3,71
Não Regenerado	2,0	0,027	22,1	0,069	110	4,23
SSSE 100°C	1,9	0,079	22,6	0,094	156	1,35
SSSE 110°C	2,0	0,024	22,4	0,098	147	5,23
SSSE 120°C	2,0	0,055	22,3	0,16	132	10,75
SSSE 130°C	-	-	22,1	0,076	74	1,17
SSSE 140°C	2,0	0,023	22,4	0,029	136	6,04
BPO 100°C	1,6	0,05	22,0	0,12	155	8,76
BPO 110°C	1,7	0,011	22,7	0,075	198	6,25
BPO 120°C	1,7	0,01	22,7	0,014	201	3,38
BPO 130°C	1,8	0,02	22,0	0,068	142	9,38
BPO 140°C	2,1	0,017	22,9	0,04	158	1,15

Sabzekar e colaboradores [57] afirmam que quanto menores os valores de densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, maiores valores de desvulcanização relativa, as propriedades mecânicas de composições

regeneradas teriam valores menores quando comparadas com composições que possuem maiores valores de densidade de ligações cruzadas e menores valores de desvulcanização relativa. Os valores de propriedades mecânicas obtidos neste trabalho contrapõem esta afirmação. Isto deve-se ao fato de que os valores de densidade de ligações cruzadas e desvulcanização relativa, não são suficientes para prever a ocorrência de quebra das cadeias principais, o que de fato diminuiria os valores de propriedades mecânicas. O presente trabalho sugere que a diminuição no valor de densidade de ligações cruzadas e aumento de desvulcanização relativa podem relacionar-se com aumento de valores de propriedades mecânicas, desde que não ocorram quebras de cadeias principais. O valor de conteúdo-gel obtido para todas as composições corrobora com estas hipóteses, pois este manteve-se inalterado independente do tipo de rejeito analisado.

Os valores de resistência a tração para as composições estudadas são apresentados na Figura 4.19. Observa-se que todas as composições de SBR contendo o rejeito incorporado apresentaram valores maiores de resistência à tração em relação ao SBR puro. A composição de SBR formulada com rejeito regenerado sob extrusão no estado sólido a 140°C na presença de 2 phr de BPO apresentou o maior valor médio de resistência à tração dentre as composições estudadas, estando em torno de 2,80 MPa. Além disso as composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO a 110°C e 120°C, e a composição que possui rejeito regenerado a 100°C na ausência de BPO possuem valores médios de resistência a tração estatisticamente superiores as demais composições, em torno de 2,75 MPa. A elevação na resistência a tração deve-se ao fato do rejeito possuir cargas minerais que automaticamente elevam este valor. Além disso, pelo fato deste rejeito possuir uma superfície desvulcanizada, ao ser incorporado e revulcanizado com a matriz de SBR, pode-se criar uma interface coerente capaz de transferir tensão da matriz para a carga, no caso o rejeito, de forma a aumentar os valores de resistência.

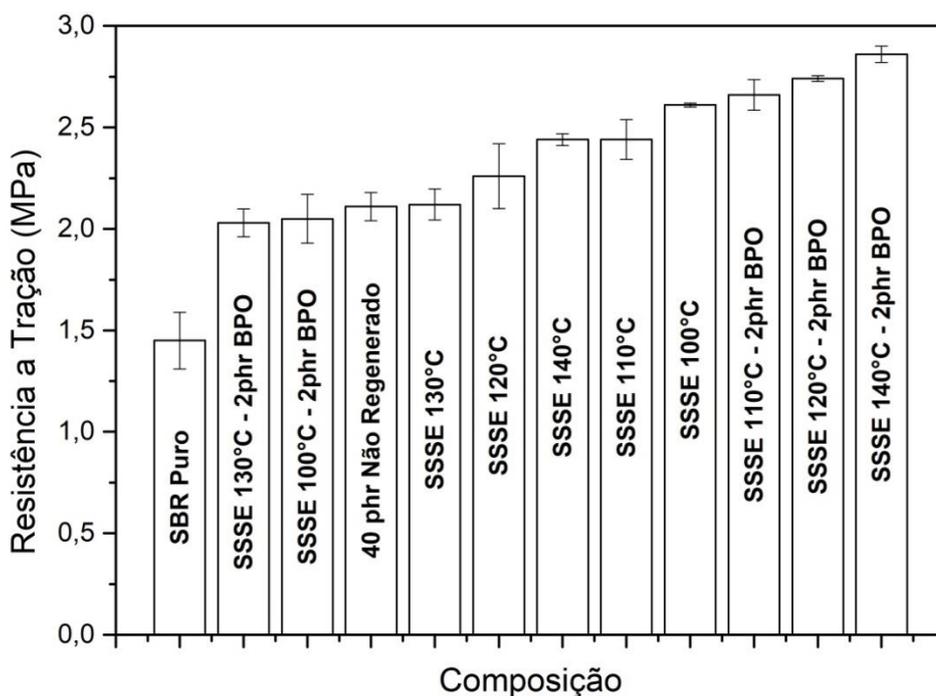


Figura 4.19 – Resistência a Tração das composições estudados.

