

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

DESVULCANIZAÇÃO TERMOMECÂNICA CONTÍNUA DE BORRACHA
NATURAL DA BANDA DE RODAGEM DE PNEUS AUTOMOTIVOS POR
MEIO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO EM ROSCA DUPLA

Anderson Thadeu Nunes

São Carlos
2015

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

DESVULCANIZAÇÃO TERMOMECAÂNICA CONTÍNUA DE BORRACHA
NATURAL DA BANDA DE RODAGEM DE PNEUS AUTOMOTIVOS POR
MEIO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO EM ROSCA DUPLA

Anderson Thadeu Nunes

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: Dr. José Donato Ambrósio
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

N972dt Nunes, Anderson Thadeu.
Desvulcanização termomecânica contínua de borracha natural da banda de rodagem de pneus automotivos por meio do processo de extrusão em rosca dupla / Anderson Thadeu Nunes. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
138 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Polímeros. 2. Reciclagem. 3. Processos de extrusão. 4. Borracha natural. 5. Desvulcanização. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha Mãe, à minha Avó, aos meus Professores e aos meus Amigos.

VITAE

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2012)



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 Anderson Thadeu Nunes, realizada em 10/09/2015.

Prof. Dr. José Donato Ambrósio
UFSCar

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho
UFSCar

Prof. Dr. Hélio Wiebeck
USP

AGRADECIMENTOS

À CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar (PPGCEM).

À Empresa Levorin Pneus e Câmaras pelo fornecimento do composto de Borracha Natural para pneus utilizado nesse trabalho.

À Empresa BRUMA Pneus pelo fornecimento dos resíduos de pneus utilizados nesse trabalho.

Ao CCDM/UFSCar pela disponibilidade e auxílio na realização das técnicas de análise.

À minha Mãe, Joana, por todo apoio ao longo da minha vida.

Ao Professor Agnelli pela generosidade, paciência, ensinamentos, humanidade, humildade, acolhida... Faltam palavras!

Ao meu Orientador, pelo apoio incessante e incondicional, pela paciência e pela dedicação à nossa pesquisa.

À família do Laboratório de Polímeros: Elias Boni, Ricardo Albuquerque, Oswaldo Souza Jr e Suzan Casarin, pelo carinho, respeito e companheirismo de todos os dias.

Aos profissionais do CCDM, Rubens dos Santos e Juliene Pereira, que contribuíram de forma determinante para os resultados obtidos no trabalho.

Aos técnicos do laboratório de Polímeros do CCDM, Victor Almeida, Ricardo Miller e Robson Araujo, agradeço profundamente pela disponibilidade e prestatividade.

Aos meus Amigos (Irmãos), Matheus Piva, Júlio Bertoloto, Renato Favarin, Toni Rodrigues, João Guilherme de Salvo, Ana Guerra, Francisco Lima Jr, Murilo Vigilato, Erica Kawakami, Cinthia Catoia, Danilo Silva, pela amizade incondicional, desinteressada e inspiradora. Creiam que não teria sido possível sem o apoio que me deram.

Aos Amigos todos que, por meio de suas palavras e ouvidos, me ajudaram a concluir essa pesquisa com confiança, coragem e alegria.

RESUMO

A Borracha Natural é um material de fonte renovável amplamente utilizado na manufatura da banda de rodagem de pneus automotivos. A vulcanização resulta em um material com elevada inércia química e ampla faixa de trabalho. No entanto, após o término da vida útil sérios problemas ambientais e de saúde pública podem ocorrer em virtude do descarte inadequado ou da queima. A reciclagem (desvulcanização) é uma alternativa atrativa, pois aproveita o potencial energético investido e alivia as pressões para o plantio de novas áreas. A desvulcanização da Borracha Natural da banda de rodagem de pneus automotivos foi realizada por meio do processo de extrusão em rosca dupla co-rotacional e interpenetrante. A direcionalidade e a magnitude das tensões cisalhantes alcançadas no processo são capazes de superar a energia das ligações químicas que constituem as ligações cruzadas da BN vulcanizada. A desvulcanização se configura na conversão da estrutura tridimensional em bidimensional pela cisão seletiva das ligações cruzadas preservando-se as ligações entre carbonos da cadeia macromolecular da BN. Compostos de Borracha Natural virgem e resíduos da banda de rodagem de pneus de carga pós-consumo foram submetidos ao processo de desvulcanização após serem moídos criogenicamente. A desvulcanização foi realizada avaliando-se a influência dos parâmetros do processo de extrusão, o a faixa granulométrica, presença de material termoplástico e adição de antioxidante. Após a extrusão, foi avaliada a magnitude da fração solúvel dos extrudados. Os solúveis foram avaliados quanto à estabilidade térmica, comportamento térmico e grupos químicos presentes. Foram obtidos teores de solúveis superiores a 50%. O mais expressivo foi obtido para o composto de BN extrudado sem material termoplástico. As análises térmicas e químicas indicaram a presença de moléculas de Borracha Natural não vulcanizada. Compósitos de Borracha Natural virgem e Borracha Natural desvulcanizada foram preparados e vulcanizados. As propriedades mecânicas de resistência à tração e dureza medidas foram comparáveis àquelas do material virgem, evidenciando que a extrusão em rosca dupla co-rotacional e interpenetrante apresenta grande potencial de desvulcanização para a Borracha Natural.

RECYCLING OF NATURAL RUBBER OF AUTOMOTIVE TIRE TREAD BY TWIN SCREW EXTRUDER

ABSTRACT

The Natural rubber is a renewable source material widely used in the manufacture of automotive tire tread. The vulcanization results in a high thermodynamic stability and wide working range materials. However, after the end of life serious environmental and public health problems can occur because of improper disposal or burning. Recycling (devulcanization) is an attractive alternative because it takes advantage of the invested energy potential and relieves the pressures for planting new areas. The devulcanization of natural rubber automotive tire tread was performed by means of double screw extrusion process and intermeshing co-rotating. The directionality and magnitude of shear stress achieved in the process are able to overcome the energy of chemical bonds that make up the cross-linking of vulcanized NR. The devulcanization configures the conversion of three-dimensional structure in two-dimensional for selective splitting of crosslinking preserving such bonds between carbons of the Natural Rubber macromolecular chain. Virgin Natural Rubber compounds and post-consumer load tire tread underwent vulcanization process after being cryogenically milled. The devulcanization was carried out by assessing the influence of the extrusion process parameters, the effect of the particle size range, the presence of thermoplastic material and the addition of antioxidant. After extrusion, it was evaluated the magnitude of the soluble fraction of the extrudates. Soluble were evaluated for thermal stability, thermal behavior and the chemical groups present. They were obtained soluble content exceeding 50%. The most significant were obtained for compound of NR extruded without thermoplastic material. Thermal and chemical analysis indicated the presence of natural rubber molecules. Composite rubber virgin Natural and Natural Rubber devulcanized were prepared and vulcanized. The mechanical properties of tensile strength and hardness of these composites were comparable to those of virgin material, showing that the co-rotation and interpenetrating twin screw extrusion process has great potential for devulcanization for Natural Rubber.

PUBLICAÇÕES

ARTIGO SUBMETIDO EM REVISTA INDEXADA

Nunes, A. T.; Ambrósio, J. D. Desvulcanização Termomecânica Contínua de Resíduos de Pneus por Extrusão com Rosca Dupla. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **Submissão:** Agosto de 2015.

TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

Nunes, A. T.; Ambrósio, J. D. Propriedades Mecânicas de Compostos de Borracha Natural Desvulcanizada por Extrusão com Rosca Dupla. Apresentado no 13º CBPol, 18 e 22 de outubro de 2015, Natal/RN.

Barbosa, R.; Nunes, A. T.; Ambrósio, J. D. Desvulcanização Termomecânica Contínua de Pneus por Extrusão com Rosca Dupla. Apresentado no 13º CBPol, 18 e 22 de outubro de 2015, Natal/RN.

SUMÁRIO

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SIMBOLOS E ABREVIACÕES	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Justificativa	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Borracha Natural	5
2.2 Processo Químico para formação de Ligações Cruzadas na Borracha Natural (Vulcanização).	8
2.3 Solubilidade e Inchamento da Borracha Natural	13
2.4 Compósitos de Borracha Natural para aplicação em Pneus	16
2.5 Reciclagem da Borracha Natural para redução do Impacto Ambiental	20
2.6 Processamento por Extrusão em Rosca Dupla Co-Rotacional	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 Processos de Reciclagem de Borrachas	27
3.2 Desvulcanização Termomecânica Contínua de Borrachas por Extrusão com Rosca Dupla Co-Rotacional e Interpenetrante	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Materiais	41
4.1.1 Compósitos Elastoméricos com Borracha Natural	41
4.1.2 Polímero Termoplástico	42
4.1.3 Agente Auxiliar de Desvulcanização (AAD)	43
4.2 Métodos	43

4.2.1	Preparação dos Compósitos Elastoméricos para Extrusão	43
4.2.1.1	Separação e Purificação dos Compósitos de Resíduos de Pneus	44
4.2.1.2	Vulcanização dos Compósitos de Borracha Natural	44
4.2.1.3	Moagem dos Compósitos em Moinho de Facas	45
4.2.2	Processamento dos Compósitos Elastoméricos em Extrusora com Rosca Dupla Co-rotacional e Interpenetrante (ERDCI)	45
4.2.3	Caracterização dos Compósitos Extrudados	49
4.2.3.1	Fração Solúvel do Compósito Extrudado	49
4.2.3.2	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	52
4.2.3.3	Termogravimetria (TG)	52
4.2.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
4.2.4	Preparação e Caracterização de CBN virgem (não vulcanizados) com CBN desvulcanizado na ERDCI	53
4.2.4.1	Preparação dos Compósitos CBN virgem/CBN desvulcanizada.	53
4.2.4.2	Caracterização dos Compósito CBN virgem/CBN desvulcanizada	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	Caracterização dos Compósitos de Borracha e Termoplásticos	58
5.1.1	Compostos de Resíduos de Pneus (CRP) de Caminhões	58
5.1.1.1	Espectroscopia no infravermelho da fração solúvel dos CRP	58
5.1.1.2	Teor de Cinzas do Composto de Resíduo de Pneus	62
5.1.1.3	Termogravimetria (TG)	63
5.1.1.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	67
5.1.2	Caracterização do Composto de Borracha Natural vulcanizado e não vulcanizado	69
5.1.2.1	Espectroscopia no Infravermelho	70
5.1.2.2	Teor de Cinzas	73
5.1.2.3	Termogravimetria (TG)	74
5.1.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	77
5.1.3	Caracterização dos Polímeros Termoplásticos	77
5.2	Preparação por Extrusão e Caracterização dos Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP)	79
5.2.1	Extrusão dos Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP)	79

5.2.2 Extração em solvente (Xileno) dos CPR para determinação da fração solúvel	83
5.2.3 Caracterização da Fração Solúvel Total dos Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP) Extrudados	88
5.2.3.1 Espectrometria no Infravermelho (FTIR)	88
5.2.3.2 Termogravimetria (TG)	90
5.2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	92
5.3 Vulcanização, preparação para Extrusão, Extrusão e Caracterização dos Compósitos de Borracha Natural (CBN) para reforma de Pneus de Veículos de passeio	93
5.3.1 Vulcanização e preparação para extrusão dos Compósitos de BN	94
5.3.2 Extrusão dos Compósitos de Borracha Natural	98
5.3.3 Extração em solvente (Xileno) dos CBN para determinação da fração solúvel	99
5.3.4 Caracterização da Fração Solúvel Total dos Compósitos de Borracha Natural (CBN) Extrudados	103
5.3.4.1 Espectrometria no Infravermelho (FTIR)	103
5.3.4.2 Termogravimetria (TG)	105
5.3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	108
5.4 Preparação e Caracterização de Novos Compósitos de Borracha Natural virgem e Borracha Natural desvulcanizada (BN virgem/BN desvulcanizada)	108
5.4.1 Preparação em Misturador de rolos dos Compósitos (BN virgem/BN desvulcanizada)	109
5.4.2 Caracterização dos Compósitos (BN virgem/BN desvulcanizada)	110
5.4.2.1 Densidade de Ligações Cruzadas	110
5.4.2.2 Propriedades Mecânicas	112
5.4.2.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	113
5.5 Avanços em relação ao referencial bibliográfico	118
6 CONCLUSÕES	121
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Propriedades da Borracha Natural não vulcanizada e vulcanizada.	7
Tabela 2.2 Sistemas de vulcanização da BN e suas características.	9
Tabela 2.3 Parâmetros de solubilidade de alguns solventes e polímeros.	14
Tabela 2.4 Formulação típica para Pneu.	18
Tabela 3.1 Energia de Dissociação de Ligações Químicas.	30
Tabela 4.1 Amostras do compósito de resíduos de pneus (CRP) extrudadas em extrusora com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante (ERDCI), para estudo da desvulcanização de borrachas.	46
Tabela 4.2 Amostras do compósito de borracha natural (CBN) vulcanizado submetidas à extrusão em extrusora com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, para estudo da desvulcanização da BN.	48
Tabela 4.3 Condições de preparação dos CBN extrudados (desvulcanizados), que foram adicionados ao CBN virgem.	54
Tabela 4.4 Compósitos de Borracha Natural virgem e Borracha Natural desvulcanizada, preparados no misturador de rolos.	54
Tabela 5.1 Corrente consumida pelo motor da extrusora para preparação dos CRP.	80
Tabela 5.2 Estimativa da energia fornecida para a ruptura de ligações cruzadas disulfídicas dos CRP.	81
Tabela 5.3 Fração solúvel do CRP Não Extrudado e dos Termoplásticos.	84
Tabela 5.4 Resultados da fração solúvel total em Xileno dos CRP extrudados.	84
Tabela 5.5 Frações solúveis relativas dos CRP extrudados e não extrudados, e dos termoplásticos.	86
Tabela 5.6 Tempo de Vulcanização (t_{90}) do CBN em função da	

temperatura.	96
Tabela 5.7 Resistência à Tração e Dureza da Borracha Natural vulcanizada em diferentes tempos.	96
Tabela 5.8 Perfil granulométrico das partículas de CBN moídas criogenicamente	97
Tabela 5.9 Estimativa da energia fornecida para a ruptura de ligações cruzadas disulfídicas dos CBN.	99
Tabela 5.10 Massa Molar entre Ligações Cruzadas e Densidade de Ligações Cruzadas da BN e dos Compósitos de BN preparados no misturador de rolos.	111
Tabela 5.11 Resistência à tração e Dureza dos compósitos de BN virgem/BN desvulcanizada.	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura química do 1,4- <i>Cis</i> -Poliisopreno	6
Figura 2.2 Formação do precursor de ligações cruzadas com acelerador 2-Mercaptobenzotiazol (MBT).	10
Figura 2.3 Mecanismo de vulcanização do 1,4- <i>Cis</i> -Poliisopreno.	10
Figura 2.4 Representação esquemática do Peso Molecular entre Ligações Cruzadas (Mc).	11
Figura 2.5 Curva reológica de vulcanização.	12
Figura 2.6 Inibidor de pré-vulcanização - Retardante.	13
Figura 2.7 Evolução da Produção e Custo do BN no início do Século XX.	16
Figura 3.1 Alterações durante a reação de desvulcanização.	33
Figura 3.2 Influência das condições processo nas propriedades de tração das borrachas EPDM revulcanizadas.	34
Figura 3.3 Hexadecilamina (HDA).	37
Figura 3.4 Modelagem adotada para o processo de extrusão.	37
Figura 3.5 Grau de Desvulcanização Previsto versus Observado.	38
Figura 3.6 Efeito da velocidade de rotação da rosca e da temperatura de extrusão no teor de gel da blenda SBR/EPDM 4770.	39
Figura 4.1 Raspas de pneus automotivos de carga fornecida pela BRUMA pneus.	41
Figura 4.2 Perfil da rosca dupla interpenetrante utilizada na extrusão.	47
Figura 4.3 Partículas embaladas para extração em xileno.	50
Figura 4.4 Amostras imersas em xileno para extração da fração solúvel.	51
Figura 4.5 Fotos do becker após extração em xileno, onde a) Becker com solvente e b) Becker com o xileno já evaporado.	51
Figura 4.6 Fotos do misturador de rolos realizando os processos de mastigação e homogeneização da mistura entre os compósitos de BN extrudado/desvulcanizado e não vulcanizado acelerado com enxofre.	55

Figura 4.7 Placa de compósitos de BN revulcanizados, partir de material desvulcanizado por extrusão em rosca dupla.	55
Figura 5.1 Espectroscopia no infravermelho da fração solúvel extraída em Xileno do Compósito de Resíduo de Pneus: (a) 1800 – 400 cm^{-1} ; (b) 1800 – 1100 cm^{-1} ; (c) 1100 – 400 cm^{-1} .	61
Figura 5.2 Micrografia das cinzas do CRP.	62
Figura 5.3 Curva de energia dispersiva de raios-x das cinzas do CRP.	63
Figura 5.4 Análise termogravimétrica do resíduo de pneus (CRP)	65
Figura 5.5 Análise Termogravimétrica da fração solúvel do resíduo de pneus (CRP).	65
Figura 5.6 Termograma de DSC do Composto de Resíduo de Pneus (CRP) como recebido e de sua fração solúvel.	68
Figura 5.7 Espectros de absorção na região do infravermelho do Composto de BN virgem (não vulcanizada) e do Composto de BN vulcanizada: a) 1800 - 400 cm^{-1} ; b) 1800 - 1100 cm^{-1} ; c) 1100 - 400 cm^{-1} .	72
Figura 5.8 Micrografia das cinzas do CBN não vulcanizado	73
Figura 5.9 Curva de energia dispersiva de raios-x das cinzas do CBN não vulcanizado.	74
Figura 5.10 Curva termogravimétrica do Composto de Borracha Natural (CBN) não vulcanizado para pneus de passeio, fornecido pela empresa LEVORIN.	75
Figura 5.11 Análise termogravimétrica da fração solúvel do Composto de Borracha Natural (CBN) antes e após a reação de vulcanização.	76
Figura 5.12 Termograma de DSC do Composto de Borracha Natural (CBN) não vulcanizado para pneus de passeio fornecido pela empresa LEVORIN.	77
Figura 5.13 Termograma de DSC do Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) EB 853	78
Figura 5.14 Termogramas de DSC dos polipropilenos (a) PP 5005 P cujo IF é 2,0 g/10 min, e do polipropileno (b) PP H201	

cujo IF é 20,0 g/10 min.	78
Figura 5.15 Termograma do polietileno de alta densidade (HDPE)	79
Figura 5.16 Fração solúvel (%m) dos CRP e das matérias-primas.	85
Figura 5.17 Fração solúvel relativa aos Compósitos de Resíduos de Pneus Extrudados.	87
Figura 5.18 Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo e dos CRP.	89
Figura 5.19 Análise Termogravimétrica do resíduo de pneus e dos CRP.	91
Figura 5.20 Curva DTG do resíduo de pneus e dos CRP.	92
Figura 5.21 Curvas de DSC das frações solúveis dos CRP.	93
Figura 5.22 Curvas reométricas do Composto de Borracha Natural realizadas sob temperatura de (a) 150 °C, (b) 130 °C e (c) 170 °C.	95
Figura 5.23 (a) Molde com placa a ser vulcanizada e (b) placas vulcanizadas.	97
Figura 5.24 Granulometria das partículas do CRP e do CBN após a moagem criogênica.	97
Figura 5.25 Perfil extrudado das amostras de CBN obtido no cabeçote de extrusão.	98
Figura 5.26 Fração solúvel (%m) dos CBN e BN antes e após a vulcanização.	100
Figura 5.27 Espectro de absorção na região do infravermelho dos CBN.	104
Figura 5.28 Análise Termogravimétrica dos CBN.	105
Figura 5.29 Curva DTG dos CBN.	107
Figura 5.30 Curvas de DSC dos CBN.	108
Figura 5.31 Influência da temperatura de vulcanização sobre as propriedades dinâmico mecânicas dos CBN moldados por compressão mas não extrudados.	114
Figura 5.32 Influência do teor de CBN Desvulcanizado (extrudado) sobre a Tan Delta de quatro novos compostos (BN Virgem/BN Desvulcanizada).	116

Figura 5.33 Influência da velocidade de rotação das roscas sobre a
Tan Delta dos novos compostos CBN
(BN Virgem/BN Desvulcanizada).

SIMBOLOS E ABREVIACOES

Materiais

BN (Borracha Natural)

BR (Borracha de Polibutadieno)

coPP (Copolímero em Bloco Etileno Propileno)

CTP (N-cicloexiltioftalimida)

EPDM (Copolímero de Etileno-Propileno Monômero Dieno)

EPR (Copolímero de Etileno e Propileno)

EVA (Copolímero Etileno Acetato de Vinila)

HDA (Hexadecilamina)

HDPE (Polietileno de Alta Densidade)

IIR/XIIR (Borracha Butílica)

LDPE (Polietileno de Baixa Densidade)

LLDPE (Copolímero Etileno Butileno)

MBT (2-mercaptobenzotiazol)

NBR (Borracha de Acrilonitrila e Butadieno)

NF (Negro de Fumo)

POE (Copolímero Etileno Octaleno)

PP (Polipropileno)

PS (Poliestireno)

SBR (Borracha de Estireno e Butadieno)

SEBS (Copolímero Estireno Etileno Butileno)

TPE (Termoplástico Elastomérico)

Técnicas

DMA (Análise Dinâmico-Mecânica)

DSC (Calorimetria Exploratrria Diferencial)

EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X)

FTIR (Espectroscopia no Infravermelho)

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura)

TG (Análise Termogravimétrica)

Conceitos

AAD (Agentes Auxiliares de Desvulcanização)

CBN (Compósito de Borracha Natural)

CRP (Compósito de Resíduo de Pneus)

DOE (Delineamento de Experimentos)

DTG (Curva Termogravimétrica Derivada)

DTR (Distribuição de Tempos de Residência)

E (Módulo Elástico)

E' (Módulo de armazenagem)

E'' (Módulo de Perda)

ERDCI (Extrusão com Rosca Dupla Co-rotacional e Interpenetrante)

G (Módulo de Cisalhamento)

IF (Índices de Fluidez)

Mc (Peso Molecular Médio entre Ligações Cruzadas)

M_H (Torque Máximo)

M_L (Torque Mínimo)

n (Densidade de Ligações Cruzadas)

PM (Peso Molecular)

Tan Delta (Tangente Delta)

T_g (Temperatura de Transição Vítre)

T_m (Temperatura de Fusão Cristalina)

t_{S2} (Tempo de pré-vulcanização (*scorch*))

t₉₀ (Tempo ótimo de vulcanização)

UV (Ultravioleta)

δ (Parâmetros de solubilidade)

ζ (Tensão de Cisalhamento)

1 INTRODUÇÃO

A Borracha Natural é um material de fonte renovável conhecida pelo homem há muito tempo, porém passou a ser explorada comercialmente apenas nos últimos dois séculos. Esse material, inicialmente utilizado como impermeabilizante, apresenta resistência mecânica e propriedades elásticas incomparáveis e, portanto, vem sendo utilizado na manufatura da banda de rodagem de pneus automotivos. Cerca de 70% da produção mundial de Borracha Natural tem esse destino.

Com a descoberta da reação de vulcanização a Borracha Natural deixou de ser somente um material conhecido pela sua característica pegajosa e mole, para ganhar resistência, capacidade de recuperação da deformação e baixa histerese, ampliando assim sua faixa de trabalho. A partir da vulcanização foi possível obter compósitos elastoméricos com elevada inércia química, o que é excelente do ponto de vista operacional, porém essa inércia química pode implicar em sérios problemas ao meio-ambiente, visto que o material não se degenera rapidamente. Os impactos causados pelo descarte inadequado dos pneus inservíveis contribuem para a proliferação de pragas, para o aumento do volume dos lixões, aumento dos problemas respiratórios em virtude da poluição atmosférica provocada pela queima dos pneus e poluição do solo, lençol freático, rios e oceanos.

Apesar de ser um produto relativamente antigo, visto que a primeira patente para a construção de um pneu data do final do século XIX, ainda não se dispõe de tecnologia adequada para destinar o produto após o término de sua vida útil. Quando não são descartados a céu aberto ou reutilizados, são destinados à geração de energia em indústrias de base ou termoelétricas. Algumas técnicas foram desenvolvidas visando a reciclagem dos pneus, porém nenhuma demonstrou ser adequada, seja pela inviabilidade operacional e econômica, devido à necessidade de aparato específico e ao baixo rendimento, ou pelo ônus ambiental, visto que há técnicas de reciclagem que geram substâncias químicas indesejáveis.

Recentemente o processamento por extrusão vem sendo estudado como uma possível técnica de reciclagem de borracha de compostos

elastoméricos vulcanizados. Além de ser uma rota de processamento de polímeros consolidada, o processo de extrusão dispõe de parque industrial equipado e de profissionais com grande conhecimento e experiência. Assim, neste estudo, o processo de extrusão em rosca dupla co-rotacional e interpenetrante será utilizado para estudar a desvulcanização de borracha oriundo de compostos elastoméricos de pneus reformados (recauchutados), e também de borracha de compostos elastoméricos com formulação pré-estabelecida, onde esta última poderá ou não ser totalmente conhecida, porém sua formulação será única.

No processo de desvulcanização em extrusora de rosca dupla a influência dos parâmetros do processo de extrusão são importantes, dentre estes parâmetros destacam-se o perfil de temperatura do barril, velocidade de rotação das roscas, taxa de alimentação da borracha/aditivos. Além dos parâmetros de processo é também importante a influência de agentes de desvulcanização, o qual é um aditivo químico que pode auxiliar na reação de desvulcanização, e de um polímero termoplástico que pode auxiliar na transferência de tensões durante a etapa de cisalhamento dentro da extrusora. Técnicas de caracterização como Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Teor de Gel, Densidade de Ligações Cruzadas e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) são importantes para avaliação da efetividade do processo de desvulcanização.

Uma alternativa para reutilização de compósitos com Borracha natural desvulcanizada é a incorporação em diferentes proporções em um novo compósito elastomérico. Estes compostos elastoméricos poderão ser acelerados em misturador de rolos (tipo calandra), submetidos à vulcanização por moldagem por compressão, cujo tempo e temperatura serão definidos pela curva de torque. Após a preparação e vulcanização destes novos compostos elastoméricos com diferentes proporções de borracha desvulcanizada, eles podem ser submetidos à caracterização mecânica de dureza e resistências à tração, rasgamento e deformação permanente a compressão sob deformação constante. Além destes testes, os compostos elastoméricos com borracha desvulcanizada podem ser submetidos à Análise Dinâmico Mecânica (DMA),

Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), inchamento em solvente, Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), determinação da densidade e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

1.1 Objetivos

Estudar o processo de desvulcanização da Borracha Natural de compósitos elastoméricos aplicados na banda de rodagem de pneus automotivos, através do processo de extrusão com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, por meio da avaliação da influência dos parâmetros de processo, das formulações e de aditivos a serem incorporados durante o processamento.

1.2 Justificativa

A elevada demanda por Borracha Natural (BN) associa-se a questão da reciclagem, a qual seria uma alternativa bastante interessante para solucionar parcialmente o problema do descarte de material pós-consumo (pneus). Além disso, um menor gasto energético com a produção das matérias primas e produtos, menor custo de produção, a diminuição da pressão por áreas de plantio, bem como a disponibilidade por outra fonte de matéria-prima para a produção de novos artigos, tornam atrativo o processo de reciclagem de BN da banda de rodagem de pneus, empregando-se uma extrusora com rosca dupla. No caso brasileiro seria importante para reduzir as despesas com importação de matéria-prima, porque o Brasil importa aproximadamente 60% da BN necessária para seu consumo interno.

Apesar de Goodyear, o qual depositou a primeira patente para o processo de vulcanização, ter se preocupado em dar destino aos resíduos do processo e dos produtos vulcanizados, através da incorporação em novas formulações, as pesquisas sobre reciclagem de borracha eram escassas até pouco tempo. As alternativas de manuseio dos produtos inservíveis de

borracha vulcanizada eram, por exemplo, a destinação aos lixões e aterros, formulações de asfalto ou a queima para geração de energia. Diferentemente da reciclagem, essas alternativas deixam de aproveitar grande parte do potencial energético investido no material, não minimizam a necessidade pela extração de matéria-prima, cuja expectativa de consumo mantém-se elevada para os próximos anos, nem os custos com a produção de novos artigos.

Portanto, o estudo da reciclagem da Borracha Natural da banda de rodagem dos pneus automotivos, pelo processo de extrusão em rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, apresenta-se como uma alternativa aos métodos normalmente utilizados para aproveitamento dos produtos fabricados com compostos elastoméricos de borracha natural vulcanizada. Este processo de desvulcanização contínua poderá contribuir de modo significativo para o aproveitamento de um recurso valioso como a Borracha Natural, e para a redução do impacto ambiental, social e econômico que pode resultar do seu aproveitamento.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A Borracha Natural (BN), constituída principalmente pelo isômero 1,4-cis-poliisopreno é extraída da árvore *Hevea Brasiliensis* [1] na forma de uma mistura coloidal conhecida por látex, com produção majoritariamente asiática, atualmente. O elevadíssimo peso molecular, a baixa temperatura de transição vítrea (T_g) e a capacidade de formar ancoramentos permanentes vinculam características únicas à BN. Com a descoberta da vulcanização, o material que antes era pegajoso e se rompia facilmente, passou a ter resistência mecânica e estabilidade térmica, conservando sua elasticidade. O processo de produção da borracha tornou-se mais complexo à medida que outras necessidades surgiam e, além do enxofre, que é o principal agente de vulcanização da BN, foram acrescentados à formulação os aceleradores, ativadores dos aceleradores, retardantes de vulcanização, óleos de processo e outros aditivos como o negro de fumo.

Estima-se que em 2020 a produção de BN seja de 16 milhões de toneladas, das quais três quartos serão destinados à manufatura da banda de rodagem de pneus, mantendo as proporções atuais. Porém, ainda não se dispõe de uma alternativa viável e ambientalmente sustentável para a destinação do produto após o término de sua vida útil. A reutilização na forma de asfalto e o aproveitamento energético são práticas que minimizam o problema, porém a reciclagem é desejável. Nesse sentido, o processamento por extrusão em rosca dupla destaca-se como uma técnica promissora de reciclagem de compósitos elastoméricos com borracha vulcanizada, pela eficiência, viabilidade técnica e econômica.

2.1 Borracha Natural

A composição do látex da BN varia com a espécie e clima do local de sua extração. Atualmente, os principais países produtores estão na Ásia, onde a espécie e seus clones adaptaram-se ao clima, e o látex extraído apresenta constituição mais uniforme.

O polímero 1,4-*cis*-poliisopreno, cujo mero é apresentada na Figura 2.1, constitui quase integralmente a BN. No entanto, outros isômeros de poliisopreno, como o isômero geométrico 1,4-*trans*-poliisopreno, contribuem com menor percentual [1,2]. Além do poliisopreno, ésteres, proteínas, açúcares, ácidos graxos, beta-caroteno e aminoácidos, bem como traços de K, Mn, P, Cu, e Fe podem estar presentes no látex, influenciando as propriedades físicas da BN [3]. Processos de beneficiamento para eliminação de impurezas e água são adotados visando-se obter uma matéria-prima dentro das especificações.

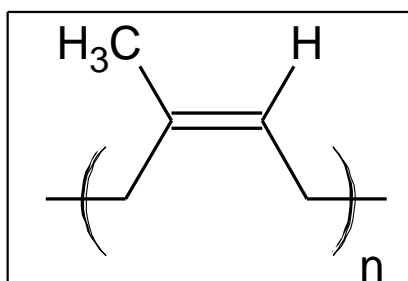


Figura 2.1 Estrutura química do 1,4-*Cis*-Poliisopreno.

A borracha extraída da *Hevea Brasiliensis* é constituída por um polímero linear com elevadíssimo peso molecular, na faixa de 200.000 a 2.000.000 g/mol, que apresenta Temperatura de Transição Vítreia (T_g) da ordem de -70°C , e capaz de formar ancoramentos entre as cadeias poliméricas adjacentes. Essas características possibilitam classificar esse material como um elastômero, que apresenta caráter termoplástico enquanto não for submetida ao processo de vulcanização para formação de ligações intermoleculares (ligações cruzadas).

O processo de formação das ligações cruzadas foi descoberto por Charles Goodyear e Thomas Hancock. Goodyear depositou sua patente em 1844 [4], um ano após Hancock. Com o fornecimento de calor à mistura constituída por BN, enxofre (S) e outros aditivos, o enxofre forma ligações entre as macromoléculas, restringindo o movimento das cadeias e conferindo propriedades mecânicas superiores. Conseqüentemente, o material torna-se resistente à tração, ao rasgamento e desenvolve deformações da ordem de 800% a 1000% em relação ao seu tamanho original [3].

Devido à permanência das duplas ligações na cadeia principal, aproximadamente uma a cada quatro átomos de carbono, a BN pode sofrer degradação e perder suas propriedades em decorrência do ataque por luz Ultravioleta (UV), Oxigênio (O₂) e Ozônio (O₃) e, portanto, devem ser incorporados à formulação aditivos anti-oxidantes [1]. A presença de duplas ligações e o caráter apolar da molécula resultam em baixa resistência ao calor, óleos e combustíveis.

Tabela 2.1 Propriedades da Borracha Natural não vulcanizada e vulcanizada [5].

Propriedade	Não-Vulcanizada	Vulcanizada
Limite de Resistência, Kgf/mm ²	0,21	2,10
Elongação na ruptura, %	0,84	0,56
Deformação permanente	Grande	Pequena
Rapidez de retração (Rebound)	Boa	Muito boa
Ciclo de histerese na curva carga-elongação	Grande	Pequena
Absorção de água	Grande	Pequena
Inchamento em solventes à base de hidrocarbonetos	Infinita (solúvel)	Grande, mas limitada
Pegajosidade	Marcada	Pequena
Temperaturas de utilização	10 a 60°C	- 40 a 100°C

Com relação às propriedades mecânicas, a resistência à tração e ao rasgamento são favorecidas pela linearidade das cadeias poliméricas que podem se cristalizar quando estiradas. A resistência à abrasão e fadiga também são altas devido ao elevado PM e pela reversibilidade das ligações polisulfídicas que são convertidas em ligações com menor número de átomos de enxofre. Outras características são a alta resiliência (baixa histerese) e baixo *compression set* ou resistência ao fluxo a frio. A densidade e o calor específico a 20°C são 0,934 g/cm³ e 0,502 KJ/g°C, respectivamente [1].

As propriedades da BN vulcanizada são significativamente diferentes da não vulcanizada, conforme ilustra a Tabela 2.1.

2.2 Processo Químico para formação de Ligações Cruzadas na Borracha Natural (Vulcanização)

O enxofre (S) é o agente de ligações cruzadas mais usado na formulação de compósitos elastoméricos com BN, sendo o processo químico de formação de ligações cruzadas conhecido por vulcanização. Além do Enxofre (S), Selênio (Se), Telúrio (Te), óxidos metálicos e peróxidos podem ser utilizados para obtenção de ligações cruzadas. Na vulcanização de BN que possui em sua formulação apenas o enxofre, o fornecimento de calor deve ser de cerca de oito horas, isto porque o enxofre se decompõe a altas temperaturas e sua reação é lenta. Além disso, a rede tridimensional se torna mais irregular pela formação de ligações polisulfídicas e ciclosulfídicas, que conferem propriedades inferiores ao compósito de BN [2]. Com a introdução dos aceleradores inorgânicos, como óxido de zinco (ZnO), o tempo foi reduzido à metade. No entanto, os aceleradores orgânicos são mais efetivos na diminuição do tempo e a descoberta do 2-mercaptobenzotiazol (MBT) em 1921, representou uma quebra de paradigma no âmbito do processamento de elastômeros reduzindo o tempo de vulcanização para alguns minutos [6]. Além dos tiazóis, há outras classes de aceleradores orgânicos, como tiuram, carbamato, sulfenamida e aminas. Os aceleradores diminuem a temperatura e o tempo de vulcanização [3], controlam o início e a extensão da reação entre o enxofre e a borracha. Todavia, o acelerador deve ser ativado em uma dada temperatura ou tempo de processo, e por isso a formulação deve conter os ativadores dos aceleradores. O ativador mais comum é constituído por óxido de zinco (ZnO) e ácido esteárico, que reagem entre si formando o estearato de zinco que é solúvel na BN [2]. A escolha do acelerador e a definição da razão acelerador/enxofre resulta em sistemas de vulcanização que podem ser eficientes, semi-eficientes ou convencionais e, conseqüentemente, obtêm-se compósitos elastoméricos com diferentes propriedades. A Tabela 2 apresenta os sistemas de vulcanização, a proporção entre os reagentes e os tipos de ligações resultantes.

Na BN há carbonos primários e secundários, além daqueles que configuram dupla ligação. O mecanismo de vulcanização envolve a abstração de hidrogênios ligados a carbonos primários e secundários para formar as ligações cruzadas. A abstração de hidrogênio desses carbonos gera radicais, sendo mais estável aquele oriundo da abstração do hidrogênio do carbono secundário. Entretanto, existem controvérsias quanto à natureza das reações de vulcanização. O mecanismo proposto por Coran envolve uma reação não radicalar entre o acelerador 2-Mercaptobenzotiazol (MBT) e a borracha [7]. Coran observou que esse tipo de acelerador (tiazol) contém sítios doadores-receptores de próton. A reação de formação de um precursor de ligações cruzadas usando o MBT é apresentada na Figura 2.2. O polisulfeto é formado pela reação do acelerador orgânico MBT, que reage abrindo o anel de oito átomos de enxofre, formando um agente sulfurante ativo que reage com a borracha [7].

Tabela 2.2 Sistemas de vulcanização da BN e suas características [3].

Sistema de Vulcanização	Enxofre (S) (phr)	Acelerador (A) (phr)	Razão A/S	Tipos de Ligações
Convencional	2 – 3,5	1,2 – 0,4	0,6 – 0,1	Polisulfídicas
Semi-eficiente	1 – 1,7	2,5 – 1,2	2,5 – 0,7	Mono/ Di / Poli
Eficiente	0,4 – 0,8	5 – 2	12,5 - 2,5	Mono/Disulfídicas

O mecanismo de vulcanização apresentado na Figura 2.3 inicia-se com a formação de um complexo ativo do acelerador, que foi formado pela interação preliminar entre acelerador e ativador. Em seguida, o complexo ativo do acelerador reage com o enxofre molecular promovendo a abertura do anel constituído por oito átomos de enxofre, originando assim um agente sulfurante. Esse último reage com as cadeias de borracha para formar um precursor de ligações cruzadas, um polissulfeto, que leva à formação de ligações cruzadas polissulfídicas [9].

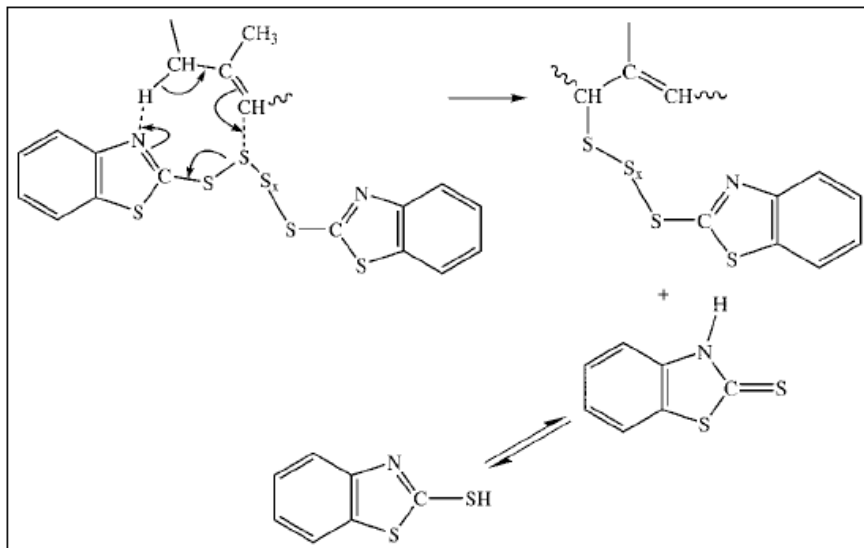


Figura 2.2 Formação do precursor de ligações cruzadas com acelerador 2-Mercaptobenzotiazol (MBT) [7].

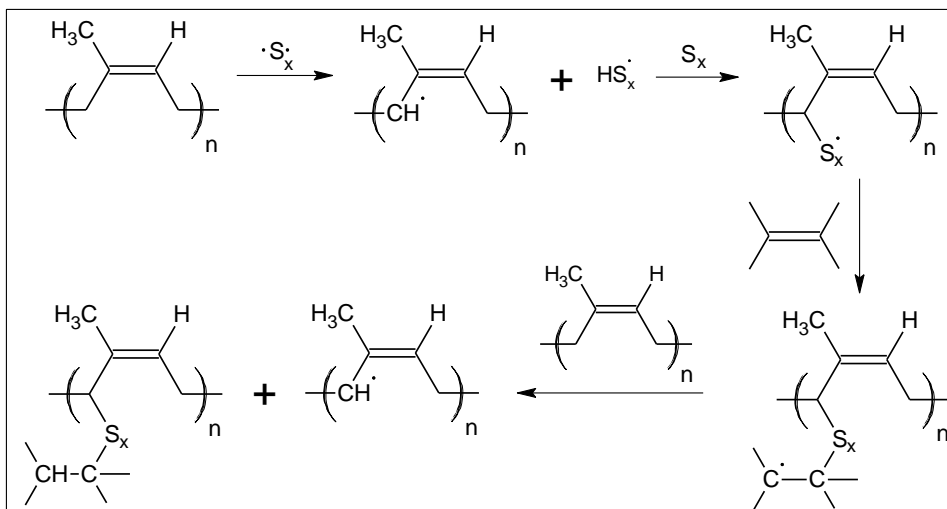


Figura 2.3 Mecanismo de vulcanização do 1,4-*Cis*-Poliisopreno [8].

O retículo, ou rede tridimensional, formado reduz o fluxo da borracha e a deformação permanente após a retirada da tensão. A estrutura formada possui uma Densidade de Ligações Cruzadas (n) ou grau de vulcanização, que é relacionado ao valor do Peso Molecular Médio entre Ligações Cruzadas (M_c), e expresso pela equação 1 [6] e representado esquematicamente na Figura 2.4.

$$n = 1/(2M_c) = 1/2 \times (M_c)^{-1} \quad (1)$$

Da teoria da elasticidade desenvolvida para elastômeros, decorre que o módulo elástico (E) e o módulo de cisalhamento (G) da borracha são diretamente proporcionais à n [10,11], conforme a equação 2:

$$E = (n RT) / Mc = 2 (1 + \nu) G \quad (2)$$

onde, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em Kelvin e ν o coeficiente de Poisson, em torno de 0,499 para elastômeros ideais.

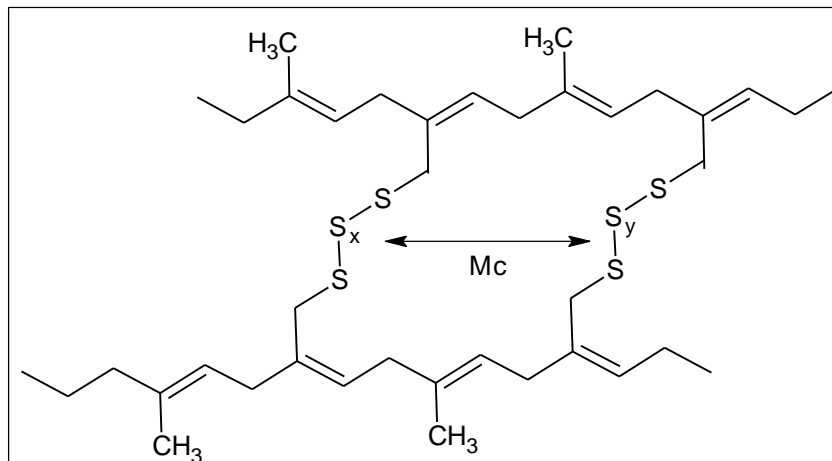


Figura 2.4 Representação esquemática do Peso Molecular entre Ligações Cruzadas (M_c).

