

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

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPOSTOS DE BORRACHA NATURAL
A PARTIR DA DESVULCANIZAÇÃO EM EXTRUSORA COM ROSCA DUPLA

Rafael Barbosa

São Carlos
2017

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

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPOSTOS DE BORRACHA NATURAL
A PARTIR DA DESVULCANIZAÇÃO EM EXTRUSORA COM ROSCA DUPLA

Rafael Barbosa

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: CAPES

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha Mãe, meu Pai e minha Irmã.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia Mecânica pela UNESP (2013).



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 Rafael Barbosa, realizada em 08/03/2017:

Prof. Dr. José Donato Ambrósio
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
UFSCar

Profa. Dra. Maria Alice Martins
Embrapa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente meus sinceros e profundos agradecimentos à equipe de colegas do CCDM, os quais me ajudaram incessantemente nos ensaios e nas análises sobre os mesmos, além da descontração necessária ao dia-a-dia. Em especial, agradeço ao Vitor, Robson, Heitor, Ricardo, Juliene, Rubens, Gustavo, Luís, Carina, Eloísa e Vera, por todo companheirismo.

Agradeço fundamentalmente ao Donato, por toda evolução científica concedida na orientação desta dissertação de mestrado e evolução pessoal obtida pela convivência com sua ética e dedicação. Ao Anderson, também deixo minha gratidão, principalmente pela clareza e paciência na passagem de seu conhecimento e “consultorias” durante o projeto.

Ao pessoal da empresa Amazonas, a qual forneceu diversas contribuições entre ensaios e ideias para o desenvolvimento do estudo. Em especial ao Rafael Campos, o qual se mostrou sempre disposto a ajudar, principalmente nos percalços do caminho.

Agradeço aos meus amigos, que por sorte são tantos que não cabem nominalmente aqui. Por grupos, agradeço o pessoal da República Crocoda, amigos de Araraquara, novos amigos da UFSCar, colegas de futebol e muay-thai. Sem eles não encontraria o equilíbrio necessário à atividade de pesquisa.

Por último, e mais importante, agradeço a Maria, Jacqueline, João, Ana Clara e Lua, por fazerem parte da minha construção humana quando criança, jovem e agora. Agradeço por me darem todo apoio emocional e segurança nesta fase tão ímpar que é a pós-graduação. Agradeço por todo amor e por todo aprendizado sobre o amor, necessário para o crescimento do indivíduo e extremamente importante para a evolução da sociedade. Vocês são minha inspiração e meu porto.

RESUMO

O presente estudo avaliou a eficiência de utilização de uma extrusora com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante (ERDCI) na desvulcanização de compostos de borracha natural (BN), avaliando as características físicas, químicas e mecânicas destes materiais em cada fase do projeto. Três compostos acelerados com diferentes concentrações de enxofre foram submetidos a reometria de torque, e vulcanizados de acordo com a curva reométrica, para obtenção de elastômeros com diferentes densidades de ligações cruzadas. Foram avaliadas as influências nas características do material desvulcanizado, causadas pela variação da temperatura do barril da extrusora, velocidade de rotação das roscas, adição de termoplásticos e módulo elástico do material. Análises de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), fração solúvel (FS) e densidade de ligações cruzadas foram realizadas, avaliando-se o composto desvulcanizado. A teoria de Horikx também foi utilizada como indicativa da seletividade de ruptura de ligações cruzadas, definindo os compostos a serem revulcanizados para comparação com o material virgem. A revulcanização foi realizada com a mistura de 30 %(m/m) do composto desvulcanizado e 70 %(m/m) do puro, e também com 100 % do composto desvulcanizado, e adição de sistema de vulcanização complementar. Caracterizou-se os compostos revulcanizados quanto às suas propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e densidade de ligações cruzadas. Através dos ensaios TGA, DSC, FTIR e a verificação de alto nível de percentual de desvulcanização pela teoria de Flory-Rehner, foi observado o aumento da concentração de cadeias de BN não reticuladas e da concentração de compostos de enxofre nas amostras extrudadas, evidenciando a regeneração da BN presente nos compostos. Também foram encontradas propriedades mecânicas satisfatórias nos compostos revulcanizados, principalmente quando utilizados termoplásticos auxiliares, revelando o grande potencial do processamento por ERDCI para a reutilização de compostos de BN descartados.

Palavras-chave: Desvulcanização; Extrusora com rosca dupla; borracha natural.

DEVELOPMENT OF NEW NATURAL RUBBER COMPOUNDS FROM DEVULCANIZATION IN A TWIN-SCREW EXTRUDER

ABSTRACT

The present study investigated the utilization efficiency of an intermeshing co-rotating twin-screw extruder (ICTSE) in the devulcanization of natural rubber compounds (NR), evaluating the physical, chemical and mechanical characteristics of these materials in each project step. Three accelerated compounds with different sulfur concentrations were submitted to torque rheometry and vulcanized according these results aiming the achievement of elastomers with different crosslinks densities. The influences on the characteristics of the devulcanized material caused by the variation of the extruder barrel temperature, screw rotation, thermoplastics addition and material stiffness were evaluated. Thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FTIR), soluble fraction extraction and crosslink density were performed, evaluating the devulcanized compound. Horikx's theory was also used as an indicator of selective crosslink cleavage, defining the compounds to be revulcanized for comparison with the virgin pure material. The revulcanization was carried out with the mixture of the devulcanized compound with the pure, in the proportions of 30/70 w/w, respectively, and in the devulcanized compound singularly, with addition of complementary vulcanization system in both cases. The mechanical, dynamic-mechanical and crosslink density properties of the revulcanized compounds were characterized and evaluated in relation to the properties of the pure compounds. The increase in the concentration of uncrosslinked BN chains and the concentration of sulfur compounds in the extruded samples was observed by thermal tests and spectroscopy, together with the verification of a high level of devulcanization percentage, according to Flory-Rehner, evidencing the regeneration of the natural rubber existent. Also, satisfactory mechanical properties were found in the revulcanized compounds, especially when using auxiliary thermoplastics, revealing the great potential of ERDCI processing for the reuse of discarded BN compounds.

Keywords: Devulcanization; Twin-screw extruder; Natural rubber.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.2 Justificativa.....	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Borracha natural.....	5
2.2 Vulcanização.....	7
2.2.1 Componentes da vulcanização.....	11
2.2.2.1 Enxofre e doadores de enxofre.....	14
2.2.2.2 Aceleradores.....	17
2.2.2.3 Ativadores.....	19
2.2.2.4 Retardantes e inibidores de pré-vulcanização.....	20
2.2.2 Destinação da borracha pós-consumo ou residual.....	21
2.3 Processamento por extrusão.....	25
2.3.1 Extrusão rosca simples.....	27
2.3.2 Extrusão por rosca-dupla.....	28
2.3.2.1 Extrusora rosca-dupla co-rotacional e interpenetrante.....	29

2.3.3	Análise termodinâmica.....	31
2.4	Delineamento do experimento (DOE)	34
3	REVISÃO DO ESTADO DA ARTE.....	37
3.1	Seletividade na ruptura de ligações cruzadas.....	37
3.2	Extrusão por rosca-dupla para desvulcanização de compostos elastoméricos.....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1	Planejamento do projeto.....	53
4.2	Materiais.....	54
4.2.1	Compostos de Borracha Natural.....	54
4.2.2	Polímero Termoplástico.....	55
4.2.3	Antioxidantes.....	56
4.3	Métodos.....	58
4.3.1	Delineamento do experimento.....	58
4.3.2	Preparação do material e Processamento.....	60
4.3.2.1	Vulcanização.....	60
4.3.2.2	Moagem em Moinho de Facas.....	62
4.3.2.3	Extrusão com Rosca-Dupla Co-Rotacional e Interpenetrante	65
4.3.2.4	Revulcanização.....	68
4.3.3	Técnicas de Caracterização.....	69
4.3.3.1	Fração solúvel.....	70
4.3.3.2	Densidade de ligações cruzadas (DLC).....	71
4.3.3.3	Termogravimetria (TG).....	74
4.3.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	75
4.3.3.5	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier.....	75

4.3.3.6	Viscosidade Mooney.....	76
4.3.3.7	Ensaio mecânico sob tração.....	77
4.3.3.8	Ensaio mecânico de dureza.....	77
4.3.3.9	Deformação permanente por compressão (<i>Compression set</i>).....	77
4.3.3.10	Resistência à abrasão.....	78
4.3.3.11	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	78
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1	Compostos virgens e vulcanização.....	79
5.1.1	Fração solúvel.....	80
5.1.2	Densidade de ligações cruzadas (DLC).....	81
5.1.3	Propriedades Mecânicas.....	82
5.2	Composto Desvulcanizado.....	85
5.2.1	Fração solúvel.....	85
5.2.2	Densidade de ligações cruzadas (DLC).....	91
5.2.3	Análise Energética da Extrusão.....	96
5.2.4	Análise de Horikx.....	101
5.2.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	106
5.2.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	114
5.2.7	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	120
5.3	Revulcanização.....	126
5.3.1	Propriedades Mecânicas.....	130
5.3.2	Análise Dinâmico-Mecânica.....	135
6	CONCLUSÕES.....	143
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Propriedades da borracha natural vulcanizada e não vulcanizada.....	7
Tabela 2.2 Formulação típica de composto de BN para pneus comerciais.....	11
Tabela 2.3 Composições dos sistemas de vulcanização convencional, semi-EV e EV.....	19
Tabela 2.4 Tecnologia de destinação final e quantidade total de pneus inservíveis destinados em 2013, 2014 e 2015.....	23
Tabela 2.5 Energia de Dissociação de Ligações Químicas.....	24
Tabela 3.1 Amostras de CBN vulcanizado submetidas à extrusão em ERDCI.....	51
Tabela 4.1 Formulação dos compostos de Borracha Natural.....	55
Tabela 4.2 Fatores e níveis para delineamento do experimento.....	58
Tabela 4.3 Planejamento do experimento via método Taguchi.....	59
Tabela 4.4 Condições de vulcanização.....	61
Tabela 5.1 Valores de torque e t_{90} medidos por reometria e viscosidade Mooney dos compostos não-vulcanizados.....	79
Tabela 5.2 Densidade de ligações cruzadas (DLC) e Massa molar média entre ligações cruzadas (M_c) dos compostos não-vulcanizados e após vulcanização.....	82
Tabela 5.3 Propriedades mecânicas dos compostos vulcanizados.....	83
Tabela 5.4 Frações solúveis dos compostos extrudados e dos termoplásticos.....	87
Tabela 5.5 Análise das variâncias (ANOVA) referente à FSr.....	89
Tabela 5.6 Densidades de Ligações Cruzadas e porcentagem de desvulcanização das amostras extrudadas.....	92
Tabela 5.7 Análise das variâncias (ANOVA) referente à porcentagem de desvulcanização.....	93

Tabela 5.8 Energias fornecidas no processamento de extrusão pelas resistências elétricas do barril e torque do motor.....	97
Tabela 5.9 Energia mecânica específica desenvolvida em cada extrusão.....	98
Tabela 5.10 Análise das variâncias (ANOVA) referente à EME.....	99
Tabela 5.11 Resultados da distância relativa, em porcentagem, do ponto experimental à curva de ruptura de ligações cruzadas.....	104
Tabela 5.12 Valores de perda de massa e temperaturas de pico de degradação referentes a cada componente dos compostos de BN.....	111
Tabela 5.13 Novos compostos misturados em misturador de rolos para revulcanização, com adição de sistema de vulcanização complementar.....	127
Tabela 5.14 Valores de torque do reômetro e viscosidade Mooney dos compostos à serem vulcanizados e revulcanizados.....	129
Tabela 5.15 Propriedades mecânicas e físicas dos compostos revulcanizados...	131
Tabela 5.16 Propriedades mecânicas apresentadas como porcentagens relativas dos compostos revulcanizados aos compostos puros de referência.....	133