Em relação a elongação na ruptura pode-se afirmar a partir da Figura 4.20 que as únicas composições que se distinguem são aquelas que contém o rejeito regenerado nas temperaturas de 110°C e 120°C na presença de BPO. Estas composições possuem cerca de 50% de elongação a mais do que as outras, chegando ao valor de 200% de elongação na ruptura, enquanto que a composição com menor elongação, a que possui rejeito regenerado a 130°C na ausência de BPO, possui uma elongação menor do que 75%. Estas discrepâncias nos valores de elongação provavelmente devem-se à coerência das interfaces nestas composições. Como foi dito acima, quando existe interface coerente entre matriz e carga a transferência de tensão da matriz para a carga, que no caso é o rejeito regenerado, é melhorada. No caso da elongação, é importante ressaltar que o grau de adesão entre a carga e a matriz é influenciado por uma possível covulcanização entre o rejeito e a matriz, formando uma região de alta adesão devido a formação de ligações químicas covalentes formadas através da revulcanização. Uma hipótese que explicaria a diferença no valor de

elongação na ruptura nestas duas composições citadas (110°C BPO e 120°C BPO) quando comparada a todas as outras composições seria a de que elas possuem uma interface, ou parte dela, covulcanizada.

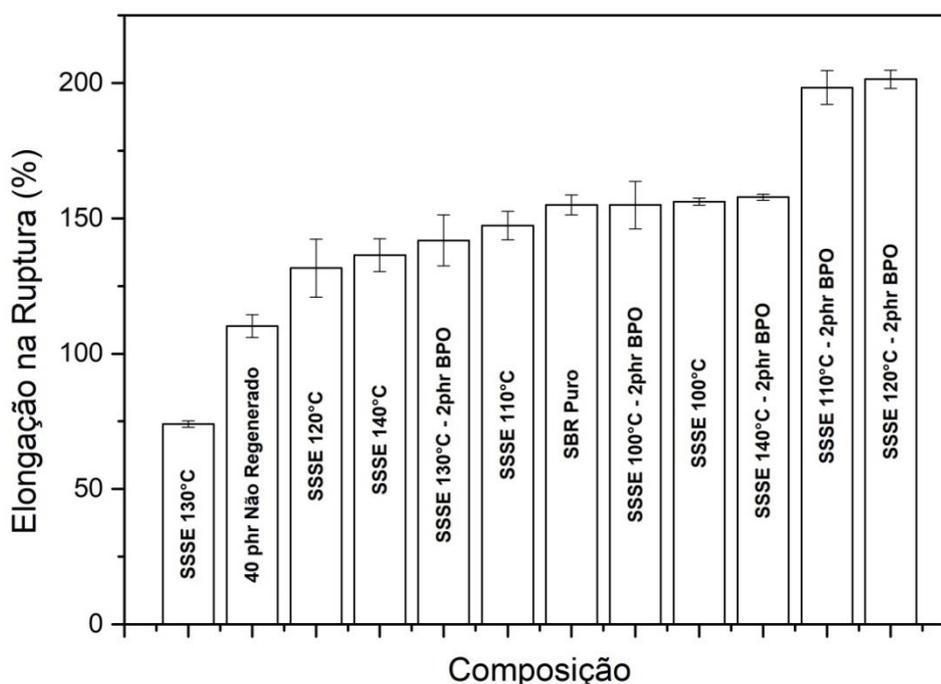


Figura 4.20 – Elongação na Ruptura das composições estudadas.

Com relação ao Módulo a 100% de deformação pode ser observado na Figura 4.21 que a composição que possui rejeito não regenerado e todas as composições que possuem o rejeito regenerado na ausência de AAD, excetuando-se a composição que possui rejeito regenerado a 130°C, tem estatisticamente o mesmo valor de módulo. A discrepância no valor da composição que possui rejeito regenerado a 130°C provavelmente deve-se a possíveis erros experimentais que possam ter ocorrido. As composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO possuem estatisticamente o mesmo valor, 1,7 MPa, excetuando-se a composição com rejeito regenerado na presença de BPO a 140°C, que possui valor em torno de 2,1 MPa. Uma hipótese que explicaria a diferença nos valores de propriedades mecânicas da composição que possui rejeito regenerado a 140°C na presença de BPO seria que a difusividade dos aditivos de vulcanização para esta composição é maior

quando comparada as demais, pois como estas partículas possuem dimensão de superfície desvulcanizada maior, isto possibilita que os aditivos de vulcanização tenham maior difusividade entre as partículas elastoméricas do rejeito, tornando sua estrutura diferente quando comparada as demais. Nestes termos, a estrutura resultante deste fenômeno seria formada principalmente de ligações polissulfídicas de mesmo tamanho. Como esta composição possui o maior nível de desvulcanização, o número de sítios ativos na revulcanização é muito maior quando comparado às outras composições, de forma que seria possível que esta composição desenvolvesse ligações polissulfídicas de mesmo tamanho, aumentando o valor de resistência à tração. Enquanto que as outras composições possuem maior densidade de ligações cruzadas, porém com ligações polissulfídicas com tamanhos diferentes, o que normalmente corresponderia ao sistema de vulcanização proposto em **3.3.5**.