Logo, quanto maior a densidade de ligações cruzadas maior será o módulo elástico. Quando a densidade de ligações cruzadas (n) é elevada, o movimento das cadeias fica mais restrito e, conseqüentemente a rede dissipa menos energia, resultando num material de maior dureza, baixa alongação, menor amortecimento e sujeito à fratura frágil. No extremo oposto, uma borracha com baixa densidade de ligações cruzadas (n) apresenta maior amortecimento, menor dureza e fratura dúctil. Um retículo ideal é aquele no qual as ligações cruzadas são todas do mesmo tamanho para sustentar igualmente as tensões, e apresentar melhores propriedades mecânicas de tração como módulo elástico elevado e menor alongamento. Portanto, é necessária uma densidade de ligações cruzadas num nível elevado o suficiente para evitar o fluxo viscoso, mas baixa o suficiente para evitar a ocorrência de fratura frágil.

A resistência à tração máxima é outra propriedade afetada pela densidade de ligações cruzadas (n), aumentando inicialmente para depois cair. A resistência à tração é afetada pela habilidade da borracha em se cristalizar quando submetida à deformação, sendo um fenômeno conhecido como

cristalização induzida por fluxo. Com o impedimento do fluxo entre as cadeias quando a densidade de ligações cruzadas é elevada, a cristalização induzida diminui e, conseqüentemente, também a resistência à tração. A resistência à abrasão é outra propriedade que necessita de um valor intermediário de densidade de ligações cruzadas (n), que é insuficiente se n for muito baixo, e excessiva quando n for muito elevado, causando deterioração do material com o uso. A dureza, o *compression set* e a resistência ao rasgamento são positivamente afetados com o aumento do valor de n .

A escolha de um sistema adequado de vulcanização pode ser feita analisando-se as curvas reológicas do sistema, na qual é possível deduzir o tempo de pré-vulcanização (*scorch*), t_{s2} ; o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}); torque máximo (M_H) e mínimo (M_L); a velocidade da reação; a tendência à reversão, estabilização ou prosseguimento da vulcanização com o tempo. A curva reológica da reação de vulcanização, curva de torque por tempo, é apresentada na Figura 2.5.

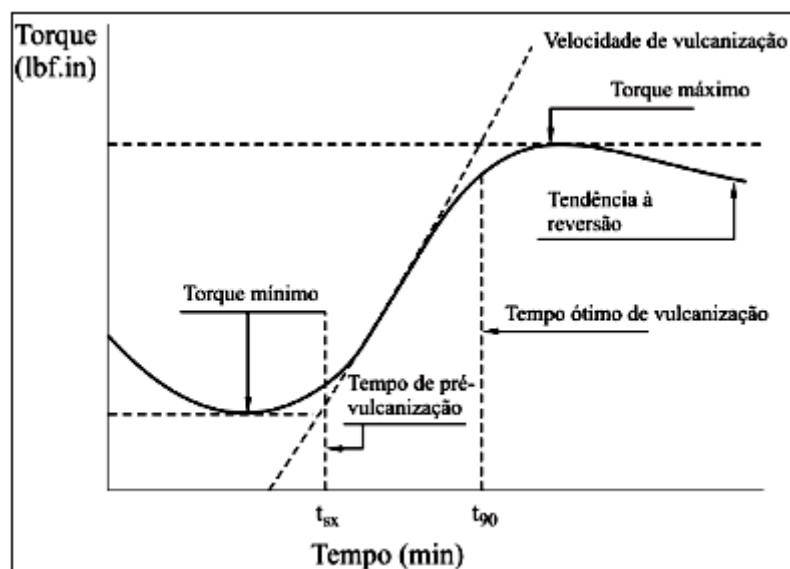


Figura 2.5 Curva reológica de vulcanização.

A determinação do tempo de início de vulcanização (*scorch*) é importante para a segurança e escolha do processo e quanto à qualidade do produto obtido, visto que esse tempo deve ser suficiente para que a formulação possa ser adequadamente composta, e se atinja uma interação adequada entre os componentes. Em t_{90} , 90% das reações de vulcanização aconteceram e em mais alguns minutos é atingido o torque máximo (M_H).

Outro aditivo importante para a obtenção de propriedades elásticas adequadas são os retardantes. Os retardantes atuam na etapa inicial da vulcanização (*scorch*), onde as primeiras reações de vulcanização (*onset of vulcanization*) começam a acontecer [7]. Na manufatura é desejável que haja tempo suficiente para que os produtos de borracha sejam moldados no formato adequado antes que ocorra a vulcanização. Embora os aceleradores orgânicos como o MBT tenham contribuído adicionalmente para aumentar o tempo para o início da vulcanização (*scorch delay*), somente em 1968, com a introdução da N-cicloexiltioftalimida (Figura 2.6), é que a vulcanização prematura foi inibida, sem prejuízo do tempo de pré-vulcanização e da velocidade de vulcanização, resolvendo assim o problema do *scorch* [7,9].

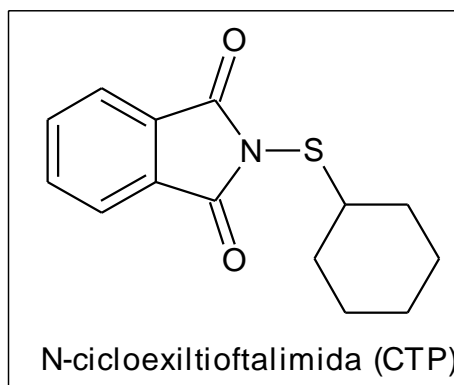


Figura 2.6 Inibidor de pré-vulcanização - Retardante.

2.3 Solubilidade e Inchamento da Borracha Natural

A vulcanização provoca mudanças significativas no comportamento da borracha frente aos solventes. Antes da vulcanização, a solubilização ocorre se existir semelhança entre a borracha e o solvente. Qualitativamente, essa semelhança é definida em função dos grupos químicos similares ou de polaridades similares. Dos conhecimentos termodinâmicos, determinou-se como ocorria a interação entre resina e solventes e, a partir desses estudos, foi possível prever o comportamento da mistura por meio de equações matemáticas empregando-se parâmetros de solubilidade (δ). Os parâmetros de solubilidade de alguns solventes e polímeros são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Parâmetros de solubilidade de alguns solventes e polímeros [11].

Solventes	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	Polímeros	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
n-decano	6,6	Politetrafluoretileno (PTFE)	6,2
Di-butil-amina	8,1	Poliisobuteno (PIB)	7,85
Ciclohexano	8,2	Polietileno (PE)	7,9
n-butilacetato	8,3	EPDM	7,48 - 8,60
Tetracloroeto de carbono	8,6	Borracha de Estireno e Butadieno (SBR)	8,12 – 8,89
Xileno	8,8	Polibutadieno (BR)	8,4
Tolueno	8,9	Borracha Natural (BN)	8,5
Benzeno	9,2	Polipropileno (PP)	9,3
Acetona	9,9	Polimetil metacrilato (PMMA)	9,45
1,4-dioxano	10,0	Policloreto de vinila (PVC)	9,6
Metanol	14,5	Polietileno óxido (POE)	9,9
Água	23,4	Nylon 6,6 (PA 6,6)	13,6

Esses parâmetros derivam do conhecimento fundamentado na variação da energia livre de mistura,

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (2.1)$$

onde, ΔG_M é a variação da energia livre de Gibbs, ΔH_M é a entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_M a entropia de mistura. Um valor negativo de ΔG_M indica que o processo de solubilização ocorre espontaneamente. Como ΔH_M e ΔS_M são positivos, é necessário que os valores de ΔH_M sejam tão pequenos quanto necessário para que ΔG_M seja negativo. Da definição de entalpia, proposta por Hildebrand e Scott [11] e expressa pela equação 2.2, onde, V_M representa o volume total da mistura, ϕ_1 e ϕ_2 , a fração volumétrica do solvente e do polímero, respectivamente, estabeleceu-se o uso dos parâmetros de solubilidade para o estudo da interação entre solventes e polímeros.

$$\Delta H_M = V_M [\delta_1 - \delta_2]^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2.2)$$

O δ é composto por três tipos de interações: forças de dispersão (δ_d), forças de ligação de hidrogênio (δ_h) e interações dipolo-dipolo (δ_p). Eles constituem os parâmetros de solubilidade tridimensionais, propostos por Hansen em 1967. Hansen definiu uma esfera de solubilidade a partir desses parâmetros, com o δ do polímero localizado no centro. Assim, definido o raio da esfera, o δ do solvente deveria estar localizado no interior da mesma para que ele fosse capaz de dissolver o polímero (resina). Vale ressaltar que é importante considerar outras características na seleção de um solvente, como o tempo de evaporação, toxicidade, viscosidade, tensão superficial e custo.

Com a vulcanização a borracha torna-se insolúvel e absorve líquido em menor extensão, o que é conhecido por inchamento (*swelling*) – com conseqüente deterioração das propriedades físicas [6]. Essa mudança de comportamento ocorre devido à incapacidade das moléculas do solvente em separar as macromoléculas poliméricas que estão conectadas pelas ligações cruzadas. Desse modo, o inchamento do polímero com solvente leva a obtenção de géis [11]. O inchamento ocorre pelo processo de difusão do solvente da superfície para o interior da borracha até que o equilíbrio seja atingido [6]. O material inchado aumenta de volume até que a concentração de solvente no *bulk* se torne uniforme, o que depende das características do solvente, da formulação da borracha e da compatibilidade entre a borracha e o solvente. O grau de inchamento pode ser expresso pelo aumento porcentual no volume ou pela fração volumétrica da borracha no gel [6].

O efeito do inchamento da borracha e a densidade de ligações cruzadas, que é relacionada à M_c [6,11], podem ser deduzidos da equação de Flory-Rehner, que pode ser escrita como,

$$- [\ln(1 - v_2) + v_2 + \kappa v_2^2] = V_1 n [(v_2)^{1/3} - v_2/2] \quad (2.3)$$

onde v_2 é a fração volumétrica de borracha em equilíbrio no gel, n é a densidade de ligações cruzadas, κ é uma constante de interação característica da borracha e do solvente (constante de Flory-Huggins) e V_1 o volume molecular do solvente.

2.4 Compósitos de Borracha Natural para aplicação em Pneus

O primeiro pneu automotivo foi desenvolvido em 1895 por Edouard Michelin. Todavia, a invenção do pneu, atribuída a Robert W. Thomson, data de 1846, enquanto que é de 1888 a patente depositada por John Boyd Dunlop para sua construção. Nos Estados Unidos houve um forte incentivo à aquisição de automóveis pela população, e diversas indústrias surgiram para dar suporte a esse mercado, que envolvia não só a produção de pneus como também de outros artigos fabricados com borracha. A indústria da borracha do século XIX era essencialmente voltada para a produção de artigos mecânicos, e o consumo de BN abrangia produtos sem grandes requisitos. O século seguinte foi marcado pela manufatura de pneus, cuja popularização pelo mundo alavancou o consumo de BN [12]. Ao longo de suas primeiras quatro décadas, o mercado consumidor de BN sofreu drásticas mudanças no que se refere aos fornecedores de matéria-prima. O cenário passou a ser dominado pelos países asiáticos, marcado pelo aumento exponencial do volume produzido e pela queda no preço, oposto ao que ocorria quando a produção era essencialmente oriunda do Brasil, conforme ilustra o gráfico contido na Figura 2.7.

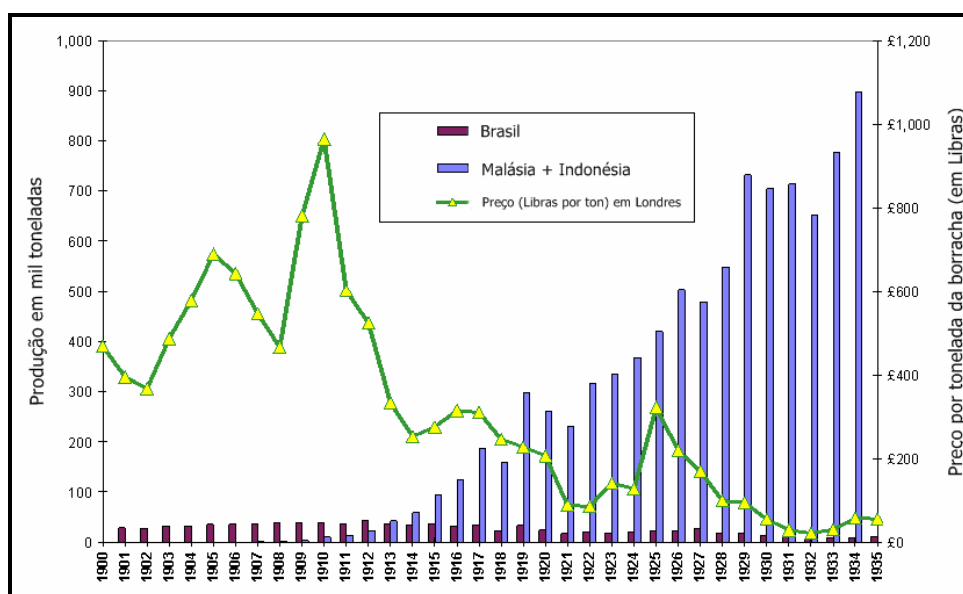


Figura 2.7 Evolução da Produção e Custo do BN no início do Século XX [13].

No ano de 2012 a produção de BN no Brasil foi de cerca de 166.000 toneladas, enquanto que no mundo foram produzidas em torno de 11.383.000 toneladas, principalmente pelos países asiáticos como Tailândia, Indonésia,

Vietnã, Malásia, Índia e China. Por outro lado, os maiores consumidores mundiais de pneus, que são China, Estados Unidos, União Européia e Japão, produzem pouco ou quase nada. As projeções para a produção de BN em 2020 giram em torno de 16 milhões de toneladas, com 12 milhões de toneladas destinadas à produção de pneus [14].

Com exceção do enxofre, nenhum outro material foi tão importante para o mercado de borrachas como o negro de fumo, tanto que esse mercado é seu principal consumidor. Além de ser uma carga de enchimento atua simultaneamente como reforço. O efeito de reforço decorre de uma interação física e química do negro de fumo com a borracha e tornou-se conhecido em 1912, na Inglaterra. A incorporação do negro de fumo aumenta a resistência mecânica das borrachas pelo incremento do módulo, da resistência à tensão, das resistências à abrasão e ao rasgamento [2]. Como resultado, a quilometragem dos pneus, que era de alguns milhares de quilômetros foi aumentada em muitas vezes. O negro de fumo é um material constituído de carbono amorfo, possui estrutura quase grafitica e pode absorver até 2,5% de umidade e densidade em torno de 1,80 g/cm³. As propriedades físicas afetam significativamente tanto o processamento quanto as propriedades do vulcanizado. A maior influência relaciona-se ao tamanho da partícula, área e natureza da superfície e à sua estrutura. Atualmente, uma formulação típica para pneus emprega de 45 a 50 phr de negro de fumo, em dimensões que variam de 10 a 500 nm; todavia, tipicamente as dimensões variam entre 20 e 60 nm nas formulações [2]. Tamanhos menores de partícula resultam em melhores propriedades mecânicas, entretanto, podem resultar em aglomerados.

Os antioxidantes e antiozonantes são aditivos básicos de uma formulação para pneus, pois previnem o envelhecimento da BN. Uma alternativa física para impedir o envelhecimento é aquela em que uma molécula de menor peso molecular, tal qual uma parafina, é adicionada à formulação. Essa molécula exsuda para a superfície formando uma película que isola a borracha do contato com o ar, evitando reações de oxidação na superfície e impedindo a difusão do oxigênio ao interior do material [2].

A proporção entre os constituintes de um compósito elastomérico é dada em partes por cem de borracha (*phr – parts for hundred of rubber*). Uma formulação típica de pneu é apresentada na Tabela 2.4. Nela estão presentes: a resina, o agente de vulcanização, o acelerador, o ativador do acelerador, o reforço e um antioxidante. Em composições mais específicas, podem ser observados outros aditivos tais como retardantes do acelerador, auxiliares de processo e plastificantes.

Tabela 2.4 Formulação típica para Pneu [3].

Componente	Quantidade [phr]
BN	100
Ácido Esteárico	2,5
ZnO	3,5
Negro de Fumo (carga)	50
Antioxidante	2,0
CBS (acelerador)	2,5
S ₈	2,0

Existem diversos tipos de pneus, e suas classificações variam segundo o tipo de veículo, desempenho esperado e aplicação. Numa dessas classificações podem ser elencadas até oito categorias baseadas na aplicação ou no desempenho esperado em serviço [12]: veículos esportivos e de competição; veículos de passeio; veículos utilitários esportivos (SUVs) e caminhões leves; caminhões comerciais; tratores para agricultura; escavadeiras capazes de suportar cargas de até 300 toneladas; pneus aeronáuticos; pneus não pneumáticos, como os de empilhadeiras. Comum a todos os pneus e independente da categoria à qual se enquadram, existem os requisitos fundamentais para que apresentem bom desempenho, a saber [3,12]:

- Ser durável e seguro durante sua utilização, em ambientes secos, úmidos, com neve ou quando em alta velocidade;
- Prover capacidade de sustentação de carga e manutenção da estabilidade dimensional;

- Prover conforto e amortecimento;
- Gerar mínimo ruído e vibração;
- Transmissão de torque de direção, nas curvas e de frenagem;
- Resistência à abrasão; e
- Baixa resistência ao rolamento.

O atendimento de todos esses requisitos só é possível graças a algumas características apresentadas pelas borrachas, tais como amortecimento, elasticidade, deformabilidade e recuperação da deformação. Em outras palavras, os pneus necessitam ter elevada rigidez para desenvolverem forças substanciais em todas as direções, elevada flexibilidade para serem capazes de superar obstáculos sem resultar em danos e longa vida sob fadiga estática e dinâmica. As borrachas são os materiais mais adequados para obtenção de produtos capazes de suportar extensas deformações. Tais deformações são transformadas em calor, e guardam uma resposta complexa com a temperatura e o tempo. Logo, o conhecimento da rigidez, histerese, resistência à flexão e ao rasgamento do material em serviço devem ser compreendidos, bem como seu comportamento viscoelástico [3].

A banda de rodagem é o componente do pneu que está em contato efetivo com a pista. Deve possuir elevada resistência ao desgaste, boas características de tração, economia de combustível (baixa resistência ao rolamento), durabilidade e baixo ruído, visto que estes são parâmetros de projeto que garantem aos pneus automotivos vida útil em torno de 15.000 a 25.000 milhas (cerca de 25.000 a 40.000 km) [12]. Nesse sentido as Borrachas Natural (BN), Polibutadieno (BR) e Estireno-Butadieno (SBR), ou suas blendas são as mais adequadas [2]. A BN atende a todos os requisitos necessários para o bom desempenho dos pneus, por isso é o material constituinte da banda de rodagem de grande parte dos tipos de pneus existentes. A SBR é usada em blendas destinadas à banda de rodagem para melhorar algumas propriedades, mas possui limitações e a borracha de Etileno-Propileno Monômero Dieno (EPDM) é inferior quanto às propriedades mecânicas, porém oferece excelente resistência ao envelhecimento.

2.5 Reciclagem da Borracha Natural para redução do Impacto Ambiental

As preocupações com o manuseio e aproveitamento dos materiais em todo seu potencial são relativamente recentes, e decorrem do estabelecimento do conceito de desenvolvimento sustentável. O conceito teve sua gênese em diversas discussões internacionais promovidas pelas Nações Unidas sobre crescimento e desenvolvimento econômico, da qual a Conferência de Estocolmo (1972) foi pioneira. Na Eco 92, através da 'Agenda 21', propôs-se 21 grandes princípios norteadores do desenvolvimento sustentável. A agenda 21 estabelece que as políticas industriais podem ser importantes na redução de impactos sobre o meio ambiente, através do emprego de tecnologias limpas, estratégias preventivas e práticas de minimização de resíduos.

Até o advento dos conceitos de sustentabilidade, os recursos naturais eram tidos como inesgotáveis. Felizmente essa crença tem sido sobrepujada, embora não haja consenso entre pesquisadores, organizações e governos quanto à idéia de sustentabilidade, o que tornam mais lentos os avanços que poderiam ser obtidos [16]. Em linhas gerais, o conceito de desenvolvimento sustentável preconiza a garantia qualidade de vida para as gerações atuais e futuras, sem a destruição da sua base de sustentação que é o meio ambiente [16]. Hoje, muitas empresas ainda veem o desenvolvimento sustentável como um mal necessário, associando-o a custos. Entretanto, diversos estudos têm apontado o contrário, destacando o diferencial competitivo e agregação de valor para acionistas e comunidade, configurando-o como uma oportunidade de negócios.

A legislação ambiental em vigor no Brasil, Resolução CONAMA n° 416/09, responsabiliza produtores e importadores pela totalidade dos pneus comercializados no mercado de reposição, além de obrigá-los a estabelecerem pontos de coleta em municípios com mais de 100.000 habitantes [17]. Para cada pneu novo comercializado no mercado de reposição, os fabricantes e importadores devem dar uma destinação para um pneu inservível [18]. Antes, vigorava a Resolução CONAMA n° 258/99, que fixava metas mais brandas quanto à destinação final dos pneus inservíveis. Entretanto, no período anterior a essas legislações, somente 10% dos pneus eram reciclados. O número de

empresas cadastradas para recolher e destruir os pneus inservíveis saltou de 4 para 124 de 2002 a 2010 [18]. No ano 2000, 33.000 toneladas de pneus inservíveis foram destinadas pelos fabricantes, enquanto que a estimativa para o ano de 2012 era que fossem destinadas 343.488 toneladas de pneus inservíveis, ou seja, uma quantidade dez vezes maior. Apesar da legislação, a maior dificuldade para a reciclagem de pneus está relacionada à questão logística, pois a coleta e o transporte dos pneus podem tornar o processo inviável economicamente.

Além de pioneiro na descoberta da reação de vulcanização, Goodyear tentou aproveitar os resíduos de borracha e o material pós-consumo em formulações com o material virgem. A borracha vulcanizada é um material cujo conteúdo energético (32,6 mJ/Kg ~ 14000Btu/lb) é maior que do carvão (18,6 – 27,9 mJ/kg), e por isso tem sido aproveitada para a geração de energia em muitas aplicações: papel e celulose, cimenteiras, metalúrgicas, siderúrgicas, termoelétricas [19]. Outra prática é a reutilização, que consiste em dar um novo uso ao produto que seria descartado. Particularmente, a formulação de asfalto com borracha é um exemplo bem sucedido de reutilização, pois evita o descarte do material e o produto final apresenta maior durabilidade e resistência à fadiga do que o convencional [19].

Apesar das alternativas existentes para o aproveitamento da borracha natural vulcanizada, a reciclagem é mais atraente. A reciclagem resulta num material com características similares às anteriores à vulcanização, além de diminuir as pressões sobre a produção do látex, o volume em aterros sanitários, em menores custos de produção e redução da poluição ambiental [12,19]. A reciclagem da BN se configura na conversão da estrutura tridimensional em bidimensional pela cisão seletiva das ligações cruzadas por meio de processos físicos ou químicos de fornecimento de energia. A reação de vulcanização resulta em uma estrutura tridimensional provocada pelas ligações químicas estabelecidas entre os átomos de enxofre (S) e as cadeias macromoleculares da Borracha Natural, que são constituídas por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H) (Figura 2.1). As ligações químicas existentes entre as macromoléculas podem ser ligações sulfídicas - ligações entre átomos

de enxofre - e entre o enxofre e o carbono. A cisão seletiva dessas ligações, ou seja, a desvulcanização, resulta em uma estrutura bidimensional, que é composta por macromoléculas independentes lineares ou ramificadas. Os processos de desvulcanização podem ser classificados quanto ao mecanismo empregado para a cisão das ligações cruzadas. São denominados, processos: mecânicos, químicos, térmicos, termomecânicos, biológicos, por irradiação, por fluídos supercríticos, de pulverização por cisalhamento no estado sólido, por micro-ondas, por ultrassom, ou contínuos, tal como a extrusão em rosca simples ou rosca dupla [15,19,20,21,22,23]. Pode haver uma combinação dessas rotas de processamento, por exemplo, com a adição de substâncias químicas ao processo de extrusão.

Em estudo sobre reciclagem e reutilização de borracha de pneus inservíveis, Nogueira [13] realizou levantamento das patentes depositadas no Brasil desde 1993 (INPI) e no exterior (base de dados Derwent), relacionadas à reutilização, regeneração e reciclagem da borracha de pneus. Contabilizou-se 1651 patentes, sendo 81 nacionais e 1570 internacionais. Neste mesmo estudo foi constatado que, a partir de 1991, foram publicados 373 textos sobre o assunto, sendo que antes desse período apenas 1 (um) texto relacionado fora publicado.

Este levantamento destaca a relevância atual do tema que envolve os custos da matéria-prima, o consumo cada vez maior de pneumáticos e a emergência das questões ambientais, visto que o destino final dos produtos põe em risco a saúde da população e a preservação do meio-ambiente.

2.6 Processamento por Extrusão em Rosca Dupla Co-Rotacional

O processo de extrusão com rosca dupla tem sido estudado para reciclagem de compósitos elastoméricos com borracha vulcanizada. A extrusão com rosca dupla é um processo contínuo de transformação que envolve a aplicação de tensão de cisalhamento devido à rotação das roscas. Isto faz com que o polímero seja submetido ao atrito contra as superfícies das roscas e do

barril, a ação do calor oriundo do atrito viscoso entre as macromoléculas e ao calor fornecido pelas resistências externas localizadas no barril de extrusão.

As extrusoras com rosca dupla podem ser classificadas de diversas maneiras. Uma destas é quanto ao sentido de rotação, pois as roscas podem girar no mesmo sentido, sendo denominadas extrusoras rosca dupla co-rotacionais; ou em sentidos opostos, as contra-rotacionais. Com relação à vazão ou taxa de alimentação, as extrusoras com rosca dupla contra-rotacionais apresentam fluxo positivo maior que as co-rotacionais, conferindo menor tempo de residência ao material, o que resulta numa menor exposição ao cisalhamento [24]. As extrusoras rosca dupla podem ainda ser classificadas quanto à separação axial das roscas, existindo três distinções: separadas, tangenciais e interpenetrantes; sendo que estas últimas variam de parcialmente à completamente interpenetrantes. Outro aspecto diz respeito ao perfil de rosca. As extrusoras podem conter roscas uniformes ou segmentadas, também chamadas de roscas modulares. As roscas modulares são dotadas de elementos de rosca com características distintas, tais como: elementos de transporte, que ajudam principalmente no processo de transporte de material podendo criar zonas de baixa pressão, e os elementos de mistura (*kneading disc blocks*) ou de malaxagem que atuam principalmente nos processos de mistura dispersiva e distributiva.

A escolha dos elementos de transporte e mistura, bem como sua disposição ao longo do eixo da rosca de extrusão, permitem a determinação do perfil de rosca mais adequado às necessidades do processo. Cada elemento caracteriza-se por desempenhar algum efeito preponderante no fluxo. Os elementos de transporte positivo (*right-handed screw elements*) direcionam e bombeiam o material em direção à matriz de extrusão, sendo característicos de sua geometria o passo da rosca, a distância entre os filetes, a espessura do filete, o número de filetes e o ângulo de hélice [24]. Os elementos de transporte negativo (*left-handed screw elements*) possuem as mesmas características geométricas dos elementos de transporte positivo, exceto pelo passo do filete, que é negativo, direcionando o fluxo no sentido contrário à matriz [24].

Conforme comentado anteriormente, os elementos de mistura são os responsáveis pela mistura dispersiva e distributiva, possuem como característica principal o fato de o fluxo através desses elementos não ser uniforme, de modo que se o material atinge o topo do disco fica sujeito a elevadas tensões, que resultam predominantemente em dispersão. E, se o material flui entre os discos, ocorre mistura distributiva [24].

A geometria dos elementos de mistura é fundamental para prover as tensões cisalhantes em magnitudes adequadas ao processo. Dependendo da geometria dos elementos de mistura haverá maior ou menor cisalhamento. O maior cisalhamento é obtido quando se empregam discos largos, porém, à custa de menor distribuição e transporte de material, ou seja, aumentando o tempo de residência. No extremo oposto estão os discos estreitos.

O tempo de residência é o tempo no qual as partículas permanecem no interior da extrusora. Esse tempo exerce influência nas propriedades, pois na extrusora o material é sujeito a condições que contribuem para a ocorrência de mistura, reações químicas e degradação térmica. Como as partículas percorrem caminhos distintos, permanecem por tempo diferente no interior da extrusora, constituindo uma Distribuição de Tempos de Residência (DTR) [25]. Logo, a DTR é o conjunto dos tempos que as partículas permanecem no interior da extrusora. As técnicas para determinação da DTR incluem medidas *off-line* ou *in-line*, sendo comum a ambas a introdução de uma substância (traçador), cuja concentração é usada para determinar a DTR [26,27]. Taxa de alimentação, rotação e geometria da rosca exercem influência nos tempos de residência [26,27]. Para uma dada geometria, o aumento da taxa de alimentação exerce influência mais significativa que o aumento da rotação [25,26,27].

As condições de processamento em extrusoras com rosca dupla são variáveis impostas ao processamento de polímeros, que podem ter grande influência sobre as variáveis independentes de processo (torque, temperatura do fundido e pressão), as quais poderão afetar de maneira significativa a morfologia e as propriedades de polímeros fundidos. Neste sentido, Shimizu e colaboradores [28] mediram aquelas variáveis independentes de processo para

o polipropileno (PP) sob diversas condições de processamento e encontraram características de fluxo muito próximas às obtidas utilizando o reômetro capilar.

Em estudos experimentais, Mudalamane e Bigio [29] concluíram que as regiões preenchidas em uma extrusora representam um balanço entre a ação de bombeamento dos elementos de rosca e a resistência ao fluxo proporcionada pelos elementos de rosca com fluxo reverso. Foi encontrado que o comprimento preenchido aumentava monotonicamente com o aumento da vazão específica e o percentual do fluxo de arraste. Entretanto, este aumento não foi linear com fluxos de arraste a partir de 50% do total máximo de uma determinada rosca.

Carneiro e colaboradores [30] verificaram a influência das condições de processamento (rotação das roscas, taxa de alimentação e temperatura do barril de extrusão) e perfil de roscas, sobre a pressão, temperatura e tempo de residência do PP em extrusoras de rosca dupla co-rotacional e interpenetrante. Nesta experimentação foram alocados seis pontos de medidas destas variáveis ao longo do barril de extrusão, e um ponto no cabeçote de extrusão. Suas conclusões foram que, não só o perfil das roscas com seus diferentes elementos de transporte e discos misturadores exercem influência sobre estas variáveis, mas principalmente as condições de processamento impostas à extrusora.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos de Reciclagem de Borrachas

Através reciclagem da BN busca-se a cisão seletiva das ligações cruzadas, por meio de diferentes rotas tais como processos mecânicos, químicos, térmicos, termomecânicos, biológicos, por irradiação, emprego de fluídos supercríticos, pulverização por cisalhamento no estado sólido, micro-ondas, ultrassom ou processos contínuos como de extrusão em roscas simples ou dupla [15,19,20,21,22,23]. A seguir são relacionados sucintamente alguns processos para desvulcanização da BN.

- **Processos químicos:** por meio de reagentes específicos em um ambiente de elevada temperatura e pressão, a desvulcanização da borracha é promovida em um grau significativo. No entanto, este processo é inconveniente, pois gera produtos químicos perigosos adicionais que devem ser tratados posteriormente, além de ser um processo lento que pode levar de 3 a 5 horas [19];

- **Pirólise:** é um processo térmico de decomposição que ocorre em atmosfera redutora e temperatura elevada, cujos produtos são o negro de fumo, óleos e gases para a indústria petroquímica e outras aplicações [15,19];

- **Micro-ondas:** é um processo físico de desvulcanização, que permite a aplicação de dose controlada de energia eletromagnética em uma frequência controlada, e resulta em uma geração rápida e uniforme de calor [19]. Esse calor promove a ruptura das ligações cruzadas, mas também de ligações da cadeia principal. O calor é gerado da interação entre o campo magnético aplicado e as moléculas que apresentam polaridade. No caso das borrachas utilizadas em compósitos elastoméricos para pneus, como a BN, SBR e BR que são polímeros apolares, a interação com as micro-ondas é possível pela presença do negro de fumo nas formulações [31]. O negro de fumo promove um fenômeno chamado de polarização de Maxwell-Wagner, resultando no aquecimento da borracha [32]. Embora o fornecimento de energia e o tempo de exposição possam ser controlados para que o calor gerado promova a ruptura preponderante das ligações sulfídicas, observa-se que certos níveis de degradação ocorrem. Além disso, o processo não resulta num grau elevado de

desvulcanização, as propriedades mecânicas dos materiais re-vulcanizados são diferentes do material virgem, de modo que são sugeridas aplicações diferentes das originais para os produtos obtidos, como cargas de reforço, por exemplo [31,32]. O processo pode ser conduzido em batelada ou de modo contínuo numa extrusora, onde é acoplado à mesma um gerador de microondas [19,31].

- **Ultrassom:** processo no qual a desvulcanização é induzida pela geração de frequência de alta energia, por meio de um dispositivo de ultrassom que resulta em tensões de extensão e compressão para a ruptura das ligações [19]. Um dispositivo piezoelétrico transforma a energia elétrica em mecânica, e é responsável pela oscilação mecânica. As frequências podem ser tão elevadas a ponto de reduzir a densidade de ligações cruzadas (n) das partículas de borracha de cerca de 0,21 para 0,02 Kmol/m^3 [19]. Os processos podem ser contínuos ou em batelada, não emprega substâncias químicas e, pelo ajuste do fornecimento de energia, da pressão e da temperatura, promove a desvulcanização sem gerar poluentes [23]. Entretanto, a despeito das características promissoras, o processo é limitado pelo grau de desvulcanização, que pode ser insuficiente para níveis baixos de energia ou muito acentuado para níveis elevados; pela degradação, quando não há cisão seletiva; e pela limitação em termos de propriedades mecânicas, em geral relacionada à menor deformação elástica dos revulcanizados.

Apesar de várias técnicas terem sido desenvolvidas para desvulcanizar borrachas, até então nenhuma delas demonstrou ser comercialmente viável ou ecologicamente correta. Além disso, as abordagens são difíceis e ineficientes. Entre os problemas mais comuns tem-se a pobre remoção das ligações cruzadas, degradação térmica da borracha, impactos ambientais associados à certos reagentes e produtos oriundos dos processos químicos, baixa eficiência, custos e tempo de reação elevados, propriedades mecânicas inferiores e uso de equipamentos complexos [19,33]. Neste sentido, a técnica de desvulcanização que tem despertado maior interesse recentemente e vem sendo estudada com mais intensidade é a desvulcanização termomecânica contínua. Essa técnica baseia-se no princípio de que a tensão de cisalhamento

exercida sobre a borracha vulcanizada durante a extrusão, pode resultar na cisão seletiva das ligações cruzadas devido à força e a direção de aplicação dessa tensão [33]. Neste caso, ocorre ruptura das ligações quando a tensão de cisalhamento atinge certos níveis, no qual a força de cisalhamento supera a força da energia das ligações químicas sulfídicas: -C-S-, -S-S- e -S-S_x-S-. A cisão das ligações (-C-C-) da cadeia principal é indesejável, pois caracteriza degradação, mas pode ocorrer.

3.2 Desvulcanização Termomecânica Contínua de Borrachas por Extrusão com Rosca Dupla Co-Rotacional e Interpenetrante

A reciclagem de compósitos elastoméricos, através da desvulcanização termomecânica contínua da borracha em extrusora de rosca dupla, tem se apresentado como uma alternativa viável, indicando ser possível obter um grau de desvulcanização satisfatório e, a partir da borracha desvulcanizada, produzir revulcanizados com propriedades comparáveis às do material virgem [20,21,22,33,34,35]. No processo de extrusão, as fontes de energia são o calor e o elevado cisalhamento. O calor é limitado pela temperatura de degradação do polímero, o qual é gerado por uma fonte externa (resistências) e pelo aquecimento adiabático do material polimérico. O cisalhamento por sua vez é o responsável pelo desemaranhamento das cadeias poliméricas dos termoplásticos, pela redução da viscosidade e, conseqüentemente, pela maior possibilidade de mistura entre polímero, cargas, reforços e aditivos. A tensão de cisalhamento (ζ) pode ser tão elevada a ponto de não só desemaranhar as cadeias poliméricas, como também causar a ruptura de ligações primárias na macromolécula, caso essa tensão exceda a energia de ligação dos átomos constituintes da cadeia, resultando em degradação. Considerando as ligações presentes na BN, a Tabela 3.1 apresenta a magnitude das energias associadas à ruptura de algumas ligações químicas.

No procedimento para reciclagem termomecânica por extrusão em rosca dupla, a borracha do pneu é previamente moída até atingir determinada

granulometria. A cominuição ou granulação para gerar pó ou partículas de pneus é essencial para a etapa de alimentação. Entretanto, este material é um compósito elastomérico vulcanizado e, portanto, apresenta elevada viscosidade e elasticidade. Estas características da borracha tornam difícil seu processamento por extrusão, porque além do consumo de energia ser muito elevado, existe a possibilidade da ruptura de ligações primárias.

Tabela 3.1 Energia de Dissociação de Ligações Químicas [4].

Ligações	Energia de Ligação KJ/mol
O–O	138
S–S	226
C–S	320
C–C	348
C=C	612
C–O	419
C–H (H primário)	432
C–H (H secundário)	410
C–H (H terciário)	390
C–H (H aromático)	460

A diferença entre as energias de ligação, que pode ser observada na Tabela 5, justifica a possibilidade da cisão seletiva das ligações pelo processo de extrusão. Zhang [33] relata a adição de um polímero termoplástico como agente de inchamento e transferência de tensão, possibilitando a cisão seletiva pelo aumento da tensão de cisalhamento com o aumento na rotação da rosca, em virtude da presença do termoplástico. Há um efeito adicional de compatibilização, o qual é decorrente da recombinação dos macrorradicais produzidos pela cisão da estrutura tridimensional da borracha e das cadeias poliméricas do termoplástico.

Nos processos que envolvem a desvulcanização é comum a adição de aditivos que propiciam seletividade na ruptura das ligações cruzadas [19]. Seu uso é relatado em patentes e diversos estudos sobre a desvulcanização [15,19,20,21,22,33,34,35]. Esses aditivos, ou Agentes Auxiliares de

Desvulcanização (AAD), também conhecidos como Agentes de Desvulcanização (*Devulcanization Agents*) ou Agentes Promotores (*Promoting Agents*), abrangem desde composições usualmente empregadas com ação antioxidante, tais como Irganox 1010[®] e estearato de cálcio, até uma série de outros compostos de naturezas distintas, tais como: disulfetos orgânicos, mercaptanas, trialquil fosfitos, trialquil fosfina, substâncias geradoras de radicais, aminas alifáticas e compostos inorgânicos [19,20]. Todavia, os mais comuns são os disulfetos orgânicos e α -H contendo aminas alifáticas [20]. Muitas aminas funcionam como estabilizantes de degradação para polímeros, tendo em vista a natureza radicalar dos processos de degradação e o comportamento eletrônico das aminas, que atuam como substâncias doadoras de par de elétrons (base de Lewis), estabilizando o macrorradical [20]. Desse modo, seu uso contribui para a redução da densidade de ligações cruzadas [33]. Entretanto, um ajuste adequado dos parâmetros de processo como taxa de alimentação, configuração da rosca, velocidade de rotação e perfil de temperatura do barril, possibilita a desvulcanização sem a necessidade de aditivos químicos adicionais [20].

Uma patente para o processo de desvulcanização em extrusora rosca dupla foi depositada por Matsushita e outros [34]. O objetivo foi a obtenção de uma blenda ou compósito a partir do material desvulcanizado com propriedades no mínimo similares aos que empregam apenas o material virgem. O processo foi estendido à uma série de borrachas e termoplásticos. A redução da densidade de ligações cruzadas (n) é definida entre 1/20 e 1/4 do original, sendo o teor de gel satisfatório de no mínimo 20% e no máximo 70%. O grau de desvulcanização alcançado reflete-se nas propriedades mecânicas do material revulcanizado. A viscosidade diminuiu como resultado da diminuição da densidade de ligações cruzadas, permitindo que o material desvulcanizado fosse disperso na borracha virgem e, então, revulcanizado. Até 100 phr do material desvulcanizado, em partículas de diâmetros inferiores a 100 microns pode ser adicionado ao material virgem sem prejuízo da moldagem, propriedades mecânicas e aparência.

Além da borracha e do termoplástico, podem ser adicionados outros componentes, tais como óleos auxiliares de processo, antioxidantes, negro de fumo, agentes auxiliares de desvulcanização, compatibilizantes, enxofre e aceleradores [34]. Os AAD pertencem a várias classes químicas, tais como aminas e peróxidos; todavia, seu uso não é fundamental para que ocorra a desvulcanização. O termoplástico pode reagir com o radical formado durante a desvulcanização e formar uma ligação na interface entre o termoplástico e a borracha desvulcanizada, havendo uma melhoria nas propriedades mecânicas. Outra abordagem considerada pelos autores para obter blendas ou compósitos com boas propriedades mecânicas a partir da borracha desvulcanizada, foi resultado da adição de agentes compatibilizantes como o anidrido maleico, para aumentar a compatibilidade entre a resina termoplástica e a borracha desvulcanizada. Além disso, um material vulcanizado dinamicamente pode ser produzido pela introdução do enxofre e sistemas aceleradores. Nesse caso, deve-se escolher um sistema de vulcanização no qual a temperatura de reação seja superior à temperatura de desvulcanização, para que esta aconteça previamente.

Mouri e colaboradores [35] estudaram o comportamento das ligações sulfídicas de uma borracha EPDM ao longo da extrusora, e também a densidade de ligações cruzadas, as transformações físicas sofridas pelas partículas, a efetividade da ruptura das ligações e características gerais da EPDM desvulcanizada. Foi observado que o tipo de ligações sulfídicas e o grau de ligações cruzadas variaram ao longo do comprimento da extrusora. Inicialmente, ocorreu diminuição das ligações polisulfídicas e disulfídicas, seguida pelo aumento das ligações monosulfídicas, que são rompidas pela ação da tensão de cisalhamento, conforme indicado na Figura 3.1. A densidade de ligações cruzadas é comparada à desvulcanização obtida apenas pela ação do calor e apresentada na Figura 3.1b, a qual ocorre com redução na densidade ligações polisulfídicas e disulfídicas, porém com aumento das ligações monosulfídicas.

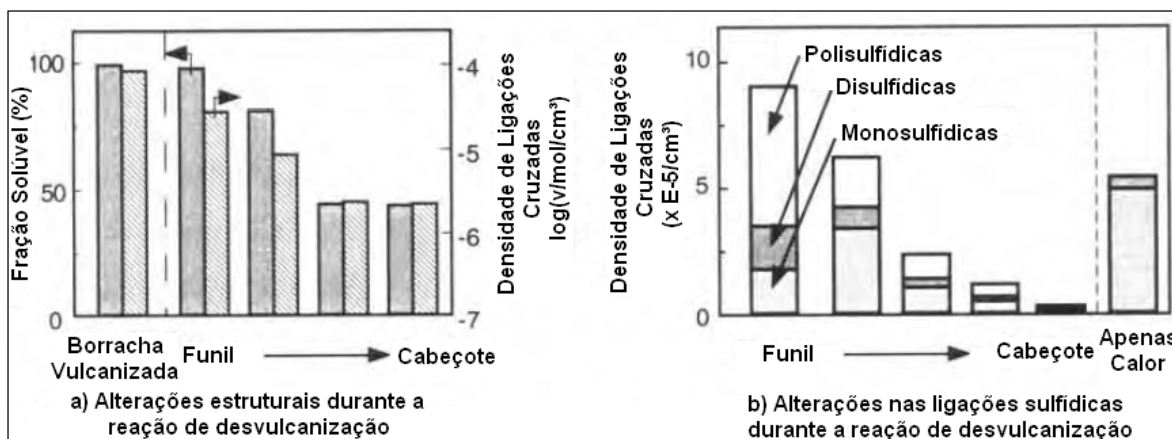


Figura 3.1 Alterações durante a reação de desvulcanização [35].