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Isômeros <i>trans</i> e <i>cis</i> da Borracha Natural.....	6
Figura 2.2 Representação da massa molar média entre Ligações Cruzadas (M_c) no retículo.....	9
Figura 2.3 Estruturas generalizadas em uma borracha natural vulcanizada por enxofre.....	15
Figura 2.4 Doadores de enxofre mais comuns, (1) TMTD e (2) DTDM.....	17
Figura 2.5 Características estruturais de uma rede de enxofre-BN vulcanizada sem aceleradores.....	18
Figura 2.6 Características estruturais de uma rede de enxofre-BN vulcanizada eficientemente com acelerador MBT.....	18
Figura 2.7 Efeito dos ativadores na taxa de cura (100 phr de BN).....	19
Figura 2.8 Efeito do retardante PVI (CTP) nas características de vulcanização (100 BN/2,5 enxofre/0,6 TBBS), onde A,B,C e D são as concentrações em phr.....	21
Figura 2.9 Componentes típicos de uma extrusora.....	27
Figura 2.10 Características geométricas de uma rosca de uma extrusora rosca simples com filete duplo.....	28
Figura 2.11 Regiões de mistura e dispersão nos blocos malaxadores de uma ERDCI.....	30
Figura 2.12 Balanço de energia no processamento por extrusão.....	32
Figura 2.13 Diagrama de processo (<i>P-diagram</i>).....	36
Figura 3.1 Modelo de deformação e quebra de ligações cruzadas por altas taxas de cisalhamento.....	38
Figura 3.2 Distribuição de energia entre ligações da cadeia polimérica e ligações cruzadas durante as excitações térmica e mecânica.....	39

Figura 3.3 Gráfico teórico das relações entre fração solúvel e decaimento relativo da densidade de ligações cruzadas, segundo Horikx.....	41
Figura 3.4 Curvas DTG obtidas da borracha original (sem tratamento) e das amostras após tratamento com diferentes perfis de rosca (velocidade de rotação da rosca de 300 rpm).....	45
Figura 3.5 Agentes auxiliares de desvulcanização.....	49
Figura 4.1 Fluxograma do projeto.....	54
Figura 4.2 Fórmulas químicas do (a) Polipropileno e (b) Etileno co-acetato de vinila	56
Figura 4.3. Representação da estrutura química dos antioxidantes: (a) Irganox 1010 e (b) Irgafos 160.....	57
Figura 4.4 Curvas reométricas dos compostos de borracha natural. (a) Temperatura de ensaio de 130°C e (b) 150°C.....	60
Figura 4.5 Moldes e chapas com kapton (filme laranja) e com revestimento desmoldante (transparente).....	62
Figura 4.6. Moinho de facas Wittman.....	63
Figura 4.7 Granulometria após primeira moagem com peneira aberta (a) e segunda moagem com peneira fechada (b).....	64
Figura 4.8 Distribuição granulométrica das amostras de borracha.....	64
Figura 4.9 Perfil da rosca dupla da extrusora Coperion STS de 35 mm de diâmetro e L/D = 44.....	66
Figura 4.10 Material desvulcanizado saindo do cabeçote da ERDCI. Corrida 9: C2-3, 1 phr de enxofre, 350 rpm, 270°C, 10%(m/m) de EVA.....	67
Figura 4.11 Misturador de rolos.....	69
Figura 4.12 Método de extração da fração solúvel (FS).....	70
Figura 4.13 Ensaio de densidade de ligações cruzadas.....	73
Figura 5.1 Fração solúvel em xileno dos compostos de BN antes e após vulcanização.....	80

Figura 5.2 Correlação entre DLC, alongamento na ruptura e módulo à 300% de alongamento dos compostos vulcanizados.....	84
Figura 5.3 Valores médios referentes à fração solúvel relativa (FSr).....	88
Figura 5.4 Diagrama de Pareto para a soma dos quadrados dos fatores relativos à FSr.....	90
Figura 5.5 Valores médios referentes à porcentagem de desvulcanização.....	93
Figura 5.6. Diagrama de Pareto para a soma dos quadrados dos fatores relativos à porcentagem de desvulcanização.....	94
Figura 5.7 Valores médios referentes à EME para as principais variáveis avaliadas, velocidade de rotação das roscas, quantidade de enxofre, temperatura do barril e o termoplástico.....	99
Figura 5.8 Diagrama de Pareto para a soma dos quadrados dos fatores relativos à energia mecânica específica.....	100
Figura 5.9 Gráfico de Horikx com as curvas teóricas e os resultados dos experimentos.....	102
Figura 5.10 Ampliação do gráfico de Horikx com os resultados de FSr expostos.....	103
Figura 5.11 Fotos das amostras escolhidas para revulcanização após extrusão..	106
Figura 5.12 Curvas termogravimétricas derivadas dos termoplásticos (TP) antes e após a extrusão.....	108
Figura 5.13 Curvas termogravimétricas dos compostos vulcanizados de BN e de suas frações solúveis.....	109
Figura 5.14 Curvas termogravimétricas das frações solúveis dos compostos extrudados.....	112
Figura 5.15 Termograma de DSC do EVA após extrusão.....	115
Figura 5.16 Termograma de DSC do PP após extrusão.....	115

Figura 5.17 Termogramas de DSC dos compostos C1, C2 e C3 não vulcanizados e das FS dos mesmos compostos após vulcanização.....	117
Figura 5.18 Termograma de DSC das frações solúveis das amostras extrudadas.....	119
Figura 5.19 Espectros de absorção no infravermelho dos compostos C1, C2 e C3 vulcanizados.....	121
Figura 5.20 Espectros de absorção no infravermelho das frações solúveis dos compostos C1, C2 e C3 vulcanizados.....	123
Figura 5.21 Espectros de absorção no infravermelho das frações solúveis dos compostos desvulcanizados.....	124
Figura 5.22 Curvas reométricas referentes aos compostos revulcanizados.....	128
Figura 5.23 Correlações entre as propriedades mecânicas de módulo elástico, alongamento na ruptura e DLC dos compostos revulcanizados e dos compostos novos vulcanizados.....	132
Figura 5.24 (a) Módulo de armazenamento, (b) módulo de perda e (c) Tan Delta obtidos em análise dinâmico mecânica dos compostos N1, N2 e N3.....	136
Figura 5.25 Valores de Tan Delta das amostras revulcanizadas com 30 %(m/m) de material desvulcanizado e dos compostos puros vulcanizados.....	138
Figura 5.26 Valores de Tan Delta dos compostos revulcanizados com 100% em massa de composto desvulcanizado.....	140

1 INTRODUÇÃO

A Borracha Natural (BN) é um polímero proveniente de fonte renovável que, apesar de conhecida há muito tempo, tem sido explorada comercialmente apenas a partir do século XIX. Suas propriedades elásticas e resistências mecânica são desejadas para a fabricação de diversos artefatos, sendo a manufatura da banda de rodagem de pneus automotivos a maior delas, correspondendo à aproximadamente 70% do consumo mundial da BN.

Quando a reação de vulcanização da BN foi descoberta, a mesma deixou de ser somente pegajosa e mole, características estas que dificultavam seu uso, e ganhou capacidade de recuperação da deformação, resistência mecânica, baixa histerese e elevada estabilidade termodinâmica, o que resultou em inúmeras outras aplicações. Apesar das visíveis vantagens operacionais, a vulcanização promove uma desvantagem ambiental devido a sua elevada estabilidade termodinâmica e química, que dificultam a decomposição do material causando diversos impactos quando descartados incorretamente. Um exemplo destes impactos é o descarte incorreto de pneus inservíveis, como no caso dos lixões, pois este produto tem geometria propícia para proliferação de pragas, doenças e aumento do volume dos lixões, impactos estes concomitantes aos inerentes danos causados pela queima do pneu, como problemas respiratórios e poluição do ar, solo, lençol freático, rios e oceanos.

Ainda hoje a reciclagem da borracha de pneus inservíveis é objeto de estudo, porém ainda não completamente viabilizado. Hoje a destinação destes pneus com BN é feita, em sua maioria, por meio de tecnologias de re-uso do composto particulado, reaproveitamento do potencial energético na combustão, geração de energia em indústria de base ou termoelétricas, isto quando não são descartadas a céu aberto. Dentre as tecnologias desenvolvidas para a regeneração propriamente dita, ou seja, com recuperação do material para reutilização como matéria-prima, algumas se mostraram com capacidade para o uso em composições alternativas, como solados, revestimentos e pisos. Porém, o reaproveitamento do material reciclado como substituto interino do material virgem, para uso na mesma aplicação e com produtividade, ainda não foi

alcançado por nenhuma técnica conhecida, devido às inviabilidades econômicas, operacionais e ambientais como a geração de substância química residual, e ainda aparato específico necessário.

Dentre os processos de reciclagem existentes, a reciclagem termomecânica para desvulcanização de compostos elastoméricos vulcanizados por extrusão vem se destacando como uma técnica promissora. Esta expectativa refere-se as vantagens deste processo, pelo fato de existir um parque industrial equipado, profissionais qualificados e ser uma rota de processamento consolidada. Neste estudo, assim como no trabalho anterior de Nunes [1], o processo de desvulcanização por extrusão em rosca-dupla co-rotacional e interpenetrante (ERDCI) será avaliado como forma de reciclagem de compostos de BN.

Assim, considerando os avanços obtidos nesta área de pesquisa, este estudo propõe a avaliação do processo de desvulcanização termomecânica por extrusão em rosca dupla, para um composto de BN para pneus com composição conhecida, possibilitando no futuro que se verifique a influência de cada um dos componentes sobre o processo de desvulcanização. Nesta pesquisa foi investigada a desvulcanização em compostos de BN com diferentes densidades de ligações cruzadas, obtidas com diferentes composições do sistema de vulcanização (enxofre e aceleradores). Este estudo é importante porque os pneus para os diferentes tipos de veículos, devem ter diferentes propriedades mecânicas e tribológicas, e uma das formas de se atingir tais propriedades é através da densidade de ligações cruzadas. Outros fatores investigados foram a energia fornecida no processamento por extrusão, os parâmetros de processo temperatura do barril e velocidade de rotação das roscas, e a presença de termoplásticos auxiliares na extrusão, avaliando suas influências nos resultados obtidos.

1.1 Objetivos

Avaliar o processo de desvulcanização termomecânica de compostos de borracha natural para pneus automotivos, por meio da extrusão em rosca dupla, e correlacionar o grau de desvulcanização com as características físicas

resultantes e energias envolvidas no processo de extrusão. Com isso busca-se desenvolver novos compostos de borracha natural revulcanizados, a partir do composto desvulcanizado na extrusão, que apresentem desempenho aceitável para sua reutilização.

1.2 Justificativa

O descarte do material pós-consumo é o elemento catalisador para a busca de novas e viáveis formas de reciclagem, refletindo a crescente demanda de matéria-prima necessária a fabricação de bandas de rodagem de pneus automotivos, e outros artigos de borracha natural (BN) vulcanizada. A reciclagem da BN torna-se atrativa a partir do momento em que esta reduz a pressão sobre a cadeia produtiva que utiliza a BN como sua principal matéria prima, oferecendo uma alternativa que promove menor consumo energético na produção de novas matérias primas e produtos, com menores custos de produção. No Brasil, onde aproximadamente 60% da borracha natural consumida internamente é importada, a alternativa seria ainda mais benéfica economicamente.

Em sua totalidade, as pesquisas no campo de reciclagem de borracha são escassas, e só se tornaram numericamente significantes há pouco tempo. Dentre os métodos que eram, e ainda são, utilizados para o manuseio da borracha descartada, destacam-se a destinação aos lixões e aterros, queima para geração de energia e formulações com asfalto. Estas alternativas, apesar de serem úteis, não aproveitam todo o potencial energético investido no material, e também não diminuem a necessidade de plantio e extração de matéria-prima para atender a demanda crescente.

Assim, o estudo do processo de extrusão em rosca dupla co-rotacional e interpenetrante (ERDCI), para a reciclagem por meio da desvulcanização da BN aplicada na banda de rodagem de pneus automotivos, é visto como uma alternativa viável aos métodos atualmente utilizados devido ao seu processamento contínuo, proporcionando produtividade com maquinário consolidado e reduzindo os custos. A consolidação do aproveitamento desta borracha descartada poderá contribuir significativamente no gerenciamento

deste recurso natural valioso, contribuindo para a redução dos impactos ambientais, sociais e econômicos referentes à crescente demanda e reutilização ineficiente.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Borracha Natural

A Borracha Natural (BN) é obtida através da extração do látex da árvore *Hevea Brasiliensis*, conhecida popularmente por seringueira. A extração tem início quando a árvore atinge idade suficiente de 5 a 7 anos e continua até que ela alcance de 20 a 25 anos. A borracha presente em árvores como a *Hevea Brasiliensis* é encontrada na forma de partículas suspensas em um soro proteico, chamado látex, que por sua vez está contido em vasos específicos de látex na árvore ou em outras plantas, sendo o protoplasma destes vasos. Um instrumento cortante é utilizado para fazer sulcos inclinados para baixo, onde o látex irá precipitar e fluir até um copo coletor. O conteúdo do látex extraído consiste em 30-35 % borracha, 60 % soro aquoso e 5-10 % outros constituintes como ácidos graxos, aminoácidos e proteínas, amidos, esteróis, ésteres e sais, sendo que essas quantidades variam de clone para clone da seringueira e também de acordo com as condições ambientais e de plantio às quais estas são submetidas. Algumas substâncias não-borrachosas presentes como lipídios, pigmentos carotenoides, esteróis, triglicídeos, glicolipídeos e fosfolipídeos podem influenciar as propriedades finais da borracha como as características físicas e propriedades mecânicas do composto vulcanizado [2]. Para a obtenção de matéria-prima dentro das especificações, são realizados processos de beneficiamento para eliminação de impurezas e água.