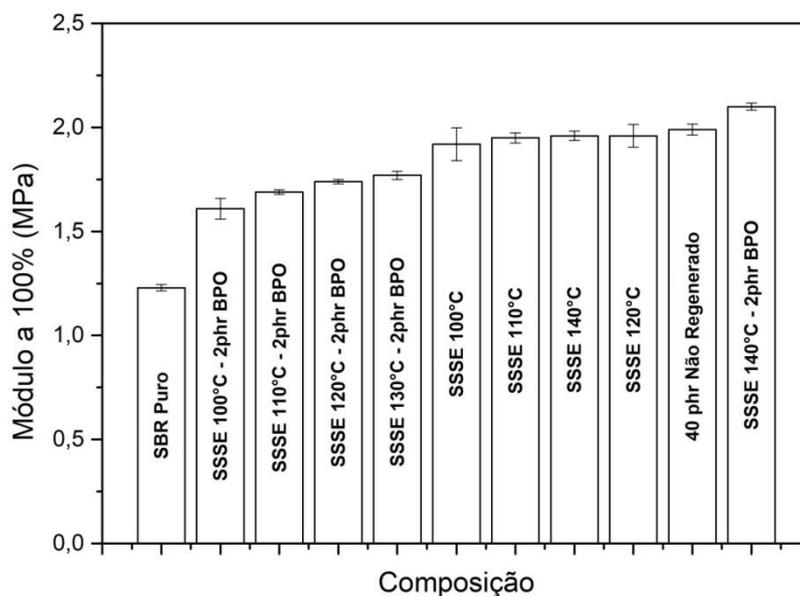


Figura 4.21 – Módulo a 100% de Deformação das composições estudadas.

4.3.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Nas Figuras 4.22 - 24 são ilustradas micrografias das composições, respectivamente: composição com rejeito não regenerado; composição com rejeito regenerado a 100°C na ausência de BPO; composição com rejeito regenerado na presença de BPO a 140°C.

Estas composições foram escolhidas devido aos maiores valores de módulo e para fins de comparação com a composição que possui rejeito não regenerado.

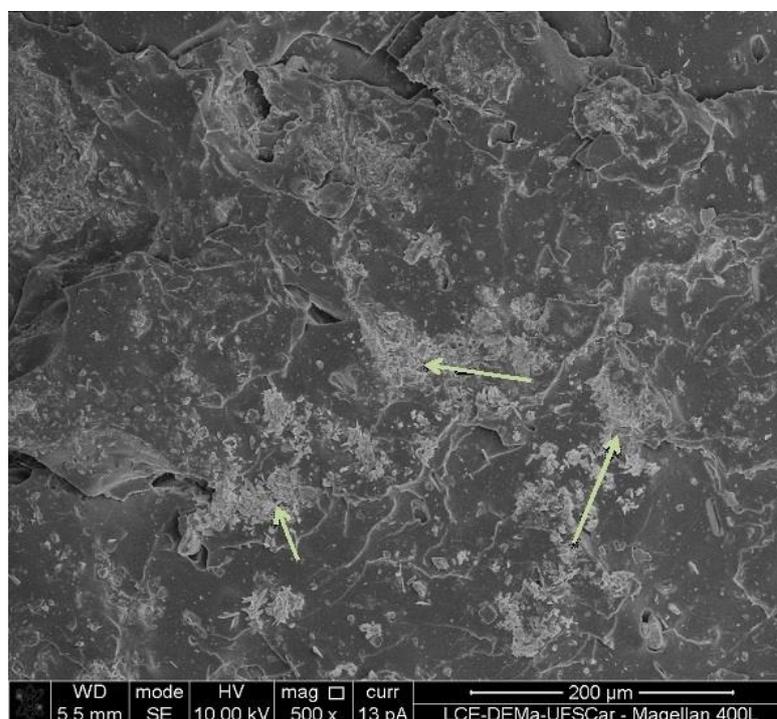


Figura 4.22 – Micrografia de fratura da composição com rejeito não regenerado incorporado;

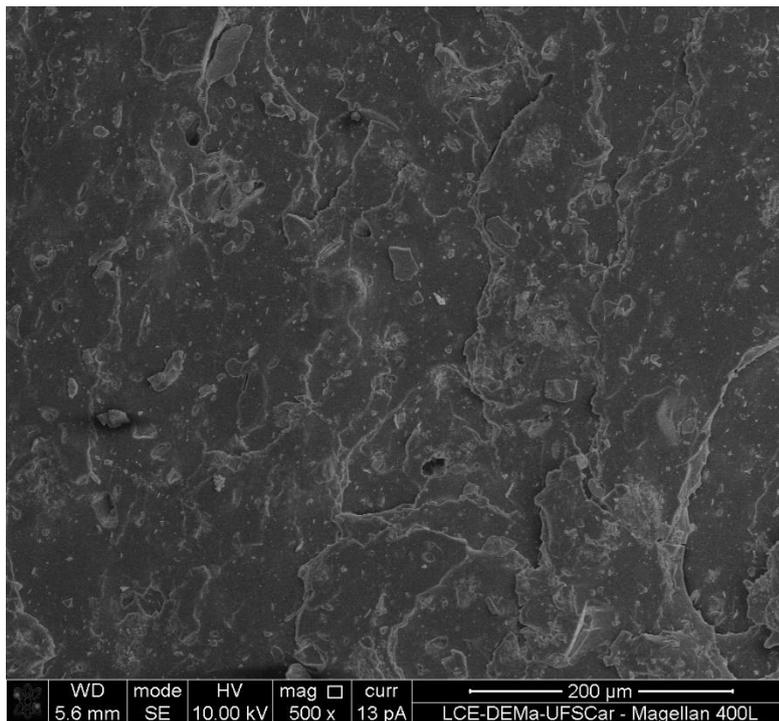


Figura 4.23 – Micrografia de fratura da composição que possui rejeito regenerado a 100°C na ausência de BPO incorporado.