O material obtido era composto por uma fração solúvel e outra com baixa densidade de ligações cruzadas. A análise do peso molecular da fração solúvel mostrou-se bastante comparável ao da borracha virgem. A fração insolúvel (borracha inchada com solvente) apresentou redução de 20 vezes na densidade de ligações cruzadas. As propriedades mecânicas de tração dos compostos com borracha revulcanizada dependeram das condições de desvulcanização conforme pode ser observado na Figura 3.2. Sob condições ótimas (condição 1), a curva tensão-deformação da borracha de EPDM revulcanizada foi praticamente a mesma da borracha EPDM original. Nas condições 2 e 3, o módulo elástico e a resistência à tração foram menores, enquanto que a elongação na ruptura foi maior em comparação com a borracha virgem. Foi concluído que com a otimização das condições de processo, tornou-se possível obter um compósito elastomérico com EPDM revulcanizado, cujas propriedades foram comparáveis às dos compósitos elastoméricos obtidos com EPDM virgem vulcanizado, apresentando aproximadamente a mesma dureza, resistência ao envelhecimento e durabilidade.

Em patente depositada em 2009, Zhang e colaboradores [33] propuseram um método para desvulcanização da borracha em extrusora de rosca dupla, o qual foi baseada na ação do calor e da tensão de cisalhamento para cisão das ligações mais fracas ($-S-S_x-S-$; $-S-S-$, $-S-C-$). Um polímero termoplástico foi incorporado com a finalidade de inchar a borracha, e garantir uma melhor transferência de tensão durante a extrusão, e assim aumentar a seletividade

na ruptura das ligações. Foi também adicionado em pequena proporção, um sistema de estabilização composto por um antioxidante orgânico comercial e um estearato metálico. As borrachas abrangidas por esta patente e que foram submetidas ao processo de desvulcanização foram a BN, SBR, BR, EPR e EPDM; enquanto que os termoplásticos foram o polietileno, polipropileno, Copolímero em Bloco Etileno Propileno (coPP), Copolímero Etileno Butileno (LLDPE), Copolímero Etileno Acetato de Vinila (EVA), Copolímero Etileno Octaleno (POE), Copolímero Estireno Etileno Butileno (SEBS) e as borrachas não vulcanizadas Etileno Propileno Monômero Dieno (EPDM), Copolímero de Etileno e Propileno (EPR), BN, SBR, BR e blendas desses termoplásticos. Foram definidos parâmetros de processo ótimos como temperatura (entre 180°C e 220°C), velocidade de rotação das roscas (entre 800 rpm a 1000 rpm) e razão L/D da extrusora (entre 32 e 48). A configuração da rosca envolve elementos de transporte positivo, de mistura e de pressurização. O diâmetro das partículas foi definido na faixa de 150 microns (100 mesh) a 5 mm (3-4 mesh), porém não foi estabelecida uma faixa para a taxa de alimentação.

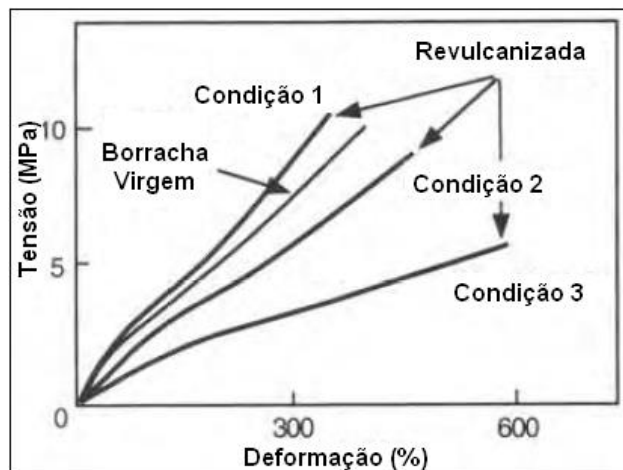


Figura 3.2 Influência das condições processo nas propriedades de tração das borrachas EPDM revulcanizadas [35].

Jalilvand e outros [20] estudaram a desvulcanização da borracha de Etileno Propileno Monômero Dieno (EPDM) utilizando uma extrusora de rosca dupla co-rotacional com diâmetro de 20 mm e L/D=40. Variou-se a temperatura do barril (220 °C a 340 °C), a rotação da rosca (60 a 140 rpm) e o teor de agente auxiliar de desvulcanização (AAD) (zero, 1,5 ou 3,0%) adicionado às amostras. O AAD foi o disulfureto de difenilo. Manteve-se a configuração da

rosca e a taxa de alimentação das partículas de borracha, cujo diâmetro era em torno de 1,00 mm. Avaliou-se a porcentagem de desvulcanização, a fração solúvel, a viscosidade Mooney. Além disso, após a revulcanização da borracha desvulcanizada, foram medidas a resistência à tração e alongação na ruptura, dureza, *compression set* e densidade de ligações cruzadas.

Foi relatada a influência da velocidade de rotação das roscas na porcentagem de desvulcanização, especialmente em níveis baixos e médios de temperatura, em função da maior viscosidade que teria levado à maior transferência de tensão às partículas de borracha. Com o aumento da velocidade de rotação das roscas, o processo se tornou mais eficiente. A adição de disulfureto de difenilo aumentou a porcentagem de desvulcanização até o limite da sua temperatura de evaporação que é de cerca 310°C. O melhor resultado obtido foi 86% de desvulcanização com velocidade de rosca de 140 rpm na temperatura de 220°C e adição de 1,5% de disulfureto de difenilo. A partir de uma adequada combinação entre a temperatura do barril e a rotação das roscas, outras duas amostras apresentaram significativa desvulcanização sem a presença de AAD na formulação. Uma destas amostras apresentou 75% de desvulcanização na temperatura de 280°C e rotação de 140rpm, e a outra, 82% a 340°C e 100 rpm. Todavia, nesse último caso, a desvulcanização ocorreu mas com redução significativa da massa molar. Em termos de propriedades mecânicas, as amostras revulcanizadas apresentaram boa correlação com o material virgem quanto à resistência à tração, dureza e alongação na ruptura.

Os autores concluíram que os parâmetros do processo de extrusão merecem bastante atenção, visto que é possível obter um nível compatível de desvulcanização sem o uso de aditivos. Entretanto, com a adição do disulfureto de difenilo, as reações de desvulcanização são favorecidas e ocorre um decréscimo na densidade de ligações cruzadas, evidenciando a natureza seletiva da reação de desvulcanização após a introdução do agente auxiliar de desvulcanização.

Suntano e colaboradores [22] propuseram um modelo para o processo de desvulcanização contínua em extrusora de rosca dupla, a partir do qual

seria possível prever o grau de conversão da reação de desvulcanização calculando-se o tempo de residência e a taxa de cisalhamento de secções da extrusora. Considerou-se a extrusora como sendo composta por reatores contínuos e por reatores de cisalhamento. Os reatores contínuos incluem os elementos de transporte positivo e negativo e a zona de dosagem antes da matriz. Os reatores de cisalhamento são formados pela divisão das regiões da extrusora onde se localizam os elementos de mistura em secções de 2,5 cm de largura.

O processo de desvulcanização ocorre com progressivo ganho em fluidez pela conversão das partículas sólidas vulcanizadas em fundido desvulcanizado. Assim, a medição de propriedades de fluxo não é possível devido à heterogeneidade do material. No entanto, de uma seção a outra, o grau de conversão é pouco significativo, de maneira que a estrutura do material não se altera drasticamente, e as propriedades são assumidas constantes entre secções. Durante o processo de extrusão ocorre um fluxo de retorno de material (*back flow*), e nessa modelagem esse fluxo restringiu-se aos reatores contínuos e à matriz de extrusão, sendo considerado nos cálculos do tempo de residência. A taxa de cisalhamento de cada perfil de rosca foi calculada baseando-se em equações para o elemento de mistura com ângulo de 90° entre os discos malaxadores, e para os elementos de descarga. O tempo de residência nas secções foi calculado com equações para a fase sólida e a líquida (amolecida).

As composições sujeitas à extrusão abrangiam a borracha EPDM com negro de fumo, e vulcanizada sob um eficiente sistema de cura. Partículas de EPDM com 1,0 cm de comprimento em sua maior dimensão, um óleo de processo e um agente auxiliar de desvulcanização, a Hexadecilamina (HDA), foram introduzidas na extrusora. A estrutura da HDA está representada na Figura 3.3. A HDA é uma amina alifática com α -H e sabe-se que elas agem como doadoras de carga, sendo inclusive usadas como agentes anti-envelhecimento em polímeros. Como a temperatura de processo é elevada, assume-se que a reação de desvulcanização apresenta natureza radicalar e, então, as aminas facilitam sua ocorrência.

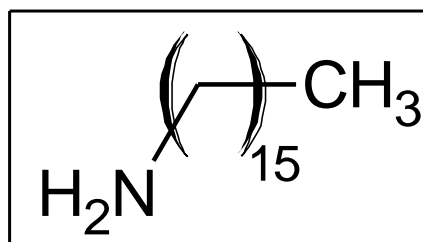


Figura 3.3 Hexadecilamina (HDA) [36].

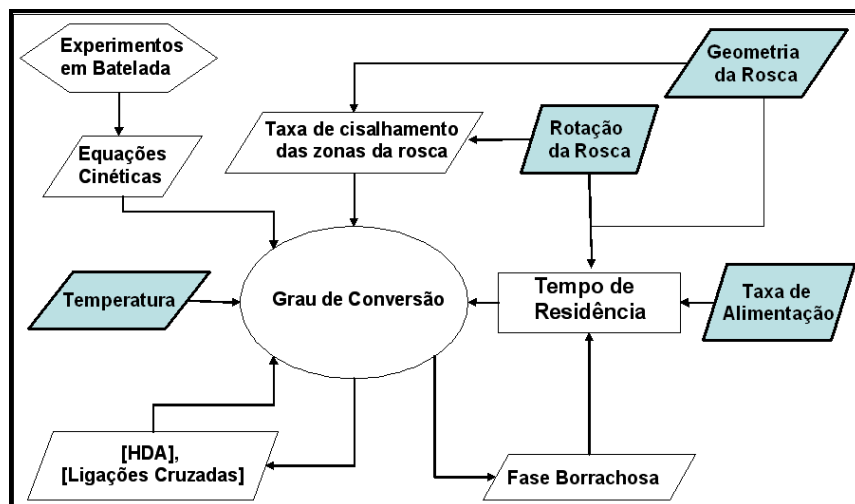


Figura 3.4 Modelagem adotada para o processo de extrusão [22].

O grau de conversão depende da combinação das condições de processo, definidas no modelo como parâmetros de controle e indicados na Figura 3.4, que são: taxa de alimentação (3 a 7 kg/hora); temperatura do barril (250 e 300°C); velocidade de rotação das roscas (50 a 200 rpm) sendo a geometria das roscas mantida constante. Aliando a modelagem do processo à formulação com agentes de desvulcanização, esperava-se obter um grau de conversão mais elevado e ainda prever sua extensão. A Figura 3.5 apresenta a correlação entre o grau de desvulcanização previsto (calculado) e o experimental.

Da correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, os autores concluíram que a modelagem proposta é adequada à previsão do grau de desvulcanização a partir dos cálculos da tensão de cisalhamento e do tempo de residência nas secções.

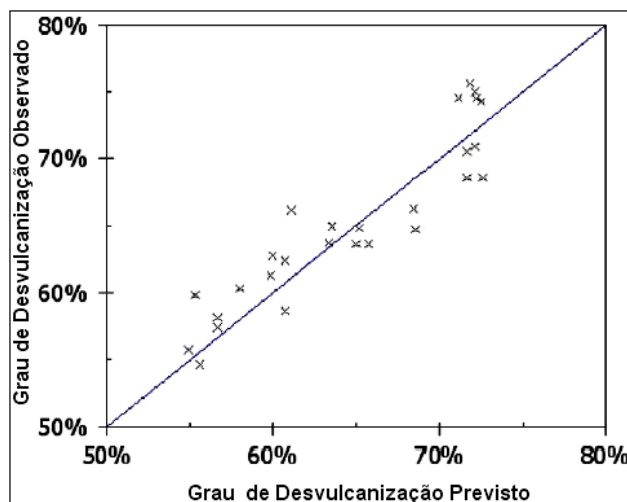


Figura 3.5 Grau de Desvulcanização Previsto versus Observado [22].

Zhang e colaboradores [21] avaliaram o grau de desvulcanização e as propriedades mecânicas de algumas composições de BN e SBR. As partículas de borracha foram submetidas ao processo de desvulcanização em extrusora de rosca dupla co-rotacional, e posteriormente revulcanizadas empregando-se um sistema de vulcanização usual. A faixa de temperatura de processamento foi de 180 a 260°C, enquanto que a rotação da rosca foi de 400 a 1200 rpm. A análise por FTIR dos grupos químicos presentes nas borrachas após extrusão, levou à escolha da borracha SBR para as formulações, visto que não foi observada a presença de picos associados às reações de oxidação nessa borracha. Para melhorar a transferência de tensão para a borracha foram usados dois *grades* de EPDM e um copolímero etileno/1-octeno. Além das referidas condições de extrusão e dos polímeros selecionados, foram adicionados agentes auxiliares de desvulcanização, polisulfetos alquilfenol 420 e 450, para avaliar sua influência no teor de gel e nas propriedades mecânicas. A formulação com o SBR e EPDM de maior peso molecular (EPDM 4770) foi aquela que apresentou os melhores resultados para o teor de gel (Figura 3.6), compatibilidade e propriedades mecânicas dos revulcanizados.

As análises com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidenciaram a presença de partículas infusíveis nas amostras, sendo que o tamanho dessas partículas era maior quanto menor a compatibilidade entre o termoplástico e a borracha. Menor compatibilidade resulta em menor habilidade de transferir tensão e, conseqüentemente, em partículas de

borracha maiores. Por outro lado, nas amostras contendo agentes auxiliares de desvulcanização, não havia distinção entre a interface das partículas de borracha e outros constituintes da blenda. Atribuiu-se esse resultado à maior velocidade de reação de desvulcanização promovida pelos aditivos, e à habilidade na prevenção das reações de vulcanização. Portanto, a adição dos polisulfetos alquilfenol 420 e 450 diminuiu o teor de gel, pela redução das partículas infusíveis e elevou as propriedades mecânicas pelo incremento da adesão interfacial.

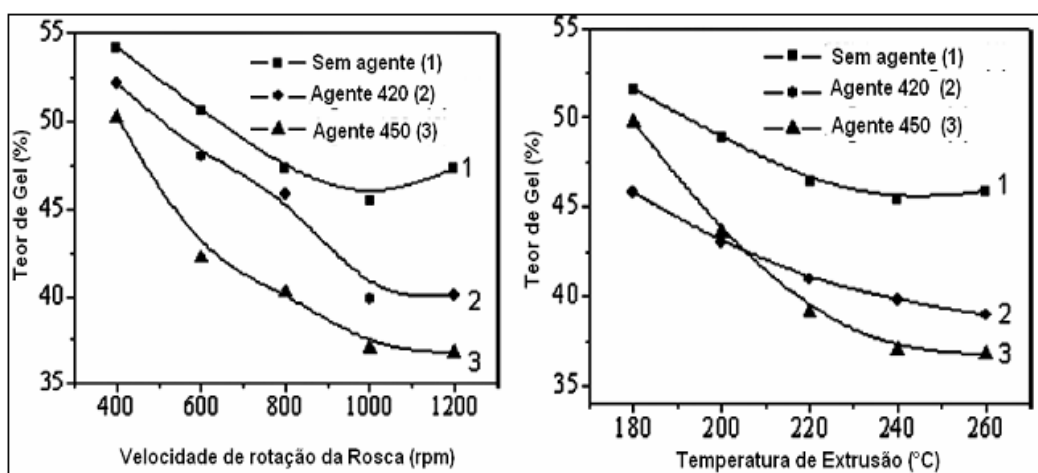


Figura 3.6 Efeito da velocidade de rotação da rosca e da temperatura de extrusão no teor de gel da blenda SBR/EPDM 4770.

Karger-Kocsis e colaboradores [37] estudaram a obtenção de um Termoplástico Elastomérico (TPE) envolvendo a desvulcanização de partículas de borracha de pneu. O TPE era uma blenda constituída por: Polietileno de Alta Densidade (HDPE) pós-consumo; borrachas termoplásticas EPDM com elevado teor de etileno (em torno de 70%) ou SBR; partículas de borracha que possuíam diâmetros entre 0,4 e 0,7 mm, cuja composição em peso era de 30% de BN, 40% de SBR, 20% de BR, 10% de Borracha Butílica (IIR/XIIR) e 32-36% de negro de fumo; e asfalto (*bitumen*). Adotou-se uma série de rotas de processamento visando aumentar a compatibilidade entre as partículas de borracha e os demais constituintes. Uma combinação de métodos tais como tratamento térmico, mastigação em um *Brabender plasticorder* ou em uma extrusora de rosca simples e calandragem em moinho de rolos, resultou em um total de 17 tipos de blendas. Essas blendas foram avaliadas segundo suas

propriedades reológicas em um reômetro cone-placa, resistência à tração e alongação na ruptura, estabilidade térmica por TG, propriedades térmicas em DSC, comportamento viscoelástico por DMA e estimativa da densidade de ligações cruzadas por extração Soxhlet.

A influência do asfalto foi mais significativa nas blendas cujas partículas de borracha foram tratadas termicamente com o asfalto numa calandragem a 40°C. A porcentagem de desvulcanização subiu de 8 para 13% para essas amostras. Além de promover a desvulcanização, o asfalto ativou e funcionalizou a superfície das partículas, favorecendo a compatibilização e a transferência de tensão na interface entre a borracha e o termoplástico. O efeito da compatibilização foi avaliado pelas propriedades mecânicas, DSC e DMA. A alongação na ruptura da blenda HDPE/SBR com partículas de borracha tratadas com asfalto aumentou quase 20 vezes e foi superior àquela composta por HDPE e SBR. O aumento na temperatura de Início de transição vítrea (T_g) e a diminuição de temperatura de fusão cristalina (T_m) medidas por DSC apontam um efeito compatibilizante promovido pela introdução das partículas de borracha tratadas com asfalto. Já as análises de DMA, indicam além do efeito compatibilizante do asfalto, a ocorrência de reações de vulcanização dinâmica entre o asfalto e o EPDM. Reações adicionais de vulcanização (pós-vulcanização) foram atribuídas à presença de enxofre na composição do asfalto.

A estabilidade térmica avaliada por TG indicou não ser necessária a adição de estabilizante à blenda. A estabilidade do material quanto ao processo foi avaliada após seis ciclos de extrusão e a blenda apresentou resultados compatíveis à blenda original quando avaliada a resistência à tração, alongação na ruptura, teor de gel e energia de ativação para o fluxo, o que é um indício favorável ao processo de extrusão do ponto de vista econômico e tecnológico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Compósitos Elastoméricos com Borracha Natural (BN)

Dois tipos de compósitos elastoméricos com BN foram submetidos ao processo de extrusão em extrusora com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante (ERDCI) para desvulcanização da BN.

Um dos compósitos elastoméricos foi o resíduo de pneus automotivos de caminhões de carga, oriundos do setor de reforma de pneus, fornecido pela empresa BRUMA Pneus, que será denominado por “Compósitos de Resíduo de Pneus” (CRP). Em função de sua origem, que pode ser tanto de pneus novos (oriundos de fábrica) como já previamente reformados, e dos mais diversos fabricantes e formulações, não foi possível conhecer a composição deste tipo de compósito. O que foi possível garantir foi uma homogeneização do resíduo, o qual foi recebido na forma de raspas extraídas das bandas de rodagem, conforme mostrado na Figura 4.1. Estes resíduos podiam conter outros tipos de borrachas além da BN, como SBR, BR e EPDM, assim como os mais diferentes tipos de aditivos, e percentuais relativos entre eles.



Figura 4.1 Raspas de pneus automotivos de carga fornecida pela BRUMA pneus. Fonte: Nunes, A. T.

O outro tipo de compósito elastomérico foi de procedência conhecida, ou seja, de um único fabricante e com uma única composição cuja matriz é a

Borracha Natural (BN), e que será denominado por “Compósito de Borracha Natural” (CBN). Este compósito é fabricado e comercializado para ser aplicado por reformadores na banda de rodagem de pneus de carros de passeio. O compósito CBN foi doado pela empresa LEVORIN Pneus e Câmaras. O compósito já estava aditivado com enxofre, mas não tinha sido vulcanizado. A formulação deste compósito não é conhecida, por tratar-se de um produto comercial, e, portanto, segredo industrial da empresa LEVORIN. Posteriormente o compósito de BN foi vulcanizado por moldagem por compressão, moído e submetido à separação granulométrica.

4.1.2 Polímero Termoplástico

Juntamente com as partículas de borracha foi introduzido um polímero termoplástico, com a função de aumentar a seletividade da ruptura das ligações. Esse polímero apresenta ação dupla, pois atua simultaneamente como agente de inchamento e como fluido para transferência de tensão ao compósito elastomérico. Sua introdução possibilita a transferência de maiores tensões de cisalhamento, que podem ser acentuadas pelo aumento da velocidade de rotação e controle da temperatura de extrusão.

Foram utilizados polímeros termoplásticos com Índices de Fluidez (IF), viscosidades, diferentes. Estes termoplásticos foram os seguintes:

- Polipropileno (PP) IF=2,00 g/10 min, comercialmente conhecido por PP 5005 P, fornecido pela SABIC.
- Polipropileno (PP) IF=20,00 g/10 min, comercialmente conhecido por PP H201, fornecido pela BRASKEM.
- Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) IF=2,70 g/10 min, comercialmente conhecido por eb 853, fornecido pela BRASKEM.
- Polietileno de Alta Densidade (HDPE) IF=0,33 g/10 min, comercialmente conhecido por PEAD BRASKEM GF4960, fornecido pela BRASKEM.

Além da viscosidade, os parâmetros de solubilidade dos polímeros exercem influência no processo de desvulcanização. Isto ocorre porque os

parâmetros de solubilidade estão relacionados à capacidade de promover o inchamento dos compósitos elastoméricos. Como o cálculo desses parâmetros envolve a razão entre a variação da energia molar de vaporização e o volume molar [38], o tipo de polímero e sua configuração influenciam o processo de inchamento. A magnitude da solubilidade das poliolefinas frente ao solvente utilizado na extração dos solúveis demonstrou que a configuração da cadeia polimérica exerce influência na solubilidade.

4.1.3 Agente Auxiliar de Desvulcanização (AAD)

O AAD, cuja função era estabilizar os radicais formados pela ruptura das ligações cruzadas durante a extrusão, é uma mistura composta pelos antioxidantes propionato de pentaeritritol tetrakis (3 - (3,5-di-terc-butil - 4 - hidroxifenila)) e fosfito de *tris*-(2,4-di-terc-butilfenila), comercializados, respectivamente, como Irganox 1010[®] e Irgafos 168[®], ambos fabricados pela Ciba. A composição desta mistura de antioxidantes foi de 3 (três) partes em peso Irganox 1010[®] para 1 (uma) parte em peso de Irgafos 168[®].

4.2 Métodos

A seguir, serão descritas as principais metodologias e equipamentos empregados para a desvulcanização da borracha, e as técnicas de análise que permitem determinar a efetividade do processo de desvulcanização por meio da extrusão em rosca dupla co-rotacional e interpenetrante.

4.2.1 Preparação dos Compósitos Elastoméricos para Extrusão

As metodologias e equipamentos utilizados para preparar amostras dos dois tipos de compósitos elastoméricos, que foram submetidos ao processo de extrusão em rosca dupla, estão descritos a seguir.

4.2.1.1 Separação e Purificação dos Compósitos de Resíduos de Pneus

Conforme comentado anteriormente, estes resíduos de pneus contêm diferentes tipos de compósitos, com diferentes formulações, podendo ter além da BN outros tipos de borrachas. Inicialmente, os resíduos de pneus passaram por triagem para a eliminação de constituintes não borrachosos, que incluíam pequenos fragmentos minerais (pedras), fios metálicos e têxteis, que normalmente fazem parte da estrutura dos pneus automotivos. Posteriormente, os resíduos foram lavados e secos em uma estufa a 60 °C por 6 horas e, em seguida, estes resíduos foram moídos e separados granulometricamente.

4.2.1.2 Vulcanização dos Compósitos de Borracha Natural

Os compósitos de borracha natural (CBN) utilizados na reforma de pneus foram fornecidos já acelerados com enxofre, mas ainda não vulcanizados. Para definir as condições ideais para a vulcanização, os compósitos foram avaliados quanto às condições de tempo e temperatura de vulcanização de acordo com a norma ASTM D5289-12. Para este fim foi utilizado um Reômetro de Torque aberto da marca Alpha Technologies, modelo RPA 2000, pertencente ao Instituto CETEPO/SENAI. As curvas reométricas foram obtidas em temperaturas de 130 °C, 150 °C e 170 °C e a partir delas definidos os tempos de início e término da reação de vulcanização.

Definida a temperatura ideal para a vulcanização, foi utilizada uma prensa hidráulica da marca Marconi, modelo MA-098, para vulcanizar placas em diferentes períodos de tempo: 10, 15, 20, 30 e 60 minutos. A pressão utilizada para a vulcanização foi de 15 toneladas. Para a definição do tempo de vulcanização mais adequado foram realizados ensaios de resistência à tração e dureza. Definidos os parâmetros de vulcanização, tempo e temperatura, foram vulcanizadas um total de 52 placas de 300,0 x 300,0 x 3,0 mm, que foram posteriormente picotadas em retângulos cujo comprimento e largura não excediam 10,0 mm.

Foram também avaliadas as propriedades mecânicas de tração dos CBN vulcanizados, para se observar a influência do tempo e temperatura sobre tais propriedades.

4.2.1.3 Moagem dos Compósitos em Moinho de Facas

O moinho de facas utilizado é da marca Wittmann. Previamente ao processo de extrusão em rosca dupla, os dois tipos de compósitos elastoméricos vulcanizados foram moídos em um moinho de facas com peneira fechada, ou seja, *flakes* ou pedaços do compósito permaneciam dentro do moinho sem passar pela peneira. Antes de serem colocados dentro do moinho, os compósitos foram imersos em nitrogênio líquido para que a BN ficasse abaixo de sua Temperatura de Transição Vítrea (T_g), afim de aumentar a rigidez e possibilitar a fratura mecânica.

Após a moagem, as partículas foram separadas granulometricamente em tamanho de partículas adequado ao processo de extrusão. As dimensões das partículas foram da ordem de 30 a 7 mesh, que correspondem à faixa de 0,50 a 3,00 mm. Para a separação granulométrica foi utilizado um agitador de peneiras do tipo magnético da marca Bertel, com modelo não definido.

4.2.2 Processamento dos Compósitos Elastoméricos em Extrusora com Rosca Dupla Co-rotacional e Interpenetrante (ERDCI)

As amostras dos compósitos elastoméricos vulcanizados foram extrudadas em uma ERDCI, da marca Coperion com diâmetro de 35 mm e razão $L/D=44$. O perfil da rosca interpenetrante é mostrado na Figura 4.2. A extrusão foi realizada para os compósitos de resíduos de pneus (CRP) e os compósitos de borracha natural (CBN). A dosagem do material ocorreu por meio de um dosador volumétrico da marca Piovan, modelo MDT 15/2. Antes dos compósitos elastoméricos serem colocados no funil do dosador da extrusora, foram adicionados os AAD e os diferentes tipos de poliolefinas, de

acordo com a formulação de cada uma das amostras. Assim, para entender a influência dos parâmetros do processo de extrusão, dos aditivos e da granulometria do material moído, foram exploradas as seguintes variáveis:

- Velocidade de rotação das roscas,
- Perfil térmico da extrusora,
- Taxa de alimentação da extrusora,
- Antioxidantes (Irganox 1010[®] e Irgafos 168[®]),
- Polímero termoplástico (PP, LDPE e HDPE),
- Granulométrica das partículas.

Desta forma são listadas nas Tabelas 4.1 e 4.2 os delineamentos de experimentos para verificação da desvulcanização da borracha dos dois tipos e compósitos. As amostras das Tabelas 4.1 e 4.2 foram obtidas com cabeçote, mas sem a matriz de extrusão com furos. Assim obteve-se uma fita com dimensões de aproximadamente 70,0 mm x 8,0 mm na saída do cabeçote.

Tabela 4.1 Amostras do compósito de resíduos de pneus (CRP) extrudadas em extrusora com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante (ERDCI), para estudo da desvulcanização de borrachas.

Amostra	Perfil Térmico [°C]*	Vel. Rot. Rosca [rpm]	Taxa de Alim. [kg/h]	Termoplástico [% em massa]	Antioxidante 1010/168 (3:1) [phr]	Granulometria [mesh]**
CRP01	270	150	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 30 e 6
CRP02	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 30 e 6
CRP03	270	550	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 30 e 6
CRP04	270	350	5	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 30 e 6
CRP05	220	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 30 e 6
CRP06***	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 30 e 6
CRP07	270	350	10	25% PP - IF=2,00	0,50	entre 30 e 6
CRP08	220	350	10	15% LDPE - IF=2,7	0,50	entre 30 e 6
CRP09	270	350	20	15% PP - IF=20,00	0,50	entre 30 e 6
CRP10	220	350	10	15% PP - IF=2,00	1,00	entre 30 e 6
CRP11	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	Fina: entre 30 e 14
CRP12	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	Grossa: entre 14 e 6

* Temperatura do cabeçote e das últimas 6 zonas da extrusora de um total de 10 zonas.

** 30-6 Mesh = 0,60-3,36 mm.

*** Amostra obtidas com matriz de extrusão contendo 3 furos com diâmetro de 5,00 mm.

█ Variável, ou variáveis, da amostra CRPxx que diferencia da amostra CBN02.

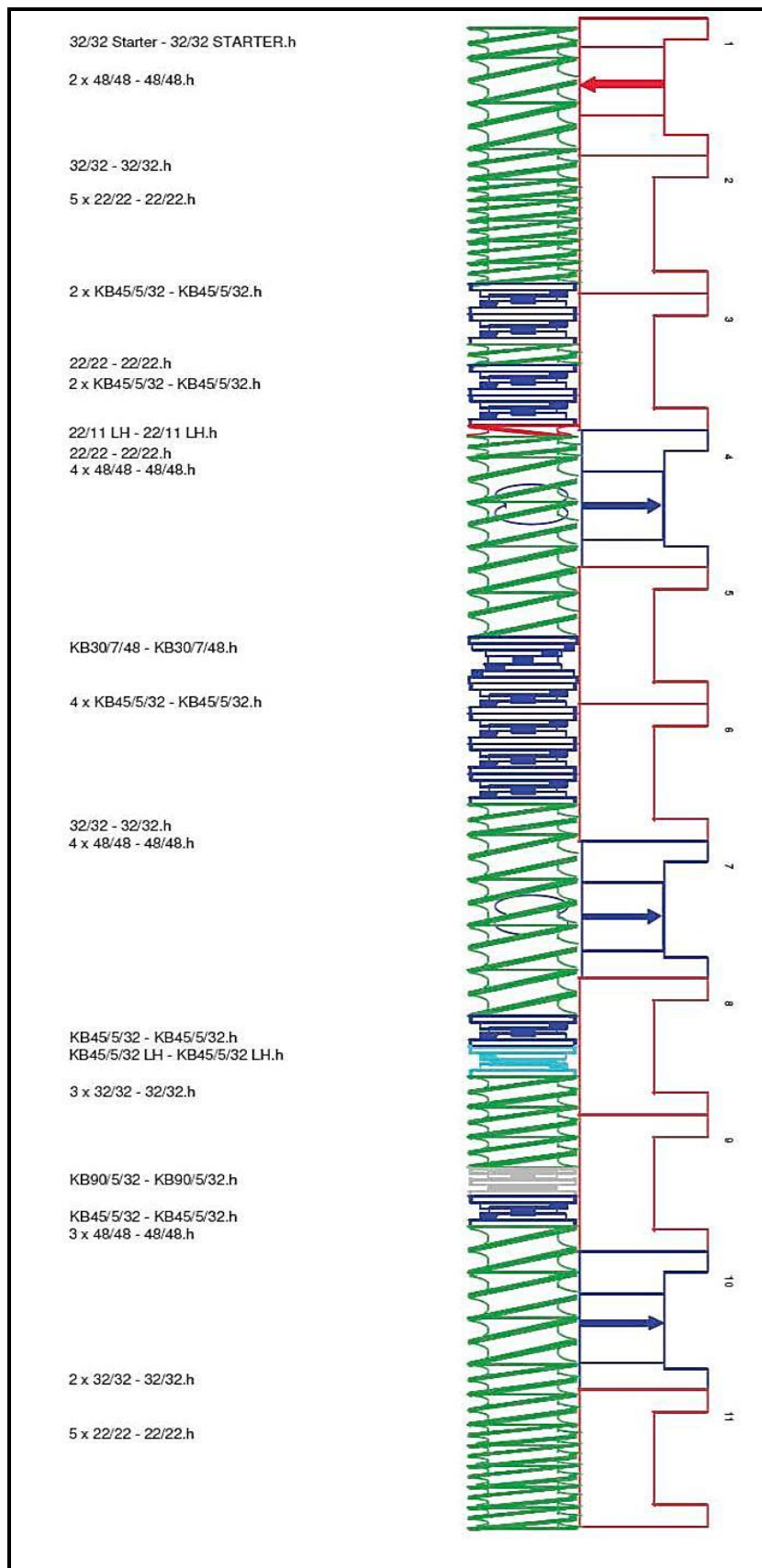


Figura 4.2 Rosca dupla da Extrusora Coperion STS 35 mm de diâmetro L/D=44.

Após a extrusão para desvulcanização das borrachas dos dois tipos de compósitos elastoméricos, tais compósitos foram secos em uma estufa da marca Marconi, modelo MA-035, por 4 horas à 70 °C. As amostras para determinação da fração solúvel foram coletadas no momento em que a extrusão atingia metade do tempo total necessário para a descarga de todo o material, garantindo assim a coleta de amostras submetidas às condições de extrusão planejadas. Para o caso dos CBN, foram selecionados quatro compósitos extrudados que apresentaram maior teor de solúveis, para uma nova compostagem com a BN não vulcanizada. Os compósitos oriundos dessa mistura foram posteriormente vulcanizados, e suas propriedades mecânicas medidas e comparadas ao composto de BN original para pneus.

Tabela 4.2 Amostras do compósito de borracha natural (CBN) vulcanizado submetidas à extrusão em extrusora com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, para estudo da desvulcanização da BN.

Amostra	Perfil Térmico [°C]*	Vel. Rot. Rosca [rpm]	Taxa de Alim. [kg/h]	Termoplástico [% em massa]	Antioxidante 1010/168 (3:1) [phr]	Granulometria [mesh]**
CBN01	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 14 e 7
CBN02	270	550	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 14 e 7
CBN03	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 30 e 14
CBN04	220	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 14 e 7
CBN05	270	350	10	SEM	0,50	entre 14 e 7
CBN06	270	350	10	15% HDPE - IF=0,33	0,50	entre 14 e 7
CBN07	270	350	10	15% LDPE - IF=2,70	0,50	entre 14 e 7
CBN08	220	350	10	15% LDPE - IF=2,70	0,50	entre 14 e 7
CBN09	270	350	20	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 14 e 7
CBN10	220	550	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 14 e 7
CBN11	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	1/3 (30-14) + 2/3 (14-7)
CBN12	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 7 e 10 + mastigada***
CBN13	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,50	entre 12 e 14

* Temperatura do cabeçote e das últimas 6 zonas da extrusora de um total de 10 zonas.

** 14-7 Mesh = 1,41-2,83 mm; 30-14 Mesh = 0,60-1,41 mm; 10-7 Mesh = 2,00-2,83 mm.

*** Partículas de compósitos que estavam mastigadas (mordidas) mas não separadas.

Variável, ou variáveis, da amostra CBNxx que diferencia da amostra CBN01.

4.2.3 Caracterização dos Compósitos Extrudados

Após terem sido extrudados para desvulcanização, os dois tipos de compósitos elastoméricos foram caracterizados, para avaliação da eficiência do processo de extrusão em ERDCI sobre a desvulcanização das borrachas presentes nos compósitos. Assim como nos itens anteriores, a caracterização ocorreu para os compósitos de resíduos de pneus e de borracha natural.

4.2.3.1 Fração Solúvel do Compósito Extrudado

Para avaliar a eficiência do processo de extrusão sobre a desvulcanização da Borracha em ERDCI, as amostras de compósitos elastoméricos extrudados foram submetidas à extração em xileno, para determinação da fração solúvel. O xileno foi escolhido como solvente de extração, pois seu parâmetro de solubilidade se assemelha ao da BN, como pode ser observado na Tabela 2.3 [11].

Para a determinação da fração solúvel, os extrudados foram secos por um período de 4 horas à 70 °C em uma estufa da marca Marconi, modelo MA-035 e moídos criogenicamente. As partículas foram secas sob as mesmas condições dos extrudados, e separadas granulometricamente em dimensões entre 30 e 7 mesh. As partículas de menores dimensões foram inseridas em embalagens feitas de tela metálica com malha 120 mesh que eram vedadas para evitar que as partículas escapassem de seu interior. Cada amostra foi ensaiada em triplicata, sendo imersas em becker que continha 200 mL de xileno. Cada uma das embalagens tipo envelope fechado possuía cerca 670 mg, totalizando aproximadamente 2,0 g de material por amostra. Os envelopes de tela foram previamente pesados ainda vazios, e após a inserção das partículas do compósito extrudado. Os três envelopes fechados de cada amostra foram então imersos em um becker contendo xileno, de acordo com as Figuras 4.3 e 4.4. Cada becker foi previamente limpo com a ajuda de um algodão embebido no solvente de extração para eliminação de gorduras e outros solúveis, e em seguida colocado na estufa permanecendo por 2 horas à

70 °C para evaporação do solvente e da umidade. Ao término da secagem eram transferidos para um dessecador e após equilibrarem a temperatura com o ambiente eram pesados e tinham seu peso anotado.

As amostras de compósitos extrudados de resíduos de pneus da Tabela 4.1 foram imersas em um becker contendo 200 ml de xileno, e mantidas à 70 °C por 8 h. Decorrido as 8 h os envelopes com as amostras foram retirados do becker e lavados com xileno, e em seguida o excesso de solvente foi eliminado colocando-se as amostras na estufa por 4 horas à 70 °C. Finalmente, após a eliminação do solvente as embalagens foram novamente pesadas. A fração solúvel foi determinada pela diferença entre o peso das embalagens antes e após a imersão no solvente. Ao fim do período de extração da fração solúvel, o becker era novamente pesado e a diferença comparada ao conteúdo de solúveis perdido pelas amostras contidas nas embalagens metálicas.

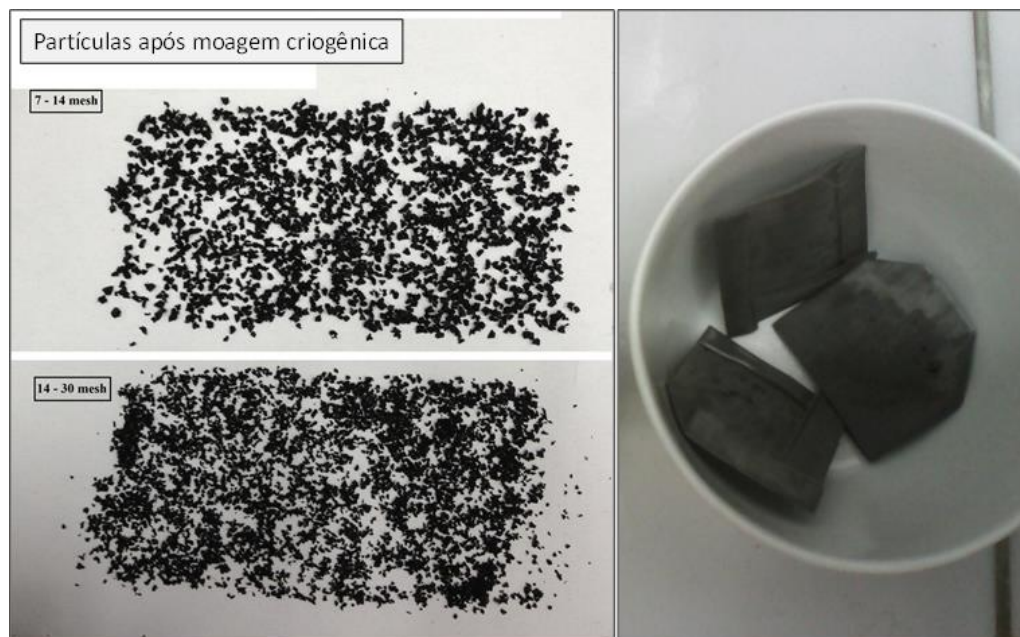


Figura 4.3 Partículas embaladas para extração em xileno. Fonte: Nunes, A. T.

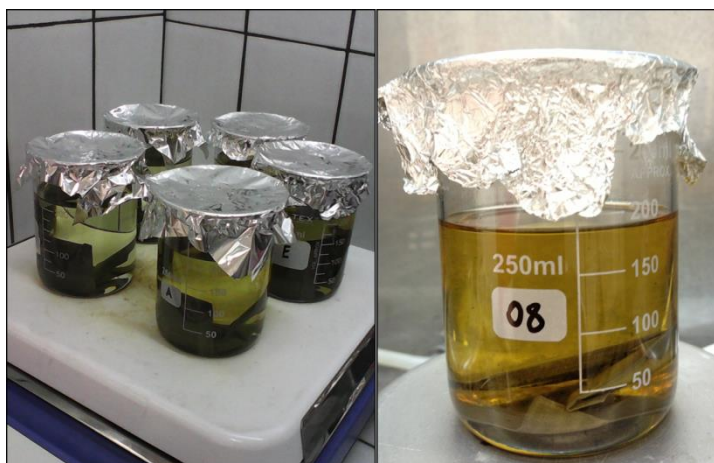


Figura 4.4 Amostras imersas em xileno para extração da fração solúvel. Fonte: Nunes, A. T.

Já para as amostras de CBN para pneus foi realizado um estudo preliminar com a amostra CBN01 para determinar o tempo e temperatura ideal de extração. Foi avaliada a magnitude da fração solúvel extraída das amostras sujeitas à solubilização em xileno, por períodos de 4, 8, 12, 16 e 24 horas em temperaturas de 70 °C. A análise foi feita em triplicata e repetida em uma segunda oportunidade também em triplicata. A influência da temperatura na magnitude da fração solubilizada foi avaliada para um período de imersão de 4 horas em duas temperaturas distintas, 70 °C e 80 °C.

Após a extração e evaporação do solvente os beakers continham material em seu interior, de acordo com a Figura 4.5.