Estruturalmente, a borracha natural é um polímero de isopreno e o hidrocarboneto de borracha extraído é constituído de aproximadamente 99,99% de 1,4-*cis*-poliisopreno. A configuração *trans* também está presente em baixíssima quantidade, não afetando as propriedades. Quando o isômero *trans* é predominante, as borrachas obtidas são a guta-percha e a balata, que não apresentam a elasticidade da BN e sua capacidade de cura (ou vulcanização), sendo materiais mais cristalinos e muito mais duros [3]. Os isômeros *trans* e *cis* da BN podem ser observados na Figura 2.1.

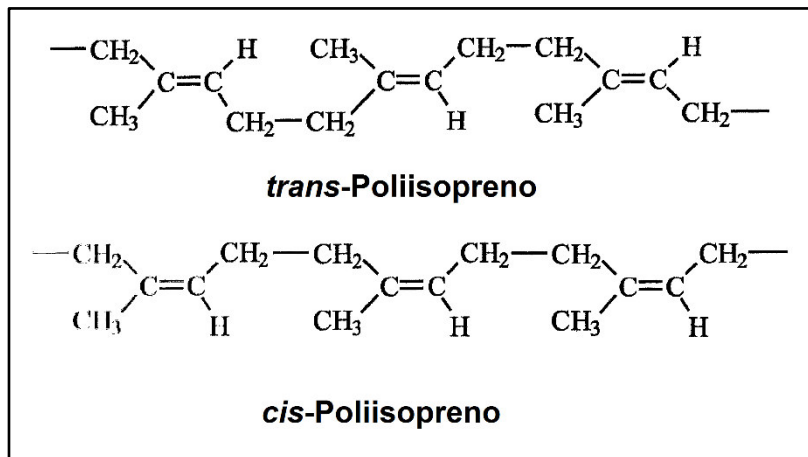


Figura 2.1 Isômeros *trans* e *cis* da Borracha Natural [2].

A BN constituída pelo monômero 1,4-*cis*-poliisopreno é um polímero linear com alto peso molecular, variando entre 200.000 a 2.000.000 g/mol, Temperatura de Transição Vítea (T_g) próxima à $-70\text{ }^\circ\text{C}$, e estrutura molecular capaz de formar ancoramentos entre as cadeias poliméricas próximas. Devido a essas características, pode-se classificar este material como elastômero com caráter termoplástico quando não submetido ao processo de vulcanização [3]. A vulcanização torna a borracha um material elastomérico com elasticidade e propriedades mecânicas próprias. Neste processo, ocorre fornecimento de calor ao composto constituído de BN, enxofre e outros aditivos. O enxofre forma ligações entre as macromoléculas poliméricas, restringindo o movimento das cadeias e conferindo propriedades mecânicas superiores. Em consequência, o material se torna resistente ao rasgamento e à tração, suportando deformações da ordem de 800 a 1000 % de seu tamanho original [4]. Comparações entre as propriedades da borracha antes e após a vulcanização podem ser observadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades da borracha natural vulcanizada e não vulcanizada [5].

Propriedade	Não-Vulcanizada	Vulcanizada
Limite de Resistência, Kgf/mm ²	0,21	2,1
Elongação na ruptura, %	840	560
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

As duplas ligações e os grupos α -metilenos presentes na BN são os grupos reativos e pré-requisitados para a vulcanização por enxofre. Como a BN é um hidrocarboneto insaturado antes e também após a vulcanização, cuidados com a perda de propriedades por degradação em decorrência do ataque por luz ultravioleta (UV), oxigênio (O₂) e ozônio (O₃) devem ser tomados, como a incorporação de aditivos antioxidantes à formulação. Também em consideração à presença de duplas ligações e o caráter apolar da molécula, é observado uma baixa resistência ao calor, combustíveis e óleos [3].

2.2 Vulcanização

Anteriormente à 1840, as aplicações da BN eram muito confinadas a aquelas em que ela fosse acompanhada por tecidos, geralmente algodão no caso de artigos de vestuário, ou seda no caso de utensílios médicos ou cirúrgicos. Isso era necessário pelo fato de que a BN virgem era relativamente fraca e tinha que ser mastigada para dissolvê-la ou processá-la de outras formas, o que também reduzia sua resistência. Tal borracha era pegajosa e costumeiramente misturada com pós compatíveis como talco, caulim, carbonato de cálcio, litargírio, ou enxofre, para redução desta pegajosidade. Curiosamente, essa busca descobriu acidentalmente que, quando aquecida, a mistura de borracha e enxofre era convertida para um material não pegajoso, com alta rigidez elástica e que não era mais solúvel em solventes. A tradição mantém que

os primeiros descobridores foram Charles Goodyear nos EUA e Thomas Hancock na Inglaterra, o qual recebeu uma amostra de borracha vulcanizada de um amigo. Hancock observou o afloramento do enxofre em um artigo e deduziu corretamente sua identidade. Apesar deste acontecimento, Goodyear e Hancock anunciaram a descoberta da desvulcanização quase que simultaneamente nos EUA e na Inglaterra [6].

A definição de vulcanização pela norma ASTM D1566 é a seguinte: “Um processo irreversível durante o qual um composto de borracha, através de uma mudança em sua estrutura química (reticulação, por exemplo), torna-se menos plástica e mais resistente ao inchamento por líquidos orgânicos, enquanto propriedades elásticas são atribuídas, melhoradas ou estendidas por uma grande faixa de temperatura” [7]. Porém, historicamente o termo vulcanização, palavra derivada da mitologia romana (*Vulcano*, Deus do fogo e do trabalho com metais), é o termo utilizado para descrever o processo de formação de uma rede ligações cruzadas quando a borracha reage especificamente com enxofre ou compostos que contenham enxofre, sendo os outros tipos de processos de reticulação excluídos da abrangência do termo [8].

Fisicamente, a vulcanização forma um retículo, ou rede tridimensional, que reduz a capacidade da borracha em fluir e se deformar permanentemente após o alívio da tensão. Este retículo formado pode ser caracterizado com relação a sua densidade de ligações cruzadas (n), ou grau de vulcanização, calculada a partir da equação 2.1 e representada pela Figura 2.2. Destaca-se a dependência da densidade de ligações cruzadas com o valor da massa molar média entre ligações cruzadas (M_c) [6].

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

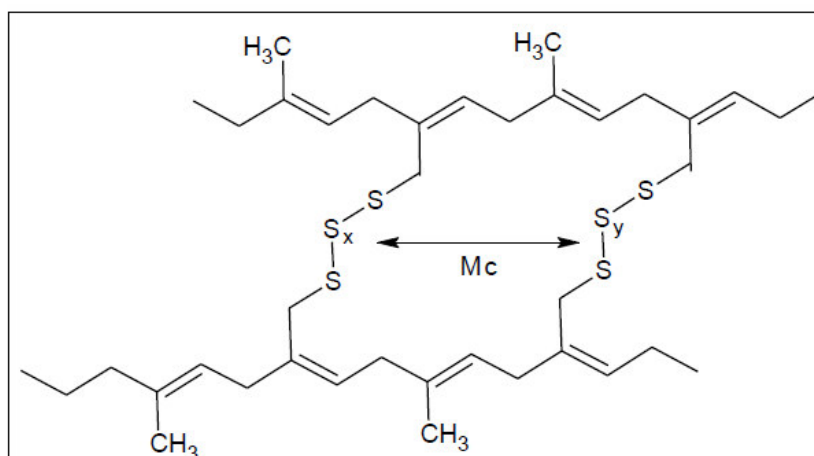


Figura 2.2 Representação da massa molar média entre Ligações Cruzadas (M_c) no retículo [9].

Com o desenvolvimento da teoria da elasticidade para elastômeros, foi observado que o módulo elástico (E) e de cisalhamento (G) da borracha sofrem influência direta de n , conforme equação 2.2 [9], onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em Kelvin e ν o coeficiente de Poisson.

$$E = \frac{(n \cdot R \cdot T)}{M_c} = 2 * (1 + \nu) * G \quad (2.2)$$

É visível na equação 2.2 que com o aumento da densidade de ligações cruzadas (n), ocorre aumento no módulo elástico e o inverso ocorre com o aumento do peso molecular entre ligações cruzadas (M_c). Também pode ser constatado que quanto maior a n e menor o M_c , mais restrição ao movimento das cadeias é encontrado, acarretando menor dissipação de energia pela rede, gerando por sua vez um material de maior dureza, baixa alongação, menor amortecimento e sujeito a fratura frágil. Por outro lado, um material com baixa densidade de ligações cruzadas desempenha melhor amortecimento, menor dureza e fratura dúctil. Para a otimização das propriedades mecânicas desejadas à borracha, normalmente efetua-se um balanço na densidade de ligações cruzadas, de forma que haja um nível baixo o suficiente para evitar a fratura frágil e elevado o suficiente para evitar o fluxo viscoso. Também é alvo a homogeneização do tamanho das ligações cruzadas, para que haja distribuição

igualitária de tensões pelas cadeias, aprimorando as propriedades mecânicas de tração como módulo e alongamento.

A resistência à tração da borracha está relacionada à habilidade da mesma em se cristalizar quando submetida à deformação, em um fenômeno chamado de cristalização induzida por fluxo. Com a elevação da densidade de ligações cruzadas, ocorre o impedimento do fluxo entre as cadeias, diminuindo a cristalização induzida e, conseqüentemente, a resistência à tração, dirimindo o nível elevado de resistência dos primeiros graus de vulcanização. As propriedades de resistência ao rasgamento, resistência à deformação permanente e dureza são melhoradas quando há aumento no valor de n [9].

A densidade de ligações cruzadas também tem papel importante no estudo da solubilidade e inchamento da BN vulcanizada. Da teoria tem-se que a solubilidade total de um polímero, em um solvente termodinamicamente adequado, não é atingida quando o polímero apresenta ligações cruzadas em sua estrutura, formando sempre géis através do inchamento da rede [10]. O inchamento ocorre devido a incapacidade das moléculas de solvente em separar as cadeias poliméricas que estão conectadas pelas ligações cruzadas. Com a vulcanização, portanto, a borracha torna-se insolúvel e tem grau de inchamento expresso pelo aumento percentual do volume ou pela fração volumétrica da borracha no gel, ambos relacionados com a densidade de ligações cruzadas presente na estrutura [6,11]. A correlação entre o inchamento promovido por um solvente em um polímero e a densidade de ligações cruzadas presente neste polímero foi solucionada pela equação 2.3, conhecida pelo nome de seus investigadores, Flory-Rehner [11], e representada por:

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

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

2.2.1 Formulação de vulcanização

A vulcanização tem como principal aditivo o enxofre, o qual conecta quimicamente uma cadeia de borracha à outra. No entanto, para que as propriedades desejadas de desempenho, produtividade e estabilidade química sejam atingidas, geralmente faz-se necessário o uso de aditivos na formulação dos compostos de borracha. No caso dos pneus comerciais, por exemplo, são desejáveis qualidades como durabilidade, estabilidade dimensional, estabilidade química e resistência à abrasão, além de uma vulcanização rápida nas linhas de produção. A proporção entre os constituintes de um compósito elastomérico é dada em partes por cem de borracha (phr – *parts for hundred of rubber*). Um exemplo de formulação típica de um pneu comercial está representado na Tabela 2.2:

Tabela 2.2 Formulação típica de composto de BN para pneus comerciais [4].