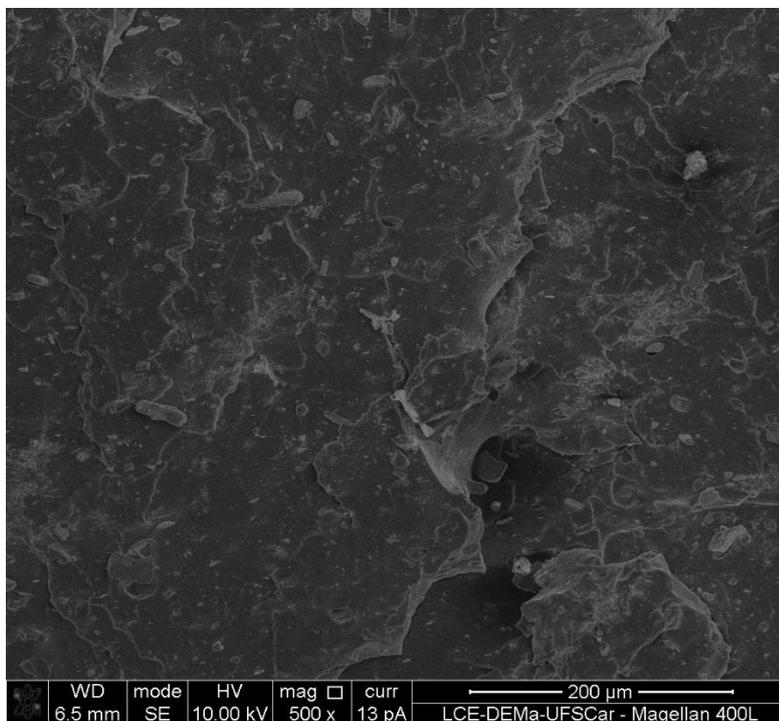


Figura 4.24 – Micrografia de fratura da composição que possui rejeito regenerado a 140°C na presença de BPO.

Pelas micrografias mostradas acima, não foi possível perceber a ocorrência de covulcanização para as amostras regeneradas. Porém foi possível observar que a composição que contém rejeito não regenerado possui má distribuição das partículas do rejeito, o que é confirmado pela existência de aglomerados de partículas claras em diversas regiões da composição, como ilustram as setas na Figura 4.22. Enquanto que para as composições que possuem rejeito regenerado tanto na presença quanto ausência de BPO pode-se observar boa distribuição das partículas na matriz, confirmado pelas partículas claras em todas as regiões das amostras.

5 CONCLUSÕES

Composições de SBR incorporado com rejeito industrial de espuma de SBR/BR/cargas minerais regenerados sob extrusão no estado sólido em diferentes perfis de temperatura foram obtidos com sucesso. Analisando as propriedades obtidas, principalmente as propriedades mecânicas, é evidente a vantagem de uso desta técnica.

Observou-se diminuição de tamanho médio das partículas e mudança na distribuição granulométrica do rejeito quando regenerado. Isto foi devido a ocorrência de fraturas nestas durante regeneração, sendo este um método eficaz para pulverização de pós de polímeros.

A variação do perfil de temperatura proposto não ocasionou degradação severa dos elastômeros presentes no rejeito, o que pode ser verificado pela manutenção do conteúdo gel do rejeito independentemente quando regenerado na presença ou ausência de BPO. Isto indica a mínima ou não ocorrência de quebra de cadeias principais dos elastômeros presentes no rejeito. Esta hipótese é importante para validação da regeneração sob extrusão no estado sólido como possível técnica industrial para reaproveitamento de resíduos de elastômeros com alta produtividade e ganhos na manutenção e melhora de propriedades mecânicas quando feita incorporação destes resíduos em matrizes de borracha não vulcanizada.

Os valores obtidos na análise de DSC sugerem que a regeneração na ausência de AAD não altera significativamente os mecanismos cinéticos durante a revulcanização, enquanto que os dados obtidos para as composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO sugerem maior complexidade das reações de vulcanização, podendo ocorrer alterações nos mecanismos cinéticos de revulcanização.

Os valores de torque elástico das composições sugerem que, devido a alteração na distribuição granulométrica do resíduo, a incorporação de rejeito em matriz de SBR é melhor quando o rejeito é regenerado. Isto foi evidenciado nas análises de micrografia MEV das composições vulcanizadas, que mostram aglomerações de rejeito não regenerado na matriz de SBR vulcanizada. Em

relação à viscosidade das composições, não foi possível determinar se houve grandes alterações quando comparados as composições com diferentes tipos de rejeito incorporado. Os valores obtidos sugerem alterações de viscosidade durante a vulcanização somente nas composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO, enquanto que, durante a vulcanização, a viscosidade das composições com rejeito regenerado na ausência de BPO e da composição com rejeito não regenerado é praticamente a mesma.