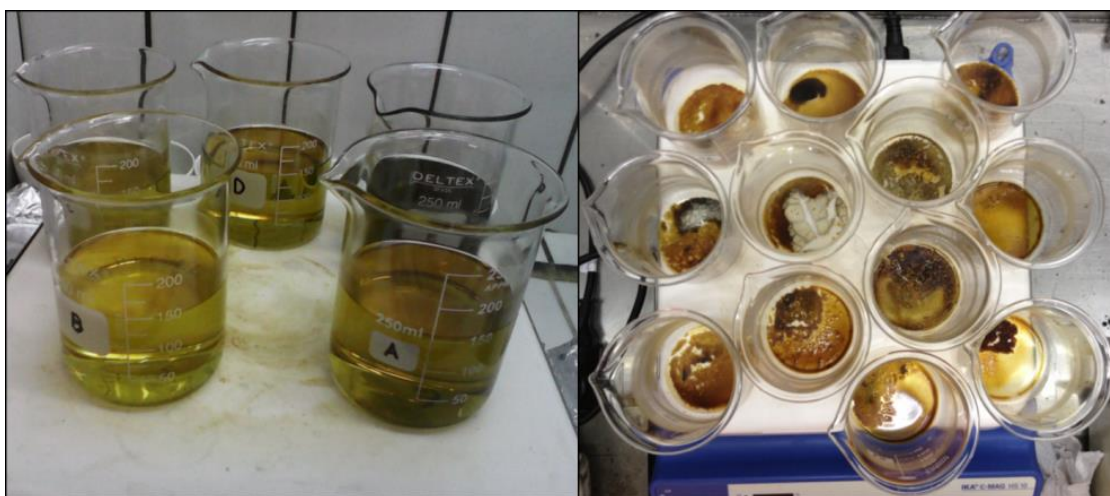


Figura 4.5 Fotos do becker após extração em xileno, onde a) Becker com solvente e b) Becker com o xileno já evaporado. Fonte: Nunes, A. T.

Finalmente, as frações solúveis das amostras dos compósitos elastoméricos extrudados para desvulcanização foram submetidas às técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

4.2.3.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Para observar os principais radicais e ligações químicas dos compósitos elastoméricos, antes e após a extrusão, amostras foram submetidas à espectroscopia no infravermelho (FTIR). Foi utilizado um equipamento da marca ThermoNicolet modelo Nexus 4700 FTIR. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras para uma mesma amostra, com leitura de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução igual a 2 cm^{-1} . A técnica foi aplicada principalmente para identificação do tipo de borracha dos compósitos elastoméricos vulcanizados, assim como para avaliação da desvulcanização.

Os corpos de prova a serem analisados foram obtidos a partir da fração solúvel das amostras extrudadas que foram extraídas de cada becker com o auxílio de uma espátula. A fração solúvel retirada com a espátula foi depositada em pastilhas de KBr que foram preparadas por prensagem. Essas pastilhas apresentavam diâmetro em torno de 10 mm e espessura de 1 a 2 mm. Ao ser depositada sobre a pastilha de KBr a fração solúvel da amostra extrudada formava um filme e o conjunto era então submetido à análise por FTIR para a determinação dos grupos químicos presentes por transmitância da radiação na região do infravermelho.

4.2.3.3 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a decomposição térmica dos compósitos elastoméricos, afim de verificar a estabilidade térmica dos compósitos, os teores de Negro de Fumo (NF) e de resíduos final. Foi utilizado um equipamento com módulo termogravimétrico Hi-Res TGA 2950

acoplado a um analisador térmico TA2000, ambos da TA Instruments. As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) das amostras dos compósitos elastoméricos foram obtidas utilizando taxa de aquecimento de 20 °C/min, e suporte de amostra de alumina. O intervalo de temperatura foi entre 30 °C e 650 °C, sendo que até 550 °C a análise foi realizada sob fluxo dinâmico de nitrogênio (N₂) sendo alterado em seguida para oxigênio (O₂) para determinação do teor de NF.

4.2.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi aplicada aos compósitos elastoméricos de resíduos de pneus e de borracha natural virgem, antes da extrusão e na fração solúvel após extração no xileno. Além disso, a análise foi utilizada nos polímeros termoplásticos. O objetivo principal do DSC foi de avaliar as temperaturas de transição vítrea da BN e de outras possíveis borrachas, no caso dos resíduos de pneus, e as temperaturas de fusão das poliolefinas. A análise foi realizada em um equipamento da marca Mettler Toledo modelo 822e. As curvas de DSC foram obtidas utilizando suporte de alumínio fechado e atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂), vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

4.2.4 Preparação e Caracterização de CBN virgem (não vulcanizados) com CBN desvulcanizado na ERDCI

4.2.4.1 Preparação dos Compósitos CBN virgem/CBN desvulcanizada

Após as treze amostras dos CBN terem sido extrudadas na ERDCI, quatro destas amostras de compósitos foram selecionadas para serem incorporadas ao CBN acelerado com enxofre, mas ainda não vulcanizado. As amostras de CBN extrudadas selecionadas foram CBN01, CBN02, CBN05 e CBN06, que foram obtidos de acordo com a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Condições de preparação dos CBN extrudados (desvulcanizados), que foram adicionados ao CBN virgem.

Amostra	Perfil	Vel. Rot.	Taxa de	Termoplástico	Antioxidante	Granulometria
	Térmico [°C]	Rosca [rpm]	Alim. [kg/h]	[% em massa]	1010/168 (3:1) [phr]	[Mesh]
CBN01	270	350	10	15% PP - IF=1,85	0,50	entre 14 e 7
CBN02	270	550	10	15% PP - IF=1,85	0,50	entre 14 e 7
CBN05	270	350	10	SEM	0,50	entre 14 e 7
CBN06	270	350	10	15% HDPE - IF=0,33	0,50	entre 14 e 7

Os CBN extrudados e desvulcanizados da Tabela 4.3 foram incorporados nas proporções de 25 e 50 % em massa (%m) ao composto elastomérico de BN ainda não vulcanizado, para obtenção dos compósitos da Tabela 4.4.

Para preparar os novos compósitos foi utilizado um misturador de rolos da marca Mecanoplast, modelo C 400 de acordo com a Figura 4.6. A temperatura dos compósitos durante o processamento no misturador de rolos permaneceu entre 80 e 90 °C para evitar vulcanização precoce da BN do compósito. Não foi incorporado enxofre aos compósitos. O enxofre existente para a futura vulcanização foi aquele contido no compósito acelerado, portanto menor que a quantidade ideal fornecida pela fábrica.

Tabela 4.4 Compósitos de Borracha Natural virgem e Borracha Natural desvulcanizada, preparados no misturador de rolos.

Amostra	BN Virgem [%m]	CBN01 [%m]	CBN02 [%m]	CBN05 [%m]	CBN06 [%m]
100BNV	100				
75BNV/25CBN01	75	25			
50BNV/50CBN01	50	50			
75BNV/25CBN02	75		25		
50BNV/50CBN02	50		50		
75BNV/25CBN05	75			25	
50BNV/50CBN05	50			50	
75BNV/25CBN06	75				25
50BNV/50CBN06	50				50

Após o processo de mistura dos dois compósitos, eles foram moldados por compressão em uma prensa da marca Marconi, modelo MA-098 com capacidade de 40 toneladas. Para moldagem foi utilizado um molde de 300 x 300 x 3 mm. As condições para a vulcanização foram: temperatura de 150 °C;

pressão de 15 toneladas; e tempo de 15 minutos. Uma das placas obtidas na moldagem por compressão pode ser observada na Figura 4.7.



Figura 4.6 Fotos do misturador de rolos realizando os processos de mastigação e homogeneização da mistura entre os compósitos de BN extrudado/desvulcanizado e não vulcanizado acelerado com enxofre. Fonte: Nunes, A. T.



Figura 4.7 Placa de compósitos de BN revulcanizados, partir de material desvulcanizado por extrusão em rosca dupla. Fonte: Nunes, A. T.

4.2.4.2 Caracterização dos Compósitos CBN virgem/CBN desvulcanizada

Após a revulcanização dos compósitos por moldagem por compressão, eles foram novamente caracterizados, de acordo com os ensaios descritos a seguir.

Foram realizados testes mecânicos de tração segundo a norma ASTM D412 com corpo de prova tipo C, com velocidade na travessa de 500 mm/mim, em um equipamento da marca Instron modelo 5569. Foram ensaiados seis corpos de prova para cada um dos oito compósitos. Os corpos de prova foram estampados com um molde vazador. Além do teste mecânico de tração, foi realizado teste mecânico de dureza Shore A, em um equipamento da marca Bareiss Prüfgeratebau GmbH modelo Digitest de acordo com a norma ASTM D2240. Ainda que não tenha sido adicionado mais enxofre ou outro constituinte, os resultados foram comparados com o compósito de BN para pneus vulcanizado.

Para verificar a influência do processo de revulcanização da BN extrudada e desvulcanizada, foram realizadas análises dinâmico-mecânicas e da densidade de ligações cruzadas, cujos resultados foram comparados ao compósito vulcanizado a partir de BN 100 % virgem. Os testes dinâmico-mecânicos foram realizados em um Analisador Dinâmico Mecânico (DMA) da marca TA Instruments, modelo de DMA Q800. Os ensaios foram realizados em flexão com garras duplas cantilever em frequência de 1,0 Hz, amplitude de 50,0 mícron, em uma faixa de -100 °C a 25 °C, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min.

A densidade de ligações cruzadas (n) foi determinada a partir da equação de Flory-Rehner, Equação 2.3,

$$- [\ln (1 - v_2) + v_2 + \kappa v_2^2] = V_1 n [(v_2)^{1/3} - v_2/2] \quad (2.3)$$

Além de n , essa equação é composta pelos parâmetros volume molar do solvente (V_1) e fator de interação (κ), que são conhecidos, e pela fração volumétrica da borracha (v_2) em equilíbrio com o solvente. Para determinar v_2 , amostras dos compósitos foram pesadas e em seguida imersas em xileno e também em tolueno, permanecendo nessa condição por 24 horas. Decorrido este tempo, as amostras foram retiradas dos solventes e a massa da amostra

inchada em equilíbrio com o solvente foi determinada por extrapolação. Essa determinação foi feita a partir da perda de massa decorrente da evaporação do solvente, que foi medida a cada 30 segundos durante 300 segundos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados e as discussões referentes à desvulcanização dos compósitos elastoméricos que foram obtidos pelo processo em Extrusora de Rosca dupla Co-rotacional e Interpenetrante (ERDCI). As técnicas de análise química, térmica e composicional empregadas contribuíram para a determinação dos parâmetros de processo e da composição dos extrudados que apresentaram melhores resultados quanto à conversão da estrutura tridimensional (vulcanizada) em bidimensional (não-vulcanizada).

5.1 Caracterização dos Compósitos de Borracha e Termoplásticos

5.1.1 Compostos de Resíduos de Pneus (CRP) de Caminhões

Os Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP), na forma de raspas das bandas de rodagens de caminhões de carga, foram caracterizados quanto aos possíveis polímeros (borrachas e termoplásticos) presentes, e quanto ao teor de carga mineral através da técnica de teor de cinzas ou perda ao fogo. Como a amostra é muito heterogênea, não foi determinado o teor de Negro de Fumo, pois a quantidade amostra para o TG é da ordem de miligramas e não representaria a amostra. Assim buscou-se conhecer pelo menos os polímeros presentes fazendo-se uma extração em Xileno, pois a BN é solúvel nele, e em seguida analisa-los por espectroscopia no infravermelho.

5.1.1.1 Espectroscopia no infravermelho da fração solúvel dos CRP

Na técnica de espectroscopia vibracional por absorção no infravermelho, os comprimentos de onda da radiação eletromagnética que são absorvidos pela amostra determinam seu espectro de absorção. A vibração normal das moléculas compreende diferentes modos: estiramento de ligação, deformação angular e torção. Além disso, os modos de vibração podem ocorrer de forma simétrica ou não, em fase ou defasado, no plano ou fora do plano vibracional.

No espectro de absorção da BN são característicos os picos de absorção em torno de 2962, 2928 e 2855 cm^{-1} . Esses picos são decorrentes do estiramento assimétrico das ligações C-H do grupo $-\text{CH}_3$ (2962 cm^{-1}) [39] e das ligações C-H do grupo $-\text{CH}_2-$ (2928 cm^{-1}), e pelo estiramento simétrico das ligações C-H dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$ (2855 cm^{-1}). No entanto, essas ligações estão presentes em outros polímeros e borrachas, não sendo, portanto, determinantes para a identificação da BN. Particularmente, a região de 400 a 1800 cm^{-1} é conhecida como a região da impressão digital do espectro de IR [40]. De acordo com a ASTM D3677, os picos 1665, 1370, 885, 833 cm^{-1} são relativos à BN. Segundo Nora e colaboradores, a presença de BN é identificada pela presença de picos de absorção nas regiões em torno de 1664, 1450, 1378 e 838 cm^{-1} [41]. Wanga et al, associou aos picos 1662 cm^{-1} a presença de proteínas na BN, ao 1447 cm^{-1} vibração do grupo $-\text{CH}_2-$, e aos picos 1375 e 839 cm^{-1} as vibrações do radical metil ($-\text{CH}_3$) e do hidrogênio, respectivamente, ambos ligados ao carbono da dupla ligação da BN [42].

Segundo Le e colaboradores, os picos 1376 e 888 cm^{-1} podem ser usados para identificação de BN [43]. Segundo esses autores, a elevada intensidade de absorção em 1376 cm^{-1} ocorre devido à absorção da radiação pelo radical metil nas unidades cis-1,4 poliisopreno (IR). Já em 888 cm^{-1} a absorção é decorrente da vibração fora do plano das ligações do grupo CH_2 em $-\text{C}=\text{CH}_2$ nas unidades 3,4 do poliisopreno. Todavia, essa absorção resulta em um pico de baixa intensidade, tornando-o pouco viável na identificação do espectro da BN.

Além da BN, a banda de rodagem de pneus automotivos pode ser constituída por blendas da BN com a Borracha de Polibutadieno (BR) ou com a Borracha de Estireno e Butadieno (SBR) [44, 45]. A BR apresenta os picos de absorção característicos em: 990, 962, 909 e 741 cm^{-1} [46]. Chakraborty e colaboradores usaram a técnica de FTIR para caracterizar o teor de acrilonitrila na Borracha de Acrilonitrila e Butadieno (NBR), e destacaram a região em torno de 969 cm^{-1} como característica da presença de butadieno [47]. Segundo Willis e Liu, em um estudo com a SBR, a região de 980 a 965 cm^{-1} é relativa à vibração da ligação entre o hidrogênio e um dos carbonos da dupla ligação do

butadieno e em torno de 700 cm^{-1} a absorção correspondente ao anel benzênico do estireno. Os picos característicos no espectro de absorção da SBR são os seguintes: 1490, 962, 909, 758 e 699 cm^{-1} [46].

Na Figura 5.1 é apresentado o espectro de absorção da fração solúvel do compósito de resíduo de pneus.

Os picos, ou bandas de absorção, observados foram: 1710, 1595, 1538, 1496, 1459, 1398, 1376, 1307, 980, 964, 745, 720 e 699 cm^{-1} . Os picos em 1496, 1376, 980 e 699 cm^{-1} podem ser identificados em espectros da SBR, BR ou da BN. No entanto, os picos de absorção identificados na fração solúvel do resíduo não apresentam um padrão de absorção que possa ser correlacionado diretamente às borrachas que podem compor a banda de rodagem dos pneus. Uma possível explicação é quanto à composição desses resíduos e uso. O resíduo, sendo constituído por variados tipos de borrachas, possuem diferentes tipos de cargas, reforços e aditivos em sua formulação. Além disso, provavelmente, foram submetidos aos mais diferentes tipos de ambientes, o que implica em diferentes histórias térmicas e solicitações mecânicas. Como o tempo de vida das borrachas que compõem o resíduo não é conhecido, não pode ser descartada a ocorrência de degradação. É possível que as bandas de absorção não associadas às borrachas sejam relativas a grupos contendo: nitrogênio (NO_2), absorção em 1538 cm^{-1} [48], embora outros pesquisadores tenham associado essa banda ao estiramento da ligação dupla entre carbonos do poli-isopreno [49]; íon carboxilato ($-\text{COO}^-$), 1595 e 1398 cm^{-1} [48]; e, carbonila, 1710 e 1307 cm^{-1} [48]. Os picos 1459 e 720 cm^{-1} podem ser atribuídos, respectivamente, ao modo de vibração simétrica e torção de grupos metilênicos, enquanto que em torno de 745 cm^{-1} as vibrações podem ser decorrentes de alcenos, alcinos ou aromáticos [48].

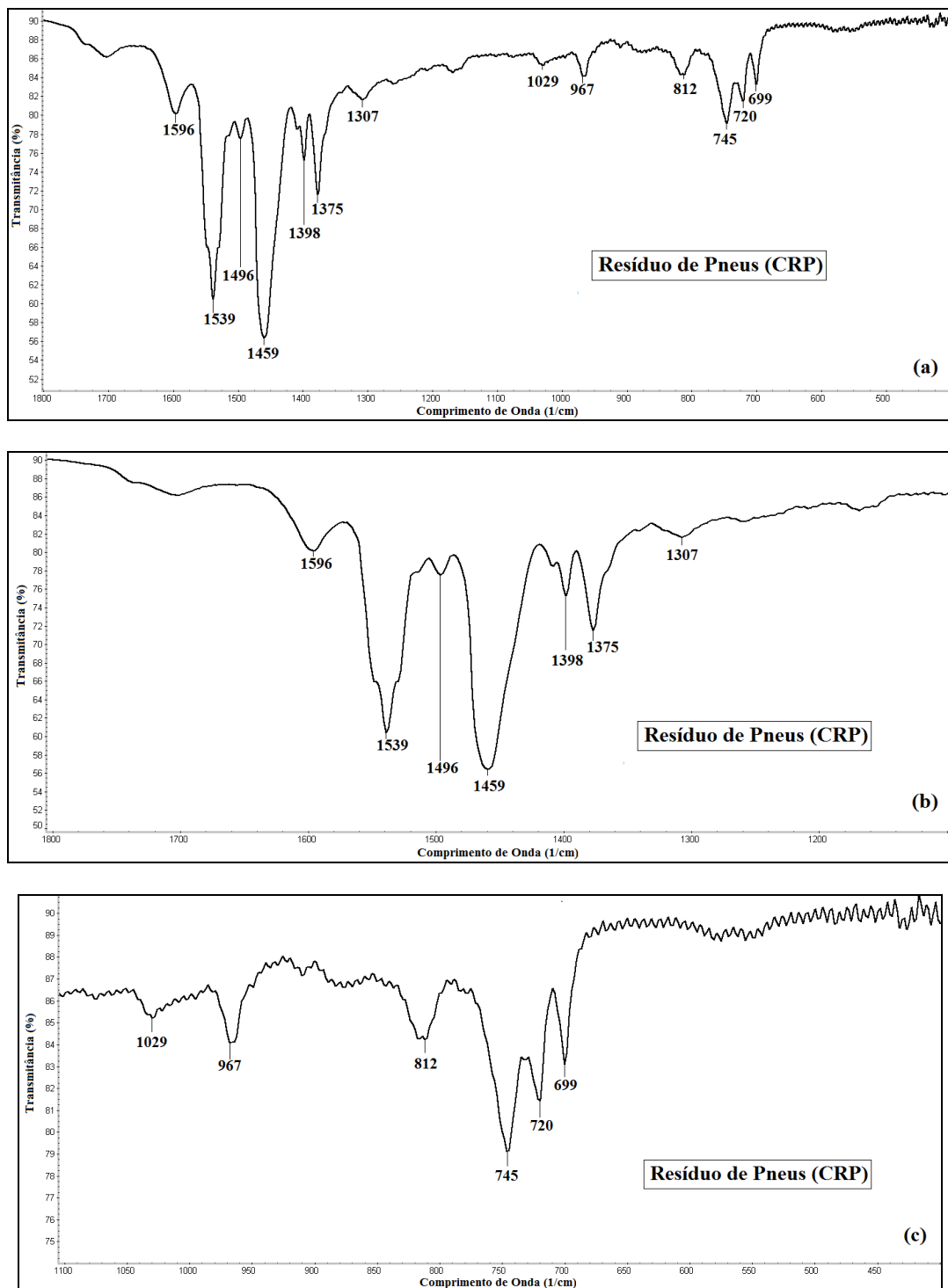


Figura 5.1 Espectroscopia no infravermelho da fração solúvel extraída em Xileno do Compósito de Resíduo de Pneu: (a) 1800 – 400 cm^{-1} ; (b) 1800 – 1100 cm^{-1} ; (c) 1100 – 400 cm^{-1} .

5.1.1.2 Teor de Cinzas dos Compostos de Resíduos de Pneus

O percentual de materiais inorgânicos, tal como cargas minerais, contido nos compostos poliméricos pode ser dimensionado pela massa residual (cinzas) resultante, após a queima do composto. A determinação do teor de cinzas foi feita de acordo com a norma ASTM D 5630, e o resultado obtido foi de 3,5 % em massa (%m). A micrografia das cinzas oriunda da queima do CRP foi obtida pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e é apresentada a seguir, Figura 5.2.

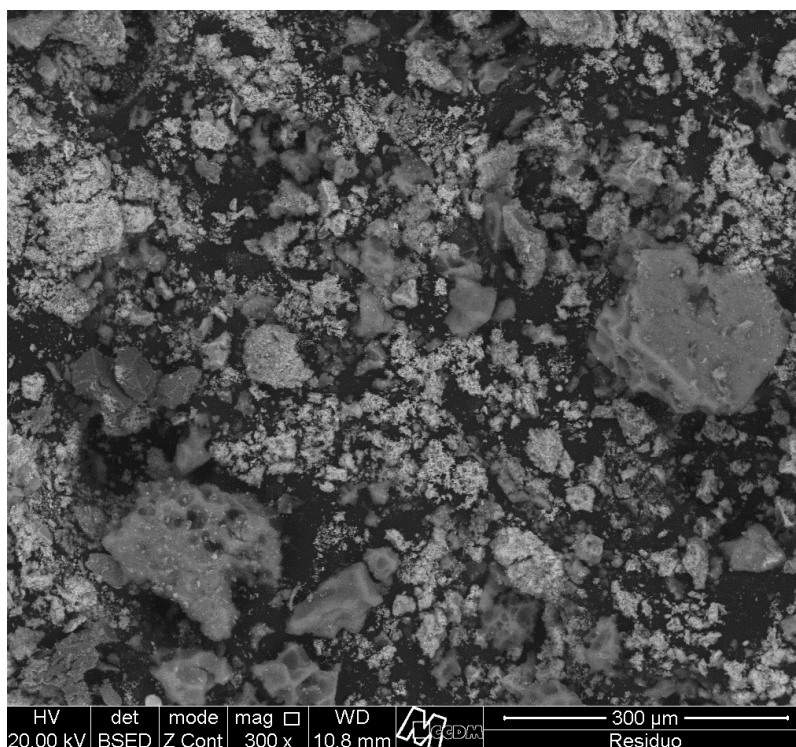


Figura 5.2 Micrografia das cinzas do CRP.

A maior parte dos elementos químicos e materiais contidos nas cinzas são relativas às cargas que são comumente incorporadas às borrachas. Dentre as cargas comerciais mais usadas destacam-se o talco, argila, carbonato de cálcio, sílica e o negro de fumo [49]. Os elementos químicos O, Mg, Ca, K, Si, Zn, Ti, P e S foram detectados nas cinzas do resíduo por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), destacando-se o Zn, Si e O. No caso das borrachas, podem estar presentes entre as cinzas dióxido de silício (SiO_2) e os óxidos de cálcio (CaO), de alumínio (Al_2O_3), de magnésio (MgO), zinco

(ZnO) e titânio (TiO) [44]. A curva de energia dispersiva de raios-X das cinzas do CRP é apresentado na Figura 5.3.

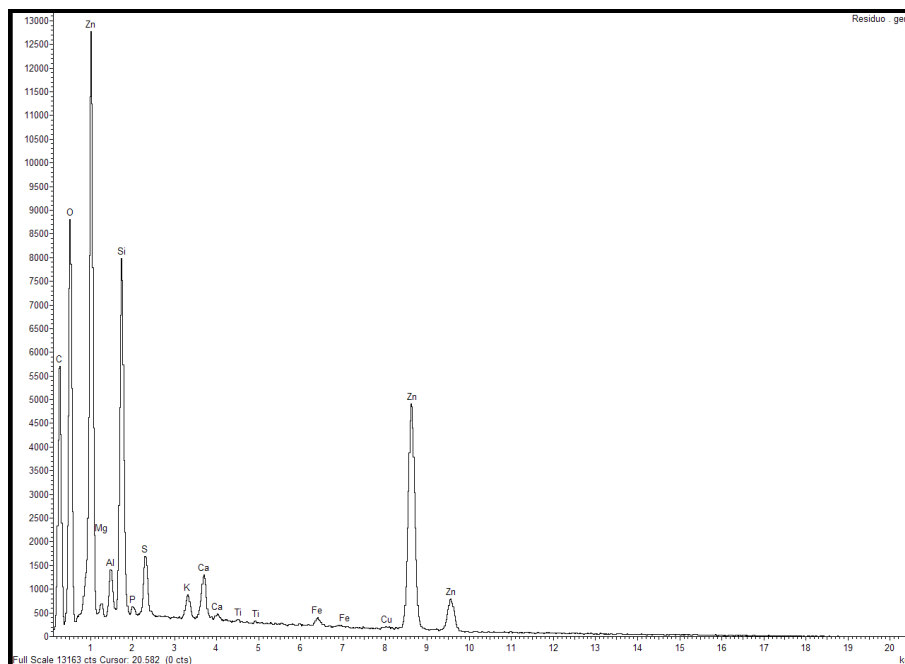


Figura 5.3 Curva de energia dispersiva de raios-X das cinzas do CRP.

5.1.1.3 Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica da BN é uma característica que depende da origem do látex, da massa molar, da formulação do composto, do ambiente ao qual a borracha é exposta. Martins e colaboradores analisaram a estabilidade térmica de três clones de BN [50], e observaram que um único pico em torno de 375 °C, na curva Termogravimétrica Derivada (DTG), para cada um dos clones. Isto indica que a degradação térmica ocorre em apenas um estágio. Além disso, as curvas TG e DTG referente aos clones eram praticamente idênticas em seu formato. A degradação térmica ocorreu entre 300 e 450 °C, sendo que houve redução de 85 %m nessa faixa de temperatura.

A estabilidade térmica de uma determinada BN com Mn de $7,8 \times 10^5$ g/mol foi discutida por Asaletha e colaboradores [51]. Entre 267 e 458 °C ocorreu redução de 86 %m de BN e em torno de 375 °C, e foi identificada pelo pico na curva DTG a temperatura na qual a taxa de perda de massa foi máxima. Segundo Mathew e colaboradores, a BN estudada por eles

apresentou redução de 85 %m com a ocorrência da degradação térmica entre 277 e 386 °C, e pico em 364 °C [52]. Em outro estudo, Hinchiranan e colaboradores estudaram a estabilidade térmica da BN que compunha uma blenda, e observaram perda de massa entre 358 e 410 °C, com taxa máxima de perda de massa em 384 °C [53]. Jincheng e Yan identificaram a ocorrência de duas etapas durante a degradação térmica da BN. A primeira entre 260 e 360 °C e a segunda entre 360 e 470 °C, com a taxa de máxima redução mássica em 360 °C [54].

Wang e colaboradores estudaram a estabilidade térmica da BN e relataram que a degradação ocorre entre 333 e 428 °C, com pico na curva DTG em 372 °C [42]. Agostini e colaboradores estudaram um látex contendo 40 %m de 1,4-cis-poliisopreno e membranas preparadas a partir desse látex [55]. Nas análises termogravimétricas foram identificadas três regiões, tanto para o látex quanto para as membranas. No látex, a decomposição térmica da BN ocorreu entre 270 e 420 °C, com pico em 335 °C, e na membrana entre 280 e 395 °C, com redução de 85 %m e taxa máxima de redução mássica em 339 °C. Assim, a análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos CRP, e sua composição percentual. Foram avaliados os CRP não extrudados e também a fração solúvel desse resíduo após sua extrusão.

Na Figura 5.4 é apresentada a TG do CRP não extrudado, onde pode ser observado que ocorreu uma série de reduções no conteúdo mássico da amostra do CRP não extrudado, ao longo da faixa de temperatura estudada. Do início da corrida até 310 °C houve redução de 5,4 %m. Essa perda de massa pode ser atribuída a compostos como o óxido de zinco, ácido esteárico, antioxidantes, aceleradores e óleos de processo [56]. No entanto, uma fração destes constituintes pode não ter sido degradada, como o ZnO [57]. Entre 310 e 545 °C ocorreram quatro reduções distintas de massa, sendo que as três primeiras podem ser atribuídas às borrachas que compõem a banda de rodagem de pneus automotivos.

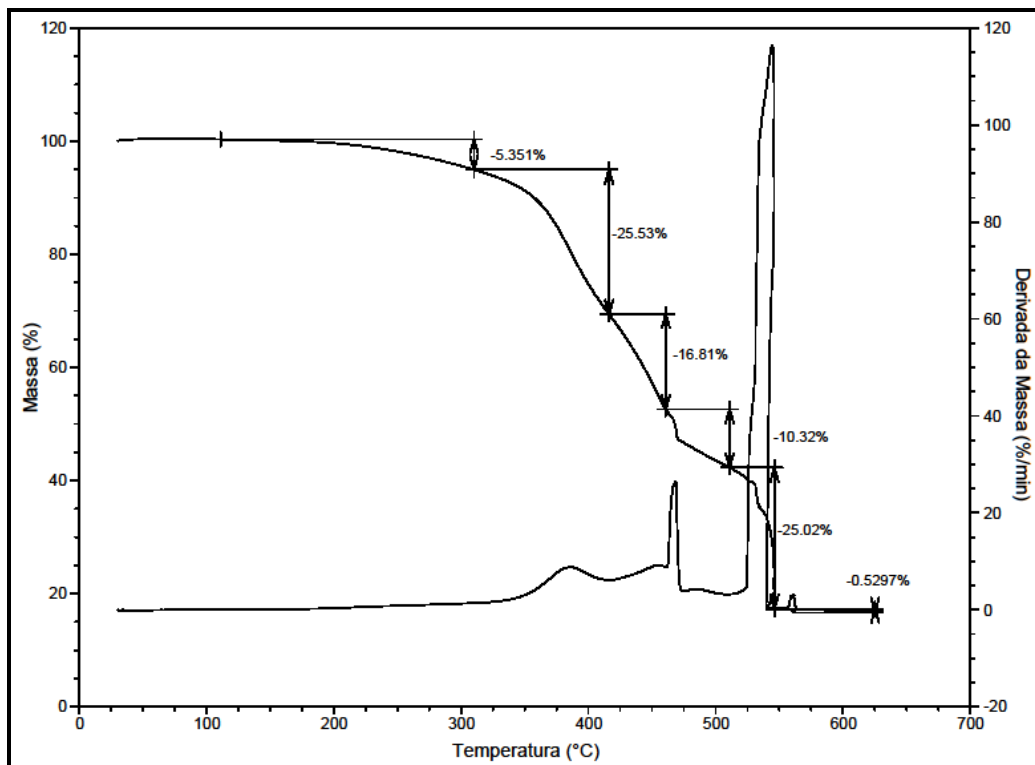


Figura 5.4 Análise termogravimétrica dos Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP) não extrudados (raspas originais).

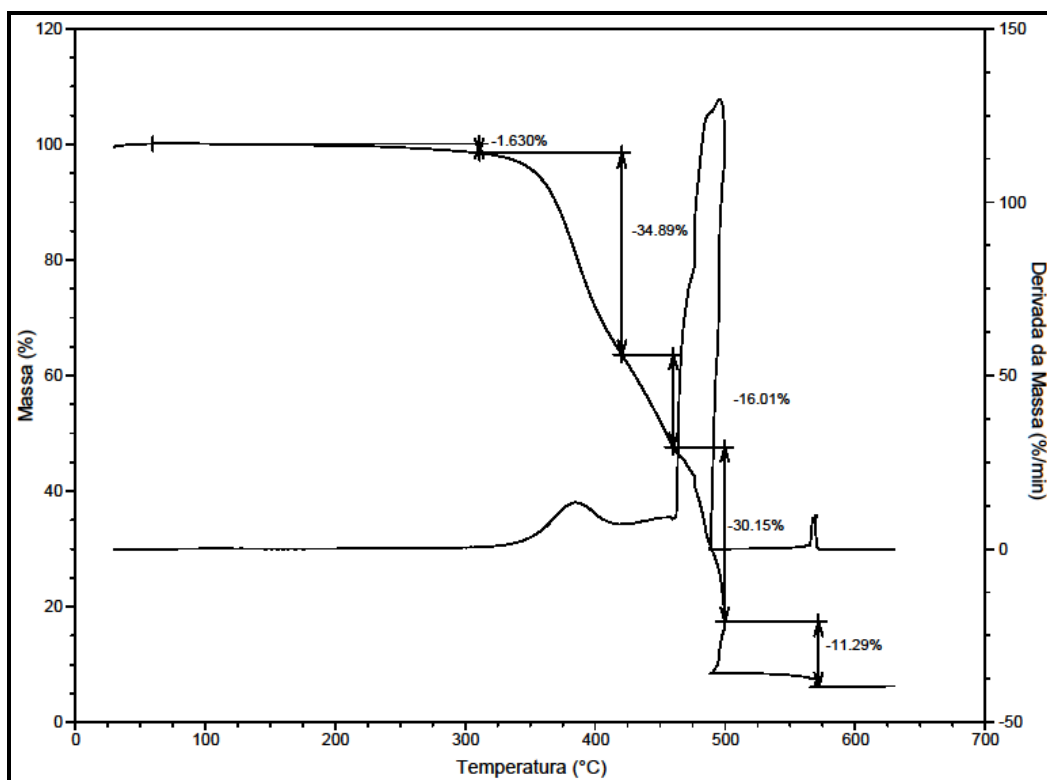


Figura 5.5 Análise Termogravimétrica da fração solúvel dos Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP).

A partir de 310 °C até 415 °C ocorreu redução de 25 %m, que pode ser atribuída à BN. E entre 415 e 460 °C, a redução foi de 17 %m. Essa última perda pode ser referente às moléculas formadas a partir de reações de despolimerização da BN tais como limoneno ($C_{10}H_{26}$), cuja formação é favorecida nessa faixa de temperatura, dipenteno, compostos aromáticos ou outros hidrocarbonetos [45]. Os produtos da degradação térmica da BN, do SBR ou do BR, são hidrocarbonetos como alcanos, alcenos e aromáticos de baixo peso molecular, cuja formação depende da taxa de aquecimento, tipo de atmosfera, coeficientes de transferência de calor e massa, fluxo de gases formados e do equilíbrio estabelecido entre as substâncias reagentes e os produtos [49]. Uma perda 10 %m ocorreu entre 460 e 510 °C. É possível que essa perda esteja associada a formação de compostos aromáticos, como benzeno e estireno, cuja formação é favorecida nessa faixa de temperatura [45, 49]. Como o CRP é constituído de borrachas de fontes desconhecidas, é possível que tenham ocorrido reações entre os diferentes tipos de borrachas e os aditivos das formulações, resultando em compostos estáveis em temperaturas elevadas. Entre 510 e 545 °C foi registrada uma perda de 25 %m, atribuída ao negro de fumo. Tipicamente, o teor de negro de fumo incorporado gira em torno de 25 a 35 %m e 60 a 65 %m de borracha [45]. A corrida foi realizada até 650 °C e ao término do ensaio restaram 17 %m de resíduo.

Na Figura 5.5 é apresentada a curva de TG da fração solúvel do CRP extrudado, onde podem ser observadas características semelhantes aos CRP não extrudados apresentados na Figura 5.4. A massa da fração solúvel do CRP praticamente não foi reduzida até aproximadamente 315 °C. A literatura relata que a BN começa a apresentar degradação estrutural a partir de 300 °C [49]. Entre 315 e 420 °C ocorreu redução de 35 %m, com pico na curva DTG em 383 °C. A massa continua a ser consumida até 475°C, sofrendo redução de 16 %m. Acima de 475 °C até 500 °C ocorreu uma intensa reação (pico em 489 °C) que resultou em decréscimo de 30% do conteúdo mássico inicial. Entre 500 e 575 °C cerca de 11 %m foi perdido. A transição do fluxo de nitrogênio para oxigênio foi programada para acontecer quando a temperatura

atingisse 550 °C, levando a combustão do negro de fumo presente. No entanto, alguns indícios levam a crer que um percentual significativo do negro de fumo foi consumido em temperatura inferior à esperada. Em primeiro lugar, para o pico mais intenso observado na curva DTG, entre 475 e 500 °C, não há correspondência na literatura consultada entre esse intervalo e a estabilidade térmica da BN, SBR ou BR. O que se propõe é a conversão do poli-isopreno em hidrocarbonetos menores, principalmente compostos aromáticos para essa faixa de temperatura [45, 49]. O teor de resíduo resultante é de 6 %m, provavelmente constituído por resíduos sólidos decorrentes da despolimerização das moléculas de borracha [49].

5.1.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) fornece informações das variações da capacidade calorífica que acompanham as transformações físicas ou químicas que ocorrem durante o aquecimento do material analisado [49, 50]. Para as borrachas, a técnica de DSC é sensível para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g). A transição vítrea ocorre quando há mudança do comportamento mecânico vítreo para o comportamento borrachoso. Na curva de DSC, esse fenômeno ocorre com variação na capacidade térmica do material que, considerando um eixo exotérmico, será percebida como uma variação na linha base [49], ou queda do fluxo de calor. A temperatura na qual se dá esta mudança de comportamento térmico é a temperatura de transição vítrea (T_g), que é uma transição termodinâmica de segunda ordem.

Uma amostra dos compostos de resíduos de pneus (CRP) foi submetida à análise de DSC, e a curva resultante é apresentada na Figura 5.6. Na mesma Figura também é apresentada a curva referente à fração solúvel do resíduo. O resíduo previamente lavado e moído apresentou T_g em torno de -59,86 °C, enquanto que a T_g de sua fração solúvel foi de aproximadamente -50,8 °C. Na literatura, os valores encontrados para a T_g da BN termoplásticas (não vulcanizada) e da BN vulcanizada são, respectivamente, -72 °C e -63 °C

[49]. No entanto, dependendo da origem e dos aditivos presentes, a T_g do BN vulcanizada por situar-se em um intervalo de temperatura um pouco superior. Dall'Antônia e colaboradores vulcanizaram quatro clones de BN e de uma BN comercial, e mediram a T_g por DSC [49]. A faixa encontrada foi para a T_g foi entre -57 e -59 °C.

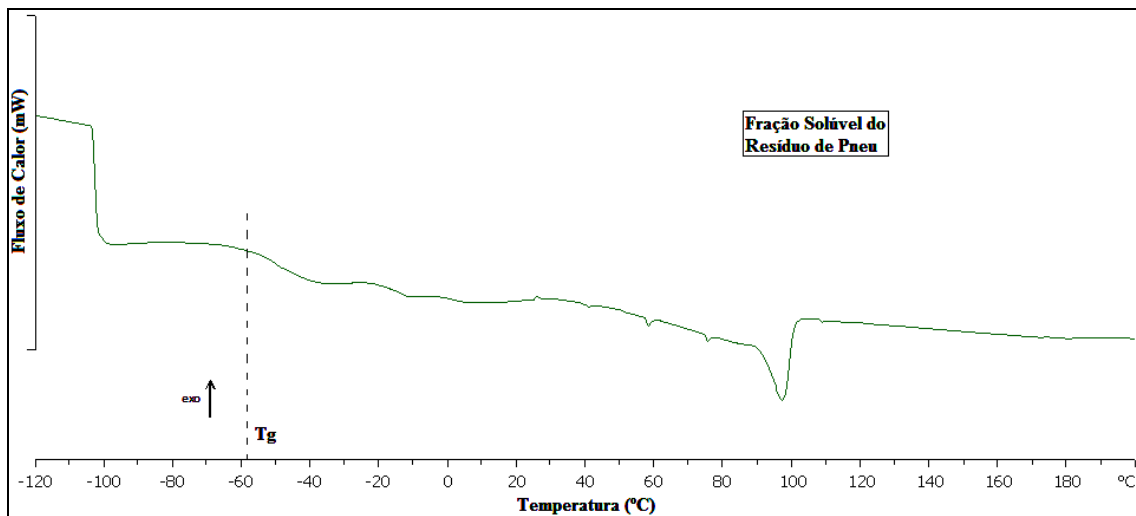
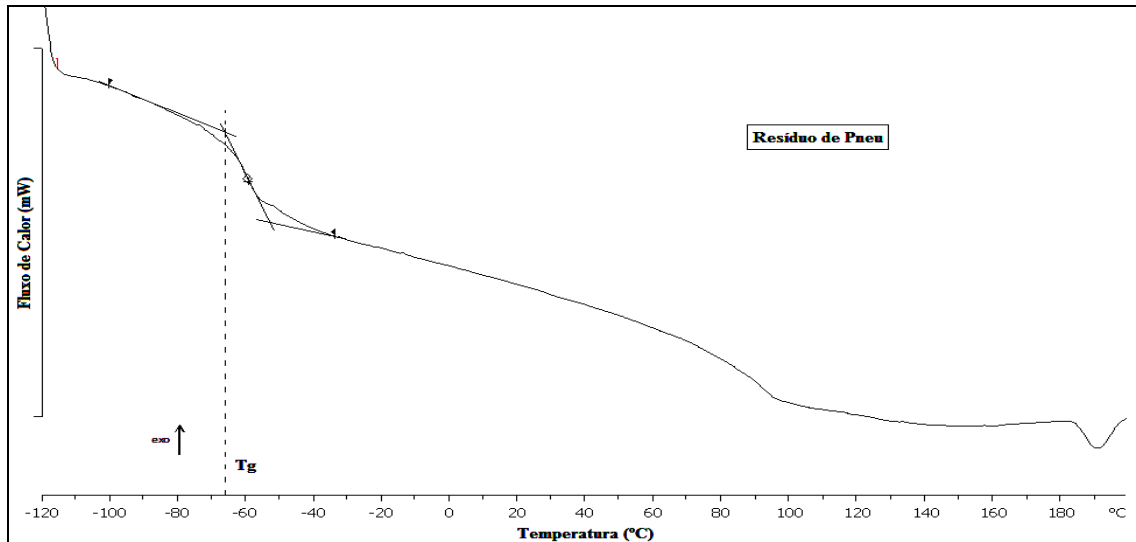


Figura 5.6 Termograma de DSC do Composto de Resíduo de Pneus (CRP) não extrudado e de sua fração solúvel após extrusão.

A diferença entre as T_g 's das raspas de CRP não extrudado e de sua fração solúvel, pode ser explicada pela maior interação intermolecular que pode ter ocorrido entre as moléculas que constituem a fração solúvel. As moléculas solúveis não estão ligadas à estrutura tridimensional da borracha, e não sofrem influência de aditivos, como no caso do composto de BN para pneus. Conseqüentemente, a restrição à mobilidade das cadeias é atingida em

maiores temperaturas e, portanto, um fluxo de calor maior é necessário para as moléculas da fração solúvel adquirem mobilidade, aumentando o valor da Tg. Já para os CRP não extrudados, as moléculas estão ligadas à rede tridimensional e possuem aditivos, diminuindo a interação entre as moléculas, e como consequência em temperaturas mais baixas ocorreria mobilidade molecular e se manifestaria a transição vítrea.

Os valores da Tg do CRP são condizentes com os reportados pela literatura por BN. Mathew e colaboradores, que estudaram a estabilidade térmica de uma blenda constituída por BN e Poliestireno (PS), sendo que a BN utilizada possuía Tg de -72 °C [52]. Em um estudo conduzido por outro grupo de pesquisadores, uma blenda constituída também por BN e PS foi analisada termicamente por DSC, e a Tg da BN pura foi relatada como sendo de -49 °C [51]. Por meio de DSC, Martins e colaboradores verificaram a temperatura de -59 °C para a Tg de três clones de BN vulcanizados [50].

5.1.2 Caracterização do Composto de Borracha Natural (CBN) vulcanizado e não vulcanizado

O Composto de Borracha Natural (CBN) foi caracterizado quanto aos grupos químicos característicos presentes antes e após a vulcanização, bem como, quanto à estabilidade térmica e ao comportamento termomecânico. O CBN é um composto homogêneo, de formulação controlada, mas não conhecida pelo fato de ter sido produzido por uma empresa e que não revelou sua formulação, e a característica principal que é ser constituído apenas por Borracha Natural como matriz polimérica. Além da Borracha Natural, a formulação contém negro de fumo, enxofre e demais aditivos comumente empregados na formulação do composto de BN para a banda de rodagem de pneus de carros passeios, que normalmente são compostos mais macios que aqueles usados para pneus de carga.