Componente	Quantidade [phr]
BN	100
Negro de fumo	50
ZnO	3,5
Ácido Esteárico	2,5
Enxofre (S ₈)	2,0
Acelerador	2,5
Antioxidante	2,0

Apesar da importância primordial do enxofre no processo de vulcanização, sabe-se que a não utilização de aceleradores ou a utilização de aceleradores inorgânicos (óxidos metálicos tais como de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo) é muito complexa, modificando largamente a cadeia principal através de ligações com enxofre como: ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização cis/trans da dupla ligação. Isto torna o processo de vulcanização sem aceleradores inviável e ineficiente [8]. Com a descoberta dos aceleradores orgânicos, houve uma grande evolução na área. Além de aumentar drasticamente a velocidade de reação, a utilização de aceleradores também

tornou possível o uso de temperaturas mais baixas e menores tempos de vulcanização, o que diminuiu a degradação térmica e oxidativa da cadeia principal, que é inerente ao processo em maiores temperaturas e tempos. Este aumento de velocidade veio acompanhado também do aumento de eficiência da vulcanização, conseqüentemente diminuindo também a quantidade de enxofre utilizada [8].

Além dos aceleradores, alguns outros reagentes associados a vulcanização têm sido desenvolvidos amplamente. Estes reagentes são classificados em agentes de vulcanização, ativadores, retardantes e inibidores de pré-vulcanização. Os agentes de vulcanização incluem o enxofre elementar (enxofre insolúvel, coloidal) ou doador orgânico de enxofre, como o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) ou 4,4'-ditiobismorfolina (DTDM). Os ativadores (ou aceleradores secundários) incluem óxidos metálicos (geralmente óxido de zinco), ácidos graxos e bases contendo nitrogênio. Retardantes e inibidores de pré-vulcanização são adicionados para obtenção de tempos de processamento mais longos evitando vulcanização prematura (*scorch* - queima). Retardantes incluem compostos ácidos (Ácidos anidrido ftálico, salicílico e benzoicos) e nitrogenados (N-Nitrosodifenilamina). O inibidor de pré-vulcanização mais utilizado é o N-cicloexiltioftalimida (CTP) [12].

Outro elemento importantíssimo para a ascensão do uso da borracha foi o negro-de-fumo (NF). Ele é utilizado nas composições principalmente pela sua capacidade de atuar como carga de reforço, promovendo aumento na resistência à tração, módulo, resistência à abrasão e ao rasgamento. No passado, a carga de enchimento utilizada era o óxido de zinco, o qual não respondia mecanicamente como o negro de fumo. A substituição do ZnO pelo NF em conjunto com as melhorias tecnológicas no desenvolvimento dos pneus aumentou drasticamente sua capacidade quilométrica de rodagem. O NF apresenta uma estrutura quase grafítica de carbonos amorfos, com dispersão dimensional de 1 a 500 nm, sendo que nos compostos elastoméricos são utilizados os NF com dimensões entre 20 e 60 nm, justificando sua análise por técnicas de microscopia eletrônica. Possui densidade em torno de 1,80 g/cm³ e higroscopia, podendo absorver até 2,5 % de umidade. As propriedades físicas

do NF afetam tanto o processamento e a vulcanização de artefatos de borracha, sendo que as características mais influentes nestes quesitos são o tamanho da partícula, área e topologia da superfície e estrutura. O tamanho da partícula define sua dispersão e intensidade de atuação no material, a superfície determina a área suscetível à reação do NF com a borracha, e a estrutura influencia as propriedades mecânicas e reológicas, devido a capacidade de formação de aglomerados (*clusters*) de NF, aumentando a viscosidade, dureza, resistência à abrasão e condutividade elétrica, porém diminui a resistência ao rasgamento e à flexão [7].

Além do negro de fumo e dos agentes de vulcanização, a utilização de óleos para otimização do processo de mistura dos componentes tem sido realizada desde o fim do século XIX, com início por volta de 1850. Estes chamados óleos de processo agem lubrificando internamente as cadeias poliméricas de alta massa molar características da borracha, auxiliando na composição e dispersão dos diversos componentes da formulação, sem prejuízo ao desempenho do material em processos posteriores de mistura, mastigação e/ou extrusão. Os óleos geralmente utilizados industrialmente são minerais de origem petrolífera, diferenciados pela sua composição química molecular [2]:

- 1) Parafínicos: Contém altos níveis de moléculas isoparafínicas, baixo odor e melhor estabilidade à oxidação que os óleos aromáticos e naftênicos. Tem um nível de monoaromáticos similar ao dos óleos aromáticos, porém o grau de multi-anéis aromáticos é bem menor.
- 2) Naftênicos: Maiores níveis de anéis saturados que os óleos parafínicos e aromáticos e apresenta odor similar ao parafínico.
- 3) Aromáticos: Altos níveis de anéis insaturados múltiplos e unitários, odor maior, baixa estabilidade a oxidação e maior reatividade que os óleos parafínicos.

É de suma importância salientar uma latente preocupação ambiental referente ao uso destes óleos com referência ao alto teor de aromáticos, sendo que um nível alto de voláteis aromáticos tem poder cancerígeno, tornando

preocupante o uso principalmente dos óleos ditos aromáticos ou dos naftênicos não tratados corretamente [7].

Vislumbrando o estudo em si, que versa sobre a vulcanização, desvulcanização e posterior revulcanização de compostos de borracha, nos itens seguintes serão detalhados alguns mecanismos de funcionamento dos agentes de vulcanização normalmente empregados para estes fins.

2.2.1.1 Enxofre e doadores de enxofre

O enxofre é considerado o principal agente de vulcanização para a borracha, sendo este o responsável por fazer a ponte entre as cadeias elastoméricas, isto é, compor as ligações cruzadas. Para a preparação de artigos macios de borracha, dosagens entre 0,25 – 5,0 phr são utilizadas, enquanto para artigos duros, como a ebonite, o conteúdo de enxofre cresce para 25,0 – 40,0 phr. A faixa entre as duas quantidades, 5,0 - 25,0 phr, não é viável para a maioria das aplicações pois resulta em um material com propriedades elásticas e resistência mecânica fracas [3].

A quantidade de enxofre utilizada para a preparação de artigos macios de borracha depende da quantidade de acelerador utilizada e das propriedades mecânicas resultantes demandadas. Para um composto de borracha sem acelerador, é necessária uma quantidade relativamente alta de enxofre, por exemplo 5 phr. Este tipo de vulcanização leva não só a um elastômero com ligações cruzadas intermoleculares polisulfídicas, mas também a muitas reações colaterais que não formam ligações cruzadas, como as ligações intramoleculares cíclicas. Na presença de aceleradores, estas reações colaterais são suprimidas e, dependendo da atividade e quantidade de aceleradores utilizada, o número médio de átomos de enxofre por ligações cruzadas diminui. Por esta razão menos enxofre é utilizado com o aumento da quantidade de acelerador. A quantidade de enxofre necessária também depende da atividade do acelerador, sendo maiores quantidades quando são utilizadas guanidinas que são aceleradores menos ativos, e menores quantidades quando o acelerador é uma sulfenamida, que é mais ativa [3].

Dependendo dos agentes de vulcanização utilizados, suas quantidades e tempo de vulcanização, diferentes grupos estruturais podem ser encontrados no retículo da borracha vulcanizada. A Figura 2.3 mostra esses grupos possíveis que incluem, além das estruturas básicas mono-, di-, poli- e variações das ligações cruzadas sulfídicas, também unidades sulfídicas cíclicas, grupos laterais pendentes (R pode ser um grupo acelerador), duplas-ligações isomerizadas e ligações insaturadas conjugadas [12].

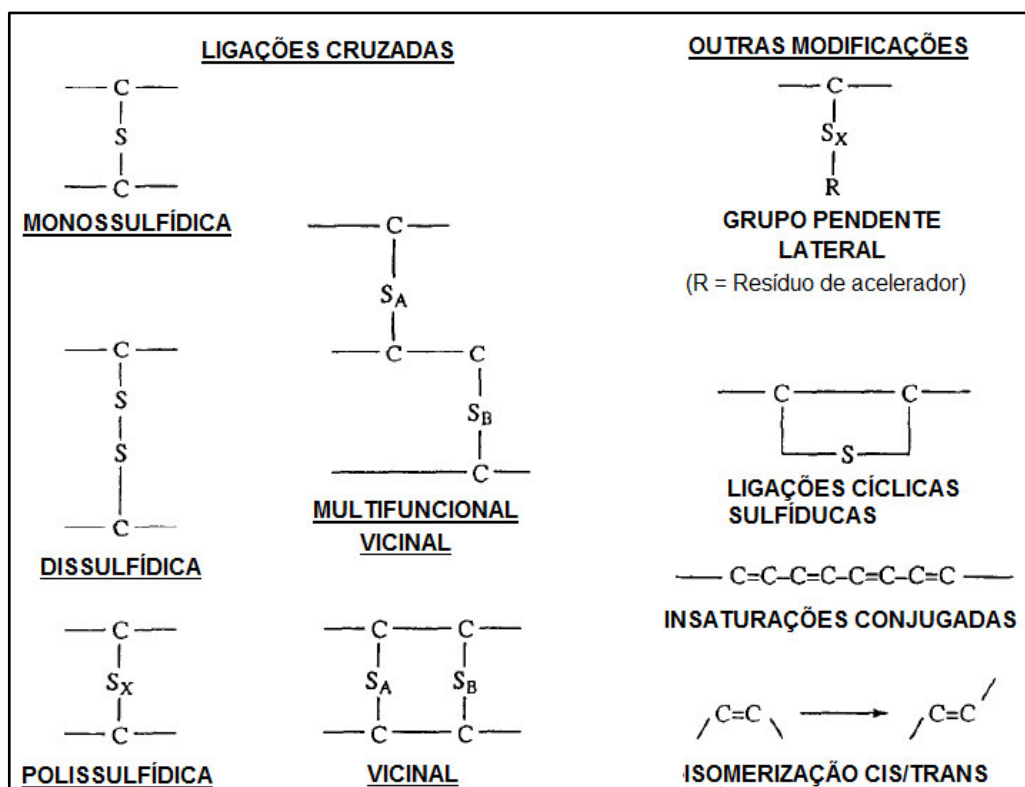


Figura 2.3 Estruturas generalizadas em uma borracha natural vulcanizada por enxofre [12].

Outro fator importante para a utilização do enxofre é o seu grau de pureza. O enxofre apropriado para a vulcanização deve ser livre de SO₂ e ter pelo menos 95 % de pureza, com conteúdo de cinzas menor que 0,5 %. Também é conveniente uma boa homogeneidade na dispersão do enxofre para uma vulcanização uniforme, promovendo melhor uniformidade nas propriedades mecânicas [3].

O enxofre utilizado em composições de borracha pode ser dividido em 2 tipos: comum/regular e insolúvel. O primeiro é cristalino, tem estrutura rômica e apresenta certa solubilidade em polímeros, em torno de 1 phr à temperatura ambiente, e 5 phr à 75 °C. Se um composto com BN tem 3 partes deste enxofre regular em sua composição, este irá se dissolver durante o processo de mistura à quente. Quando o composto é resfriado, o enxofre excedente migra para a superfície e cristaliza, mudando a aparência desta. Este fenômeno é chamado de afloramento do enxofre, que inibe a colagem de peças não-curadas de borracha, sendo necessária a remoção por solvente. O afloramento de enxofre pode ser encontrado também em elastômeros vulcanizados, resultante de uma cura incompleta onde muito enxofre que não reagiu está presente [7].

O afloramento pode ser contornado com a utilização do segundo tipo de enxofre, o insolúvel. Este é um enxofre amorfo, polimérico e tem baixíssima solubilidade em elastômeros [7]. O enxofre insolúvel não é estável, convertendo-se para sua forma solúvel (rômica) à temperatura ambiente e mais rapidamente com o aumento desta. Durante a mistura e o processamento do composto de borracha contendo este enxofre, deve-se tomar cuidado para que a temperatura não ultrapasse 120 °C. Para atingir boa dispersão, o tamanho da partícula deste enxofre deve ser menor que a do enxofre comum, sendo frequentemente utilizado em dispersões de borracha ou como pasta [3].