Em relação à velocidade de cura foi observado que a regeneração possui efeito retardante à reação dos complexos sulfúricos com o elastômero devido a maior quantidade de sítios ativos para ocorrência da reação, o que diminui a velocidade com que a reação ocorre. Para as composições que possuem rejeito regenerado na presença de BPO este efeito é atenuado, provavelmente devido a um efeito acelerador que o BPO pode exercer durante a revulcanização, atenuando o efeito retardador da regeneração.

Com relação aos níveis de desvulcanização obtidos segundo as faixas de temperatura propostas neste trabalho, foi observado que a temperatura só exerceu influência quando atingiu valores de, no mínimo, 140°C. A partir desta temperatura foi possível verificar aumento no nível de desvulcanização tanto para as composições com rejeito regenerados na presença e ausência de BPO. Isto indica que deve haver uma faixa de temperatura de segurança na qual pode-se realizar regeneração sob extrusão no estado sólido sem que ocorra degradação severa, o que pode causar efeitos deletérios em propriedades mecânicas. Além disso, pode ser verificado aumento nos valores de propriedades mecânicas mesmo com diminuição de valores de densidade de ligação cruzada e aumento de desvulcanização relativa, o que pode estar relacionado ao tipo de estrutura formada durante a revulcanização, a melhor adesão interfacial das partículas na matriz não vulcanizada, consequência direta do alargamento da distribuição granulométrica das partículas quando regeneradas e a possível ocorrência de covulcanização entre superfície do rejeito desvulcanizado e cadeias da matriz elastomérica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise de degradação térmica de partículas de elastômero após múltiplas regenerações sob extrusão no estado sólido em diferentes condições, a fim de obter-se uma faixa mais ampla no que tange a utilização desta técnica;
- Estudo sobre a utilização de outros possíveis AAD durante a regeneração sob extrusão no estado sólido;
- Análise dos mecanismos cinéticos de revulcanização de composições com elastômero regenerado sob extrusão no estado sólido incorporado na presença e ausência de diferentes AAD, através dos modelos de Kissinger e/ou Flynn – Wall – Ozawa;
- Análise da desvulcanização diretamente em partículas de pó de elastômeros regenerados sob extrusão no estado sólido através de medidas de enxofre livre ou de densidade de ligações cruzadas desde que seja possível produzir corpos de provas que não se desintegram durante o inchamento;
- Incorporação de elastômeros regenerados em polímeros termoplásticos para produção de compósitos tenacificados;
- Análise da viabilidade técnica de produzir-se estes compósitos durante e após a própria regeneração;
- Análises estruturais que permitam verificar ocorrência de covulcanização entre elastômero regenerado e matriz não vulcanizada, como MET e AFM;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COSTA, Helson M. da et al. *Aspectos históricos da vulcanização*. **Polímeros**, [s.l.], v. 13, n. 2, p.125-129, jun. 2003. FapUNIFESP (SciELO)
- [2] Instituto Agrônômico de Campinas. *A Importância da Borracha Natural*. Disponível em: www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/seringueira/importancia.php Acesso em: Janeiro de 2016.
- [3] MONTENEGRO, R.P; PAN, S.S.K. *Panorama do Setor de Borrachas*. Disponível em: www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/borrach2.pdf. Acesso em: Janeiro de 2016
- [4] IMBERNON, L.; NORVEZ, S. *From Landfilling to Vitrimer Chemistry in Rubber Life Cycle*. **European Polymer Journal**, 2016
- [5] ZATTERA, A.J., BIANCHI, O., OLIVEIRA, R.V.B., CANTO, L.B., FERREIRA, C.A. and ZENI, M. (2006). *Influence of Composition and Crosslinking on Mechanical and Thermal Properties of Recycled Polyethylene/EVA Mixtures*, **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, **24**: 1–20.
- [6] ADHIKARI, B., De, D. and MAITI, S.. *Reclamation and Recycling of Waste Rubber*, **Progress in Polymer Science**, 25: 909–948. 2000
- [7] CANTO, L.B et al. *Crosslinking Kinetics of Blends of Ethylene Vinyl Acetate and Ground Tire Rubber*. **Journal Of Elastomers And Plastics**, [s.l.], v. **41**, n. 2, p.175-189, 1 abr. 2009. SAGE Publications.
- [8] LI, Y., ZHANG, Y. and ZHANG, Y.X. (2003). *Structure and Mechanical Properties of GTR/HDPE/POE (EPR or EPDM) Composites*, **Polymer Testing**, **22**: 859–865.
- [9] Li, Y., Zhang, Y. and Zhang, Y.X. (2003). *Morphology and Mechanical Properties of HDPE/GTR/Elastomer Composites: Effect of Elastomer Polarity*. **Polymer Testing**, **23**: 83–90.
- [10] GRIGORYEVA, O.P., FAINLEIB, A.M., TOLSTOV, A.L., STAROSTENKO, O.M., LIEVANA, E. and Karger-Kocsis, J. (2005). *Thermoplastic Elastomers*

based on Recycled High-density Polyethylene, Ethylene-propylene-diene Monomer Rubber, and Ground Tire Rubber, **Journal of Applied Polymer Science**, **95**: 659–671.