5.1.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Foram observadas diferenças entre os grupos químicos presentes na fração solúvel dos CRP e dos CBN vulcanizado. Também foi possível observar alteração do padrão de absorção do IR no CBN antes e após a reação de vulcanização. Segundo a norma ASTM D 3677, os picos de absorção característicos da BN são aqueles associados aos comprimentos de onda 833, 1370, 1665, 885 e 735 cm^{-1} . Com relação aos comprimentos de onda do CBN não vulcanizado, os grupos químicos observados não correspondem exatamente aos que são descritos pela norma, embora a discrepância observada para algumas bandas de absorção seja pequena.

Porém, é notável a diferença entre o espectro de absorção do CRP, apresentado na Figura 5.1, quando comparado ao espectro de absorção do CBN vulcanizado, apresentado na Figura 5.7. Apenas no CRP ocorreu absorção nas regiões em torno de 1595, 1538, 1496, 1459, 1398, 980, 745, 720 e 699 cm^{-1} . Conforme discutido na seção 4.1.1.1, esses picos de absorção são relativos ao íon carboxilato (1595 e 1398 cm^{-1}), ligações com o nitrogênio (1538 cm^{-1}), vibrações de ligações químicas presentes na SBR (1496 e 699 cm^{-1}) e na BR (980 cm^{-1}), deformação simétrica e torção de grupos metilênicos (1459 e 720 cm^{-1}) e um pico de absorção que pode ser atribuído a outros grupos orgânicos tais quais alcenos, alcinos ou aromáticos (745 cm^{-1}).

A banda característica da carbonila (1710 cm^{-1}) é comum tanto para a fração solúvel de CRP quanto para o CBN, indicando alguma degradação da BN durante o processo de extrusão. No entanto, em nenhum dos espectros de absorção foram identificadas as bandas de absorção características das ligações de enxofre. Embora tenham sido vulcanizadas com enxofre, as ligações dissulfídicas e as ligações Carbono-Enxofre não são facilmente detectadas por FTIR, pois a intensidade dos picos não é significativa [58]. Na figura 5.7 a e 5.7 c não há pico de absorção que caracterize a presença de enxofre. A vibração devido ao estiramento da ligação entre átomos de enxofre resulta em uma banda de absorção de pouca intensidade que situa-se entre 500 e 400 cm^{-1} no espectro de FTIR [58]. As bandas de absorção referente ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação $-\text{C-S-C}-$ encontra-se,

respectivamente, em 689 e 672 cm^{-1} [48]. Enquanto alguns grupos químicos são identificados apenas, ou mais facilmente, por FTIR, outros são identificados por meio da Espectroscopia Raman, de maneira que as técnicas se complementam [58]. Algumas vezes a espectroscopia Raman é usada para sanar dúvidas quanto aos grupos cuja identificação é duvidosa ou inconclusiva, ou mesmo quando não é possível a determinação por FTIR [58].

Com relação aos CBN há pouca diferença entre os espectros dos compósitos vulcanizados e não vulcanizado. O CBN não vulcanizado difere devido à presença de grupos que indicam oxidação em 1310 e 1089 cm^{-1} , carbonila e éter, respectivamente, e pela presença dos grupos 836 e 798 cm^{-1} (grupos vinílicos). O grupo vinílico também está presente no CBN vulcanizado, porém é indicado por apenas um pico em 815 cm^{-1} . Os picos de absorção comuns aos CBN são: 1710, 1644, 1449, 1375, 964 e 887 cm^{-1} . Com exceção do pico em 1710 cm^{-1} , referente à carbonila, os demais decorrem de vibrações relacionadas ao grupo vinílico: (1644 cm^{-1} , C=C [58, 59]), (1449 cm^{-1} , -CH₂- [42, 59, 60]), (1375 cm^{-1} , -CH₃ [43, 58, 60]), (964 cm^{-1} , C=C-H [44]) e (887 cm^{-1} , -C=CH₂ [43, 58, 61]). A ausência de picos de absorção que possam ser atribuídos às ligações de enxofre no CBN vulcanizado decorre da baixa intensidade de absorção pelas ligações S-S e S-C [48]. A banda de absorção relativa à vibração da ligação disulfídica (S-S) situa-se na faixa de 500 a 400 cm^{-1} [58]. Sulfonatos, sulfatos e ácidos de enxofre apresentam frequências de vibração entre 1415 e 1055 cm^{-1} [58]. A espectroscopia Raman é mais indicada para a caracterização do enxofre nos compostos devido ao comportamento eletrônico desse elemento químico, que em geral, estabelece ligações de caráter pouco polar, e dificulta sua determinação pela técnica de FTIR [48].

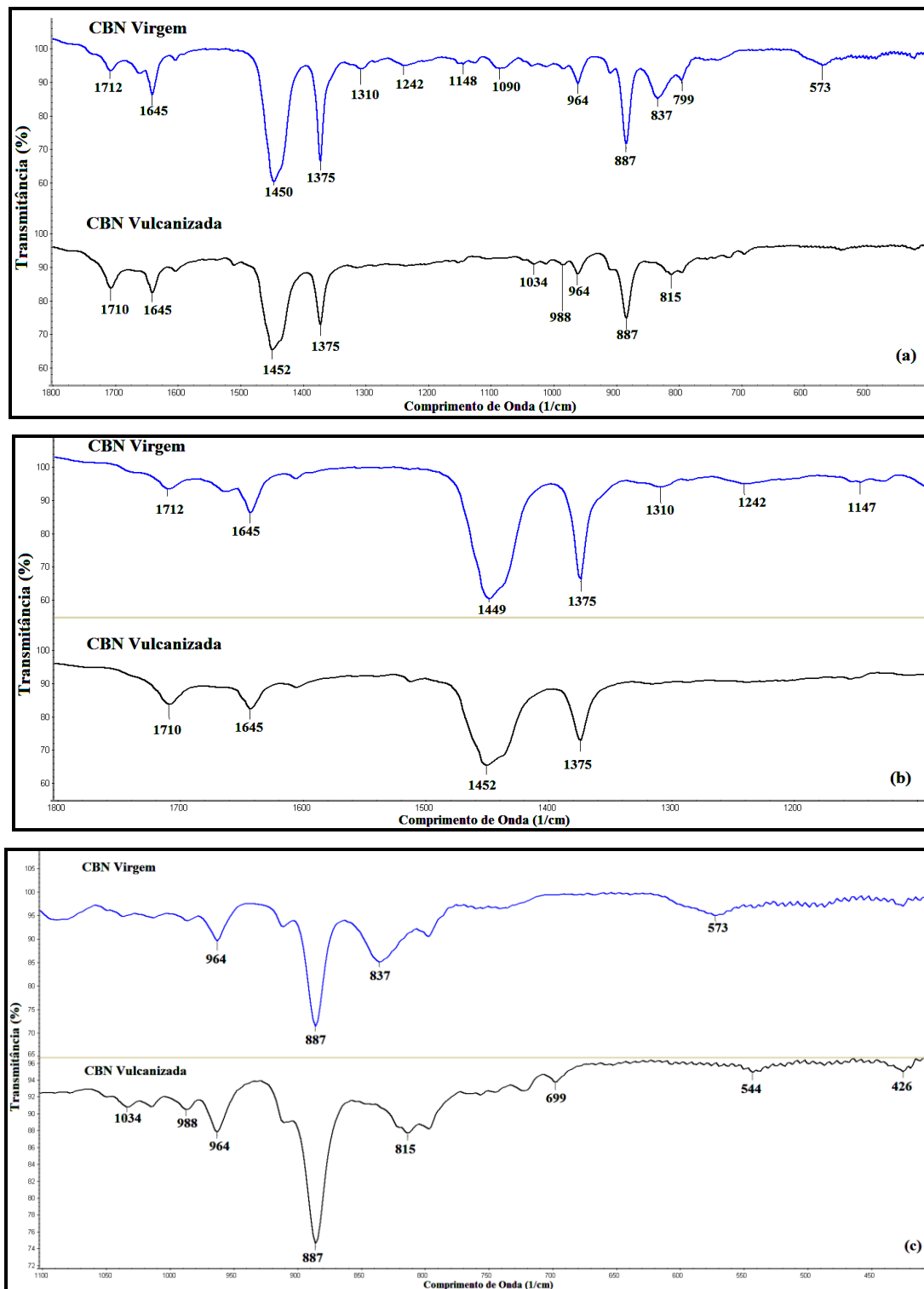


Figura 5.7 Espectros de absorção na região do infravermelho do Composto de BN virgem (não vulcanizada) e do Composto de BN vulcanizada: a) 1800 – 400 cm⁻¹; b) 1800 – 1100 cm⁻¹; c) 1100 – 400 cm⁻¹.

5.1.2.2 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas para a determinação do percentual de carga mineral do CBN não vulcanizado (composto como recebido) foi feita em concordância à norma ASTM D5630. Como resultado foi obtido o teor de cinzas de 2,40 %m. Abaixo, na Figura 5.8, é apresentada a micrografia do resíduo resultante da queima do CBN não vulcanizado. A micrografia foi obtida pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

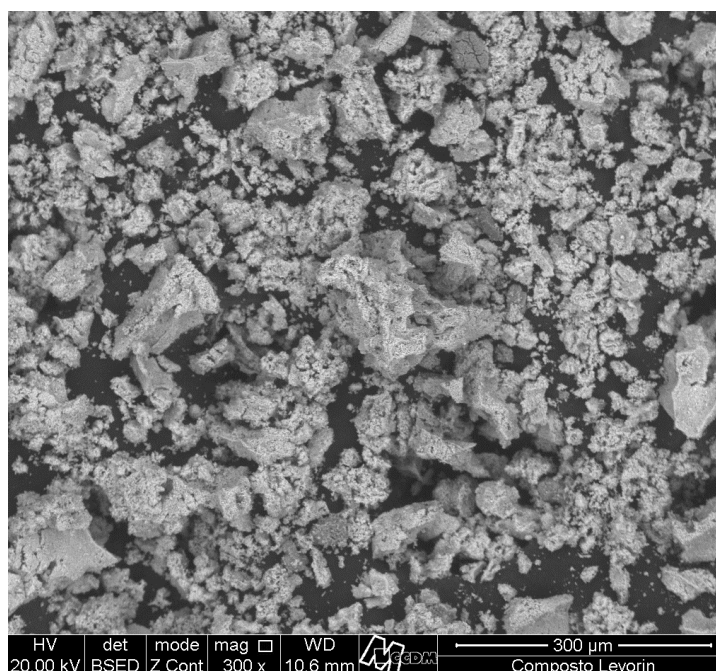


Figura 5.8 Micrografia das cinzas do CBN não vulcanizado.

Os elementos químicos presentes nas cinzas do CBN não vulcanizado foram identificados por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e o difratograma é apresentado na Figura 5.9. Foi observada a presença dos seguintes elementos químicos: O, Mg, Ca, K, Al, Si, Zn, P e S. Esses elementos podem constituir diversos óxidos como o Óxido de Magnésio (MgO) e o Óxido de Cálcio (CaO), por exemplo, que são normalmente empregados como cargas em compostos de borracha.

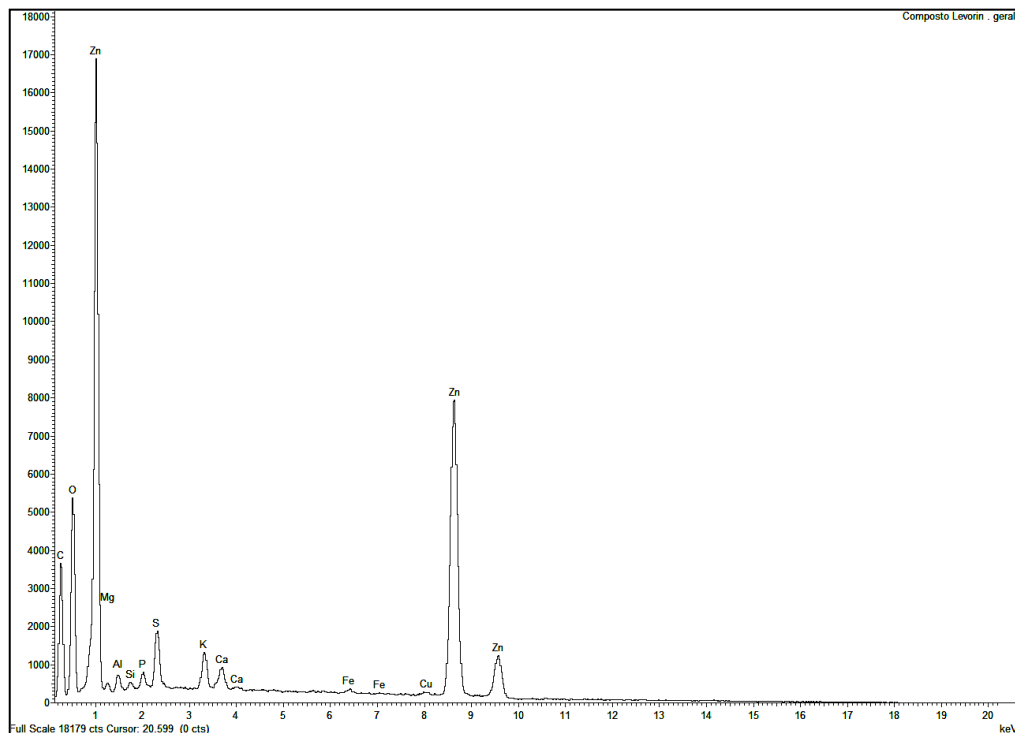


Figura 5.9 Curva de energia dispersiva de raios-x das cinzas do CBN não vulcanizado.

5.1.2.3 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria do CBN não vulcanizado é apresentada na Figura 5.10. Pode-se verificar que do início do aquecimento até a temperatura de 325 °C, ocorreu redução de 7 %m. A redução pode ser atribuída à perda de compostos de baixa massa molar, como óleos de processo e ácido esteárico, ZnO e outros aditivos como antioxidantes, que são normalmente adicionados à uma formulação de compostos de borracha natural para pneus. O composto sofreu degradação térmica em duas etapas. Na primeira, foram perdidos 58 %m do CBN no intervalo de 325 a 475 °C, com pico em 390 °C. Na segunda, na faixa de temperatura de 475 a 540 °C, houve redução de 32 %m do CBN, com pico em 530 °C, sendo que a massa residual foi de 3 %m.

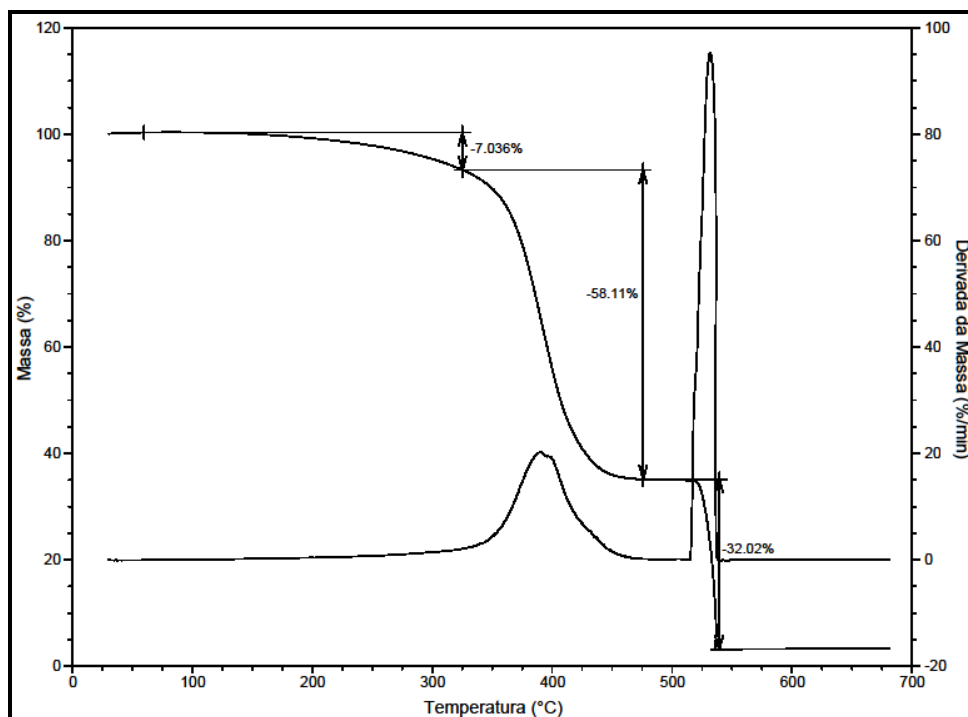


Figura 5.10 Curva termogravimétrica do Composto de Borracha Natural (CBN) não vulcanizado para pneus de passeio, fornecido pela empresa LEVORIN.

A estabilidade térmica da BN é reportada por diversos trabalhos na literatura. Como as características da matéria-prima são dependentes do espaço geográfico, do clima da região e da variedade de clones existentes, são encontradas diversas faixas de temperatura ao longo da qual a BN sofre degradação térmica [42, 50-55]. Dentre os estudos relatados, o intervalo mais abrangente para a BN está entre 260 e 470 °C [54]. Assim, a estabilidade térmica e a composição percentual da fração solúvel do CBN não vulcanizado e da fração solúvel do CBN vulcanizado, foram analisadas por termogravimetria. Na Figura 5.11 são apresentadas as curvas termogravimétricas de ambos CBN.

Para o CBN não vulcanizado foi observado a ocorrência da degradação térmica em duas etapas. O conteúdo mássico da fração solúvel permaneceu estável até 155 °C. A primeira etapa entre 155 e 325 °C ocorreu redução de massa de 18 %m, onde provavelmente foram consumidos nessa etapa óleos, moléculas de baixo peso molecular, ácido esteárico e ZnO, antioxidantes, aceleradores e outros aditivos incorporados à BN [57]. E a segunda etapa, entre 325 e 480 °C, com redução de 80 %m de BN, com taxa máxima de

redução da massa em 382 °C. Além de 480 °C até o término da corrida, a massa residual foi de 2 %m.

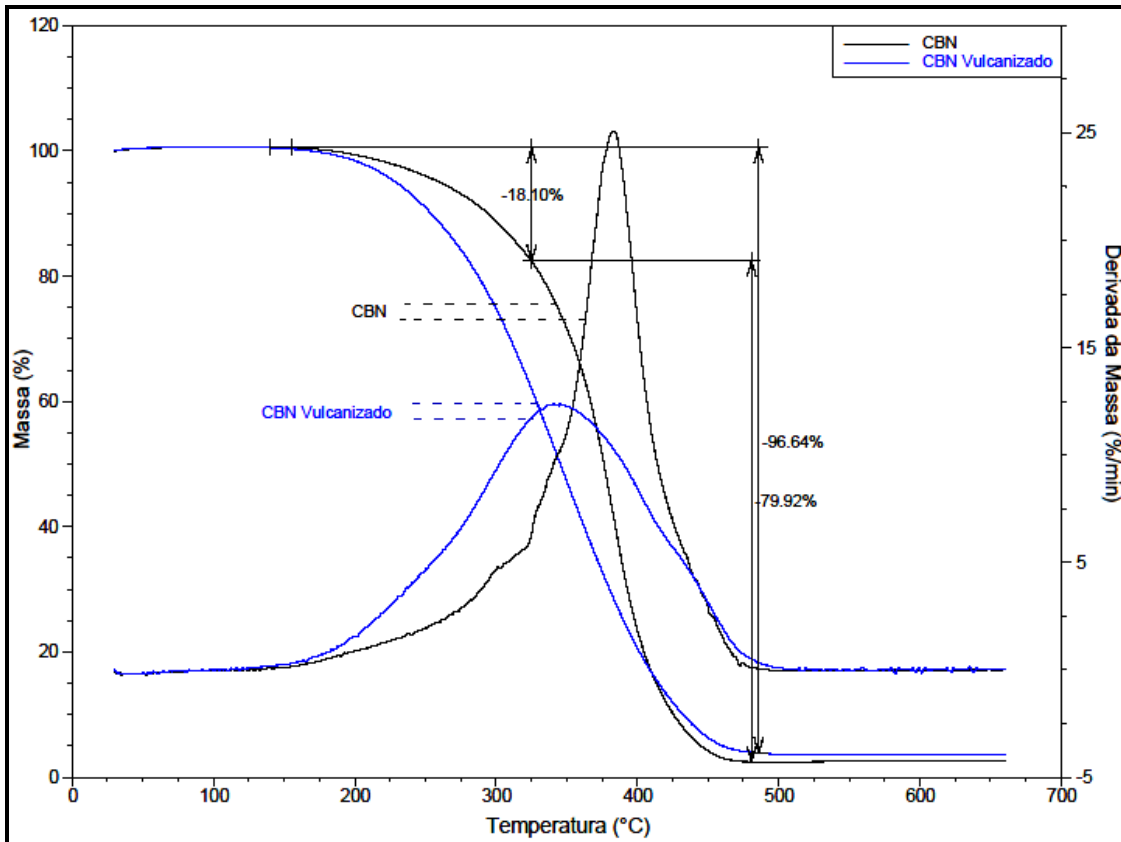


Figura 5.11 Análise termogravimétrica da fração solúvel do Composto de Borracha Natural (CBN) antes e após a reação de vulcanização.

A perda de massa referente à fração solúvel do CBN vulcanizado também pode ser observada na Figura 5.11. A fração solúvel apresentou um único pico na curva DTG na temperatura de 340 °C e a degradação total ocorreu entre 140 e 480 °C. Nesse intervalo, houve redução de 96 %m referentes à redução do conteúdo mássico da fração solúvel do CBN vulcanizado. Ao término do ensaio restaram 4 %m de resíduo. Este resultado demonstra a eficiência do processo de extração da fração solúvel, onde esta fração seria constituída principalmente por BN.

5.1.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas para verificar o comportamento térmico, por meio das transições térmicas do Composto de Borracha Natural e dos Termoplásticos adicionados aos compostos extrudados. Na Figura 5.12 pode-se observar o termograma para o CBN não vulcanizado fornecido tal qual pela empresa LEVORIN. Neste termograma observa-se que a Tg está em torno de $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$, não ocorrendo nenhuma outra indicação de outro tipo de borracha presente. Logo, pode-se considerar que o referido composto é constituído somente por BN como matriz polimérica.

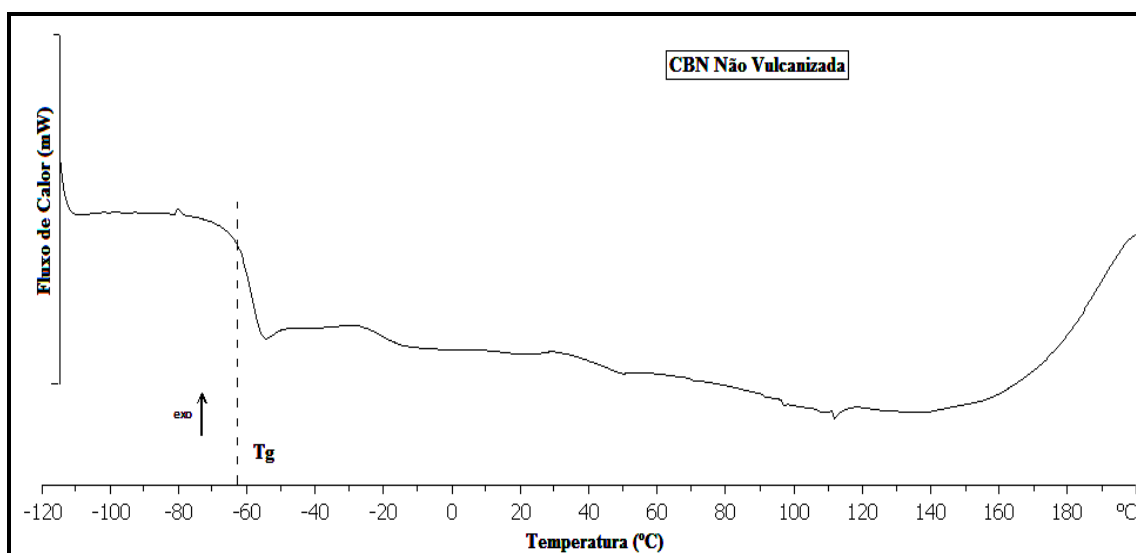


Figura 5.12 Termograma de DSC do Composto de Borracha Natural (CBN) não vulcanizado para pneus de passeio fornecido pela empresa LEVORIN.

5.1.3 Caracterização dos Polímeros Termoplásticos

As regiões correspondentes às transições térmicas de primeira ordem associadas à fusão cristalina dos termoplásticos utilizados foram caracterizadas empregando a técnica de DSC. As temperaturas de fusão cristalina (T_m) dos termoplásticos, LDPE, HDPE, PP com IF 20,0 g/10 min e PP com IF 2,0 g/10 min foram determinadas.

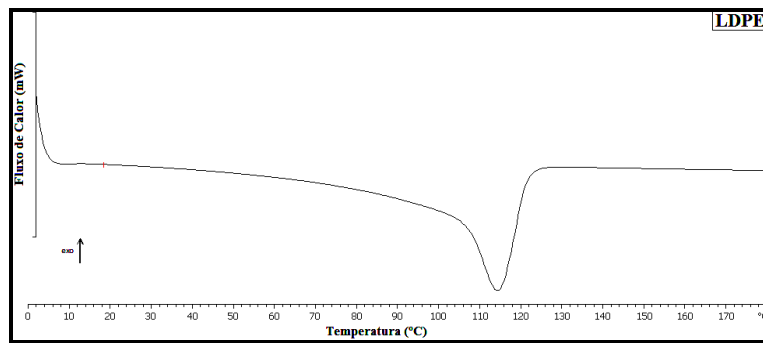


Figura 5.13 Termograma de DSC do Polietileno de Baixa Densidade EB 853.

O termograma do LDPE é apresentado na Figura 5.13, e a temperatura associada ao pico na curva do termograma é a temperatura de fusão (T_m) do LDPE, que corresponde a 114 °C.

Os termogramas dos dois polipropilenos são mostrados na Figura 5.14, onde pode-se observar que a T_m do PP de IF 2,0 g/10 min foi de 166 °C (Figura 5.14 (a)), e do PP de IF 20,0 g/10 min foi de 165 °C (Figura 5.14 (b)).

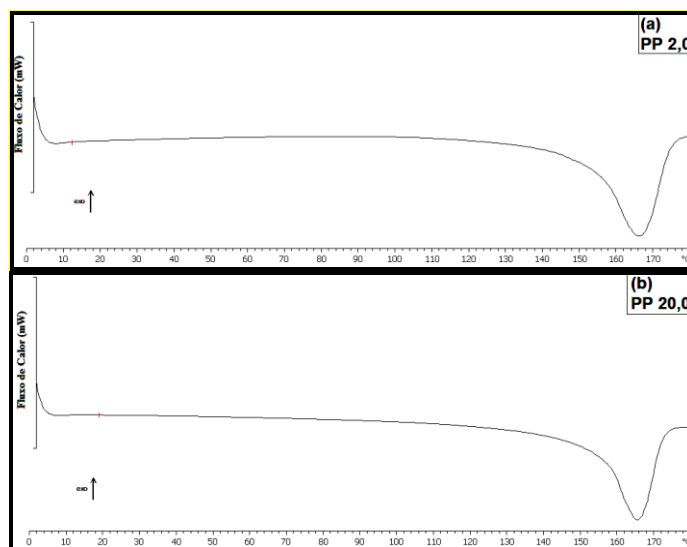


Figura 5.14 Termogramas de DSC dos polipropilenos (a) PP 5005 P cujo IF é 2,0 g/10 min, e do polipropileno (b) PP H201 cujo IF é 20,0 g/10 min.

Observa-se na Figura 5.15 o termograma do polietileno de alta densidade (HDPE) e o valor de T_m foi 136 °C.

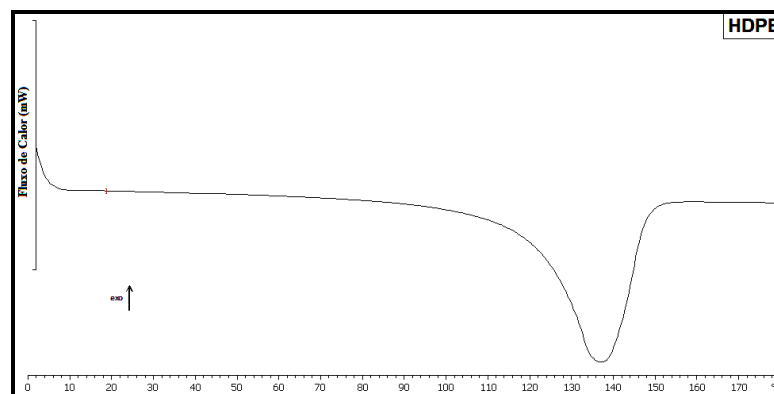


Figura 5.15 Termograma do polietileno de alta densidade (HDPE).

5.2 Preparação por Extrusão e Caracterização dos Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP)

A seguir são apresentados e discutidos os resultados do processo de extrusão em ERDCI, a quantificação da fração solúvel dos CRP extrudados e a caracterização desta fração solúvel.

5.2.1 Extrusão dos Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP)

O processo de Extrusão em Rosca Dupla Co-rotacional e Interpenetrante (ERDCI) foi empregado visando a desvulcanização das borrachas presentes nos compósitos de resíduos de pneus (CRP). Após os processos iniciais de preparação dos resíduos, que foram descritos em seções anteriores, foram preparados os CRPxx misturando-se mecanicamente diferentes proporções e granulometrias dos resíduos de pneus, das poliolefinas, LDPE ou PP, bem como dos agentes auxiliares de desvulcanização (AAD). As variáveis de processo na ERDCI foram alteradas por meio da variação do perfil térmico, da velocidade de rotação das roscas e da taxa de alimentação da extrusora, de acordo com cada CRPxx mostrado na Tabela 4.1, onde a amostra CRP02, foi considerada referência para as demais.

As variáveis de processo exploradas foram a velocidade de rotação das roscas (150, 350 e 550 rpm), perfil térmico (220 e 270 °C nas sete últimas

zonas da extrusora e cabeçote) e taxa de alimentação da extrusora (5,0 e 10,0 kg/h). A influência de um polímero termoplástico, cuja função é atuar como agente de inchamento e transferência de tensão, também foi investigada. Verificou-se a influência do tipo de termoplástico (polipropileno-PP e polietileno de baixa densidade-LDPE), da quantidade deste termoplástico (15 e 25 %m para o PP) e do índice de fluidez (2,00 e 20,00 g/10 min para o PP). Finalmente investigou-se também a influência do agente auxiliar de desvulcanização e da granulometria.

A corrente elétrica necessária para girar o motor da extrusora para cada uma das amostras do CRP foi monitorada e os resultados são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Corrente consumida pelo motor da extrusora para preparar os CRP.

AMOSTRA	CONDIÇÕES DE PROCESSO			CORRENTE CONSUMIDA PELO MOTOR		
	Perfil	Vel. Rot.	Taxa de	Amperagem	Amperagem	Amperagem
	Térmico	Rosca	Alim.	Rosca Cheia	Rosca Vazia	Transmitida
	[°C]*	[rpm]	[kg/h]	[A]	[A]	[A]
CRP01	270	150	10	42	32	10
CRP02	270	350	10	42	32	10
CRP03	270	550	10	41	33	8
CRP04	270	350	5	37	32	5
CRP05	220	350	10	44	32	12
CRP06**	270	350	10	40	32	8
CRP07	270	350	10	40	32	8
CRP08	270	350	10	41	32	9
CRP09	270	350	10	36	32	4
CRP10	270	350	10	41	32	9
CRP11	270	350	10	36	32	4
CRP12	270	350	10	39	32	7

* Temperatura do cabeçote e das últimas 6 zonas da extrusora de um total de 10 zonas.

** Amostra obtida com matriz de extrusão contendo 3 furos com diâmetro de 5,00 mm.

A energia fornecida por meio do processo de ERDCI para a desvulcanização é composta pela energia térmica oriunda das resistências, e pela energia mecânica decorrente da rotação das roscas. A transferência de calor por meio das resistências da extrusora para o material extrudado ocorre pelo fenômeno de condução térmica e foi calculada pela equação $Q = m.c.\Delta T$, onde m é a massa de material introduzido na extrusora, c é o calor específico e

ΔT é a variação da temperatura absoluta em K [62]. A magnitude do calor específico (c) da BN varia de acordo com a temperatura [63]. Na faixa de temperatura de extrusão adotado, c encontra-se por volta de 2,0 J/(g.K), sendo este valor adotado para os cálculos.

A energia elétrica consumida em cada extrusão foi calculada pela equação $E = U.i.\Delta t$, onde U é a ddp, i é a corrente e Δt é a variação do tempo [64]. A ddp da extrusora é de 220 V. O tempo de residência foi de cerca 300 s. A corrente variou para cada formulação, conforme apresentado acima na Tabela 5.1.

Tabela 5.2 Estimativa da energia fornecida para a ruptura de ligações cruzadas dissulfídicas dos CRP.

Amostra	Massa Extrudada (g)	Gradiente Térmico (K)	Calor (KJ)	Tempo de Residência (s)	Variação da Corrente (A)	Energia Elétrica (KJ)	Energia Fornecida (KJ)	Ligações rompidas (mol^{-1})
CRP01	920	240	441,6	331	10	728,64	1170,24	5,2
CRP02	920	240	441,6	331	10	728,64	1170,24	5,2
CRP03	920	240	441,6	331	8	582,91	1024,51	4,5
CRP04	920	240	441,6	662	5	728,64	1170,24	5,2
CRP05	920	190	349,6	331	12	874,37	1223,97	5,4
CRP06	920	240	441,6	331	8	582,91	1024,51	4,5
CRP07	920	240	441,6	331	8	582,91	1024,51	4,5
CRP08	920	240	441,6	331	9	655,78	1097,38	4,9
CRP09	920	240	441,6	331	4	291,46	733,06	3,2
CRP10	920	240	441,6	331	9	655,78	1097,38	4,9
CRP11	920	240	441,6	331	4	291,46	733,06	3,2
CRP12	920	240	441,6	331	7	510,05	951,65	4,2

Na Tabela 5.2 é apresentada a estimativa da energia que foi transferida às amostras a partir do processo ERDCI. A Tabela 3.1 contém as energias de dissociação de algumas ligações químicas, entre elas as que estão presentes na BN. A máxima energia necessária para a ruptura de ligações entre átomos de enxofre é 226 KJ/mol, que é a energia de dissociação da ligação dissulfídica. Ligações constituídas por um número maior de átomos de enxofre possuem menor energia de dissociação. No entanto, além de resultar na ruptura das ligações entre átomos de enxofre (S), uma parte da energia pode ter induzido a ruptura de ligações C-S ou mesmo de ligações C-C da cadeia principal da BN, apesar destas ligações necessitarem de maior energia para

ruptura. Nesta Tabela 5.2, o gradiente térmico é a diferença da temperatura imposta nas resistências e a temperatura ambiente (cerca de 30 °C), o tempo de residência foi o tempo total para extrusão da massa extrudada (de cerca 5 minutos).

A maior estimativa de ligações rompidas foi obtida para o CRP05. Pela estimativa, 5,4 ligações disulfídicas foram rompidas por mol. O CRP05 foi o único a ser extrudado sob perfil térmico de 220 °C nas sete últimas zonas de extrusão e no cabeçote. Todas as demais foram extrudadas sob 270 °C. Neste resultado de simulação simples, observa-se o efeito da energia fornecida pelo motor sobre o material extrudado, sendo que esta energia consumida pelo motor, provavelmente não foi consumida integralmente para quebra das ligações químicas, mas sim grande parte dela foi necessária para fazer o motor girar na velocidade imposta.

As menores estimativas de energia foram obtidas para o CRP09 e CRP11, ambos com 3,2 ligações dissulfídicas rompidas por mol, e foram os compostos que exigiram o menor esforço da máquina durante a extrusão. Diferentemente das demais composições, o CRP09 era composto por resíduo de pneus e pela poliolefina de menor fluidez dentre as utilizadas nesse trabalho, o PP de 20,0 g/10 min. A menor viscosidade do termoplástico pode ter exigido um menor trabalho mecânico, o que pode ser observado pela variação de corrente do CRP09. Quanto ao CRP11, a distinção reside na granulometria das partículas, que é o composto com menor dentre todas as composições estudadas. A transferência de calor para as partículas menores ocorre mais facilmente em virtude da maior área superficial. Com a transferência de calor mais eficiente, a viscosidade é reduzida mais rapidamente e, assim, o consumo de energia da extrusora é menor, o que explica a menor variação de corrente para essa composição. Nos demais compostos não ocorreu grandes variações.

A energia gerada pelo trabalho mecânico e aquela fornecida pelas resistências térmicas do barril de extrusão não são as únicas que estão associadas ao processo de extrusão. Além das energias consideradas, outras fontes de energia devem contribuir para a desvulcanização. A energia gerada

pelo aquecimento viscoso, aquele oriundo do atrito entre as macromoléculas, é outra grande fonte de energia para a ruptura das ligações cruzadas, e também da cadeia principal, no entanto este calor não foi possível estimar.

5.2.2 Extração em solvente (Xileno) dos CPR para determinação da fração solúvel

A fração solúvel dos compósitos objetiva verificar quais são os componentes dos compósitos de resíduos de pneus (CRP) extrudados, que são solúveis em Xileno, principalmente as borrachas no estado termoplástico, e dentre elas a Natural [11, 38]. No entanto, além de borrachas termoplásticas como a BN, existem outros aditivos que podem ser solúveis em Xileno, mesmo antes dos CRPs serem extrudados, tais como óleos, graxas, parafinas e auxiliares de fluxo. Soma-se a estes aditivos os termoplásticos que foram incorporados para a extrusão, como os PPs e o LDPE. Então, antes da extração em xileno para verificar a fração solúvel dos CRP extrudados, procedeu-se a extração do CRP antes da extrusão e dos termoplásticos, e estes resultados são apresentados na Tabela 5.3.

Na Tabela 5.3 pode-se verificar que o CRP mesmo antes da extrusão, contém uma fração solúvel de cerca 11 %m, o que pode ser atribuído a materiais solúveis como óleos, parafinas, auxiliares de fluxo e termoplásticos. Para os polipropilenos verifica-se que sua fração solúvel é bastante baixa, e tende a aumentar com o IF, o que pode ser atribuído a uma distribuição de molar mais larga e menores massas molares. Já para o LDPE a fração solúvel para o tempo padronizado de extração foi de cerca 97,84 % em massa. À maior solubilidade em xileno do LDPE em relação aos PPs, atribui-se seu ponto de fusão que é inferior ao dos PPs, na temperatura de extração que foi de 80 °C. Isto pode ser observado nos termogramas de DSC das Figuras 5.13 e 5.14, relativas ao LDPE e PPs respectivamente. A temperatura de solubilização, mesmo não sendo tão elevada quanto a T_m do LDPE, possibilita maior mobilidade molecular no LDPE e rompe os cristalitos pequenos

principalmente, em relação ao PP. Embora os parâmetros de solubilidade (δ) sejam diferentes, o δ do xileno é praticamente intermediário a ambas poliolefinas, como pode ser observado na Tabela 2.3.

Tabela 5.3 Fração solúvel do CRP Não Extrudado e dos Termoplásticos.

Amostra	Fração Solúvel [% massa]
CRP Não Extrudado	11,08
PP – IF = 2,00 g/10 min	0,56
PP – IF = 20,00 g/10 min	2,10
LDPE	97,84

Tabela 5.4 Resultados da fração solúvel total em Xileno dos CRP extrudados.

Amostra	Perfil Térmico [°C]*	Vel. Rot. Rosca [rpm]	Taxa de Alim. [kg/h]	Termoplástico [% em massa]	Antioxidante 1010/168 (3:1) [phr]	Granulometria [Mesh]**	Fração Solúvel Total [% massa]
CRP01	270	150	10	15% PP-IF=2,00	0,50	entre 30 e 6	21,32
CRP02	270	350	10	15% PP-IF=2,00	0,50	entre 30 e 6	25,27
CRP03	270	550	10	15% PP-IF=2,00	0,50	entre 30 e 6	29,38
CRP04	270	350	5	15% PP-IF=2,00	0,50	entre 30 e 6	26,74
CRP05	220	350	10	15% PP-IF=2,00	0,50	entre 30 e 6	26,15
CRP06***	270	350	10	15% PP-IF=2,00	0,50	entre 30 e 6	27,59
CRP07	270	350	10	25% PP-IF=2,00	0,50	entre 30 e 6	21,85
CRP08	270	350	10	15% LDPE-IF=2,70	0,50	entre 30 e 6	27,75
CRP09	270	350	10	15% PP-IF=20,00	0,50	entre 30 e 6	25,47
CRP10	270	350	10	15% PP-IF=2,00	1,00	entre 30 e 6	24,90
CRP11	270	350	10	15% PP-IF=2,00	0,50	Fina: > 30 Mesh	28,25
CRP12	270	350	10	15% PP-IF=2,00	0,50	Grossa: < 14 Mesh	25,81

* Temperatura do cabeçote e das últimas 6 zonas da extrusora de um total de 10 zonas.

** 30-6 Mesh = 0,60-3,36 mm

*** Amostra obtida com matriz de extrusão contendo 3 furos com diâmetro de 5,00 mm.

Na Tabela 5.4 e na Figura 5.16, são apresentados os resultados de fração solúvel total em Xileno, para os CRP extrudados na ERDCI. Deve-se salientar que estas frações solúveis totais correspondem não só às borrachas que podem ter sido desvulcanizadas, ou também degradadas durante a extrusão, mas também aos aditivos solúveis presentes no CRP não extrudado, assim como dos termoplásticos que foram adicionados para o processamento. Desta forma, avaliar as frações solúveis totais dos CRP extrudados, poderia levar à discussão não totalmente coerente, pois o que está sendo avaliado é a influência do processo de extrusão em ERDCI, sobre a desvulcanização da borracha presente em compostos com borracha vulcanizada. Assim, o

procedimento adotado para análise destes resultados, foi subtrair desta fração solúvel total, o correspondente à fração solúvel do CRP antes da extrusão (virgem), assim como dos termoplásticos. Apesar desta hipótese não ser totalmente correta, pois se considerou que as frações relativas do CPR e dos termoplásticos foram totalmente extraídas, o resultado é mais representativo do que considerar o extraído total. Assim, na Tabela 5.5 são apresentados os resultados das frações solúveis relativas aos termoplásticos, CRP não extrudados e do principal objetivo deste estudo que são os CRP extrudados.

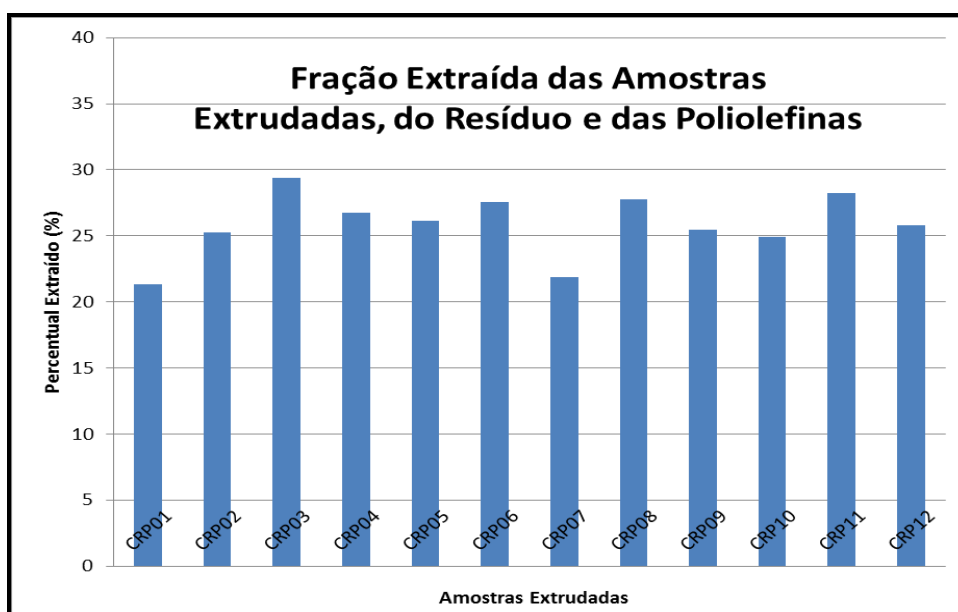


Figura 5.16 Fração solúvel (%m) dos CRP e das matérias-primas.