Outra classe de agentes de vulcanização são os chamados doadores de enxofre, os quais foram desenvolvidos para melhorar a eficiência deste processo. Eles são utilizados para substituir em parte ou ao todo a quantidade de enxofre elementar normalmente utilizada, com o intuito de diminuir a quantidade de enxofre por ligações cruzadas, tornando mais eficiente o uso do enxofre [2]. São compostos que contém enxofres ligados e instáveis ao calor, que são liberados na temperatura de vulcanização. Esta classe pode ser dividida em 2 tipos, de acordo com sua atuação: doadores de enxofre apenas e doadores de enxofre que atuam também como aceleradores da vulcanização [3].

Os dois doadores de enxofre mais comuns são o dissulfeto de tetrametiluram (TMTD - doador de enxofre e acelerador) e o 4,4'-

ditiobismorfolina (DTDM - apenas doador de enxofre) [2], com suas estruturas químicas representadas na Figura 2.4.

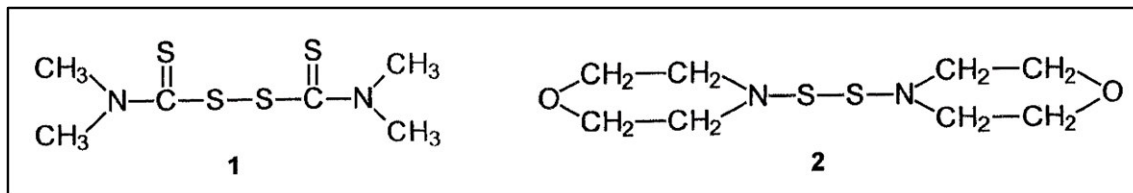


Figura 2.4 Doadores de enxofre mais comuns, (1) TMTD e (2) DTDM [2].

2.2.1.2 Aceleradores

Para entender a função dos aceleradores, deve-se primeiramente analisar o sistema contendo somente borracha natural e enxofre. Com o aquecimento desta mistura, provavelmente um processo de radicalização se iniciará, no qual os anéis com oito átomos de enxofre se quebram em radicais livres, conforme reação da equação 2.4



Estes radicais livres se unem a olefinas como a BN, situação representada pela reação da equação 2.5



Uma vez que quantidade suficiente de materiais polisulfídicos estão presentes, os mesmos agem como radicais polisulfenis e a taxa de reação é acelerada. A estrutura complexa formada por este sistema é mostrada na Figura 2.5.

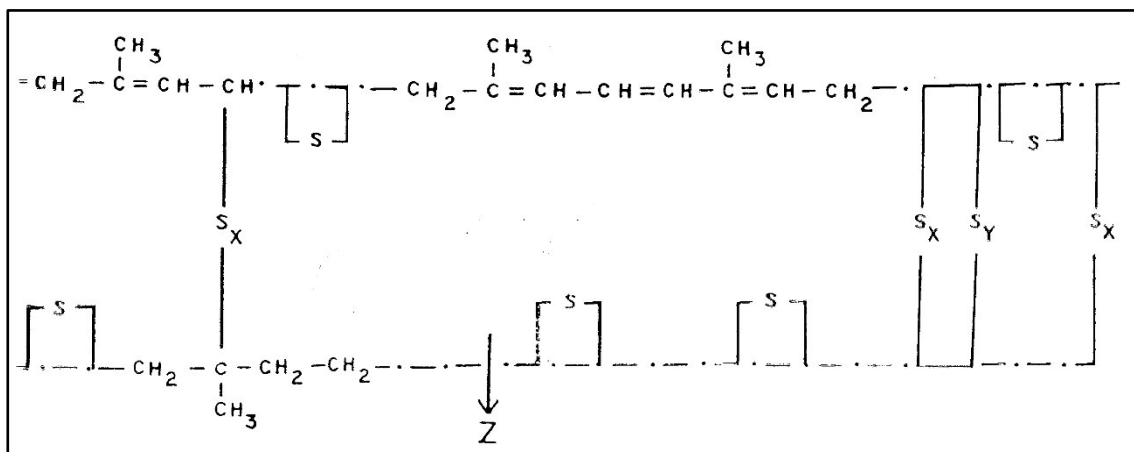


Figura 2.5 Características estruturais de uma rede de enxofre-BN vulcanizada sem aceleradores. Z=Cisão da cadeia principal [7].

Contudo, mediante a utilização de acelerador, a estrutura de ligações cruzadas se torna menos complexa, como mostrado na Figura 2.6. Neste sistema, acredita-se que o enxofre forma um complexo com o acelerador, o qual por sua vez reage com a borracha nas duplas ligações ou nos carbonos α -metilênicos para formar um complexo borracha-enxofre-acelerador, o qual é quebrado para formar as ligações cruzadas borracha-enxofre. Estas podem ser mono-, di-, ou polisulfídicas e o tipo de ligação cruzada depende fortemente do sistema de vulcanização, isto é, razão acelerador/enxofre [7].

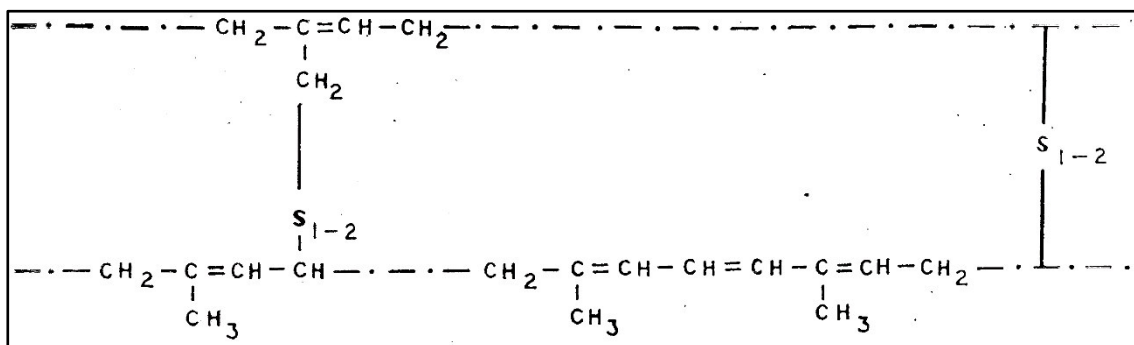


Figura 2.6 Características estruturais de uma rede de enxofre-BN vulcanizada eficientemente com acelerador MBT [7].

Os sistemas de vulcanização são classificados em três diferentes tipos: convencional, semi-eficiente (semi-EV) ou eficiente (EV), levando em conta a razão entre a quantidade de acelerador e a quantidade de enxofre utilizada na formulação, como apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Composições dos sistemas de vulcanização convencional, semi-EV e EV [12].

Tipo	Enxofre (S, phr)	Acelerador (A, phr)	Razão A/S
Convencional	2,0 - 3,5	1,2 - 0,4	0,1 - 0,6
Semi-EV	1,0 - 1,7	2,5 - 1,2	0,7 - 2,5
EV	0,4 - 0,8	5,0 - 2,0	2,5 - 12

2.2.1.3 Ativadores

Os ativadores são compostos que, quando adicionados a sistemas acelerados de vulcanização, melhoram a aceleração e permitem que a capacidade total de formação de ligações cruzadas seja alcançada, ou seja, são compostos orgânicos e inorgânicos que promovem o desempenho otimizado do acelerador [2].

Além de funcionar como ativador, o ZnO, (ativador inorgânico mais importante) ou outro íon metálico bivalente, deve ser considerado como uma parte integral e requisitada no sistema de vulcanização [2]. A Figura 2.7 mostra o efeito do ZnO no grau de vulcanização de um sistema acelerado.

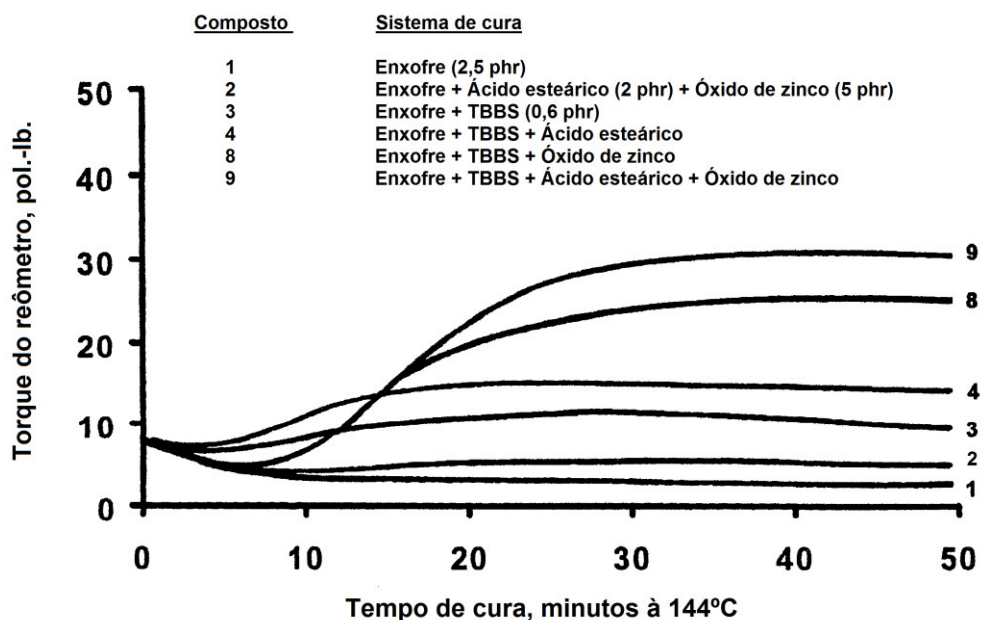


Figura 2.7 Efeito dos ativadores na taxa de cura (100 phr de BN) [2].

Em geral, o uso dos ativadores óxido de zinco e ácido esteárico melhoram a taxa e eficiência da vulcanização, sendo que na ausência de aceleradores, a presença destes ativadores é ineficiente no aumento do número de ligações cruzadas, conforme comportamento do composto 2 da Figura 2.7. A utilização de um acelerador sulfenamídico não-ativado com enxofre produz um aumento significativo do torque, representando um aumento na densidade de ligações cruzadas, em um período razoável, porém, esta densidade não é equiparável a uma vulcanização bem-sucedida pelos parâmetros atuais, que é o composto 3 da Figura 2.7. Entretanto, com a utilização de ácidos graxos e óxido de zinco, é alcançada a máxima eficiência na formação de ligações cruzadas pelo acelerador, como mostrado no composto 9 da Figura 2.7 [2].

2.2.1.4 Retardantes e inibidores de pré-vulcanização

A utilização de retardantes nas formulações dos compostos de borracha tem por finalidade garantir a segurança do processo e evitar a vulcanização prematura do composto, pelo aumento do tempo de *scorch* (vulcanização prematura). Porém, retardantes efetivos geralmente reduzem também a taxa de vulcanização, efeito que precisa ser compensado de outra forma. Conseqüentemente, taxas de vulcanização mais baixas resultam em menor produtividade e maiores custos de produção. Atualmente dois tipos de retardantes são utilizados, que são os ácidos e nitrogenados [7].

Considerando primeiramente os retardantes ácidos, assim como em outros aspectos da vulcanização, seu funcionamento ainda não está claro. É possível que os ácidos orgânicos possam reagir com impurezas básicas da formulação que acelerariam a vulcanização posteriormente [7].

Com relação aos nitrogenados, os mais comumente usados são os CTP (N-cicloexiltioftalimida), que foram os primeiros compostos químicos utilizados em borrachas capazes de retardar o início da vulcanização por enxofre de uma maneira previsível. Estes retardantes são bastante efetivos com aceleradores sulfenamídicos. Na Figura 2.8 é possível avaliar as variações nas curvas reométricas de vulcanização em função do conteúdo de CTP [2].

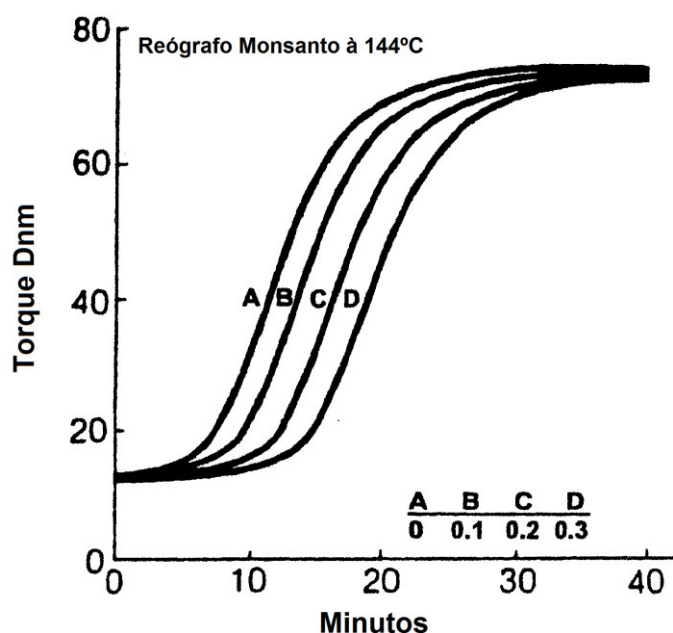


Figura 2.8 Efeito do retardante PVI (CTP) nas características de vulcanização (100 BN/2,5 enxofre/0,6 TBBS), onde A,B,C e D são as concentrações em phr [2].