[11] ZHAN, Maosheng; WANG, Ying; FANG, Yi. *The status of recycling of waste rubber*. **Materials And Design**. Beijing, p. 123-127. mar. 2001.

[12] BIN, W. *Powder fueling and thermal recycling system of waste plastics*. **Regenerat Resour Res** 1997;4:23]26.

[13] [SCURACCHIO, C. H.](#); [BRETAS, R. E. S.](#) ; WAKI, D. A. . *Caracterização Térmica e Reológica de Borracha de Pneu Desvulcanizada através de Microondas*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, 2006.

[14] GARCIA, P. S ; DE SOUSA, F. D. B. ; LIMA, J. A. ; CRUZ, S. A. ; SCURACCHIO, C. H. . *Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times*. **Express Polymer Letters**, v. **9**, p. 1015-1026, 2015

[15] ZANCHET, A. et al. *Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application*. **Materials & Design**, [s.l.], v. 39, p.437-443, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.03.014>

[16] SCURACCHIO, C. H.; BRETAS, R. E. S.; ISAYEV, A. I.. *Blends of PS with SBR Devulcanized by Ultrasound: Rheology and Morphology*. **Journal Of Elastomers And Plastics**, v. **36**, n. 1, p.45-75, 1 jan. 2004. SAGE Publications.

[17] FENG, Wenlai; ISAYEV, A. I.. *Continuous ultrasonic devulcanization of unfilled butyl rubber*. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 94, n. 3, p.1316-1325, ago. 2004. Wiley-Blackwell.

[18] TUKACHINSKY, A., SCHWORM, D. and ISAYEV, A.I. (1996). *Devulcanization of Waste Tire Rubber by Powerful Ultrasound*, **Rubber Chemistry and Technology**, 69: 92–103

[19] ISAYEV, A.I. (1995). *Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubbers*, **Rubber Chemistry and Technology**, **68**: 267–280.

[20] ISAYEV, A.I., YUSHANOV, S.P. and CHEN, J. (1996). *Ultrasonic Devulcanization of Rubber Vulcanizates. II. Simulation and Experiment*, **J. of Appl. Polym.Sci.**, **59**: 803–813.

- [21] SUTANTO, P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L.P.B.M. *Modelling a continuous devulcanization in an extruder*. **Chemical Engineering Science**, v. **61**, n. 21, p.7077-7086, nov. 2006. Elsevier BV.
- [22] BILGILI, E.; ARASTOOPOUR, H.; BERNSTEIN, B.. *Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics*. **Powder Technology**, Chicago, Il, v. **115**, n. [], p.265-276, 20 jul. 2000.
- [23] BILGILI, E.; ARASTOOPOUR, H.; BERNSTEIN, B.. *Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process: Part II. Powder Characterization*. **Powder Technology**, Chicago, Il, v. **115**, n. [], p.277-289, 20 sep. 2000.
- [24] MARIDASS, B.; GUPTA, B.R. *Performance optimization of a counter rotating twin screw extruder for recycling natural rubber vulcanizates using response surface methodology*. **Polymer Testing**, [s.l.], v. **23**, n. 4, p.377-385, jun. 2004. Elsevier BV.
- [25] KHAIT, K.; CARR, S. H.; MACK, M. H.; *Solid State Shear Pulverization: A New Polymer Processing and Powder Technology*, ed. Technomic, Lancaster, EUA, 2001
- [26] Brasil. Conselho Nacional do Meio ambiente: Resolução CONAMA, de nº 416 de 20 de setembro de 2009, IBAMA, Brasília, 2009
- [27] ENIKOLOPYAN, N. S., AKOPIAN, E. L., and NIKOL'SKII, V. G. "Some Problems of Strength and Fracture of Polymer Materials," **Makromolekular Chemie**, Basel, Switzerland: Huthig &Wepf Verlag, Supplement No. 6, pp. 316–330 (1984).
- [28] Sperling, L.H. (1992). **Introduction to Physical Polymer Science**, 2nd ed, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [29] BLOW, C.M., **Rubber Technology and Manufacture**. Loughborough: The Butterworth Group, 1976.
- [30] CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010. 280 p.
- [31] HOFFMAN, Werner. **Rubber Technology Handbook**. Munich: Hanser Publishers, 1980. 610 p.