Na última coluna da Tabela 5.5 são apresentados os resultados da fração solúvel relativa somente à fração dos CRP extrudados, e na Figura 5.17 estes valores são expressos na forma gráfica para melhor visualização.

A influência da velocidade de rotação das roscas é observada comparando as amostras CRP01, CRP02 e CRP03. Verifica-se que a fração solúvel aumentou com a velocidade de rotação das roscas, indicando que a maior taxa de cisalhamento fornecida pela extrusora, contribuiu significativamente para quebra das ligações químicas de enxofre, mas possivelmente também C-C. Este resultado era esperado, porém não está de acordo com as previsões de energia fornecida durante o processo de extrusão. Isto indica que outro tipo de energia é mais relevante durante a extrusão, do que as energias térmicas e mecânicas consideradas em nossa análise, e estas

energias são possivelmente a térmica gerada pelo atrito viscoso, e a tensão de cisalhamento durante a extrusão. Sendo que estas duas energias tendem a aumentar de acordo com o aumento da velocidade de rotação das roscas.

Tabela 5.5 Frações solúveis relativas dos CRP extrudados e não extrudados, e dos termoplásticos.

Amostra	Fração Solúvel Total do CRP Extrudado [% massa]	Fração Solúvel relativa ao CRP Não Extrudado [% massa]	Fração Solúvel relativa aos Termoplásticos [% massa]	Fração Solúvel relativa ao CRP Extrudado [% massa]
CRP01	21,32	9,42	0,084	11,82
CRP02	25,27	9,42	0,084	15,77
CRP03	29,38	9,42	0,084	19,88
CRP04	26,74	9,42	0,084	17,24
CRP05	26,15	9,42	0,084	16,65
CRP06	27,59	9,42	0,084	18,09
CRP07	21,85	8,31	0,14	13,40
CRP08	27,75	9,42	12,20	6,13
CRP09	25,47	9,42	0,315	15,74
CRP10	24,90	9,42	0,084	15,40
CRP11	28,25	9,42	0,084	18,75
CRP12	25,81	9,42	0,084	16,31

Outra comparação possível é em relação à influência do tamanho de partícula, e isto pode ser feito comparando-se as amostras CRP11 e CRP12. Nesta comparação verifica-se que a fração solúvel na amostra CRP 11 foi maior, e é esta amostra que apresenta menor tamanho de partícula, indicando que a maior área superficial das partículas, podem ter contribuído para maior contato entre elas durante a extrusão, e conseqüentemente maior quebra de ligações químicas S-S, C-S e também C-C.

A influência da taxa de alimentação da extrusora pode ser observada comparando-se a amostra CRP02 que foi extrudada à 10 kh/h e a amostra CRP04 que foi extrudada à 5 kg/h. Neste caso observa-se que houve tendência de ocorrer maior fração solúvel na amostra extrudada com menor taxa de vazão, isto ocorreu porque possivelmente o tempo de residência dentro da extrusora foi maior, e conseqüentemente o calor fornecido e a intensidade de cisalhamento foram maiores, levando a maior quebra de ligações químicas.

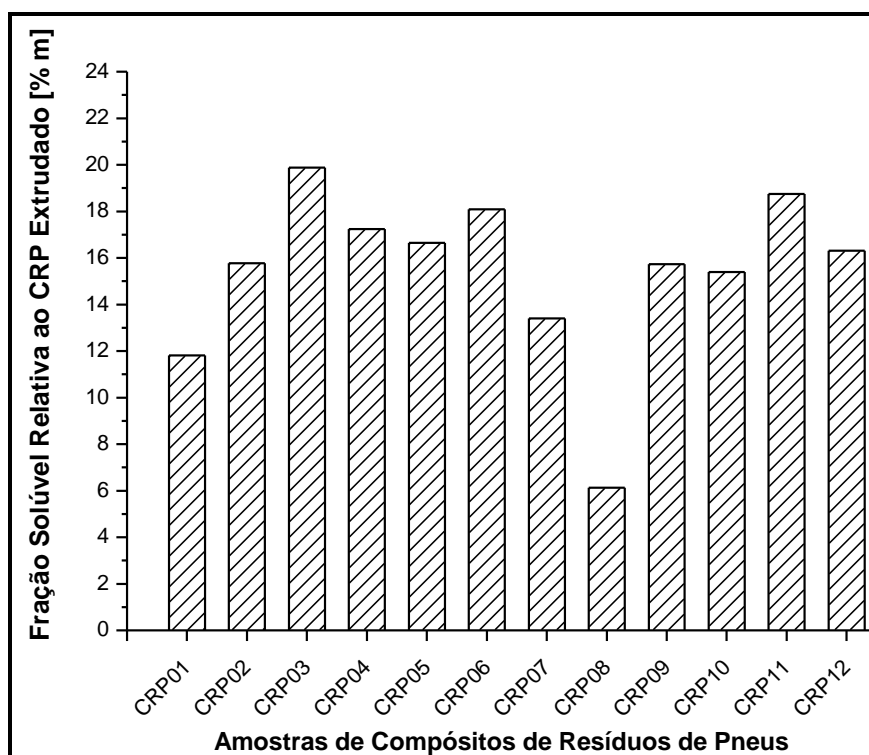


Figura 5.17 Fração solúvel relativa aos Compósitos de Resíduos de Pneus Extrudados.

A solubilidade dos CRP e das matérias primas que faziam parte dos compósitos foi avaliada pela solubilização em xileno. A temperatura das soluções foi monitorada ao longo de todo o período que os envelopes de tela metálica contendo as amostras permaneceram imersos. Foram feitas algumas observações sobre o comportamento de cada solução. Com o decorrer do tempo de imersão foi observada turbidez e a formação de flocos em algumas soluções. Ao término da solubilização, todos os CRP apresentaram floculação e as soluções tinham coloração amarela ou âmbar, sendo mais escura (âmbar) nas amostras CRP02, CRP05 e CRP06. Também foi observada nas soluções a presença de pequenas partículas pretas que foram atribuídas ao negro de fumo. As matérias primas usadas para compor os compósitos extrudados também foram avaliadas individualmente quanto à capacidade de serem solubilizadas no xileno. O mesmo fenômeno de floculação foi observado em uma das poliolefinas usada para preparar o CRP08, o LDPE. A fração solúvel do LDPE extraída no xileno foi obtida segundo as mesmas condições dos compostos extrudados. Foi observada a presença de turbidez e de floculação

visualmente semelhantes às aquelas dos CRP. As medidas das frações solúveis demonstraram que este material foi totalmente solubilizado no xileno. Como o LDPE estava presente apenas no CRP08, a floculação observada nos demais CRP pode ser um indício de que seja constituída por moléculas de peso molecular compatível com o de polímeros. Nas soluções das outras poliolefinas utilizadas para a composição dos demais CRP, PP 20,0 g/10 min e PP 2,0 g/10 min, não foi observada turbidez ou floculação. Portanto, a floculação observada nos CRP deve-se, provavelmente, às moléculas da BN, mas também podem ser de moléculas geradas por degradação termomecânica.

5.2.3 Caracterização da Fração Solúvel Total dos Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP) Extrudados

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações das frações solúveis totais das amostras de CRP submetidas à extração em solvente, no caso o xileno.

5.2.3.1 Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

A magnitude da fração solúvel obtida para cada amostra poderia ter sido superior se a composição do resíduo fosse exclusivamente de um tipo de borracha. A amostra CRP02, que foi considerada referência para comparação com as demais, e as amostras CRP03, CRP07, CRP08, CRP10 e CRP11, foram selecionados para serem submetidas à análise por FTIR, para se avaliar a influência dos parâmetros adotados no planejamento de experimentos (DOE), afim de verificar se os materiais extraídos durante a extração em solvente. Apesar de ser desconhecida a composição dos CRP, foi observado um padrão comum de absorção de IR para a fração solúvel das amostras de CRP selecionadas.

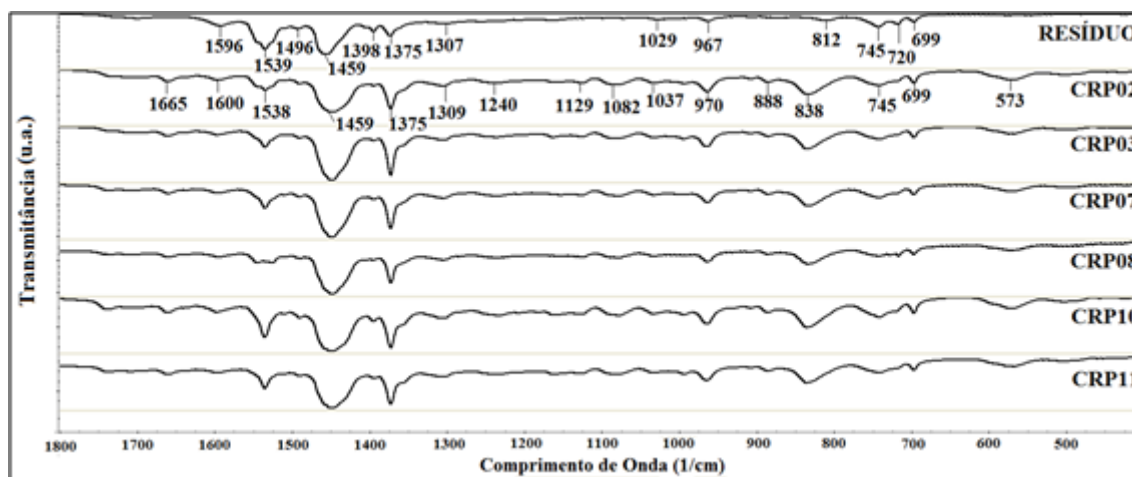


Figura 5.18 Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo e dos CRP.

Na Figura 5.18 é possível observar o padrão de absorção dos CRP comparativamente ao resíduo de pneus. Os picos identificados são aqueles que não existiam no resíduo ou ganharam intensidade após a extrusão na ERDCI. As bandas de absorção estão um pouco deslocadas em relação aos comprimentos de onda associados à BN que são reportados pela literatura referenciada.

Segundo Le e colaboradores, os picos 1376 e 888 cm^{-1} podem ser usados para identificação de BN [55]. A elevada intensidade de absorção em 1376 cm^{-1} ocorre devido à absorção da radiação pelo radical metil nas unidades cis-1,4 poliisopreno (IR). Já em 888 cm^{-1} a absorção é decorrente da vibração fora do plano das ligações do grupo CH_2 em $-\text{C}=\text{CH}_2$ nas unidades 3,4 do poli-isopreno [55].

Os picos, ou bandas de absorção, presentes no CRP que diferem dos observados no resíduo, ou seja, que surgiram após o processamento foram: 1665 , 1240 , 1129 , 1082 , 888 , 838 , 745 , 699 e 573 cm^{-1} . No espectro de absorção do infravermelho dos CRP há correlação entre as bandas de absorção descritas na norma ASTM D 3677 para a BN: 1665 , 1370 , 885 , 833 cm^{-1} . Outros autores relatam que a presença de BN é identificada pela presença das bandas de absorção em 1664 , 1450 , 1378 e 838 cm^{-1} [41]. Os picos em 1375 e 839 cm^{-1} são devido às vibrações do radical metil ($-\text{CH}_3$) e do hidrogênio, respectivamente, ambos ligados ao carbono da dupla ligação da

BN [42]. Dentre os picos observados, apenas um pode ser atribuído à vibração de grupos químicos da Borracha de Polibutadieno (BR), que ocorre a 969 cm^{-1} , e é característico da existência de Butadieno [47]. Assim como apenas o 699 cm^{-1} corresponde à Borracha de Estireno-Butadieno (SBR), sendo banda característica do anel aromático [48].

A região do espectro compreendida entre 1315 e 870 cm^{-1} tem sido discutida [49]. No entanto, alguns picos nessa região são creditados às ligações que são encontradas na BN. Em 1250 , 1100 e 1020 cm^{-1} , respectivamente, deformação angular fora do plano e fora de fase do grupo metilênico, deformação axial da ligação $-C-CH_2$ no plano [49]. As bandas de absorção não associadas às borrachas podem ser da vibração de grupos químicos contendo: nitrogênio (NO_2), absorção em 1538 cm^{-1} ; íon carboxilato ($-COO^-$), 1595 cm^{-1} ; carbonila, 1307 cm^{-1} ; e 1089 cm^{-1} , éter [48]. Na figura 5.18 não há pico de absorção que caracterize a presença de enxofre. Não foram observadas no espectro dos CRP's as bandas de absorção relativas à vibração da ligação disulfídica (S-S), que se encontra entre 500 a 400 cm^{-1} , bem como aquelas que podem ser atribuídas a compostos que contenham enxofre, entre 1415 e 1055 cm^{-1} [58].

5.2.3.2 Termogravimetria (TG)

Para avaliar a estabilidade térmica e a composição percentual dos CRP selecionados foram realizadas análises termogravimétricas (TG). As curvas termogravimétricas referentes às perdas de massa das frações solúveis dos CRP extrudados, e das raspas do CRP não extrudado (Resíduo) tal qual recebido, são apresentadas na Figura 5.19.

De uma forma geral, os CRP apresentaram perda de massa de até 20 %m para temperaturas até 400 °C . Entre 400 °C e cerca 500 °C ocorreram perdas entre 70 e 85 %m. Na faixa de temperaturas entre 460 °C e 500 °C foi observado um comportamento atípico na curva DTG da Figura 5.20, para praticamente todos os CRP analisados. Acredita-se que o fenômeno observado seja decorrente da ignição das amostras pelo acúmulo de calor, ou

a reações de cisão das moléculas de borracha com a formação de moléculas de menor massa molar [44, 45, 65]. Esse fenômeno pode ser observado pela descontinuidade que ocorre nas curvas contidas na Figura 5.19 quando a massa foi quase completamente consumida, próximo a 500 °C.

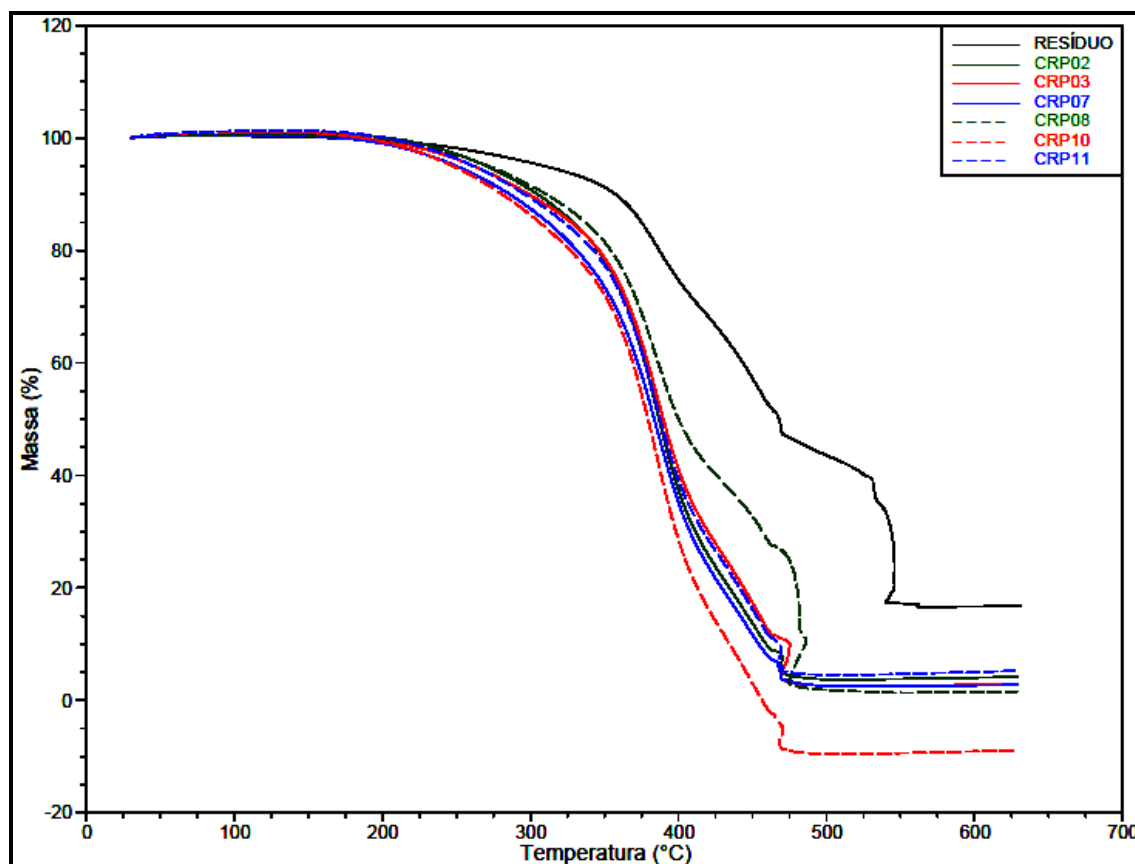


Figura 5.19 Análise Termogravimétrica da fração solúvel do CRP não extrudado (Resíduo) e de CRP extrudados.

A estabilidade térmica das frações solúveis dos CRP é menor que a das raspas dos Resíduos não extrudados, isto porque a composição dos CRP é menos complexa que as dos Resíduos, o qual é composto por uma variedade de constituintes, que podem decompor-se a temperaturas mais elevadas. Além disso, as frações solúveis são constituídas praticamente por borrachas, que foram submetidas ao processo de desvulcanização e possivelmente também degradação durante a extrusão. No entanto, observando a curva DTG nota-se que acima de 475 °C o comportamento é distinto para cada amostra, o que indica que o processamento resultou em extrudados com proporções

diferentes de borracha desvulcanizada (solúvel), além da possível formação de compostos de outras naturezas.

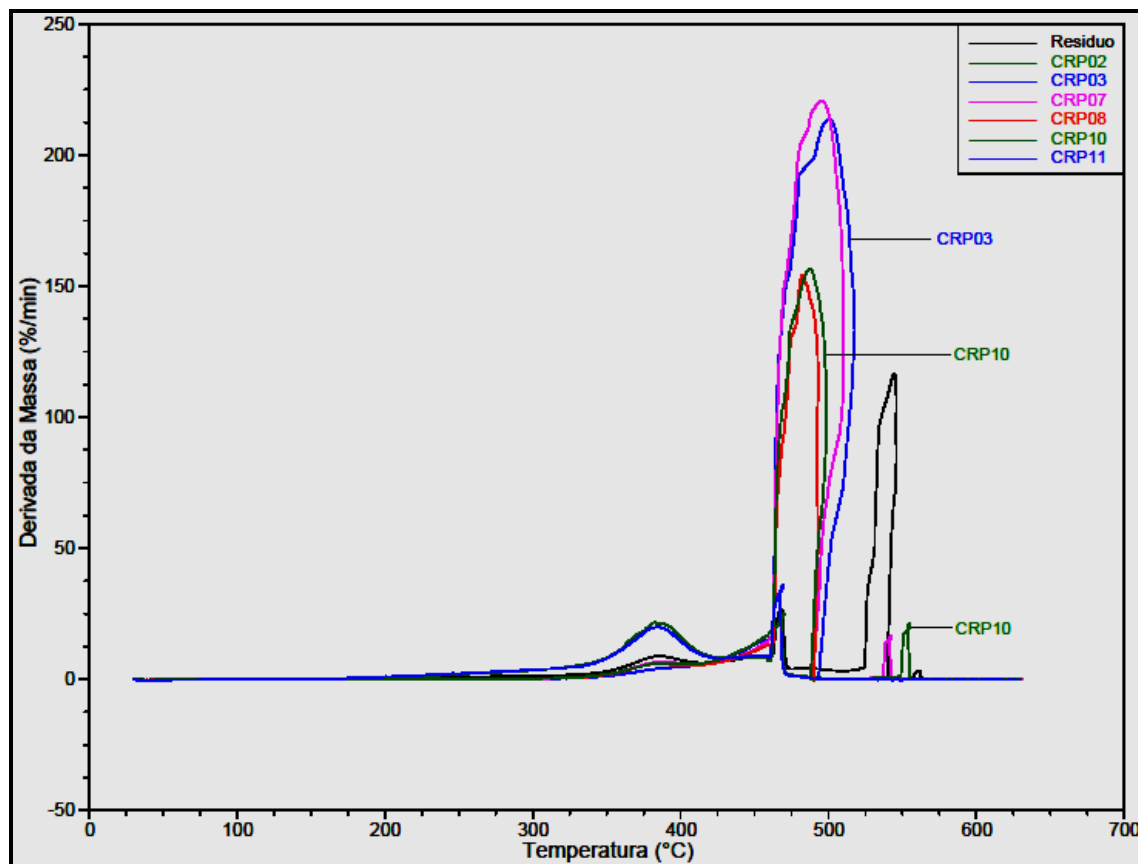


Figura 5.20 Curva DTG do resíduo de pneus e dos CRP.

5.2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nos CRP selecionados submetidos à análise de DSC, foram observadas transições vítreas em torno de -66°C , que é indicativo da presença de BN. A T_g do CRP não extrudado, designado por Resíduo, foi -65°C , e os termogramas podem ser observados na Figura 5.21. Além da T_g das borrachas podem ser observados também os picos endotérmicos característicos da fusão do PP e LDPE.

A manutenção da T_g em uma temperatura praticamente idêntica ao que fora medido no resíduo, pode ser um indicativo que o processamento não resultou em degradação substancial das amostras extrudadas. Se isso tivesse ocorrido a T_g teria sido consideravelmente alterada. O processamento também

não resultou em compatibilização, pois tanto a T_g da borracha como a T_m das poliolefinas não sofreram alteração. Todos os CRP apresentaram comportamento térmico semelhante, a menos de algumas diferenças no pico de fusão das poliolefinas. No entanto, a intensidade dos picos está de acordo com a fração que foi incorporada à mistura extrudada.

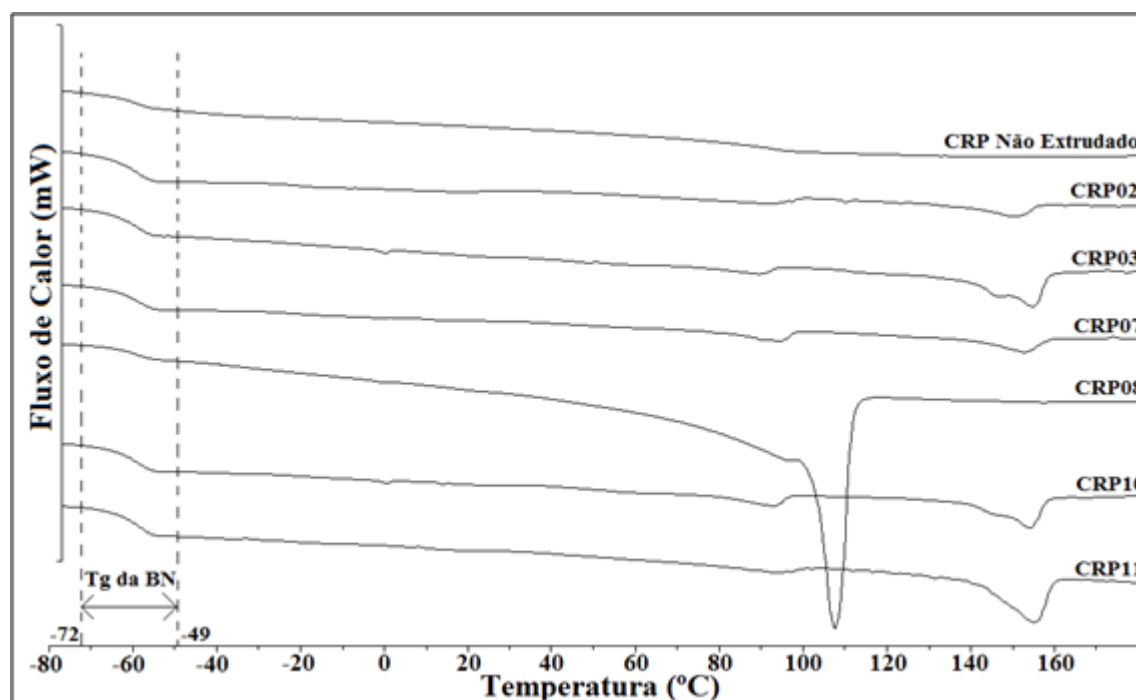


Figura 5.21 Curvas de DSC das frações solúveis dos CRP.

5.3 Vulcanização, preparação para Extrusão, Extrusão e Caracterização dos Compósitos de Borracha Natural (CBN) para reforma de Pneus de Veículos de passeio

A seguir são apresentados e discutidos o processo de vulcanização dos CBN e a preparação dos mesmos para extrusão. Além disso, são apresentados e discutidos os resultados do processo de extrusão em ERDCI, a quantificação da fração solúvel dos CRP extrudados e a caracterização térmica e dos grupos químicos relativos a esta fração solúvel.

5.3.1 Vulcanização e preparação para extrusão dos Compósitos de Borracha Natural

Os Compósitos de Borracha Natural (CBN) que foram previamente vulcanizados, moídos e separados granulometricamente, para posteriormente serem submetidos ao processo de Extrusão em Rosca Dupla Co-rotacional e Interpenetrante (ERDCI) para que fossem desvulcanizados. O delineamento de experimentos (DOE) está apresentado na Tabela 4.2 da parte Experimental. O processamento ocorreu sob diferentes condições de processo, e o material extrudado era constituído por uma formulação de CBN, que podia conter três tipos de poliolefinas (HDPE, LDPE e PP), totalizando 13 amostras. Essas formulações foram preparadas por mistura mecânica a partir de diferentes proporções, e granulometrias, dos CBN, dos tipos de poliolefina e dos agentes auxiliares de desvulcanização (AAD), antioxidantes comerciais.

O CBN era de formulação única, porém desconhecida em detalhes. Logo, para promover sua vulcanização foi preciso investigar os parâmetros de tempo e temperatura mais adequados. Foram feitos ensaios de reometria de torque sob temperaturas de 130 °C, 150 °C e 170 °C, e a partir da curva reométrica, definida para um período de 30 minutos, foi determinado o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). As curvas reométricas para cada temperatura de vulcanização são apresentadas na Figura 5.22. Na Tabela 5.6 são reportados o t_{90} em função da temperatura de vulcanização. Sob temperatura de 130 °C o tempo ótimo foi de 26 minutos, a 150 °C o t_{90} foi 7,5 minutos e para 170 °C foi 2,3 minutos. A temperatura de 150 °C foi escolhida como parâmetro para a temperatura de vulcanização, pois a 130 °C o t_{90} foi muito elevado e a 170 °C foi observado o fenômeno de reversão, que é aquele no qual o torque diminui com o tempo devido ao processo de degradação que começa a ocorrer na BN.

Uma vez definida a temperatura de vulcanização, foi investigada a influência do tempo da moldagem por compressão de placas, sobre a vulcanização. Assim, foram vulcanizadas placas com dimensões de 300 X 300 X 3 mm, com uma carga de 15 toneladas nos tempos de 10, 15, 20, 30 e 60 minutos.

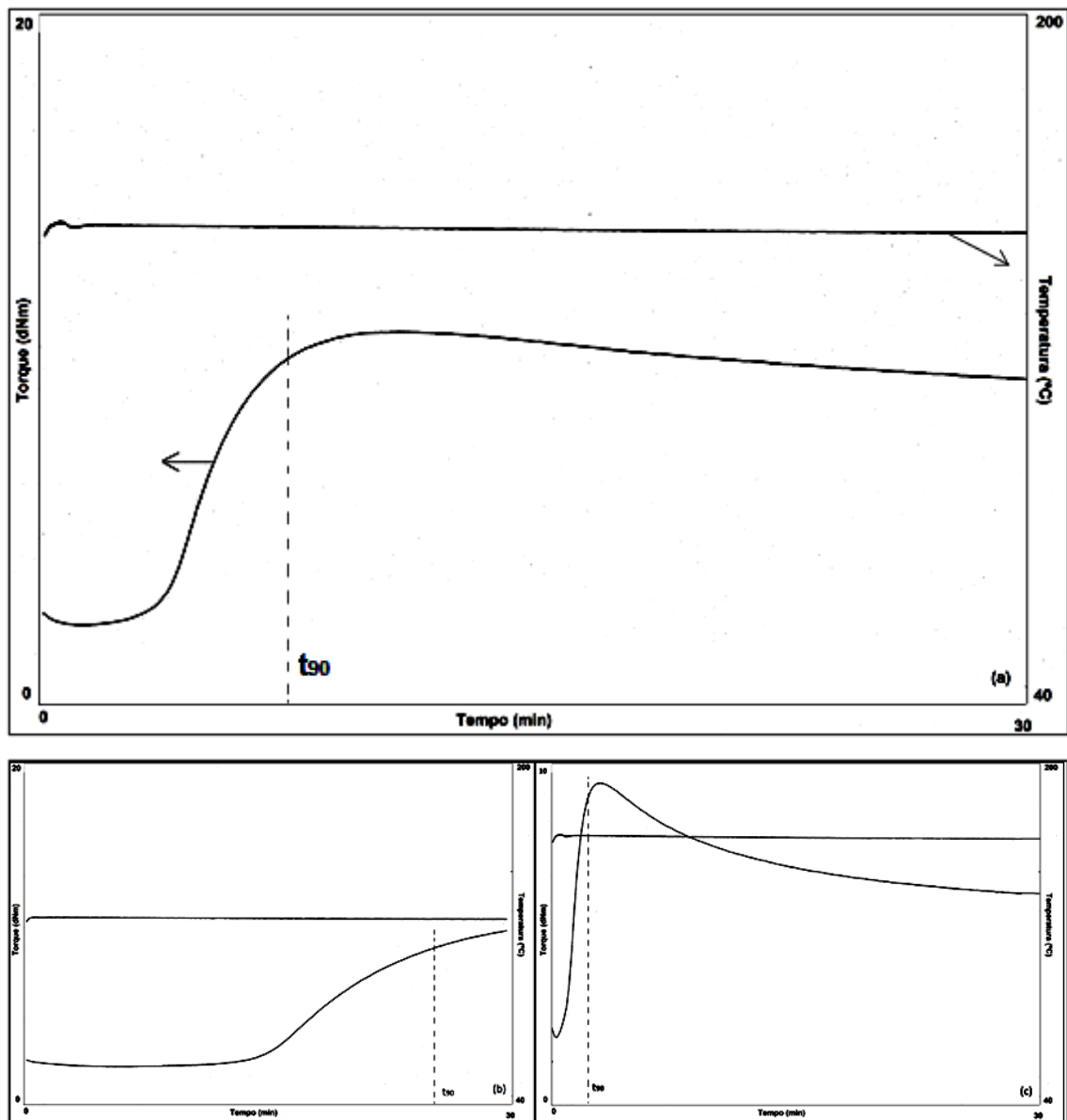


Figura 5.22 Curvas reométricas do Composto de Borracha Natural realizadas sob temperatura de (a) 150 °C, (b) 130 °C e (c) 170 °C.

Após a conformação das placas, foram avaliadas as propriedades mecânicas de dureza, o módulo elástico sob tração à baixa deformação, a tensão na ruptura e o alongamento na ruptura, que são apresentadas na Tabela 5.7. Como pode ser observado nessa Tabela 5.7, não houve distinção significativa entre os resultados obtidos, desta forma foi adotado o tempo de 15 minutos para a vulcanização das amostras.

Um total de 52 placas de aproximadamente 325 gramas de CBN foram vulcanizadas sob pressão de 15 toneladas à temperatura de 150 °C por um

tempo de 15 minutos. Na Figura 5.23 pode ser visualizado o molde sendo preparado para vulcanizar uma placa e algumas placas vulcanizadas. Em seguida, as placas foram picotadas em uma guilhotina até atingirem dimensões da ordem de 5 x 5 x 3,0 mm.

Tabela 5.6 Tempo de Vulcanização (t_{90}) do CBN em função da temperatura.

Temperatura de Vulcanização (°C)	130	150	170
t_{90} (min)	26	7,5	2,3

Tabela 5.7 Resistência à Tração e Dureza da Borracha Natural vulcanizada em diferentes tempos.

Tempo (min)	Módulo (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Dureza (Shore A)
10	5,1 ± 0,2	20,9 ± 1,6	532 ± 16	57,10
15	4,9 ± 0,2	19,7 ± 1,6	535 ± 33	58,70
20	4,8 ± 0,1	19,9 ± 0,7	566 ± 26	57,10
30	4,6 ± 0,1	18,3 ± 1,9	551 ± 33	60,21
60	4,8 ± 0,2	19,8 ± 0,9	533 ± 11	58,88

Em seguida foi dado início à moagem criogênica do CBN. Essa etapa do procedimento de preparação do CBN para extrusão na ERDCI, iniciava com a imersão do CBN picotado em um recipiente contendo nitrogênio líquido por aproximadamente 15 minutos. A imersão da borracha no nitrogênio líquido tornava a mesma rígida, pois estava abaixo de sua T_g , possibilitando sua moagem. Decorrido o período de imersão, a borracha era retirada do banho e imediatamente inserida no moinho de facas, permanecendo em seu interior de 1 a 2 minutos. Devido ao intenso trabalho mecânico, ocorria elevação da temperatura no interior do moinho e, conseqüentemente da borracha. Logo, uma parcela do material não era moído e necessitava ser sujeito novamente à criogenia para em seguida ser submetido à moagem. Após serem moídas, as partículas coletadas foram separadas granulometricamente entre 7 (3,0 mm) e 30 mesh (0,5 mm) em um agitador de peneiras. Para a separação granulométrica, as partículas eram depositadas na peneira com maior abertura (7 mesh) e aquelas que não ficavam retidas atingiam as peneiras de abertura intermediária até as menores partículas de interesse ficarem retidas na peneira com abertura de 30 mesh. As dimensões das partículas podem ser comparadas visualmente na Figura 5.24.

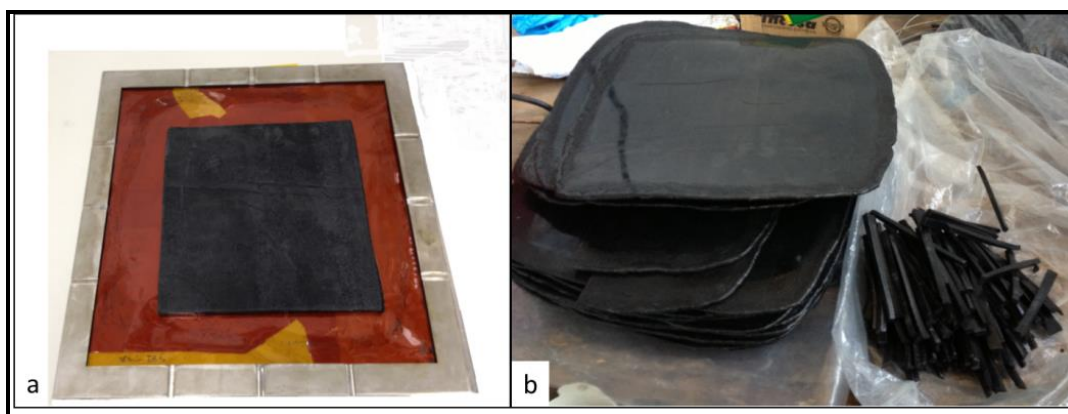


Figura 5.23 Molde com placa a ser vulcanizada (a) e placas vulcanizadas (b).
Fonte: Nunes, A. T.

De um total de 19.480 g de CBN no formato de placas, 3.618 g de material moído foram usados para o levantamento do perfil granulométrico das partículas, que é apresentado na Tabela 5.8. Foi constatado que 91 % das partículas possuem granulometria entre 7 e 14 mesh, sendo que 76 % do total das partículas situa-se entre 10 e 12 mesh.

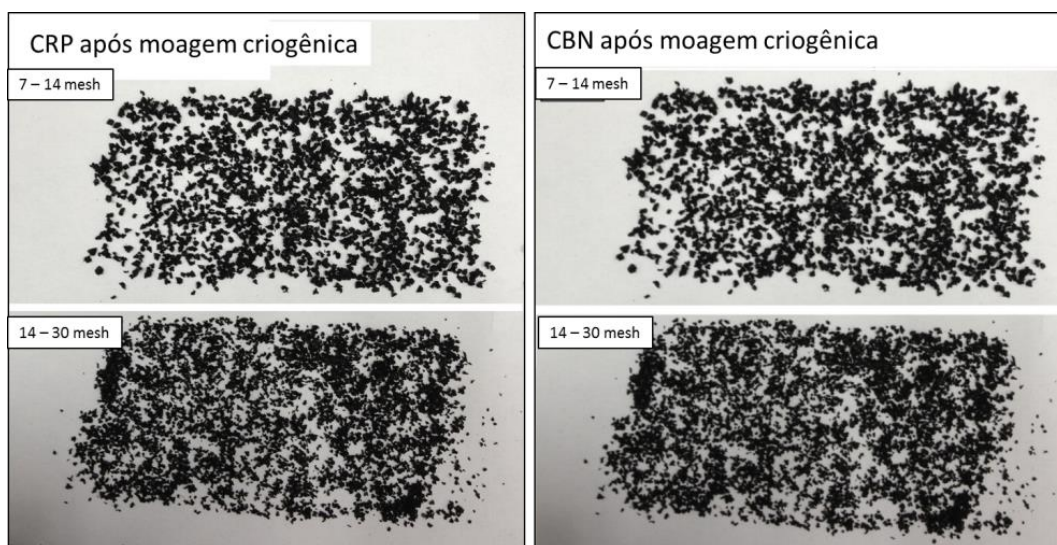


Figura 5.24 Granulometria das partículas do CRP e do CBN após a moagem criogênica. Fonte: Nunes, A. T.

Tabela 5.8 Perfil granulométrico das partículas de CBN moídas criogenicamente.

Abertura (mesh)	7	10	12	14	18	20	30
Peso (g)	220	2740	55	280	210	35	50
Fração relativa (%)	6,0	75,7	1,5	7,7	5,8	0,9	1,4

5.3.2 Extrusão dos Compósitos de Borracha Natural

Com o objetivo de desvulcanizar a Borracha Natural presente nos CBN, os mesmos foram submetidos à extrusão e uma ERDCI. A extrusão ocorreu após a vulcanização, picotagem, moagem criogênica, separação granulométrica e preparação das misturas mecânicas das partículas de borracha com as poliolefinas e antioxidantes. A Figura 5.25 demonstra a extrusão de uma amostra de um dos CBN, e conforme pode-se observar, a extrusão resultou em perfis extrudados de qualidade, estáveis dimensional e estruturalmente, o que facilitou a manuseio dos perfis para as etapas posteriores de caracterização térmica, química e mecânica.



Figura 5.25 Perfil extrudado das amostras de CBN obtido no cabeçote de extrusão. Fonte: Nunes, A. T.

O perfil de temperatura normalmente utilizado foi de 240 °C, 250 °C e 260 °C nas três primeiras zonas da extrusora, e 270°C nas outras sete zonas e na cabeça de extrusão. Exceto para as amostras CBN04, CBN08 e CBN10, cujo perfil térmico foi 50 °C menor em todas as zonas da extrusora. A rotação padrão foi de 350 rpm, exceção para CBN02 e CBN10, que foram extrudados sob rotação de 550 rpm. O detalhamento das condições de processo e formulações foi apresentado na Tabela 4.2. Na Tabela 5.9 pode ser observada a energia que foi transferida às amostras a partir do processo na ERDCI. Para o cálculo das energias foram feitas as mesmas considerações comentadas na seção 4.2.1, referente à extrusão dos CRP.

Tabela 5.9 Estimativa da energia fornecida para a ruptura de ligações cruzadas dissulfídicas dos CBN.

Amostra	Calor (kJ)	Varição da Amperagem (A)	Energia Elétrica (kJ)	Energia Fornecida (kJ)	Ligações Rompidas (mol)
CBN01	662,4	6	3960	4622	20
CBN02	662,4	7	4620	5282	23
CBN03	552,0	7	4620	5172	23
CBN04	349,6	10	6600	6949	31
CBN05	864,0	7	4620	5484	24
CBN06	662,4	9	5940	6602	29
CBN07	441,6	8	5280	5721	25
CBN08	349,6	10	6600	6949	31
CBN09	883,2	13	8580	9463	42
CBN10	349,6	13	8580	8929	40
CBN11	552,0	8	5280	5832	26
CBN12	552,0	7	4620	5172	23
CBN13	552,0	7	4620	5172	23

5.3.3 Extração em solvente (Xileno) dos CBN para determinação da fração solúvel

Observações feitas durante os ensaios de solubilidade dos CRP, como a flutuação da temperatura das soluções e o próprio comportamento das soluções como as alterações de coloração e ocorrência de floculação, foram consideradas para a realização de análises para avaliar a magnitude da solubilização em função da temperatura, e do tempo de imersão no solvente. Um estudo preliminar foi feito para determinar a influência da temperatura e o do tempo de imersão, sobre a solubilização dos compósitos extrudados.

Amostras do compósito extrudado CBN01 permaneceram imersas no xileno em temperaturas distintas e em diversos períodos de tempo. Um conjunto de amostras foi submetido à solubilidade à 70 °C por 4, 8, 12, 16 e 24 horas, sendo que para cada tempo de imersão a análise foi feita em triplicata. O ensaio foi repetido para outro conjunto de amostras segundo as mesmas condições. O efeito da elevação da temperatura foi avaliado com a imersão de

três amostras no solvente a 80 °C por 4 horas. A conclusão do estudo foi que não houve variação significativa no percentual solubilizado, seja em relação ao tempo ou à temperatura. A fração solúvel média e o desvio padrão foram, respectivamente, 50,86 %m e 0.61 %m. Então, para dar prosseguimento à extração das frações solúveis dos CBN, foi adotada a temperatura de 70 °C e um tempo de imersão de 6 horas.

Após o período de extração, as embalagens (envelopes de tela metálica) contendo as partículas foram introduzidas na estufa, permanecendo 4 horas a 70° C. Em seguida, as embalagens foram colocadas em um dessecador e pouco tempo depois pesadas para determinar a perda de massa. O conteúdo perdido, a fração de material solubilizada, foi comparado ao aumento de massa registrado pelo peso do becker após a evaporação do solvente. A perda de massa das amostras contidas nas embalagens e o aumento de peso do becker apresentaram pouca discrepância. Na Figura 5.26 pode ser observada comparativamente a fração solúvel de cada CBN obtida a partir do diferencial de peso das embalagens.