2.2.2 Destinação da borracha pós-consumo ou residual

A crescente demanda de artefatos de borracha nos últimos anos tem gerado preocupação dos ambientalistas sobre a destinação que é dada a estes produtos, muitas vezes acarretando em deposições em aterros e lixões. Dentre os artefatos produzidos, o gerenciamento da destinação de pneus vem sendo um grande desafio, devido sua abundância e ciclo de vida relativamente baixo. Estima-se que 800 milhões de pneus sejam descartados anualmente com crescimento previsto de 2% também ao ano [13].

No Brasil, durante o segundo mandato do presidente Luís Inácio Lula da Silva, foi aprovada a Lei Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010, referente a instituição da Política Nacional de Resíduos Sólidos, a qual reúne os objetivos, instrumentos, diretrizes de gerenciamento e responsáveis pela gestão integrada e logística reversa dos resíduos sólidos produzidos e importados [14]. Dentre os efeitos da discussão desta política, destaca-se a resolução Conama Nº

416/2009, pelo Ministério do Meio Ambiente, que: “Dispõe sobre a degradação ambiental causada por pneus inservíveis e sua destinação ambientalmente adequada, e dá outras providências” [15]. Como maior efeito desta resolução, tem-se a determinação de coleta e destinação adequada dos pneus inservíveis, com peso unitário superior a dois quilos, em território nacional conduzida pelos fabricantes e importadores de pneus novos, estabelecendo também que os mesmos implementem pontos de coleta em todos municípios com população superior a 100.000 habitantes, sendo estas determinações controladas e fiscalizadas pelo IBAMA. Segundo os dados fornecidos pelos relatórios emitidos pelo IBAMA em 2015, por exemplo, os fabricantes e importadores comercializaram no mercado nacional aproximadamente 60 milhões de unidades de pneus novos, 5 milhões a mais que 2014. Outra informação importante fornecida pela ação do IBAMA é a distribuição da destinação dada aos pneus recolhidos pelos responsáveis. As tecnologias, utilizadas em 2013, 2014 e 2015 no Brasil, de destinação ambientalmente adequadas praticadas pelas empresas destinadoras estão descritas a seguir e representadas na Tabela 2.4 [15].

- Coprocessamento: utilização dos pneus inservíveis em fornos de clínquer como substituto parcial de combustíveis e como fonte de elementos metálicos.
- Laminação: processo de fabricação de artefatos de borracha.
- Granulação: processo industrial de fabricação de borracha moída, em diferentes granulometrias, com separação e aproveitamento do aço.
- Regeneração da borracha: processo industrial de desvulcanização da borracha.
- Pirólise: processo de decomposição térmica da borracha conduzido na ausência de oxigênio ou em condições em que a concentração de oxigênio é suficientemente baixa para não causar combustão, com geração de óleos, aço e negro de fumo.

Tabela 2.4 Tecnologia de destinação final e quantidade total de pneus inservíveis destinados em 2013, 2014 e 2015 [15].

Tecnologia	Destinação [ton]			Percentual/País [%]		
	2013	2014	2015	2013	2014	2015
Coproces.	267.448,35	300.510,70	307.015,71	54,40	55,17	59,16
Granulação	165.574,82	189.699,79	122.239,97	33,68	34,83	23,56
Laminação	43.839,44	54.168,63	82.807,09	8,92	9,94	15,96
Pirólise	72,94	Não utilizado	6.599,49	0,01	0,00	1,27
Regeneração da borracha	17,47	316,28	262,10	0,00	0,06	0,05
Indus. do xisto	14.700,00	Não utilizado	Não utilizado	2,99	0,00	0,00
Total	491.653,02	544.695,39	518.924,36	100	100	100

É fundamental destacar a importância do estudo aqui proposto, pois atualmente somente 0,05 % dos resíduos de borracha são destinados à regeneração. Este processo é defendido como sendo o de melhor aproveitamento energético, e que diminui realmente as pressões pelo aumento da produção de matéria-prima. Paralelamente, tem-se que em 2012 aproximadamente 10% da borracha reciclada mundialmente foi utilizado para a produção de novos pneus [13], demonstrando o atraso do Brasil e a pouca expressão mundial das tecnologias de regeneração da borracha. Esta pouca participação se deve a usual falta de produtividade, viabilidade econômica e geração de resíduos, geralmente atrelados aos métodos de desvulcanização atualmente desenvolvidos. Estes métodos têm como principal obstáculo em termos de processo a quebra de ligações seletivamente, sendo desejada a ruptura das ligações cruzadas e não das ligações da cadeia principal. As energias envolvidas na dissociação das ligações são próximas, como exemplificado na Tabela 2.5, demonstrando a dificuldade, porém também a possibilidade, em se obter cisão seletiva da rede tridimensional.

Tabela 2.5 Energia de Dissociação de Ligações Químicas [6].

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

As principais técnicas de desvulcanização de borrachas vulcanizadas são executadas por meio de ultrassom, micro-ondas, métodos químicos, métodos biológicos e termomecânicos, as quais serão brevemente comentadas a seguir. O processo termomecânico por meio de extrusão será discutido na revisão bibliográfica, por ser o alvo do presente estudo.

Ultrassom: A utilização de ondas ultrassônicas no processo de desvulcanização de borrachas tem motivado diversos estudos [16–20]. Esta tecnologia utiliza ondas ultrassônicas potentes que, na presença de calor e pressão, quebram rapidamente a rede tridimensional existente nos elastômeros reticulados. Segundo Isayev [17], este processo é muito rápido, simples, eficiente e livre de agentes químicos e solventes. A desvulcanização ocorre na ordem de segundos, quebrando preferencialmente as ligações sulfídicas presentes no polímero. O processamento contínuo por ultrassom pode ser alcançado com o acoplamento de uma sonda de ultrassom na saída de uma extrusora, ou ainda de misturadores internos ou reatores.

Micro-ondas: O método de desvulcanização da borracha por micro-ondas é caracterizado pelo uso de uma dose controlada de energia em forma de micro-ondas, a uma determinada frequência cujo nível seja suficiente para quebrar ligações do elastômero, sendo as carbono-enxofre e enxofre-enxofre preferenciais à desvulcanização, evitando a degradação da cadeia principal [16,21,22]. As ligações são quebradas pelo aquecimento promovido pelas micro-ondas, sendo que esta técnica tem a vantagem de o aquecimento ser

volumétrico, o qual é mais rápido e mais homogêneo que os outros métodos baseados em condução e convecção [22]. A utilização deste método é justificada pelo apelo ambiental, devido à utilização de eletricidade comum como fonte energética e a inexistência de resíduos, e a produção de elastômeros reciclados com propriedades físicas similares aos virgens. As desvantagens deste método são a dificuldade de se implementar um processo contínuo e o alto custo do maquinário necessário [17].

Método Químico: Na desvulcanização química, que é o método mais utilizado em plantas industriais, vários agentes orgânicos, como dissulfídeos e mercaptanas, e inorgânicos podem ser usados para a obtenção de borracha desvulcanizada [16,23–25]. Compostos de BN vulcanizada contém diferentes tipos de ligações sulfídicas, como cíclicas, mono-, di- e polisulfídicas, que compõem sua rede reticulada tridimensional. Essas ligações cruzadas enxofre-enxofre são as mais fracas presentes em borrachas diênicas, e são responsáveis pela degradação oxidativa através de mecanismos de intercâmbio químico. Devido a essa instabilidade química inerente, estas ligações sulfídicas podem ser facilmente quebradas por agentes químicos a altas temperaturas.

Biológico: Micro-organismos, como fungos e bactérias que exibem a capacidade de produzir enzimas dessulfurizantes, podem quebrar seletivamente as ligações sulfídicas na superfície da borracha vulcanizada, enquanto a cadeia principal se mantém intacta [26–28]. Apesar de ser um método bastante seletivo que apresenta propriedades físicas do desvulcanizado comparáveis com o material de origem, existem ainda grandes deficiências que estão sendo pesquisadas no campo da biotecnologia, e que se referem principalmente a fragilidade do produto biológico e o alto tempo de processo, dependente do metabolismo e crescimento do micro-organismo.

2.3 Processamento por extrusão

Desde a descoberta da vulcanização, a preparação de compostos de borracha a serem vulcanizadas (ou curadas) é obtida por meio da tecnologia de mistura por batelada, que utiliza misturadores internos e mastigadores. Na etapa

seguinte de vulcanização usava-se normalmente a moldagem por compressão para obtenção de produtos acabados. A partir do século XX, a crescente demanda por borracha em diversos setores potencializou o uso de um processo contínuo para a etapa de vulcanização da borracha, porém a etapa de preparação de compostos a serem vulcanizados ainda continuou sendo por meio de bateladas, em função da necessidade dos processos de mastigação, mistura e incorporação do sistema de vulcanização que envolve os aceleradores e o enxofre. Assim, o processamento contínuo desenvolvido para aplicação de compostos de borracha a serem vulcanizados, foi inicialmente o de extrusão, que é baseado em extrusoras com rosca simples. Posteriormente, na metade do século XX, o desenvolvimento de extrusoras com rosca dupla, obteve-se um salto relevante na etapa de preparação de compostos poliméricos, uma vez que foi possível aumentar a eficiência das funções de mistura para preparação de compostos termoplásticos, mas não daqueles vulcanizáveis, ou curáveis, que devem ser preparados em batelada. No entanto, a busca pela sustentabilidade e de otimização de recursos energéticos, fez com que se buscasse alternativas para a desvulcanização de borrachas em compostos, e a extrusão foi o processo contínuo que despertou o interesse nesta área de pesquisa. Estes estudos sobre desvulcanização de borrachas se concentram principalmente em extrusora de rosca dupla, devido à maior capacidade de mistura e cisalhamento. Desta forma são abordados a seguir os conceitos básicos sobre extrusão de polímeros e compostos poliméricos.

Vista através de um conceito básico de engenharia, a extrusora é uma máquina que consiste em um motor ou variador de velocidades, caixa de redução, rosca de alimentação, barril, matriz e unidades controladoras de temperatura (aquecimento e resfriamento). A rosca de alimentação, ou somente rosca, é considerada vital ao sistema, havendo um certo nível de complexidade para o exercício perfeito de suas funções. Fora esta complexidade, o mecanismo pode ser tratado simplesmente como a rotação de um elemento transportador em uma camisa aquecida, isto é, rotação da rosca dentro da extensão do barril [4].

2.3.1 Extrusão rosca simples

O tipo de extrusora mais comum é a de rosca simples, detalhada na Figura 2.9, que consiste basicamente em uma rosca encamisada por um barril aquecido, com outros elementos descritos a frente. A alimentação é localizada no início deste barril e tem a ele anexado o funil por onde o polímero é depositado. Um adaptador é posicionado na saída do barril e a ele é anexada a matriz de extrusão. A rosca é rotacionada pelo motor, o qual por sua vez tem sua velocidade reduzida e transportada através da caixa de redução (engrenagens) e transmissão (correias ou engrenagens), aumentando o torque. Este torque é transmitido da caixa de redução para a rosca através de uma chaveta ou de estrias no eixo da rosca [29,30].