- [32] Flory, L.H. **Principles of Polymer Chemistry**, 4^a ed; Cornell University Press, New York, 1953.
- [33] ROCHA, Tereza C. J.; SOARES, Bluma G.; COUTINHO, Fernanda M. B.. *Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística*. **Polímeros**, [s.l.], v. 17, n. 4, p.299-306, dez. 2007. FapUNIFESP (SciELO).
- [34] International Institute of Synthetic Rubber Producers - Worldwide Rubber Statistics”, Houston, 1999.
- [35] LEE, Shau-tarng. *History and Trends of Polymeric Foams: From Process/Product to Performance/Regulation*. In: LEE, Shau-tarng; SCHOLZ, Dieter. **Polymeric Foams: Technology and Developments in Regulation, Process and Products**. Boca Raton: Crc Press, 2009. p. 1-40.
- [36] KIMANI, Kishan C.. *Polymeric Foams: An Overview*. In: KIMANI, Kishan C.. **Polymeric Foams: Science and Technology**. Washington, Dc: American Chemical Society, 1997. p. 1-7.
- [37] RIBEIRO, A. S. *Finite element modelling of the mechanics of solid foam materials*. *Aeronautical and Vehicle Engineering Sciences*. Disponível em: <<http://kth.divaportal.org/smash/get/diva2:7450/FULLTEXT01.pdf>>. Acesso em: 01 ago. 2017.
- [38] WANG, B.; PENG, Z.; NHANG, Y.; ZHANG, Y. *Rheological properties and foam processibility of precured EPDM*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3387-3394, 2006.
- [39] SHIMBO, M.; MURATANI, K.; NOMURA, T.; FUKUMURA, K. On foaming process of vulcanized rubber using physical blowing agent. **The Third International Conference on Axiomatic Design**, p. 21-24, 2004.
- [40] GALEZEWSKI, A.; WILUSZ, E. Properties of closed-cell butyl and nitrile materials. **Journal of Cellular Plastics**, v.35, p. 210–220, 1999
- [41] ENIKOLOPYAN, N. S., AKOPIAN, E. L., and NIKOL'SKII, V. G. “Some Problems of Strength and Fracture of Polymer Materials,” **Makromolekular Chemie**, Basel, Switzerland: Huthig &Wepf Verlag, Supplement No. 6, pp. 316–330 (1984).

- [42] ENIKOLOPYAN, N. S. “*Physical Aspects of Plastic Flow*,” **Makromolekular Chemie**, Basel, Switzerland: Huthig Wepf Verlag, Supplement No. 8, pp. 109–117 (1984).
- [43] ENIKOLOPYAN, N. S., AKOPYAN, E. L., and NIKOL'SKII, V. G. “*Anomalies in the Strength and Deformational Properties of Amorphous-Crystalline Polymers at High Temperatures*,” London: Plenum Publishing Corp., pp. 805–807 (1983).
- [44] ENIKOLOPYAN, N. S. “*Some Aspects of Chemistry and Physics of Plastic Flow*,” **Pure and Applied Chemistry**, **57**:1707–1711 (1985).
- [45] WOLFSON, S. A. and NIKOL'SKII, V. G. *Strain-Assisted Fracture and Grinding of Solid Polymeric Materials: Powder Technologies*, **Polymer Science USSR—Series B**, 36:861–874 (1994).
- [46] KHAIT, K. and PETRICH, M. A. Batelle Pacific Northwest Laboratories Report PNL-SA-22193, Vol. 1, Chap. 7 (1993).
- [47] ENIKOLOPOV, N. S., NEPOMNYASCHY, A. I., FILMAKOVA, L. A., KRASNOKUTSKY, V. P., KURAKIN, L. I., AKOPIAN, E. L., MARKARIAN, K. A., NEGMATOV, S. S., MARTKARIMOV, S. K., Polivanov, Y. A., Sherstnev, P. P., and Pavlev, V. B. US Patent 4,607,796 (1986).
- [48] SCHOCKE, D., ARASTOOPOUR, H., and BERNSTEIN, B., *Pulverization of Rubber Under High Compression and Shear*, *Powder Technology*, 102, 207, 1999
- [49] PHADKE, A. A., BHATTACHARYA, A.K., CHAKRABORTY S.K., and DE, S.K., *Studies of Vulcanization of Reclaimed Rubber*, **Rubber Chem. Technol.**, **56**, 726, 1983
- [50] PHADKE, A. A. and DE, S.K., *Vulcanization of Cryo-Ground Reclaimed Rubber*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **37m** 776, 1984
- [51] JACOB, C., BHOWMICK, A.K., De, P.P., and De, S.K, *Recycling of EPDM waste. I. Effect of Ground EPDM Vulcanizate on Properties of EPDM Rubber*, **J. Appl. Polym. Sci.**, **82**, 3293, 2000
- [52] ASTM SPEC. TECH. PUBL. N184 **A Glossary of terms relating to rubber and rubber technology**. American Society for Testing and Materials; 1987.
- [53] TEWKSBURY, L.; HOWLAND, H.; **Process of reclaiming vulcanized rubber scrap**, Patente n. 2,469,529, 1949.