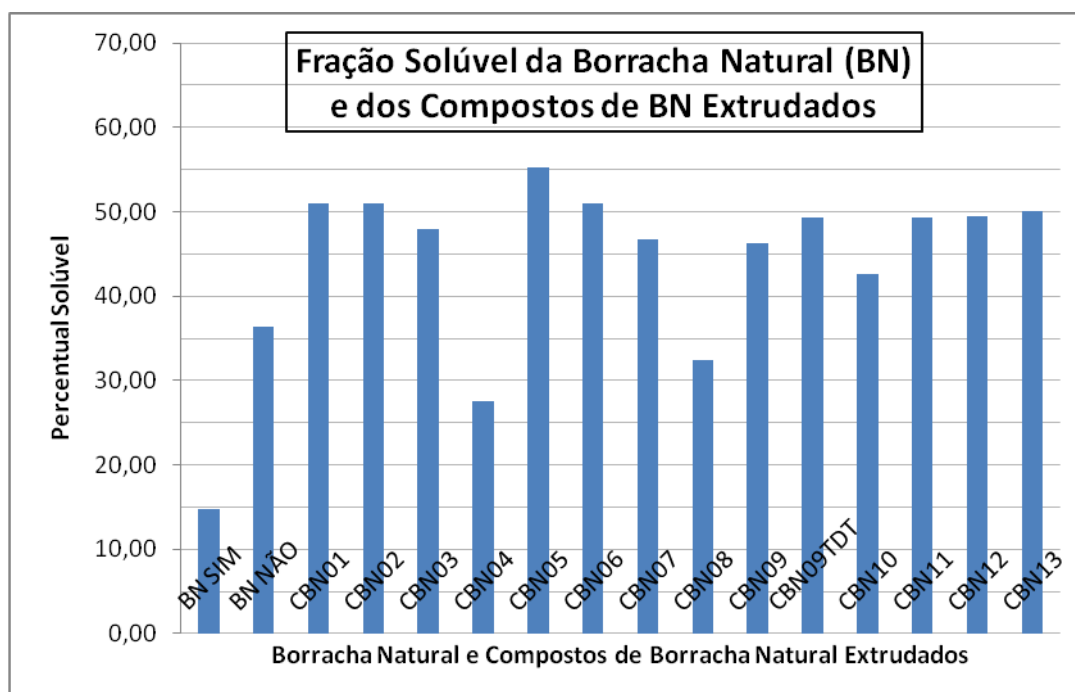


Figura 5.26 Fração solúvel (%m) dos CBN e BN antes e após a vulcanização.

Os parâmetros de processo e de composição do CBN01 foram tomados como padrão para a análise da fração solúvel dos extrudados. A fração solúvel

do CBN01 foi de 51 %m, e o esforço da extrusora para processar esta amostra foi medido em termos de amperagem, e correspondeu a 38 A. Observando os resultados obtidos da fração solúvel, a temperatura é a variável que exerceu maior efeito no aumento da fração solúvel. Todas as amostras processadas em perfil térmico inferior ao padrão, que foram as amostras CBN04, CBN08 e CBN10, apresentaram menor fração de solúveis. Diferentemente dos CRP, o aumento da velocidade de rotação das roscas não resultou em aumento da fração solúvel quando são comparados o CBN01 com o CBN02, que foi processada a 550 rpm. Ambas apresentaram percentual solúvel de 51%, embora tenha sido registrado um aumento de 1,0 Ampère no processamento do CBN02. Deve-se ressaltar que os CRP eram oriundos de pneus para caminhões de cargas, logo compostos mais duros que os CBN que são de carros de passeio, e de um composto mais macio. Isto pode ser observado nas frações solúveis que foram muito maiores para os CBN do que nos CRP.

O CBN04, cujo perfil de térmico na extrusora era 50 °C menor que o perfil padrão, apresentou fração solúvel 23,5% inferior ao CBN01, e aumento de 4 A em relação a este, indicando a forte influência que a temperatura tem sobre a desvulcanização, e também possivelmente degradação, dos compostos de borracha. Já o CBN10, extrudado a partir de um perfil térmico também 50 °C menor que o padrão, mas a 550 rpm, apresentou redução de 8,5% em relação ao CBN01, e aumento de 7 unidades na amperagem. O aumento da taxa de alimentação, de 10 kg/h para 20 kg/h, provocou aumento do esforço da máquina, aumentando a variação de amperagem em 13 A na CBN09, 7 unidades superior ao CBN01. Todavia, esse aumento da taxa de alimentação e da amperagem do motor, não resultou em maior fração solúvel.

Amostras do CBN09 foram coletadas em dois momentos distintos: como as demais, no período intermediário à extrusão com fração solúvel de 46,2 %m, e mais próximo ao final da extrusão com 49,3 %m. Logo, a ERDCI em um perfil térmico maior resultou em uma maior fração de solúveis, e provavelmente maior ruptura de ligações, com menor esforço da máquina para uma rotação de 350 rpm e taxa de alimentação de 10 kg/h.

As características das matérias-primas constituintes dos CBN extrudados foram avaliadas quanto à sua influência no teor de solúveis. A granulometria das amostras CBN03, CBN11 e CBN13 mostrados na Tabela 4.2, tinham partículas de CBN com menor granulometria, e a fração solúvel obtida para cada um deles foi, respectivamente, de 47,9 %m, 49,3 %m e 50,1 %m. Com relação à amperagem do motor da extrusora, essas amostras superam a CBN01 em no máximo 2,0 A. Todos estes compósitos com menor tamanho de partículas foram extrudados conforme o compósito padrão CBN01, e continham 15 phr de PP com IF 1,85 g/10min. O CBN12, extrudado segundo as mesmas condições, possuía a mesma granulometria padrão, porém suas partículas sofreram uma quantidade maior de moagens, ou seja, foram mais mastigadas. Todavia, a despeito da maior área superficial destas partículas que foram mais mastigadas no moinho, o percentual de solúveis foi de 50,5 %m.

Com relação ao tipo de termoplásticos acrescido às partículas CBN, há indícios de que a ramificação e, portanto, menor temperatura de fusão do LDPE, pouco influenciou na desvulcanização. Nos CBN contendo PP ou HDPE foi observada maior fração solúvel para condições comparáveis de processo, enquanto que para o LDPE, mesmo em condições de processo mais severas, as frações solúveis são inferiores. O CBN06, compósito contendo HDPE e o CBN07, que contém LDPE, apresentaram 51% e 46,7% de solúveis, necessitando um esforço do motor equivalente a 9 A e 8 A, respectivamente, enquanto que o CBN01 que continha PP a amperagem do motor foi de 6A. O CBN08 continha LDPE, mas seu baixo percentual de solúveis foi creditado ao perfil térmico segundo, o qual ele foi processado, que era 50°C inferior ao padrão em todas as zonas da extrusora, consumindo 10 A.

A maior fração solúvel dentre todos os compósitos extrudados foi obtida para o compósito CBN05, 55 %m. Essa amostra foi obtida a partir da extrusão apenas de partículas de borracha - não há material termoplástico na formulação. A amperagem superou o material padrão em uma unidade. Esse compósito foi extrudado sem a presença de termoplásticos na mistura, e sob as condições de processo definidas como padrão. Esse resultado indica que a

presença de termoplástico como agente transferidor de tensão pode não ser necessária, haja vista o teor de solúveis desta amostra em relação à amostra CBN01 que apresentou fração solúvel de cerca 51 %m.

5.3.4 Caracterização da Fração Solúvel Total dos Compósitos de Borracha Natural (CBN) Extrudados

As frações solúveis dos CBN foram analisadas quanto à absorção da radiação na região do infravermelho (FTIR), Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

5.3.4.1 Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

O processamento por ERDCI resultou na modificação do padrão do espectro de absorção dos CNB, na comparação dos espectros obtidos após e antes do processamento. Os picos de absorção comuns a todos os CBN são: 1644, 1539, 1450, 1375, 1311, 1239, 1129, 1082, 1038, 889, 836, 745, e 544 cm^{-1} . Os picos de maior destaque, aqueles presentes em todas as curvas dos CBN, foram: 1664, 1311, 836 cm^{-1} . Os picos 1664, 1311 e 835 cm^{-1} aparecem na curva correspondente à BN não vulcanizada, mas não aparecem na da BN vulcanizada, ambas apresentadas na Figura 5.7. Houve diminuição do pico em 1710 cm^{-1} , referente à carbonila, diminuição da intensidade da banda em torno de 964 cm^{-1} , vibração fora do plano do grupo $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ [44] e 815 cm^{-1} . As vibrações relacionadas ao grupo vinílico aparecem em 1644 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ [58, 59], 1450 cm^{-1} , $-\text{CH}_2-$ [42, 59, 60]), 1375 cm^{-1} , $-\text{CH}_3$ [43, 58, 60], 889 cm^{-1} , $-\text{C}=\text{CH}_2$ [43, 58, 61]. Um conjunto de picos de absorção que diferem do composto vulcanizado é aquele situado entre 1315 cm^{-1} e 870 cm^{-1} que ainda é objeto de discussão [49]. Ou seja, a extrusão na ERDCI resultou no aparecimento ou intensificação de picos de absorção que existiam antes da BN ser vulcanizada.

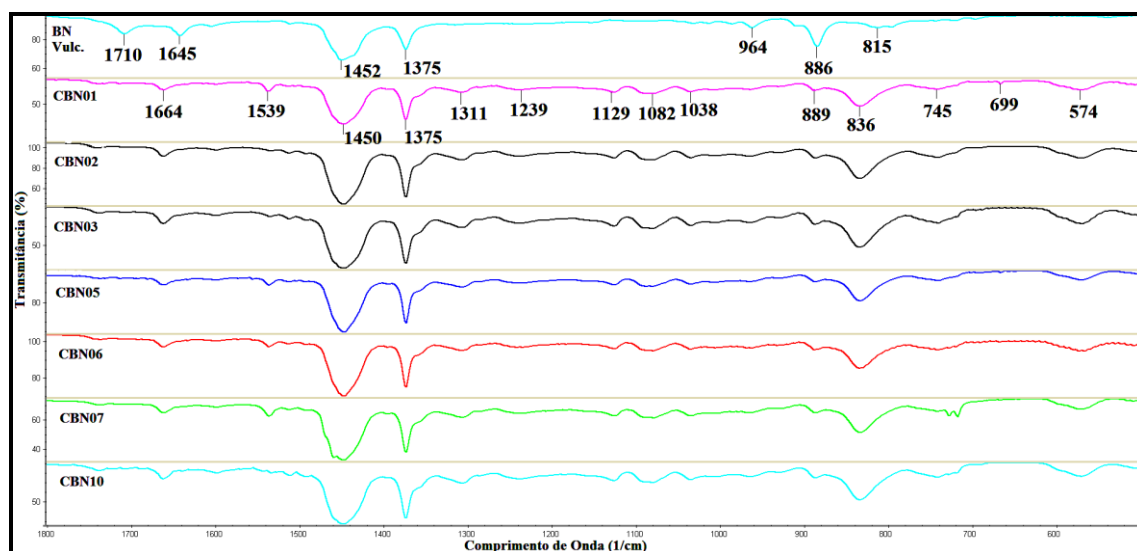


Figura 5.27 Espectros de absorção na região do infravermelho dos CBN.

Nos espectros de FTIR apresentados na Figura 5.27, observando as a influência da extrusão na ERDCI sobre a estrutura química dos CBN. Há um conjunto de picos de absorção que diferem do composto vulcanizado. Após o processamento, ocorreu desaparecimento, atenuação e surgimento de picos de absorção nos CBN quando comparados à curva correspondente ao material vulcanizado. Entre os CBN as diferenças são mais sutis e estão relacionadas à intensidade dos picos, e à presença de picos adicionais em alguns dos extrudados. O CBN07, por exemplo, apresenta dois picos de pequena intensidade em 720 cm^{-1} e 730 cm^{-1} , que não são observados nos demais CBN. Possivelmente, esses picos referem-se ao LDPE que compunha a formulação juntamente com a BN. Os mesmos picos foram observados no composto CBN08, que também continha LDPE.

Como nas demais amostras, ocorreu a ausência de picos de absorção atribuíveis ao enxofre no CBN vulcanizado. Como os picos associados ao enxofre geralmente não se destacam no espectro, também não é possível inferir sobre sua presença ou ausência. Como não foi possível observar diminuição na intensidade das bandas de absorção associadas ao enxofre, não se pode afirmar que ocorreu desvulcanização baseado no seu espectro de absorção. No entanto, o incremento das demais bandas constituem indícios de que houve desvulcanização e, ainda, sem que tenha ocorrido degradação térmica substancial.

5.3.4.2 Termogravimetria (TG)

A fração solúvel dos extrudados também foi analisada quanto a sua composição e estabilidade térmica. De forma geral, os CBN são constituídos majoritariamente por materiais que são consumidos até cerca de 450 °C, e por um reduzido percentual de cinzas que corresponde aos inorgânicos. O mesmo padrão de estabilidade e teor de resíduo final é relatado em alguns trabalhos [49-52, 55] O comportamento termogravimétrico das frações solúveis do CBN não vulcanizado, do CBN vulcanizado e dos CBNxx pode ser observado na curva que aparece na Figura 5.28. Apenas as amostras CBN02 e CBN07 tem um comportamento um pouco diferente. Do início do ensaio até 150 °C o CBN02 perde 5 %m, sendo que esta amostra foi processada sob rotação de 550 rpm, e podem ter sido formadas moléculas de baixo peso molecular devido à degradação que pode ter sido imposta tanto pelo cisalhamento como pelo aquecimento viscoso. Acima de 450 °C, a amostra CBN07 perdeu uma quantidade de massa, que aparenta ser de um componente não que não existe nas frações solúveis das outras amostras. Este outro componente é possivelmente o LDPE que estava presente na quantidade de 15 %m.

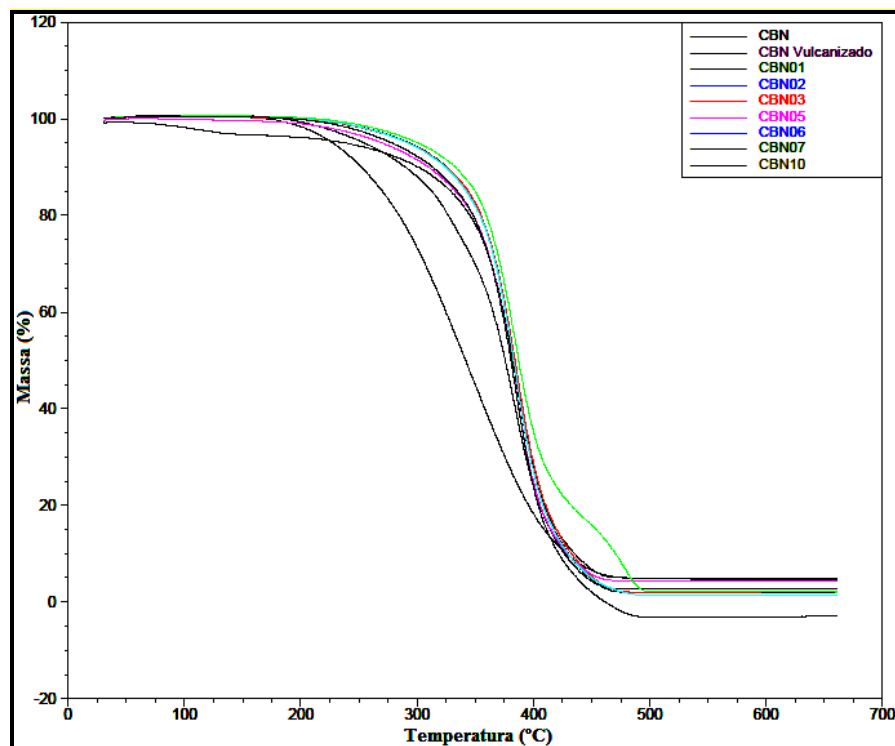


Figura 5.28 Análise Termogravimétrica dos CBN.

Quando o CBN vulcanizado e não extrudado foi submetido à solubilização ocorreu principalmente o inchamento do material, no entanto alguns componentes que podem ser aditivos e/ou moléculas solúveis solubilizaram. Todavia, as moléculas solúveis do CBN vulcanizado e não extrudado devem ser menores, possivelmente oligômeros, que as moléculas solubilizadas nas outras amostras de CBNxx. Isto pelo fato da estabilidade térmica do CBN vulcanizado ser inferior à do CBN não vulcanizado e dos outros CBNxx. As amostras extrudadas apresentaram maior estabilidade térmica que os CBN não extrudados, tanto o não vulcanizado como o vulcanizado. Outra diferença foi quanto à ocorrência da perda de massa na faixa de temperatura entre 475 e 500 °C para os CBN extrudados. Apenas o CBN07 exibiu um comportamento semelhante, porém não houve diminuição da temperatura próximo de 500 °C. Isto pode ser observado na curva DTG da Figura 5.29. As demais amostras de CBN como os não vulcanizado e vulcanizados mas não extrudados, e os demais CBN extrudados, não se comportaram dessa maneira. As exceções foram o CBN vulcanizado mas não extrudado e o CBN07, todos apresentaram uma única etapa de degradação térmica, cujo comportamento foi similar. Essa diferença é mais um indício que reforça a presença de aditivos diferentes, e resulta em um comportamento térmico que não encontrado similar na literatura. Quanto aos demais CBN, a curva termogravimétrica obtida, e a similaridade entre elas sugere que o processamento na ERDCI foi bem sucedido, e indica que a desvulcanização da BN pode ter sido alcançada.

Quando o CBN vulcanizado e não extrudado foi submetido à solubilização ocorreu principalmente o inchamento do material, no entanto alguns componentes que podem ser aditivos e/ou moléculas solúveis solubilizaram. Todavia, as moléculas solúveis do CBN vulcanizado e não extrudado devem ser menores, possivelmente oligômeros, que as moléculas solubilizadas nas outras amostras de CBNxx. Isto pelo fato da estabilidade térmica do CBN vulcanizado ser inferior à do CBN não vulcanizado e dos outros CBNxx. As amostras extrudadas apresentaram maior estabilidade térmica que os CBN não extrudados, tanto o não vulcanizado como o

vulcanizado. Outra diferença foi quanto à ocorrência da perda de massa na faixa de temperatura entre 475 e 500 °C para os CBN extrudados. Apenas o CBN07 exibiu um comportamento semelhante, porém não houve diminuição da temperatura próximo de 500 °C. Isto pode ser observado na curva DTG da Figura 5.29. As demais amostras de CBN como os não vulcanizado e vulcanizados mas não extrudados, e os demais CBN extrudados, não se comportaram dessa maneira. As exceções foram o CBN vulcanizado mas não extrudado e o CBN07, todos apresentaram uma única etapa de degradação térmica, cujo comportamento foi similar. Essa diferença é mais um indício que reforça a presença de aditivos diferentes, e resulta em um comportamento térmico que não encontrado similar na literatura. Quanto aos demais CBN, a curva termogravimétrica obtida, e a similaridade entre elas sugere que o processamento na ERDCI foi bem sucedido, e indica que a desvulcanização da BN pode ter sido alcançada.

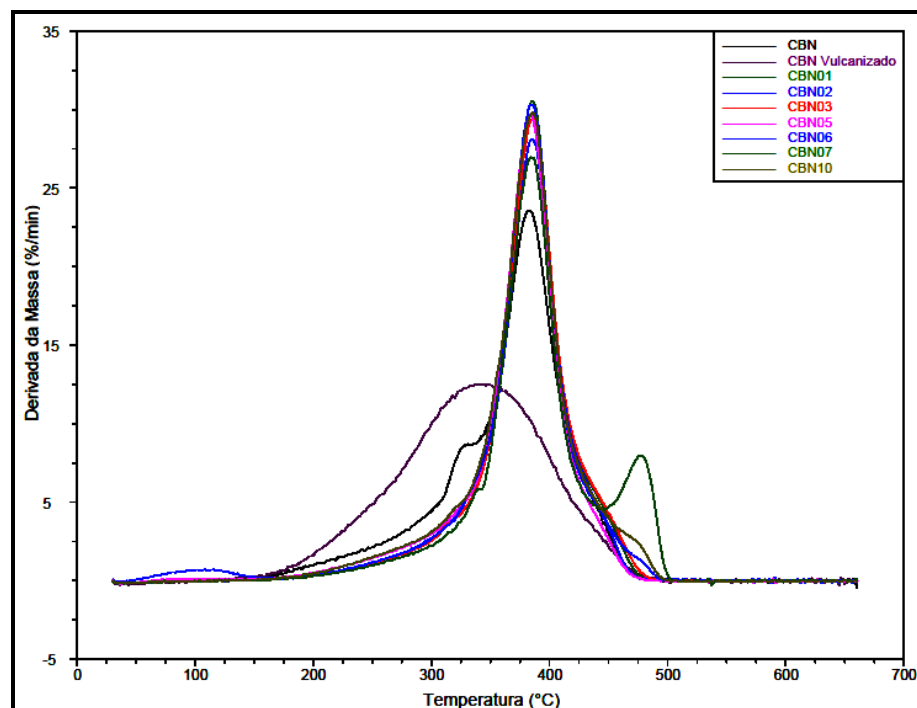


Figura 5.29 Curva DTG dos CBN.

5.3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC evidenciaram que a Tg da matriz polimérica dos CBN extrudados tem magnitude próxima à Tg do CBN não vulcanizado, mas inferior à Tg do CBN vulcanizado. Com exceção do CBN02, cuja Tg foi de -65,2 °C, a média da Tg dos outros CBN extrudados foi de 60,7 °C, enquanto que a Tg do CBN não vulcanizado foi -59,5 °C, e do CBN vulcanizada -49 °C. A Tg média é destacada pela linha tracejada na Figura 5.30, que apresenta as curvas de DSC. Esses resultados demonstram a influência do processamento na ERDCI na redução da Tg da matriz de BN, aos níveis do composto não vulcanizado. A mobilidade das macromoléculas que constituem a rede tridimensional foi aumentada possivelmente devido à redução do grau de ligações cruzadas em virtude do processamento.

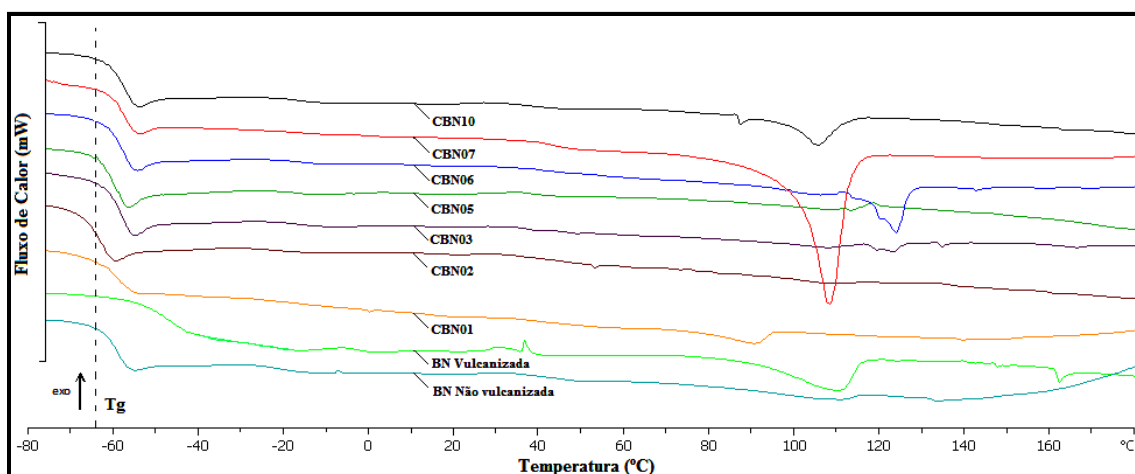


Figura 5.30 Curvas de DSC dos CBN.

5.4 Preparação e Caracterização de Novos Compósitos de Borracha Natural virgem e Borracha Natural desvulcanizada (BN virgem/BN desvulcanizada)

Os resultados obtidos com a extrusão dos Compósitos de Borracha Natural indicaram percentuais significativos de desvulcanização. Para avaliar a capacidade desses compósitos em serem revulcanizados, eles foram misturados com percentuais do composto virgem não extrudado. Foram

avaliadas as propriedades mecânicas de resistência à tração e dureza, densidade de ligações cruzadas e propriedades dinâmico mecânicas.

5.4.1 Preparação em Misturador de rolos dos Compósitos (BN virgem/BN desvulcanizada)

Os compósitos BN virgem/BN desvulcanizada foram preparados em um misturador de rolos. Foram preparadas 8 misturas a partir de quatro composições de BN desvulcanizada: CBN01, CBN02, CBN05 e CBN06, conforme apresentado na Tabela 4.4. Estes compostos com BN desvulcanizada foram adicionadas ao composto com a BN virgem em dois percentuais distintos. Um grupo de compósitos tinham percentuais de 25 %m de BN desvulcanizada para 75 %m de BN virgem, enquanto o outro tinha 50 %m de composto com BN desvulcanizada para o mesmo percentual de do composto com BN virgem. Os compostos com BN virgem já estavam acelerados com enxofre, e nenhuma outra quantidade deste último foi adicionado à mistura com os CBN previamente extrudados, logo a quantidade de enxofre foi menor nos compostos misturados, do que no composto original fornecido pela empresa LEVORIN.

O processo de mistura foi feito em um misturador de rolos na temperatura de 50 °C, mas devido ao aquecimento viscoso a mistura atingiu temperaturas entre 80 e 90 °C, mas não superior a isto para evitar pré-vulcanização. A incorporação do CBN extrudado, ou desvulcanizado, ao composto virgem foi feita progressivamente. Os materiais foram cortados em pequenas tiras, que foram adicionadas a medida que se observava a homogeneização da mistura pelo trabalho mecânico de mastigação no misturador de rolos. Assim, ao término do processo de mistura obteve-se uma composição homogênea. Em seguida, foram vulcanizadas placas a partir desse material, nas mesmas condições definidas anteriormente para a vulcanização do composto virgem, ou seja, pressão de 15 toneladas, temperatura de 150 °C e tempo de 15 minutos. Não foi acrescida à mistura

nenhuma carga de reforço e nenhum percentual de enxofre, sendo que a vulcanização ocorreu apenas a partir do enxofre contido no CBN virgem.

5.4.2 Caracterização dos Compósitos (BN virgem/BN desvulcanizada)

Após a preparação e vulcanização dos compósitos de BN virgem/BN desvulcanizada, foram estampados corpos de prova para ensaios mecânicos de resistência à tração segundo ASTM D412, e dureza Shore A segundo a norma ASTM D2240, e também para ensaios de dinâmico-mecânicos por DMA. Foi ainda avaliada a densidade de ligações cruzadas utilizando a equação de Flory-Rehner (Equação 2.3).

5.4.2.1 Densidade de Ligações Cruzadas

Para calcular a densidade de ligações cruzadas por meio da equação de Flory-Rehner, foi necessário calcular a fração volumétrica do polímero no gel inchado em equilíbrio com o solvente, a qual foi definida a partir da análise da evaporação de solvente da massa inchada por meio de regressão linear, conforme Apêndice A.

Os resultados das medidas da densidade de ligações cruzadas (n) e da massa molecular entre ligações cruzadas (M_c) são reportados na Tabela 5.10. Todas as amostras dos compósitos que foram preparados com a incorporação de porcentagens do material desvulcanizado apresentaram valores de n inferiores ao CBN original para pneus, identificado como Padrão na Tabela. Também foi feita a medida de n para o composto puro não vulcanizado, e foi encontrado um valor mais de dez vezes inferior ao obtido para o composto padrão vulcanizado, o que demonstra a eficiência da técnica para avaliar o grau de reticulação com a equação de Flory-Rehner.

O resultado mais expressivo encontrado foi para a amostra CBN05_50/50 que apresentou menor n dentre todos os compósitos preparados no misturador de rolos, com redução de 80% quando comparada

ao composto puro para pneus. Esses resultados são um forte indício de que o ERDCI acarretou em uma desvulcanização significativa do CBN05, o que também é indicado pela medida da fração solúvel que foi de 55%. Na verdade, este resultado para a amostra CBN05, foi o mais expressivo, no sentido que tanto a fração solúvel, como a densidade de ligações cruzadas, indicam que foi a condição que acarretou a maior quantidade de desvulcanização no composto originalmente vulcanizado. Vale ressaltar que o CBN05 foi obtido extrudando apenas as partículas de BN sem a presença de material termoplástico, condição que não havia sido reportado por nenhum outro trabalho.

Tabela 5.10 Massa Molar entre Ligações Cruzadas e Densidade de Ligações Cruzadas da BN e dos Compósitos de BN preparados no misturador de rolos.

Amostra	Tolueno		Xileno	
	Mc (g/mol)	n (10 ⁶ mol/cm ³)	Mc (g/mol)	n (10 ⁶ mol/cm ³)
BN Vulc. (Padrão)	1420	352	1406	356
BN Não Vulc.	14714	34	15312	33
CBN01_2575	2091	239	2219	225
CBN01_5050	2513	199	2867	174
CBN02_2575	2180	229	2294	218
CBN02_5050	2077	241	2061	243
CBN05_2575	1825	274	1994	251
CBN05_5050	6135	81	6538	76
CBN06_2575	1869	268	1939	258
CBN06_5050	2082	240	2064	242

Os novos compósitos constituídos por 25 %m de BN desvulcanizada apresentaram redução entre 61 e 72 %m no valor de n, comparativamente ao composto de BN para pneus vulcanizado. Acredita-se que o valor de n teria sido superior aos obtidos se tivesse sido adicionado um excedente de enxofre aos novos compostos. Dentre os compósitos contendo 50 %m de composto como BN desvulcanizada, o CBN01_50/50 apresentou redução de 50% no valor de n, enquanto que o CBN02_50/50 e CBN06_50/50 apresentaram valores de n acima do esperado. Para ambas as amostras, foi medido um valor de n correspondente a 68 % do composto de referência.

5.4.2.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de resistência à tração dos compósitos BN virgem/ BN desvulcanizada são apresentadas na Tabela 5.11, onde também estão as propriedades para o composto virgem. As amostras com teor de 50 %m de composto com BN desvulcanizada, apresentaram redução mais acentuada no módulo elástico e na resistência à tração, do que aquelas amostras com teor de 25 %m. Os compósitos CBN01_25/75 e CBN06_25/75 apresentaram os melhores resultados em relação ao módulo elástico instantâneo, com resultados 26,6% inferiores ao composto de BN virgem. Os melhores resultados referentes à resistência a tração, também foram dos compósitos CBN01_25/75 e CBN06_25/75, com redução de 23,4% e 20,8%, respectivamente. Com relação à deformação na ruptura, apenas a CBN05_50/50 apresentou resultado discrepante da amostra de referência, com deformação de 702% em relação às dimensões originais, indicando uma baixa quantidade de ligações cruzadas presentes. Todas as demais apresentaram comportamento semelhante quando considerado o desvio padrão.

Tabela 5.11 Resistência à tração e Dureza dos compósitos de BN virgem/BN desvulcanizada.

Amostras	Módulo (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Dureza (Shore A)
Composto de Pneu	4,9 ± 0,2	19,7 ± 1,6	535 ± 33	58,7
CBN01_25/75	3,6 ± 0,4	15,1 ± 1,7	545 ± 15	55,7
CBN01_50/50	1,7 ± 0,1	7,4 ± 0,5	519 ± 27	49,4
CBN02_25/75	3,1 ± 0,3	12,7 ± 1,9	506 ± 44	57,5
CBN02_50/50	1,6 ± 0,2	7,1 ± 0,9	486 ± 31	52,2
CBN05_25/75	4,1 ± 0,5	14,6 ± 3,3	480 ± 46	50,4
CBN05_50/50	1,1 ± 0,1	4,4 ± 0,4	702 ± 38	28,7
CBN06_25/75	3,6 ± 0,2	15,6 ± 0,8	580 ± 27	53,5
CBN06_50/50	1,8 ± 0,1	8,8 ± 0,8	568 ± 31	51,6

Observando a Tabela 5.11, nota-se que a adição do composto desvulcanizado ao composto virgem diminuiu a dureza. No entanto, apenas a CBN05_50/50 apresentou redução mais expressiva, o que pode ser decorrente da presença apenas de BN na formulação, já que CBN05 foi obtida da extrusão apenas das partículas de BN. A dureza está associada à quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização, sendo

também diretamente afetada pela quantidade de enxofre e negro de fumo presente [49]. Clones de BN com 2,5 phr de enxofre e 30 phr de negro de fumo, foram vulcanizados e as medidas de dureza obtidas foram em torno de 60 Shore A. As maiores durezas foram registradas para os compósitos CBN02/25/75, CBN01_25/75 e CBN06_25/75, que tiveram redução, respectivamente, de 2,04 %, 5,11 % e 8,85 %.

Esses resultados indicam que a incorporação do material desvulcanizado ao composto puro para pneus, pode ser uma rota promissora para a obtenção de compostos com propriedades mecânicas similares ao composto puro. Além disso, a queda das propriedades mecânicas após a extrusão e a magnitude da fração solúvel obtida sugere que o processo de extrusão foi eficiente na desvulcanização. Vale ressaltar que não foi acrescentado nenhum tipo de carga de reforço aos compósitos, nem agente de vulcanização adicionalmente àquele contido no composto de BN virgem.

5.4.2.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico mecânicas do CBN submetido à moldagem por compressão na temperatura de 100 °C e 150 °C foram medidas para se avaliar a influência da vulcanização sobre cada uma das propriedades.

Conforme observado na reometria de torque para avaliação da relação tempo-temperatura sobre a vulcanização, foi observado que à 130 °C a vulcanização era muito lenta. Desta forma utilizou-se uma temperatura de 100 °C para simplesmente moldar uma placa de CBN com a mínima vulcanização possível. Assim, foram extraídos corpos de prova de cada uma das placas e as mesmas foram submetidas à análise no DMA, e os resultados estão expressos na Figura 5.31. Para as propriedades dinâmicas de Módulo de Perda (E'') e Tangente Delta (Tan Delta), verifica-se que as temperaturas dos respectivos picos foram maiores para o CBN vulcanizado na temperatura mais elevada, ou seja 150 °C. Este comportamento era esperado, pois a maior temperatura da moldagem por compressão fez com que ocorresse com mais frequência e quantidade as ligações cruzadas promovidas pelo enxofre, em relação à

amostra moldada à 100 °C. Isto levou provavelmente à uma maior quantidade de ligações cruzadas, e consequência perda de mobilidade das cadeias poliméricas, que só ocorreram em temperaturas mais elevadas, devido ao maior fornecimento de energia [66]. Estas temperaturas dos picos de E'' e Tan Delta correspondem à Temperatura de Transição Vítrea (T_g) dos CBN, e assim verifica-se que quanto maior a quantidade de ligações cruzadas presentes, maior a T_g da matriz polimérica. Quanto ao módulo de armazenagem (E'), observa-se o mesmo deslocamento da curva no ponto médio de inversão de comportamento.

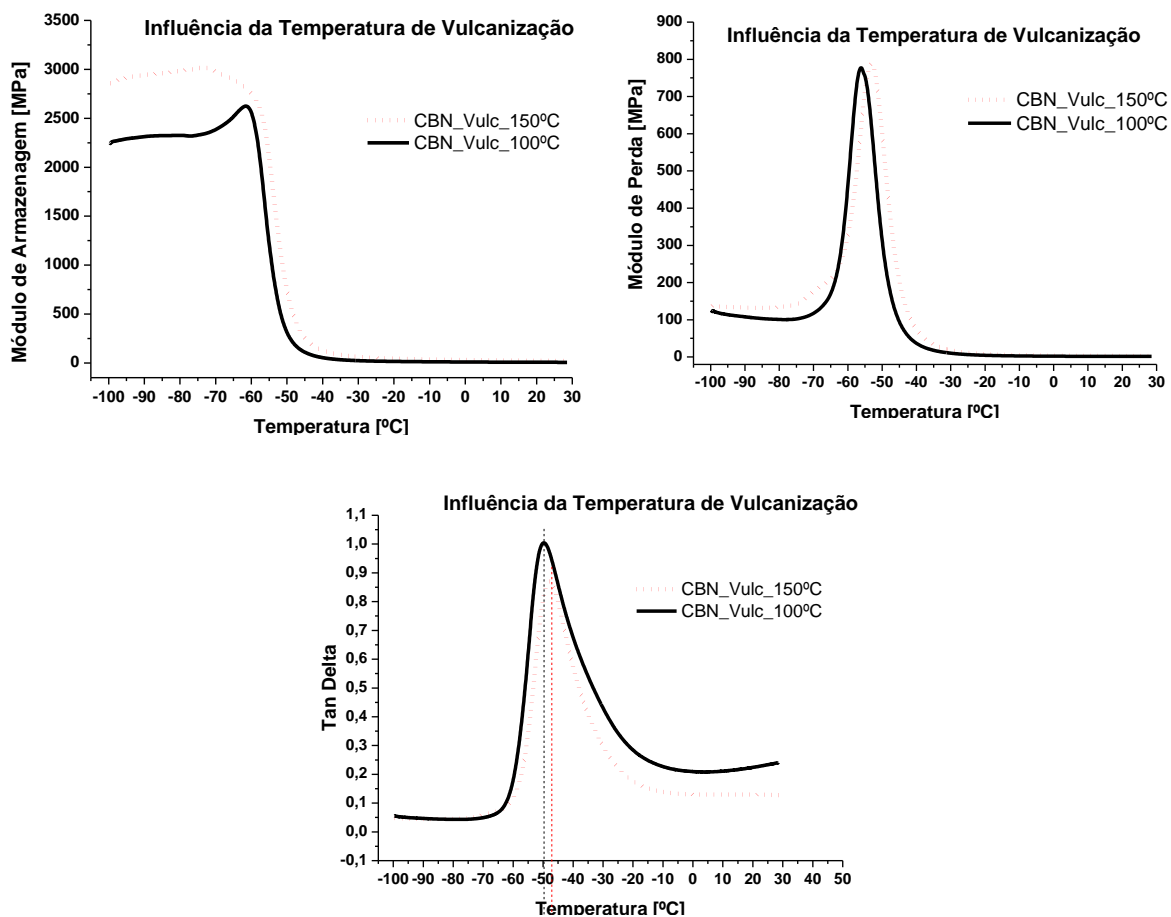


Figura 5.31 Influência da temperatura de vulcanização sobre as propriedades dinâmico mecânicas dos CBN moldados por compressão mas não extrudados.

Com relação à intensidade das propriedades mecânicas em relação à quantidade de ligações cruzadas, verifica-se que o E' é maior quanto maior for a quantidade de ligações cruzadas. Este comportamento é ainda mais acentuado em temperaturas abaixo de T_g , quando a BN encontra-se no estado

vítreo. Acima da T_g os valores de E' continuam sendo maiores com a quantidade de ligações cruzadas, mas diminuem em intensidade. Quanto à $\tan \Delta$ que é a relação entre E''/E' , pode ser observado que quanto menor a temperatura de moldagem, e conseqüentemente da quantidade de ligações cruzadas, maior o valor de $\tan \Delta$. Isto significa que a componente viscosa é maior, e o material dissipa mais energia que o outro com maior quantidade de ligações cruzadas. Observando a intensidade das duas curvas dos módulos E' e E'' , existe um forte indicativo que o maior valor de $\tan \Delta$ no CBN moldado à 100 °C, seria devido ao seu menor valor de E' que esta no denominador na relação de $\tan \Delta$, em relação ao CBN moldado à 150 °C.

Na Figura 5.32 são apresentadas as curvas que refletem a influência do teor de CBN desvulcanizado sobre as propriedades dinâmico mecânicas de quatro novos compostos preparados com BN Virgem e BN Desvulcanizada nas proporções 75/25 e 50/50, respectivamente. Conforme observado na discussão anterior sobre a influência da temperatura de vulcanização e conseqüentemente da quantidade de ligações cruzadas na BN, a $\tan \Delta$ é a propriedade dinâmico mecânica que releva de forma mais evidente a influência da quantidade de ligações cruzadas da BN. Isto ocorre principalmente, pelo fato da $\tan \Delta$ expressar a relação entre as componentes elásticas e viscosas do material. Assim, para analisar a influência das diferentes variáveis, optou-se pela curva de $\tan \Delta$.

As análises que se seguem, serão importantes para avaliar a influência e eficiência do processo de extrusão sobre a desvulcanização da BN contida nos CBN extrudados. Como o CBN Desvulcanizado foi adicionado ao CBN Virgem, acréscimo estequiométrico de enxofre, ou seja, nos mesmos percentuais do CBN original fornecido pela empresa LEVORIN, haverá menos enxofre para promover ligações cruzadas, visto que a quantidade de BN desvulcanizada necessitará de mais enxofre. Isto será ainda mais relevante nas amostras com maior teor de CBN com BN desvulcanizada. Ou seja, é esperado que a quantidade de ligações cruzadas nos novos CBN (BN Virgem/BN Desvulcanizada), seja menor naqueles compostos com maior quantidade de BN desvulcanizada.

Assim, analisando as curvas de Tan Delta da Figura 5.32, o primeiro comportamento comum a todos os quatro novos CBN, é que a Tan Delta após o pico tende a aumentar com aumento da temperatura, para os compostos com maior teor de BN desvulcanizada, indicando que o material tem maior componente viscosa e, portanto, menor quantidade de ligações cruzadas. Outro comportamento diferenciado é dos compostos preparados com a amostras CBN02 extrudada, que foi processada a 550 rpm. Nestes compostos, observa-se que ocorreu deslocamento da temperatura do pico de Tan Delta, para o composto com somente 25 %m de CBN02 desvulcanizado, indicando uma Tg maior, que seria em função da maior quantidade de ligações cruzadas. O mesmo comportamento seria esperado para os compostos obtidos com CBN05, porém esta tendência foi invertida. Em termos de formulação, o CBN05 foi preparado sem a adição do material termoplástico.

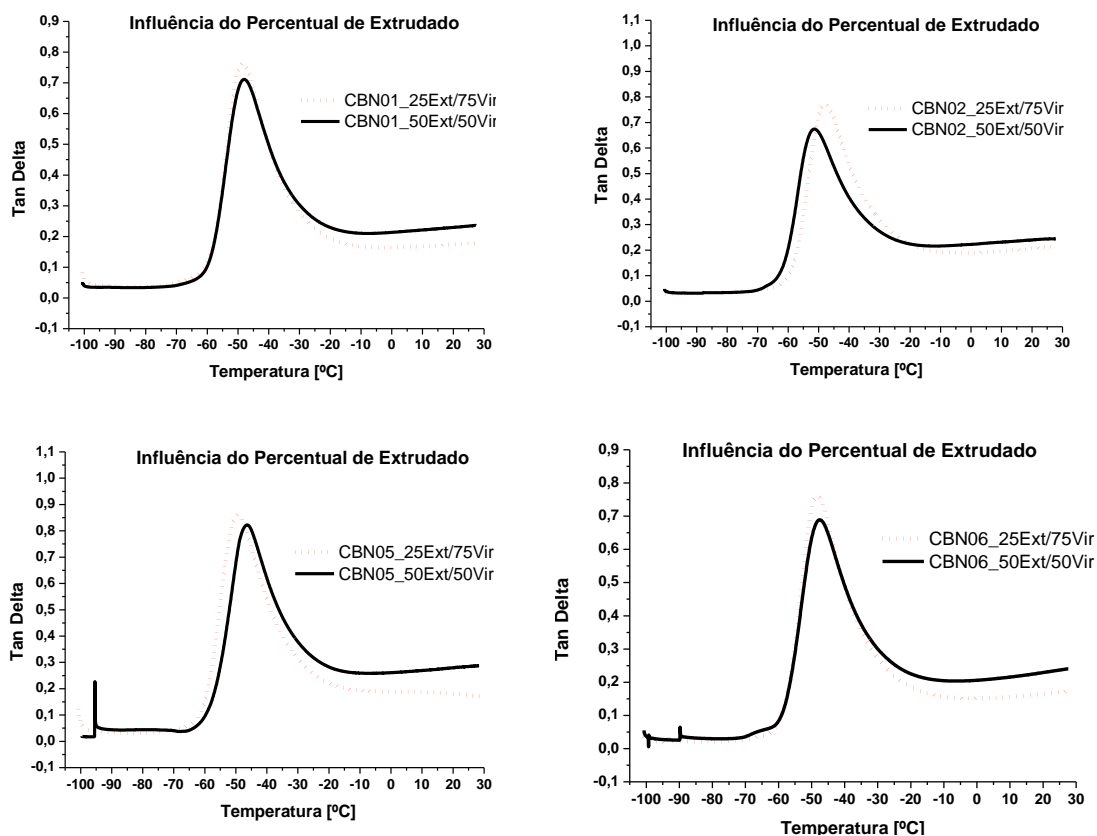


Figura 5.32 Influência do teor de CBN Desvulcanizado (extrudado) sobre a Tan Delta de quatro novos compostos (BN Virgem/BN Desvulcanizada).