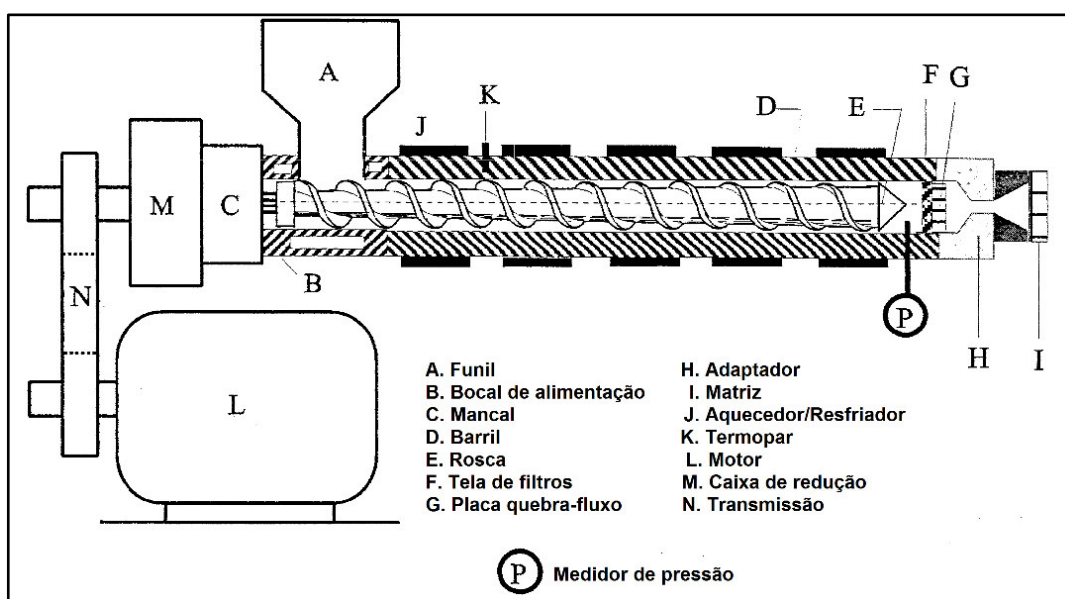


Figura 2.9 Componentes típicos de uma extrusora [29].

A rosca é o componente mais importante do processo, sendo que o desempenho da extrusão é diretamente dependente da configuração deste elemento. Na Figura 2.10, as características geométricas de uma rosca simples convencional são apresentadas.

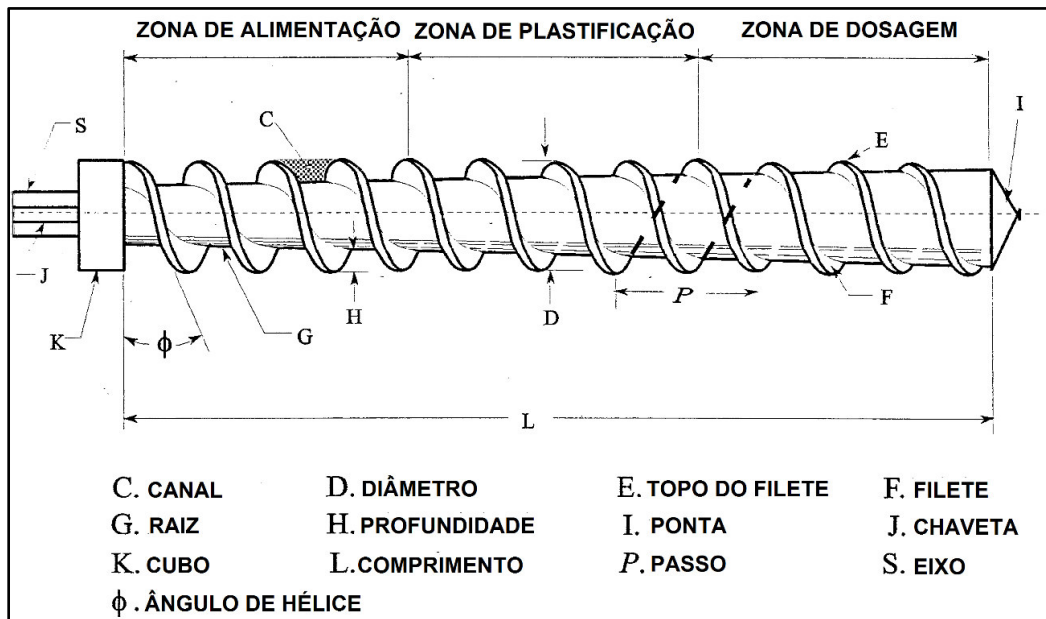


Figura 2.10 Características geométricas de uma rosca de uma extrusora rosca simples com filete duplo [29].

2.3.2 Extrusão por rosca dupla

A extrusora com rosca dupla consiste em duas roscas rotantes encamisadas pelo barril, e com funcionamento similar ao de uma extrusora com rosca simples, no que tange aos aspectos do maquinário. Estas extrusoras são divididas em três tipos principais que são a co-rotacional e interpenetrante, contra-rotacional e interpenetrante, e contra-rotacional e não interpenetrante. Devido à ação rotacional das duas roscas em extrusoras interpenetrantes, algumas capacidades são adicionadas ao processo em relação a extrusão por rosca simples. Entre as vantagens está o transporte pouco positivo que ocorre na forma de figura oito, onde o material a ser misturado troca de posição de uma rosca para a outra. Entretanto, ao se utilizar este processo também são encontradas certas desvantagens, como o maior custo de obtenção e manutenção, baixa capacidade de pressão no cabeçote e necessidade de um dispositivo regulador de dosagem a altas velocidades de rotação [30].

2.3.2.1 Extrusora rosca-dupla co-rotacional e interpenetrante (ERDCI)

As extrusoras com rosca-dupla co-rotacional e interpenetrante (ERDCI) são as mais indicadas para preparação de misturas poliméricas, onde se inclui compósitos, blendas e aditivação em geral. Estas máquinas atuam em elevadas taxas de cisalhamento, sendo encontradas em dimensões bastante variadas, e utilizadas em um grande espectro de aplicações onde se obtém no final um material granulado, pois a mesma não é indicada para obtenção de perfis extrudadas, visto que ela opera sob baixas pressões [29].

O desempenho de uma ERDCI depende criticamente da configuração ou geometria das roscas, sendo esta geometria composta de vários elementos modulares acoplados ao eixo da rosca. Estes elementos são caracterizados para funções específicas e divididos em dois grupos principais, que são os elementos de transporte e os elementos de malaxagem (mistura), termo este originado do inglês *kneading blocks*. Existem ainda os elementos, de transporte e mistura, denominados de elementos reverso (*left hand*), cujas inclinações dos filetes são no sentido contrário aos elementos normalmente usados. Sua função é aumentar o tempo de residência do material dentro das roscas, e mais especificamente dentro de um ou de um grupo de elementos de malaxagem, isto por meio do fornecimento de pressão contrário ao fluxo do polímero [29].

Como pode ser deduzido, os elementos de transporte são utilizados para conduzir os materiais sólidos e/ou plastificados através da rosca, e são compostos por filetes helicoidais contínuos, por onde os polímeros são arrastados pelas forças de arraste. O polímero é transferido positivamente de um canal da rosca para outro na região de interpenetração, pela ação cisalhante do filete interpenetrante. A folga entre o filete e o barril é estreita, resultando em um fluxo mínimo através dela. Estes elementos transportam o polímero sem a aplicação de muita energia em forma de trabalho ao material, quando a rosca está parcialmente cheia, porém este trabalho de cisalhamento pode ser considerável quando o canal está completo. O passo dos filetes é utilizado para caracterizar o elemento de transporte e também influencia o balanço de energia do processo, sendo que a utilização de passos mais largos facilita o transporte

de material com baixa densidade e alivia a pressão no *bulk*, enquanto passos mais estreitos são capazes de gerar altas pressões no material. Os blocos malaxadores são compostos por múltiplos discos, com larguras estreitas, que podem também ser encontrados individualmente para maior flexibilidade na montagem da configuração da rosca. A montagem é feita escalonando os discos angularmente para promover capacidade de bombeamento positivo, neutro ou reverso do material. Duas funções de mistura são desenvolvidas pelos blocos malaxadores: mistura distributiva, envolvendo baixas taxas de cisalhamento, e mistura dispersiva, envolvendo taxas de cisalhamento altas. De acordo com a Figura 2.11, é possível observar a mistura distributiva nos elementos malaxadores, a qual é causada pela divisão do fluxo polimérico e fluxo elongacional promovidos pelos lóbulos dos discos malaxadores, e também pelo fluxo circular do polímero plastificado no poço de fundido. Já a mistura dispersiva ocorre nas áreas de interpenetração, onde há alta pressão, próximas as arestas de ataque dos lóbulos e nos vértices. A plastificação do polímero ocorre efetivamente nos blocos malaxadores pela função dispersiva de mistura, e pelos efeitos de compressão/descompressão ocorridos quando o polímero é “comprimido” e “esfregado” repetidamente pelos discos interpenetrantes [29].

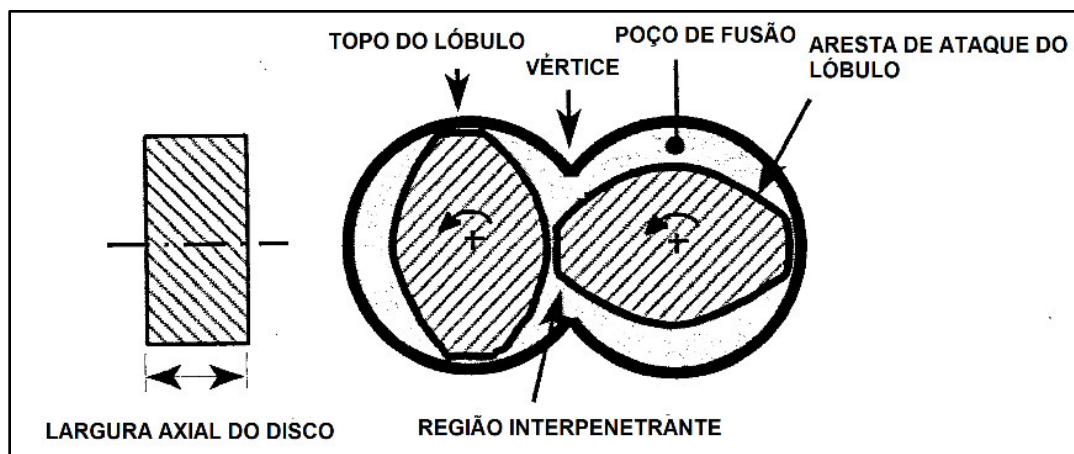


Figura 2.11 Regiões de mistura e dispersão nos blocos malaxadores de uma ERDCI [29].

2.3.3 Análise termodinâmica

O processamento por extrusão pode ser estudado no que se diz respeito ao campo das energias, e também no que tange a comutação e transporte destas energias no sistema, pela primeira Lei da Termodinâmica, isto é, pelo princípio de conservação de energia do sistema [30]. Na extrusão de polímeros, o motor e o barril aquecido são as fontes de energia do sistema, responsáveis por plastificar o polímero. A energia fornecida pelo motor (W_o) tem 3 caminhos naturais, sendo a maior parte desta energia convertida em calor através da dissipação viscosa promovida pelo cisalhamento do polímero fundido devido a rotação da rosca pelo motor. Há também uma pequena perda de energia por atrito no mecanismo de acoplamento e transmissão, e uma pequena porção de energia que é utilizada para compactar, gerar pressão e dosar o fundido. Como a pressão no fundido cai para o nível de pressão ambiente na saída da matriz, a energia mecânica associada a esta pressão é transformada em calor, portanto é geralmente considerado que toda a energia fornecida pelo motor é convertida em calor. O calor fornecido pelo barril (Q_o) é gerado por aquecedores e é transferido ao polímero por condução. Quando a temperatura do fundido alcança aquela desejada, o sistema de resfriamento entra em ação retirando calor do sistema (Q_c). Também é sabido que uma parte substancial deste calor gerado é perdido para o ambiente por convecção através do barril e rosca. A Figura 2.12 representa uma exemplificação do balanço de energia na extrusão de polímeros.