- [54] FISHER, J. F.; **Method of devulcanizing a crosslinked elastomeric material**; US Patent 8,673,989B2, 2014
- [55] MOHAVED, S. O., ANSARIFAR, A.; NEZHAD, S. K.; ATHARYFAR, S.; *A novel industrial technique for recycling ethylene-propylene-diene waste rubber*; **Polymer Degradation and Stability vol 111**, pags. 114 a 123, 2015
- [56] DUIN, M.V.; NOORDERMEER, J. W. M.; VERBRUGGEN, M. A. L.; DOES; L. V. D.; *Method for devulcanizing rubber with an amine*; US Patent 6,956,065B2, 2005
- [57] SABZEKAR, M.; CHENAR, M. P.; MORTAZAVI, S. M.; KARIMINEJAD, M., ASADI, S., ZOHURI, G.; *Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber*, **Polymer Degradation and Stability, vol. 118**, pags. 88 a 95, 2015
- [58] ROOJ, S.; BASAK G. C.; MAJI, P. K.; BHOWMICK, A. K.; *New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber*; **Journal of Polymers and Environment, vol. 9**, pags. 382–390, 2011
- [59] SADAKA, F.; CAMPISTRON, I.; LAGUERRE, A.; PILARD, J. F.; *Controlled chemical degradation of natural rubber using periodic acid: Application for recycling waste tyre rubber*, **Polymer Degradation and Stability, v.97** pags. 816 a 828, 2012
- [60] SUTANTO, P.; LAKSMANA, F.L.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L.P.B.M.; *Modeling on the kinetics of an EPDM devulcanization in an internal batch mixer using an amine as the devulcanizing agent*; **Chemical Engineering Science, vol. 61**, pags. 6442-6453, 2006
- [61] FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K.; *Recycling technology of tire rubber*. **JSAE Review vol. 23**, pags. 259–264, 2002.
- [62] FORMELA, K.; CYSEWSKA, M.; HAPONIUK, J.; *The influence of screw configuration and screw speed of co-rotating twin screw extruder on the properties of products obtained by thermomechanical reclaiming of ground tire rubber*, **POLIMERY, vol. 59**, pags. 170-177, 2014

- [63] DIXON, K.w. *Decomposition Rates of Organic Free Radicals Initiators*. In: **BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.h.; GRULKE, E. A.. Polymer Handbook**. 4. ed. New York: John Wiley And Sons, 1989. p. 1-77.
- [64] American Society For Testing Materials. D5644. **Standard Test Methods for Rubber Compounding Materials—Determination of Particle Size Distribution of Recycled Vulcanizate Particulate Rubber**
- [65] American Society For testing Materials. D2765. **Standard Test Methods For Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics**
- [66] American Society For Testing Materials. D3182. **Standard Practice for Rubber – Materials, Equipments, and Procedure for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets**
- [67] American Society For testing Materials. D412. **Standard Test Methods For Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber – Tension.**
- [68] American Society For testing Materials. D6814. **Standard Test Methods For Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber based on Crosslink Density**
- [69] TAO, Guoliang et al. *The effect of devulcanization level on mechanical properties of reclaimed rubber by thermal-mechanical shearing devulcanization*. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 129, n. 5, p.2598-2605, 30 jan. 2013. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.38976>
- [70] MASSAROTO, M. *Obtenção e caracterização de compostos celulares à base de resíduo de SBR proveniente da indústria caladista*. 2007. 100f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Universidade de Caxias do Sul).
- [71] GARDOLINSKI, José Eduardo; MARTINS FILHO, Harley Paiva; WYPYCH, Fernando. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.30-35, jan. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422003000100007>.
- [72] BAETA, D. A. et al. The use of styrene-butadiene rubber waste as a potential filler in nitrile rubber: order of addition and size of waste particles. **Brazilian**

Journal Of Chemical Engineering, [s.l.], v. 26, n. 1, p.23-31, mar. 2009.
FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-66322009000100003>.

APÊNDICE A

A definição da taxa de alimentação utilizada neste trabalho foi feita através de uma curva de alimentação utilizando o próprio rejeito. Foram selecionadas 4 posições distintas no potenciostato da máquina, onde cada posição associa-se com uma taxa de alimentação. Através de medidas de massa por tempo, produziu-se uma tabela de vazão por posição e gerou-se uma curva de ajuste linear. Através da equação de ajuste da curva selecionou-se uma posição na qual o processo mantinha-se estável e produtivo. A Tabela A.1 abaixo ilustra os valores de vazão por posição, enquanto que a Figura A.1 mostra a curva gerada a partir da Tabela A.1 com sua respectiva equação de ajuste linear.

Tabela A.1 Valores de Vazão por Posição no Potenciostato da Extrusora

Posição	Vazão (g/3min)	Vazão (kg/h)
1	36,4	0,728
2	80,4	1,608
3	123	2,46
4	162,9	3,258

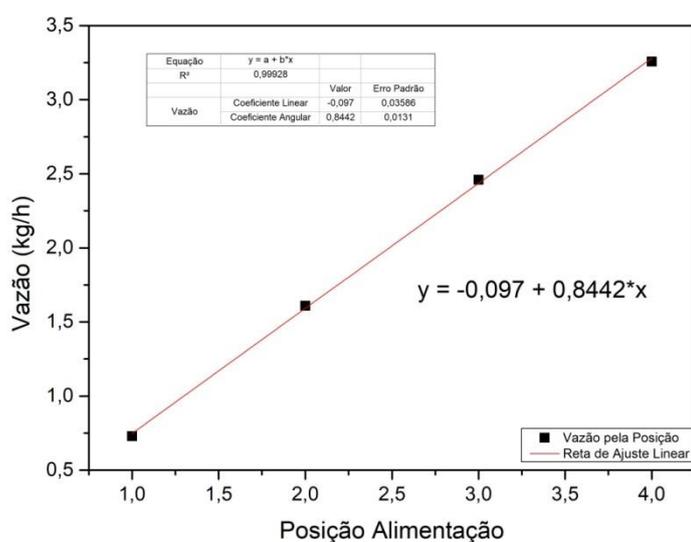


Figura A.1 Curva de ajuste linear para calibração da taxa de alimentação no processo de regeneração por extrusão no estado sólido.