A influência da velocidade de rotação das roscas sobre Tan Delta pode ser observada na Figura 5.33. Nesta Figura observa-se que o novo composto de CBN (50 %m BN Virgem/50 %m BN Desvulcanizada), apresentou maior temperatura do pico de Tan Delta, para o CBN01 que foi processado com menor velocidade de rotação das roscas, ou seja, 350 rpm. A diferença na temperatura do pico de Tan Delta e, portanto, na Tg, foi de cerca 5 °C, indicando que o composto processado à 350 rpm (CBN01) foi menos eficiente na desvulcanização, do que o composto processado à 550 rpm (CBN02). Para o novo composto com 75 %m de CBN com BN virgem, não foi observado o deslocamento da temperatura do pico, porém após o pico o valor de Tan Delta foi maior para o CBN02 processado à 550 rpm, e também indicando uma maior desvulcanização nesta velocidade de rotação das roscas.

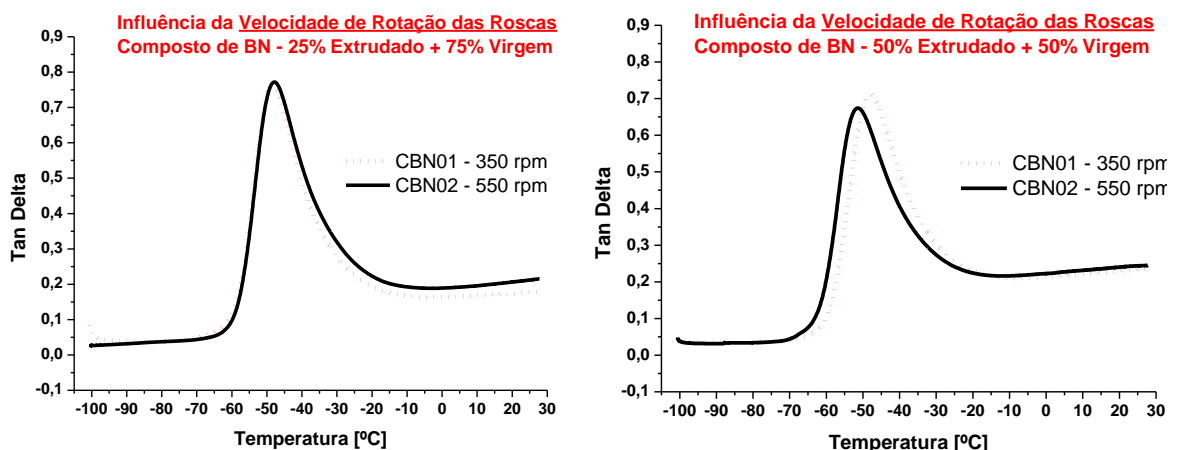


Figura 5.33 Influência da velocidade de rotação das roscas sobre a Tan Delta dos novos compostos CBN (BN Virgem/BN Desvulcanizada).

Com as análises dinâmico mecânicas dos novos CBN preparados com BN virgem e BN desvulcanizado, finaliza-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos. Buscou-se ao longo deste estudo, correlacionar o processamento por extrusão, para desvulcanização da BN dos compostos para pneus, através da quantificação e caracterização do material extrudado, que mostrou-se ser vulcanizado (mas podendo também ser parcialmente degradado), e a caracterização das propriedades apresentadas por novos compostos, a partir da incorporação dos CBN desvulcanizados aos compostos com BN virgem.

5.5 Avanços em relação ao referencial bibliográfico

Os resultados obtidos nessa pesquisa vão além dos reportados na revisão bibliográfica consultada com respeito à formulação e teor de solúveis obtidos. A maior fração solúvel foi aquela da amostra extrudada sem a presença de material termoplástico. Resultado semelhante não foi relatado em nenhum trabalho consultado da literatura que envolvesse o processo de desvulcanização contínuo por extrusão em rosca dupla aplicado aos elastômeros. Nos trabalhos patenteados as formulações extrudadas envolviam percentuais de material termoplástico [33, 34]. Os trabalhos posteriores relacionados à desvulcanização desses e outros autores focaram em outras borrachas também amplamente utilizadas no setor automotivo, como EPDM e SBR [20, 21, 33, 37].

Além disso, continuam as pesquisas envolvendo a desvulcanização e reaproveitamento de compostos de borracha a partir de rotas de processamento já conhecidas. A combinação com diferentes classes de polímeros e o uso combinado com outras técnicas e processos ampliam as possibilidades para a desvulcanização dos compostos elastoméricos.

No processo descrito por Zhang e colaboradores [33] a presença de material termoplástico na formulação visa inchar e, conseqüentemente, potencializar a transferência de tensão durante o processo de extrusão. Devido à direcionalidade e maior magnitude a tensão de cisalhamento promove a ruptura das ligações cruzadas. No entanto, mesmo sem a presença de material termoplástico, nesse trabalho uma formulação extrudada de partículas de Borracha Natural vulcanizada, CBN05, apresentou elevado teor de solúveis (55 %m). A análise dos grupos químicos presentes na fração solúvel demonstrou a presença de grupos associados à Borracha Natural não vulcanizada. A análise térmica e da estabilidade térmica da CBN05 também coincidiram com a faixa comumente relatada para a Borracha Natural não vulcanizada, sendo de -63 °C a T_g e a perda de massa entre 150 e 450 °C.

A cisão seletiva das ligações sulfídicas do composto CBN05 foi obtida sob condições de rotação menos severas, 350 rpm, enquanto que a mínima rotação prevista na era de 800 rpm. O perfil térmico utilizado foi 50 °C superior

ao previsto, sendo a temperatura das resistências 270 °C nas últimas zonas de extrusão. A faixa granulométrica entre 30 mesh (0,5 mm) e 07 mesh (3 mm) era mais estreita que a prevista, que variava de 100 mesh (150 microns) a 3-4 mesh (5 mm). A razão L/D da extrusora empregada estava inclusa na faixa prevista, porém não foi informado o comprimento da rosca, nem mesmo o perfil de rosca empregado na obtenção das formulações patenteadas. A taxa de alimentação, que é outro parâmetro de processo importante, também não foi relatada. As demais formulações foram extrudadas sob condições semelhantes às relatadas acima e resultaram em teores expressivos de solúveis, alguns superiores a 50 %m.

Matsushita e colaboradores previam a dispersão de até 100 phr de material desvulcanizado na forma de partículas ao material virgem sem prejuízo da moldagem e propriedades mecânicas [34]. O CBN05 e outras formulações com expressivo teor de fração solúvel após a extrusão foram misturados em frações de 25 %m e 50 %m ao composto de Borracha Natural como recebido, ou seja, aditivado com enxofre, mas não vulcanizado. A mistura foi feita em um misturador de rolos apenas entre a borracha desvulcanizada e o composto de Borracha Natural e os compósitos obtidos foram vulcanizados. As propriedades mecânicas e a medida da densidade de ligações cruzadas dos compósitos constituídos por 50 %m de CBN05 evidenciam a desvulcanização provocada pelo processo de extrusão em rosca dupla. Em virtude da menor densidade de ligações cruzadas desses compósitos foram obtidas elongações da ordem de 700 % no ensaio de resistência à tração e dureza inferior a 30 Shore A. A massa molar entre ligações cruzadas é 4 vezes maior do que o composto puro de Borracha Natural vulcanizado e 40 % do composto puro de Borracha Natural não vulcanizado. A densidade de ligações cruzadas corresponde a 23 % do composto puro de Borracha Natural vulcanizado e é 2,4 vezes maior que do composto puro de Borracha Natural não vulcanizado.

Como não houve acréscimo de enxofre nem outro aditivo de qualquer espécie, a vulcanização que ocorreu após a mistura da borracha desvulcanizada e do composto de Borracha Natural não vulcanizada

provavelmente foi em grande extensão a partir dos átomos de enxofre contidos no composto Borracha Natural não vulcanizada.

6 CONCLUSÕES

O processo de extrusão na ERDCI demonstrou potencial efetivo para a reciclagem e desvulcanização de borrachas de compostos elastoméricos para pneus, sejam os Compósitos de Resíduos de Pneus (CRP) de carga, como os Compósitos de Borracha Natural (CBN) de composição única e fabricado por empresa que fornece bandas de rodagem para reformadores de pneus de veículos de passeio. As principais conclusões obtidas com este estudo estão relacionadas a seguir.

A técnica desenvolvida de extração no solvente xileno para detecção do teor de solúveis no material extrudado mostrou-se bastante eficiente, pois conseguiu-se extrair material desvulcanizado após o processo de extrusão. A análise das frações solúveis por meio de espectroscopia no infravermelho, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, mostraram que as frações solúveis dos compostos extrudados continham Borracha Natural (BN). Esses resultados foram mais pronunciados quando os extrudados foram CBN, que foram compostos únicos com matriz de BN, cuja formulação era desconhecida. Para estes CBN foram obtidas frações solúveis de até 55 %m, consideravelmente maior que a fração do solúvel dos CRP, onde o teor máximo total extraído foi de 29,4 %m. Esta maior quantidade fração solúvel nos CBN pode ser devido ao fato de ser um composto mais macio que os CRP, onde estes últimos eram resíduos de pneus de carga, que devem ser normalmente mais duros e, portanto, com maior densidade de ligações cruzadas. Além disso, os CRP podem também conter outros tipos de borracha em menor percentual, mas que não sejam solúveis em xileno. No entanto mesmo nos CRP foram encontrados fortes indícios da presença de BN nos solúveis, através do surgimento e o incremento de picos de absorção característicos da BN no FTIR, além da Tg no DSC e estabilidade térmica comparável à BN, que foi observada no TG.

Do ponto de vista da influência das condições do processo de extrusão, e dos aditivos adicionados aos compósitos vulcanizados, ainda não foi possível correlacionar a energia total fornecida com a fração solúvel de cada um dos compósitos. Isto ocorreu possivelmente porque as equações empregadas

foram muito simplificadas, e não conseguiu-se quantificar e acrescentar a energia fornecida pelo aquecimento viscoso do material durante a extrusão. Um aprofundamento deste estudo, que considere todos tipos de energia existentes, e o rendimento das mesmas de forma efetiva na mistura poderia correlacionar com a quebra das ligações químicas das moléculas poliméricas, principalmente com as ligações C-S e S-S. No entanto, foi possível observar que para os CRP, que são de pneus para caminhões de carga e, portanto, mais duros, maiores velocidades de rotação das roscas aumentaram a fração solúvel. Já para os CBN verificou-se que a presença da poliolefina não desempenha um papel fundamental sobre a fração solúvel e, portanto, sobre a desvulcanização da BN. O resultado mais expressivo em termos de fração solúvel de Borracha Natural foi aquele obtido para o CBN05, que foi obtido a partir da extrusão apenas de partículas vulcanizadas de Borracha Natural, ou seja, sem a presença de material termoplástico. Não foi encontrado nenhum outro trabalho na literatura relacionada ao processo de desvulcanização por extrusão em rosca dupla no qual a formulação considerasse apenas a Borracha Natural entre os polímeros.

Os novos compósitos preparados com teores de 25 %m e 50 %m de CBN extrudado e, portanto, com BN desvulcanizada, apresentaram resultados muito satisfatórios em termos de propriedades mecânicas, quando comparados ao CBN original do fabricante, também vulcanizado. Acredita-se que se tivesse sido adicionado uma maior quantidade de enxofre à estes compósitos mistos (CBN virgem/CBN desvulcanizado), poderia-se atingir os mesmos valores de propriedades mecânicas, e portanto estes materiais serem promissores para uma possível adição nos compósitos para reforma de pneus de carros passeio. As análises da medida da densidade de ligações cruzadas e das propriedades dinâmico mecânicas foram coerentes com a quantidade de CBN desvulcanizado adicionado ao CBN virgem, e também com a fração solúvel obtida nos diferentes CBN extrudados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se as seguintes abordagens aos trabalhos decorrentes das ideias apresentadas e desenvolvidas aqui:

- i) Emprego da Espectroscopia Raman na análise dos grupos químicos cuja identificação é dificultada pela técnica de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- ii) Análise do Ciclo de Vida do processo de desvulcanização em ERDCI;
- iii) Análise Termogravimétrica com fluxo de O₂ ao longo de toda a corrida, visto que a extrusão ocorre em atmosfera não inerte;
- iv) Análise dos gases eliminados durante a extrusão pelo acoplamento de analisador à extrusora;
- v) Análise dos gases eliminados durante a análise Termogravimétrica da BN e dos compósitos extrudados;
- vi) Determinação do teor de enxofre residual nos extrudados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hofmann, W. Rubber Technology Handbook. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1989.
- [2] Barlow, F. W. Rubber Compounding. Principles, Materials, and Techniques. Marcel Dekker, New York, 1988.
- [3] Bhowmick, K. A; Hall, M. M.; Benarey, A. H. Rubber Products manufacturing Technology, Marcel Dekker, 1994.
- [4] Improvement in India-Rubber Fabrics, Charles Goodyear of New York, United States Patent Office, Patente 3633, 1844.
- [5] Van Vlack, L. H. Princípios de Ciência dos Materiais, Blücher, São Paulo, 1970.
- [6] Blow, C. M. Rubber Technology and Manufacture. Butterworth & Co. Londres. 1971.
- [7] Ghosh, P.; Katare, S.; Patkar, P.; Caruthers, J. M.; Venkatasubramanian, V. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model, School of Chemical Engineering, Purdue University, 2003.
- [8] Coran, A. Y. Handbook of elastomers: new developments and technology, 1988.
- [9] Costa, H. M.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R. Aspectos Históricos da Vulcanização. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.13, n°2, p.125-129, 2003.
- [10] White, J. L. Rubber Processing. Technology-Materials-Principles. Hanser, NY, 1995.
- [11] Flory, L. H. Introduction to Physical Polymer Science, 4ª ed., John Wiley & Sons, Pensilvânica, 2006.
- [12] Rodgers, B. Rubber Compounding: Chemistry and Applications. The Goodyear Tire & Rubber Company. Akron, Ohio. Marcel Dekker, Inc, NY, 2004.
- [13] Nogueira, M. R. Reciclagem e Reutilização de Borracha de Pneus Inservíveis, Trabalho de Conclusão de Curso, DEMa, UFSCar, São Carlos, 2012.

- [14] Rossmann, H. Panorama e Perspectivas do Mercado da Borracha Natural. III Congresso Brasileiro de Heveicultura, Guarapari, ES, Julho de 2013.
- [15] Isayev, A.I.; De, S.K.; Khait, K. In Rubber Recycling, Taylor & Francis, 2005.
- [16] Bellen, Hans Michael van. Indicadores de Sustentabilidade: uma análise comparativa. 2ª ed. Rio de Janeiro: FGV, 2010.
- [17] Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente: Resolução CONAMA, de nº 416 de 20 de setembro de 2009, IBAMA, Brasília, 2009.
- [18] Lagarinhos, C. A. F. Tenório, J. A. S. Logística Reversa dos Pneus Usados no Brasil. *Polímeros*, v.23, 2013.
- [19] Adhikari, B.; De, D.; Maiti, S. Reclamation and recycling of waste rubber, *Progress in Polymer Science*, 2000.
- [20] Jalilvand, A. R.; Ghasemi, I.; Karrabi, M.; Azizi, H. A Study of EPDM Devulcanization in a Co-rotating Twin-Screw Extruder, *Iranian Pol. Journal*, 2007.
- [21] Si, H.; Chen, T.; Zhang, Y. Effects of High Shear Stress on the Devulcanization of Ground Tire Rubber in a Twin-Screw Extruder, *J.A.P.S.*, 2012.
- [22] Sutanto, P.; Picchioni, F.; Janssen, L.P.B.M. Modelling a continuous devulcanization in an extruder, *Chemical Engineering Science*, 2006.
- [23] Yun, J.; Isayev, A. I.; Kim, S. H.; Tapale, M. Comparative Analysis of Ultrasonically Devulcanized Unfilled SBR, NR, and EPDM Rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002.
- [24] White, J. L. Coran, A. Y. Moet, A. *Polymer Mixing - Technology and Engineering*. Hanser Gardner Publications, 2001.
- [25] Poulesquen, A.; Vergnes, B. A Study of Residence Time Distribution in Co-Rotating Twin-Screw Extruders. Part I: Theoretical Modeling. *Polymer Engineering and Science*, v.43, nº2, 2003.
- [26] Poulesquen, A.; Vergnes, B.; Cassagnau, P.; Michel, A.; Carneiro, O. S.; Covas, J. A. A Study of Residence Time Distribution in Co-Rotating Twin-Screw Extruders. Part II: Experimental Validation. *Polymer Engineering and Science*, v.43, nº12, 2003.

- [27] Mélo, T. J.; Canevarolo, S. V. An Optical Device to measure in-line Residence Time Distribution curves during Extrusion. *Polymer Engineering and Science*, v.42, n°1, 2002.
- [28] Shimizu, Y.; Arai, S.; Itoyama, T.; Kawamoto, H. Experimental analysis of the kneading disk region in a co-rotating twin screw extruder: part1. Flow characteristics of the kneading disk region - *Advances in Polymer Technology*, v.15, p.307, 1996.
- [29] Mudalamane, R.; Bigio, D. Experimental characterization of fill length behavior in extruders – *Polymer Engineering and Science*, v.44, p.557, 2004.
- [30] Carneiro, O. S.; Covas, J. A.; Vergnes, B. Experimental and theoretical study of twin-screw extrusion of polypropylene – *Journal of Applied Polymer Science*, v.78, p.1419, 2000.
- [31] Zanchet, A.; Carli, L. N.; Giovanela, M.; Brandalise, R. N.; Crespo, J. S. Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application. *Materials and Design*, 2012.
- [32] Scuracchio, C. H.; Waki, D. A.; Bretas, R. E. S. Caracterização Térmica e Reológica de Borracha de Pneu Desvulcanizada por Microondas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006.
- [33] Zhang, Y.; Shen, J.; Chen, T.; Xu, Z.; Chen, X.; Zhang, M. Process for Devulcanization of Rubber, US Patent 20090082475, Houston, 2009.
- [34] Matsushita, M.; Mouri, M.; Okamoto, H.; Sato, N.; Suzuki, Y.; Owaki, M.; Suzuki, N.; Nakashima, K.; Honda, H.; Yoshida, T.; Takeuchi, K. Rubber Composition and Method for Producing the Same, US Patent 6316508, 2001.
- [35] Mouri, M.; Matsushita, M.; Okamoto, H.; Sato, N.; Fukumori, K.; Nakashima, K.; Takeuchi, K.; Honda, H.; Suzuki, Y.; Owaki, M.; Otsuka, S. New Continuous Recycling Technology for Vulcanized Rubbers.
- [36] Data sheet Hexadecilamina para síntese. Merck Millipore Brazil. Disponível em

- www.merckmillipore.com/brazil/chemicals/hexadecilamina/MDA_CHEM-822203/p_.m6b.s1LvgsAAAEWkuEfVhTI, acessado em 28/02/2014.
- [37] Grigoryeva, O. P.; Fainleib, A. M.; Tolstov, A. L.; Starostenko, O. M.; Lievana, E.; Karger-Kocsis, J. Thermoplastic Elastomers Based on Recycled High-Density Polyethylene, Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber, and Ground Tire Rubber, 2005.
- [38] Rodrigues, F. Principles of Polymer Systems, 4^a ed., Taylor & Francis, 1996.
- [39] Galiani, P. D.; Malmonge, J. A.; Santos, D. P.; Malmonge, L. F. Compósitos de Borracha Natural com Polianilina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.17, nº2, p.93, 2007.
- [40] Kawano, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, em *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, ABPol, 2004.
- [41] Nora, H.M.; Ebdonb, J.R. Ozonolysis of natural rubber in chloroform solution. Part 1. A study by GPC and FTIR spectroscopy. *Polymer*, v.41, p. 2359, 2000.
- [42] Wanga, Z.-F.; Peng, Z.; Li, S.-D.; Lin, H.; Zhang, K.-X.; She, X.-D., Fu, X. The impact of esterification on the properties of starch/natural rubber composite. *Composites Science and Technology*, v.69, p.1797, 2009.
- [43] Le, H.H.; Abhijeet, S.; Ilisch, S.; Klehm, J.; Henning, S.; Beiner, M.; Sarkawi, S.S.; Dierkes, W.; Das, A.; Fischer, D.; Stöckelhuber, K.W.; Wiessner, S.; Khatiwada, S.P.; Adhikari, R.; Pham, T.; Heinrich, G.; Radusch, H.-J. The role of linked phospholipids in the rubber-filler interaction in carbon nanotube (CNT) filled natural rubber (NR) composites. *Polymer*, v.55, p.4738, 2014.
- [44] Datta, S; Stoczek, R; Kuritka, I; Saha, P. Determination of Compounding Formulation of Cured Rubber by Reverse Engineering. *Polymer Engineering and Science*, 2015.
- [45] Martínez, J. D.; Puy, N.; Murillo, R.; García, T.; Navarro, M. V.; Mastral, A. M. Waste tyre pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.23, p.179, 2013.

- [46] ASTM D 3677. Standard Test Methods for Rubber – Identification by Infrared Spectrophotometry, 2011.
- [47] Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S.; Ameta, R.; Mukhopadhyay, R.; Deuri, A.S. Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). *Polymer Testing*, v.26, p.38, 2007.
- [48] Mayo, D. W.; Miller, F. A.; Hannah, R. W. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. John Wiley & Sons Publication, 2003.
- [49] Dall'Antônia, A. C.; Martins, M. A.; Moreno, R. M. B.; Mattoso, L. H. C.; Gonçalves, P. S.; Job, A. E. Caracterização Mecânica e Térmica da Borracha Natural Formulada e Vulcanizada dos Clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.19, nº1, p.63, 2009.
- [50] Martins, M. A.; Pessoa, J. D. C.; Gonçalves, P. S.; Souza, F. I.; Mattoso, L. H. C. Thermal and mechanical properties of the açaí fiber/natural rubber composites. *Journal of Materials Science*, v.43, p.6531, 2008.
- [51] Asaletha, R.; Kumaran, M.G.; Thomas, S. Thermal behaviour of natural rubber/polystyrene blends: thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v.61, p.431, 1998.
- [52] Mathew, A. P.; Packirisamy, S.; Thomas, Sabu. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v.72, p.423, 2001.
- [53] Hinchiranan, N.; Lertweerasirikun, W.; Poonsawad, W.; Rempel, G. L.; Prasassarakich, P. Hydrogenated natural rubber blends: Aspect on thermal stability and oxidative behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, v.113, p.1566, 2009.
- [54] Jincheng, W; Yan, G. Hyperbranched intumescent flame-retardant agent: Application to natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.122, p.3474, 2011.

- [55] Agostini, D. L. S.; Constantino, C. J. L.; Job, A. E. Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.91, p.703, 2008.
- [56] Ramesan, M.T. Thermogravimetric analysis, flammability and oil resistance properties in natural rubber and dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber blends. *Reactive and Functional Polymers*, v.59, p.267, 2004.
- [57] Willis, J. N.; Liu, X. A Study of Styrene Butadiene Rubber Using GPC-FTIR. Lab Connection, Marlborough, MA, 1995.
- [58] Silverstein, Robert M.; Webster, Francis X.; Kiemle, David J. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley, 7^a ed., New York, 2005.
- [59] Jaimuang, S.; Vatanatham, T.; Limtrakul, S.; Prapainainar, P. Kinetic studies of styrene-grafted natural rubber emulsion copolymerization using transmission electron microscope and thermal gravimetric analysis. *Polymer*, v.67, p.249, 2015.
- [60] Stelescu, M.; Manaila, E.; Craciun, G.; Dumitrascu, M. New Green Polymeric Composites Based on Hemp and Natural Rubber Processed by Electron Beam Irradiation. *The Scientific World Journal*, 2014.
- [61] Zhang, B.; Chen, M.; Ao, N.; Deng, W.; Liu, H. Study on hot air aging and thermooxidative degradation of peroxide prevulcanized natural rubber latex film. *Journal of Applied Polymer Science*, v.92, p.3196, 2004.
- [62] Nussenzveig, H. M. *Curso de Física Básica: Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor*. 3^a ed, Edgard Blucher, São Paulo, 1981.
- [63] Goyanes, S.; Lopez, C. C.; Rubiolo, G. H.; Quasso, F.; Marzocca, A. J. Thermal properties in cured natural rubber/styrene butadiene rubber blends. *European Polymer Journal*, v.44, p.1525, 2008.
- [64] Halliday, D.; Resnick, R. *Física II. Livros Técnicos e Científicos Editora*, 1977.
- [65] Miranda, M.; Pinto, F.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I. Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study. *Fuel*, v.103, p.542, 2013.

- [66] Menard, K. P. Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, 2^a ed. CRC Press, EUA, 2008.

APÊNDICE A

Determinação da Densidade de Ligações Cruzadas

A.1 Introdução

A densidade de ligações cruzadas (n), expressa em centímetros cúbicos por mol, é uma medida do número de ligações intermoleculares que são estabelecidas entre as macromoléculas poliméricas. Em relação à Borracha Natural (BN) destinada a banda de rodagem de pneus automotivos, as ligações intermoleculares, ou ligações cruzadas, são constituídas por átomos de enxofre.

A magnitude de n é um parâmetro de qualidade e deve ser controlada, pois influencia diretamente no desempenho da borracha. Propriedades como módulo elástico (E), resistência à tração, alongamento, dureza, resistência ao desgaste e amortecimento são diretamente afetadas por n . Com o aumento da n a mobilidade entre as macromoléculas se torna mais restrita, aumentando a rigidez do material até o limite no qual o material perde sua capacidade de deformar adquirindo o comportamento de um material rígido.

O cálculo da n de uma borracha vulcanizada pode ser feito por meio da equação de Flory-Rehner

$$- [\ln(1 - v_2) + v_2 + \kappa v_2^2] = V_1 n [(v_2)^{1/3} - v_2/2] \quad (2.3)$$

onde v_2 é a fração volumétrica de borracha em equilíbrio no gel, n é a densidade de ligações cruzadas, κ é uma constante de interação característica da borracha e do solvente (constante de Flory-Huggins) e V_1 o volume molecular do solvente.

A.2 Metodologia

A partir de um determinado solvente, para a aplicação da equação de Flory-Rehner é necessário determinar a fração volumétrica (v_2) da borracha em equilíbrio no gel.

Para a determinação da n foram utilizados dois solventes: xileno e tolueno. Amostras de BN de formato retangular foram extraídas de placas

vulcanizadas e imersas em becker contendo o solvente. Uma amostra de cada tipo foi imersa no xileno e outra no tolueno. A massa das amostras variou entre 0,59 e 0,70 g.

As amostras foram imersas nos solventes e o tempo total de imersão foi de 24 horas. Nos primeiros 15, 30 e 60 minutos, as amostras foram rapidamente retiradas do solvente e seu peso aferido. Decorridas 24 horas, cada amostra foi retirada da imersão, o excesso de solvente foi retirado com papel toalha, e a perda de massa foi registrada a cada 30 segundos durante 5 minutos.

A.3 Resultados

Foram medidas n de um Composto de Borracha Natural (CBN) não vulcanizado, de um CBN vulcanizado (Padrão) e de misturas do Padrão com frações de 25 ou 50 % de CBN desvulcanizado. Os CBN desvulcanizados que constituíram misturas com o Padrão foram: CBN01, CBN02, CBN05 e CBN06. A mistura entre a borracha Padrão e as borrachas desvulcanizadas foram realizadas em misturador de rolos. Após a mistura, os compósitos foram vulcanizados por compressão de 15 toneladas, por 15 minutos, a 150 °C. Após a obtenção dos corpos de prova e sua estabilização, foi medida a densidade dos vulcanizados por picnometria.

A Tabela A.3.1 apresenta os compósitos de Borracha Natural, sua respectiva densidade e a magnitude de n e a massa molecular entre ligações cruzadas (M_c). Na Figura A.3.1 e na Figura A.3.2 a densidade de ligações cruzadas e M_c das amostras podem ser observadas comparativamente. O comportamento quanto à absorção de solvente pelas amostras em xileno e em tolueno em função do tempo é apresentado na Tabela A.3.2 e na Tabela A.3.3, respectivamente.

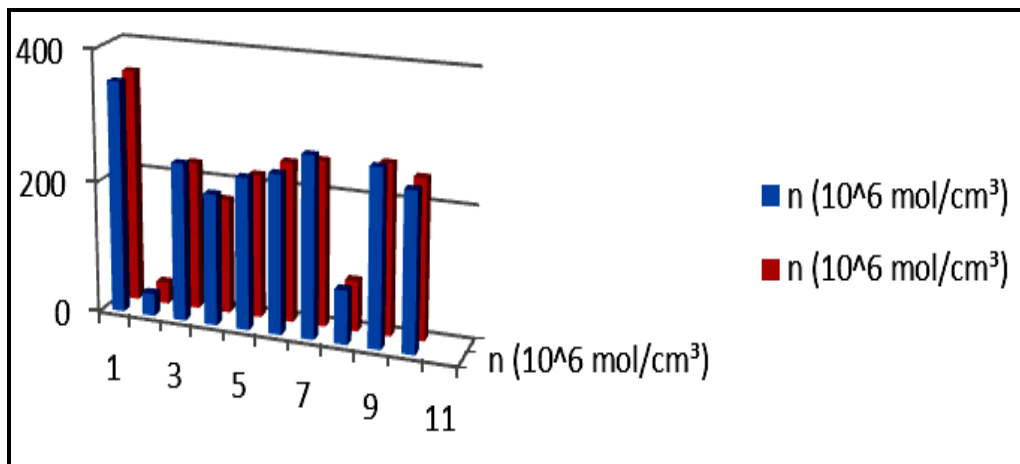


Figura A.3.1 Densidade de ligações cruzadas (n) medidas em tolueno (azul) e xileno (vermelho).

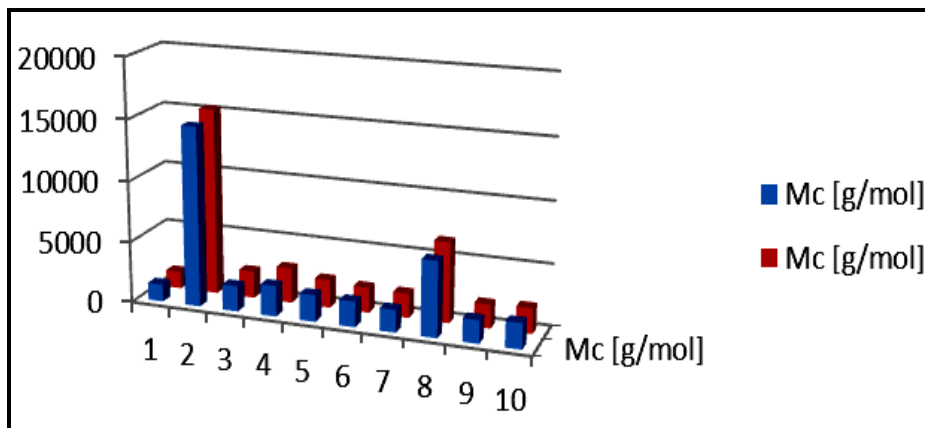


Figura A.3.2 Massa Molar entre ligações cruzadas (Mc) medidas em Tolueno (azul) e Xileno (vermelho).

Tabela A.3.1 Densidade de ligações cruzadas (n) e Massa Molar entre ligações Cruzadas (Mc) das amostras imersas em Tolueno e Xileno.

	Amostra	Tolueno		Xileno	
		Mc (g/mol)	n (10 ⁶ mol/cm ³)	Mc (g/mol)	n (10 ⁶ mol/cm ³)
1	Padrão	1420	352	1406	356
2	BN Não	14714	34	15312	33
3	CBN01_2575	2091	239	2219	225
4	CBN01_5050	2513	199	2867	174
5	CBN02_2575	2180	229	2294	218
6	CBN02_5050	2077	241	2061	243
7	CBN05_2575	1825	274	1994	251
8	CBN05_5050	6135	81	6538	76
9	CBN06_2575	1869	268	1939	258
10	CBN06_5050	2082	240	2064	242

Figura A.3.3 Regressão linear da massa em função do tempo em xileno.

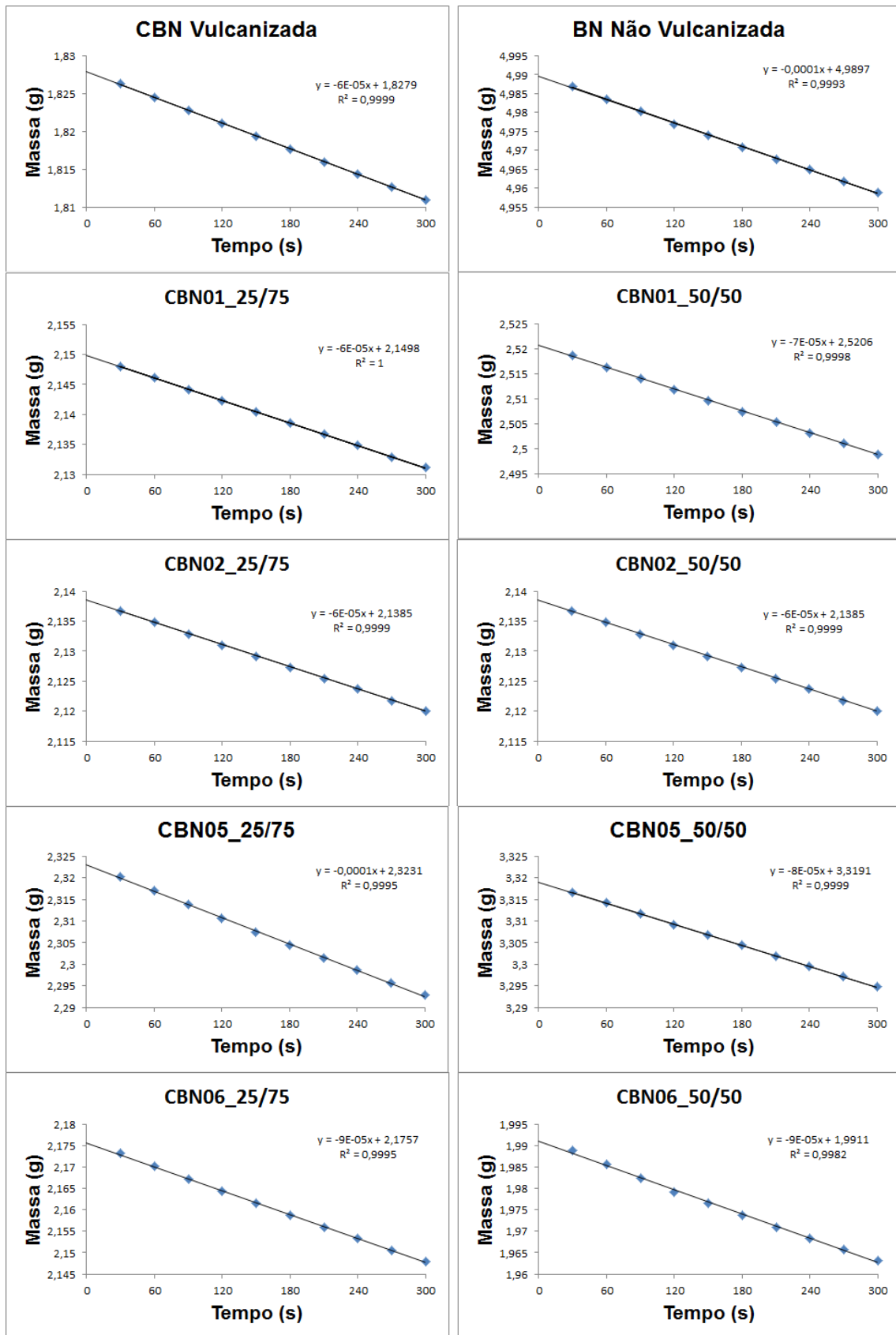


Figura A.3.4 Regressão linear da massa em função do tempo em tolueno.

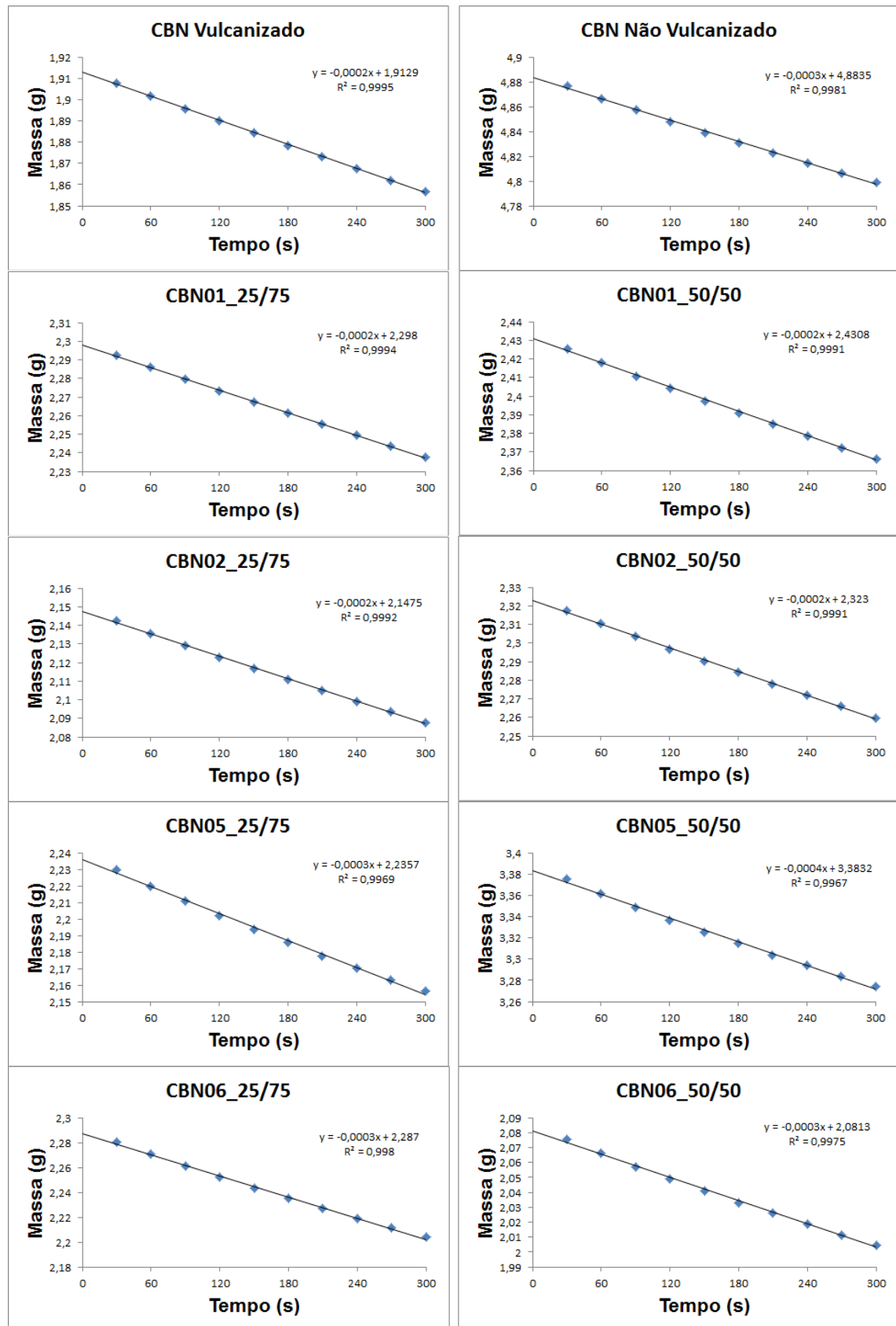


Tabela A.3.2 Variação do peso das amostras em função do tempo de imersão no xileno.

Tempo	PESO DAS AMOSTRAS									
	Padrão	BN Não Vulcanizada	CBN01_2575	CBN01_5050	CBN02_2575	CBN02_5050	CBN05_2575	CBN05_5050	CBN06_2575	CBN06_5050
Inicial	0,6513	0,6939	0,6552	0,6515	0,6724	0,6688	0,7191	0,6152	0,6643	0,5949
15'	0,8201	1,1754	0,8435	0,9012	0,8716	0,9094	0,9613	0,9761	0,8634	0,8322
30'	0,9534	1,4343	1,0178	1,1145	-	1,1028	1,1376	1,2451	1,029	1,0075
60'	1,1381	1,7546	1,2553	1,4211	1,292	1,3887	1,347	1,5355	1,2545	1,2342
0	1,8277	4,9903	2,1492	2,5205	2,1385	2,2657	2,3235	3,3199	2,1758	1,9936
30	1,8263	4,987	2,148	2,5186	2,1367	2,2632	2,3203	3,3167	2,1732	1,9889
60	1,8245	4,9836	2,1461	2,5162	2,1348	2,2633	2,3171	3,3143	2,1702	1,9856
90	1,8228	4,9802	2,1442	2,514	2,1329	2,2636	2,3139	3,3118	2,1672	1,9823
120	1,8211	4,977	2,1423	2,5118	2,131	2,2632	2,3107	3,3092	2,1643	1,9792
150	1,8194	4,9739	2,1404	2,5096	2,1292	2,2623	2,3075	3,3068	2,1615	1,9766
180	1,8177	4,9708	2,1386	2,5074	2,1273	2,2614	2,3045	3,3044	2,1587	1,9738
210	1,8159	4,9677	2,1367	2,5052	2,1255	2,2611	2,3015	3,3019	2,156	1,971
240	1,8143	4,9648	2,1348	2,5031	2,1237	2,2602	2,2986	3,2995	2,1533	1,9683
270	1,8126	4,9618	2,1329	2,501	2,1218	2,259	2,2957	3,2972	2,1506	1,9657
300	1,8109	4,9589	2,1311	2,4988	2,12	2,2578	2,2928	3,2948	2,148	1,9631

Tabela A.3.3 Variação do peso das amostras em função do tempo de imersão no tolueno.

Tempo	PESO DAS AMOSTRAS									
	Padrão	BN Não Vulcanizada	CBN01_2575	CBN01_5050	CBN02_2575	CBN02_5050	CBN05_2575	CBN05_5050	CBN06_2575	CBN06_5050
Inicial	0,6658	0,6907	0,7042	0,652	0,6768	0,6716	0,7026	0,639	0,6952	0,6085
15'	0,8468	1,1494	0,9468	0,9112	0,8956	0,8977	0,9488	1,0129	0,9235	0,879
30'	1,0161	1,4288	1,1513	1,1631	-	1,1348	1,1456	1,3183	1,1052	1,0645
60'	1,2539	1,8004	1,4424	1,5074	1,3564	1,4216	1,3803	1,7002	1,3888	1,2894
0	1,9128	4,8875	3,2995	2,4312	2,1478	2,3242	2,2402	3,3911	2,2917	2,0864
30	1,9079	4,8771	2,2927	2,4254	2,1424	2,3177	2,2299	3,3756	2,2804	2,0757
60	1,9017	4,8664	2,2861	2,418	2,1356	2,3104	2,22	3,3616	2,2707	2,0661
90	1,8957	4,8572	2,2795	2,4109	2,1291	2,3036	2,2107	3,3488	2,261	2,0573
120	1,8899	4,848	2,2734	2,4042	2,1228	2,2969	2,202	3,3367	2,252	2,0488
150	1,8842	4,8391	2,2672	2,3975	2,1168	2,2905	2,1936	3,3255	2,2433	2,0409
180	1,8785	4,8306	2,2612	2,3911	2,1108	2,2842	2,1857	3,3146	2,2351	2,0332
210	1,873	4,8224	2,2553	2,3848	2,1049	2,278	2,1778	3,3041	2,2269	2,026
240	1,8675	4,8146	2,2494	2,3785	2,0991	2,2719	2,1704	3,294	2,219	2,0186
270	1,8621	4,8064	2,2437	2,3723	2,0934	2,2659	2,163	3,2841	2,2113	2,0115
300	1,8568	4,7986	2,2379	2,3663	2,0877	2,2599	2,1565	3,2743	2,2038	2,0045