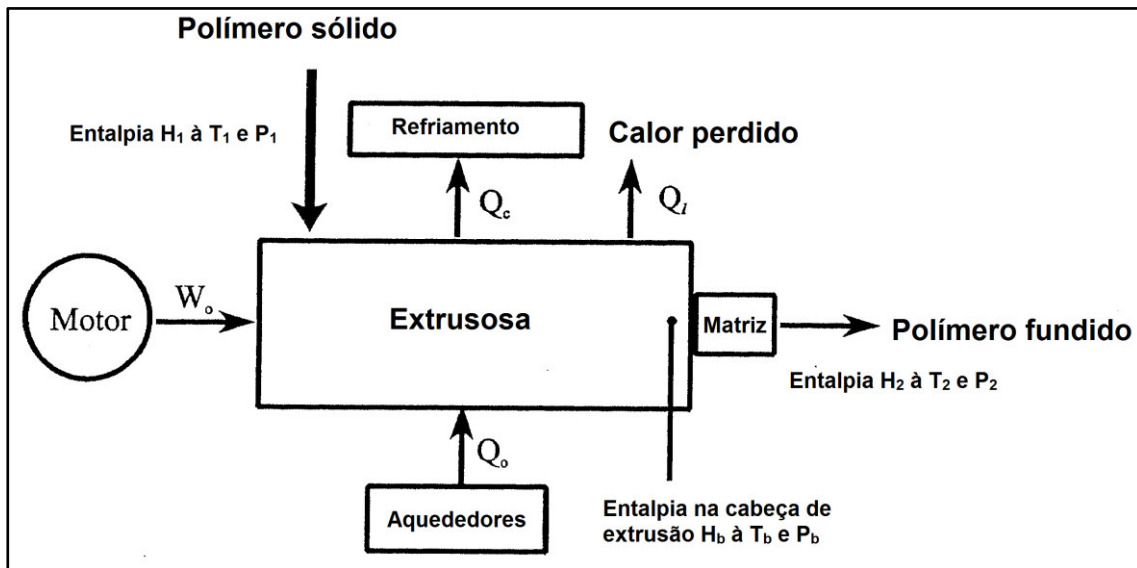


Figura 2.12 Balanço de energia no processamento por extrusão [29].

A partir do modelo da Figura 2.12, a primeira Lei da Termodinâmica é aplicada para o balanço energético do processamento de extrusão, por unidade de massa do polímero, resultando na equação 2.6.

$$\Delta H + \Delta PE + \Delta KE = \Delta Q + \Delta W \quad (2.6)$$

onde ΔH é o aumento na entalpia, ΔQ é a energia térmica adicionada ao sistema, ΔW a energia mecânica adicionada ao sistema e ΔPE e ΔKE são o aumento da energia potencial e cinética respectivamente, sendo ambos insignificantes em comparação ao ΔH na extrusão e, portanto, desprezíveis.

$$\Delta H = \Delta Q + \Delta W \quad (2.7)$$

De acordo com a Figura 2.12, ΔQ e ΔW podem ser expressos por:

$$\Delta Q = (Q_o - Q_c - Q_l) / \dot{m} \quad (2.8)$$

$$\Delta W = W_o / \dot{m} \quad (2.9)$$

onde \dot{m} é a vazão mássica por unidade de tempo, Q_o , Q_c e Q_l são as energias térmicas totais por unidade de tempo inserida pelo aquecedor, removida pelo sistema de resfriamento e perdida para o ambiente respectivamente, e W_o é a

energia mecânica adicionada pelo motor por unidade de tempo, ou potência do motor.

Combinando as equações 2.7, 2.8 e 2.9, a potência do motor necessária obtida é equacionada na equação 2.10.

$$W_0 = \dot{m} * \Delta H - (Q_0 - Q_c - Q_1) \quad (2.10)$$

Considerando um processo adiabático, no qual não existe troca de calor entre a extrusora e o ambiente, o valor de ΔQ é 0 (zero), resultando na potência teórica do motor W_0^* .

$$W_0^* = \dot{m} * \Delta H \quad (2.11)$$

Está situação teórica de processo adiabático pode ser utilizada para a avaliação da variação dos parâmetros de rotação e configuração da rosca na geração de calor por dissipação viscosa, devido ao cisalhamento do fundido promovido pela rotação da rosca. Também é possível avaliar o efeito da própria temperatura do barril e aquecimento condutivo, subtraindo os resultados teóricos do processo adiabático do resultado experimental. Em alguns trabalhos o termo Energia Mecânica Específica (EME) é utilizada para este fim [31–33]. A EME relaciona a potência consumida pelo motor no processo com a taxa de vazão mássica do polímero na extrusora, sem levar em conta a energia térmica fornecida pelos aquecedores externos. Portanto, a EME é uma unidade de energia por massa, equivalente ao aumento da entalpia, e a potência do motor é dada pelo produto do torque do motor (τ) pela velocidade angular da rosca (N), pela equação 2.12. Como na extrusão o torque é desconhecido e a amperagem é medida, a EME pode ser obtida através do torque, calculado pela equação 2.13, onde U é a diferença de potencial (ddp) da extrusora, e i a corrente medida em ampères. Relacionando a equação 2.11 com a definição de EME descrita, a equação 2.14 é obtida.

$$P_{\text{torque}} = \tau * N \quad (2.12)$$

$$\tau = \frac{U * i}{N} \quad (2.13)$$

$$EME = \frac{W_o^*}{\tau} \approx \frac{\tau}{N^*} = \frac{U^*i}{N^*} \quad (2.14)$$

A EME também pode ser definida como o trabalho realizado pelo motor no material sendo extrudado, promovendo uma boa caracterização do efeito dos parâmetros operacionais e performance da rosca no processo. Também é importante pois se trata de um valor mensurável capaz de ser correlacionado com a qualidade do produto final. Nesta pesquisa, a EME foi utilizada para avaliação da energia utilizada no processo pelo motor, e sua relação com os parâmetros da extrusão por ERDCI para a desvulcanização de compostos vulcanizados de borracha natural.

2.4 Delineamento do experimento (DOE)

Com a evolução do sistema de garantia de qualidade, tornou-se cada vez mais necessária a otimização e controle dos processos com intuito de diminuição de perdas, melhoria do produto e prevenção de falhas. A utilização de elementos estatísticos para planejamento e/ou delineamento do experimento a ser realizado, e também para posterior análise de resultados deste experimento, vem auxiliado empresas e pesquisadores de diversas áreas [34]. Os modelos de delineamento do experimento (*Design of experiment, DOE*) trazem respostas quantitativas representativas e com esforços simplificados, principalmente quando muitas variáveis, controláveis ou não, estão presentes no processo.

Historicamente, a aplicação de técnicas estatísticas para planejamento do experimento foi introduzida por Ronald A. Fisher na Inglaterra nos anos 1930. Em seus estudos, Fisher analisou os efeitos de múltiplas variáveis agindo simultaneamente sobre um sistema agrícola, tentando encontrar as quantidades ideais de chuva, água, fertilizante, luz solar e outros parâmetros para a produção da melhor safra. Foi Fisher que desenvolveu e usou pela primeira vez a técnica ANOVA (*Analysis of variance*) para analisar estatisticamente os resultados experimentais. A primeira aplicação industrial do DOE foi também na Inglaterra na indústria têxtil. Após a Segunda Guerra Mundial, métodos de planejamento experimental foram introduzidos nas indústrias químicas e de processo nos Estados Unidos e na Europa Ocidental [35].

Por volta de 1960 no Japão, um sistema de engenharia de qualidade capaz de gerar um método de delineamento de experimento foi desenvolvido pelo Dr. Genich Taguchi. O método de Taguchi estendeu a garantia da qualidade aos níveis iniciais do ciclo de produção e tem como características distintas as seguintes perspectivas [35]:

1. Foco nos níveis iniciais do ciclo de vida do produto, incluindo a preparação e o delineamento do conceito, do produto e do processo de fabricação. A fase de desenvolvimento da tecnologia também é primordial para Taguchi, causando maior impacto devido ao envolvimento precoce no ciclo produtivo e prevenindo gastos com retrabalho.
2. Foco no delineamento de sistemas de engenharia capazes de performar suas funções com robustez, isto é, com insensibilidade às variações causadas por fatores não controláveis (ruídos). Estes fatores não-controláveis podem incluir características ambientais, condições de uso e distúrbios na produção. Taguchi salienta que tais variações podem ter seu efeito reduzido através de um bom delineamento do projeto.
3. Promove o uso do método de Taguchi em delineamentos experimentais.

O diagrama da Figura 2.13 é um modelo de processo comumente utilizado pelo método de Taguchi. As saídas, Y, usualmente são um conjunto de características relacionadas a performance ou funções do produto, ou ainda às características desejadas. Os fatores X são os parâmetros controláveis do projeto, enquanto os fatores Z, conhecidos como “ruídos”, são os fatores incontroláveis pelo planejador. Ambos X e Z influenciam a saída Y com intensidades a serem analisadas estatisticamente [35].

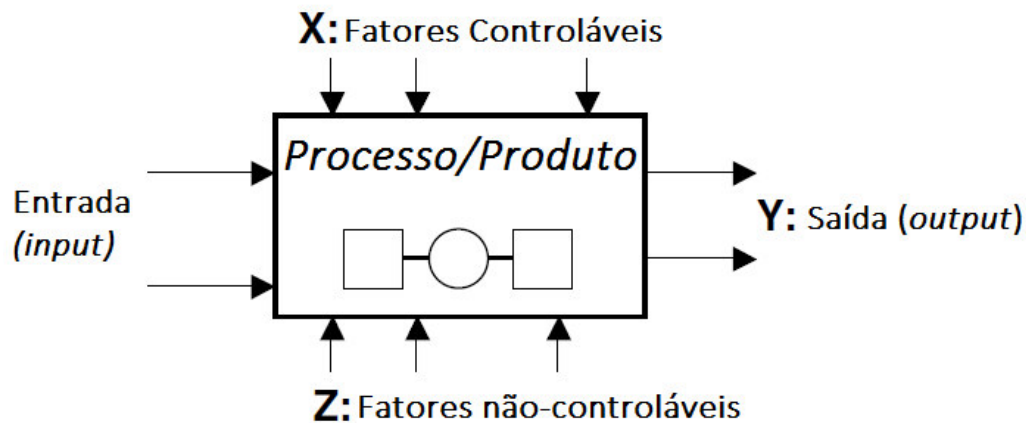


Figura 2.13 Diagrama de processo (*P-diagram*) [35].

Com o uso deste método, um arranjo ortogonal é gerado, sendo que os fatores controláveis formam o arranjo interior e os fatores não-controláveis formam o arranjo exterior. Estes arranjos são estruturas criadas com pontos de sistemas fatoriais altamente fracionados, o que diminui drasticamente o número de corridas necessárias para obtenção de resultados representativos [34].

No presente estudo, o método de Taguchi foi utilizado para o delineamento do experimento e posterior análise estatística dos resultados, juntamente com a ferramenta ANOVA. Com isso reduziu-se a amostragem com a obtenção de resultados experimentais significativos após a extrusão (Ver seção 4.3.1 – Delineamento do experimento).

3 REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

Um dos métodos de desvulcanização existentes que tem tido grande visibilidade nos últimos tempos é o termomecânico, que utiliza equipamentos específicos, com destaque as extrusoras com rosca-dupla, para aplicar calor e cisalhamento simultâneos ao material, promovendo maior cisão das cadeias poliméricas, e buscando a seletividade de ruptura na rede tridimensional da borracha vulcanizada, tornando-a reprocessável e, portanto, reciclável. Muitos autores [36–45] tem pesquisado sobre a influência das variações possíveis deste processamento para a eficácia da reciclagem. A revisão da literatura baseou-se em estudos atuais com análise dos resultados obtidos na desvulcanização por extrusão e na prospecção de teorias referentes ao entendimento científico do processo em busca da seletividade de ruptura de ligações cruzadas.

3.1 Seletividade na ruptura de ligações cruzadas

Um conceito bastante aceito sobre a quebra de ligações cruzadas por adição de energia térmica e tensões cisalhantes ao material polimérico reticulado foi apresentado por Fukumori et al. [46], pesquisadores do grupo Toyota. Ao analisarem a pequena diferença entre a energia de ligação das ligações carbono-carbono (C-C), carbono-enxofre (C-S) e enxofre-enxofre (S-S), os pesquisadores constataram que a quebra não seletiva pode ocorrer facilmente, pois a seletividade depende da homogeneidade de distribuição de calor do processo, difícil de ser alcançada por aquecimento simples em um vaso de pressão, por exemplo. Como visto, a quebra indeterminada de ligações pode diminuir a massa molar da cadeia principal, deteriorando as propriedades físicas. Além da constatação da pequena disparidade referente a energia de ligação, o comportamento mecânico das ligações C-C, C-S e S-S também foi analisado, e constatou-se que, neste campo mecânico, a quebra seletiva é favorecida pois existe uma diferença notável entre os valores da constante elástica (k) destas ligações, sendo que a constante elástica (k) das ligações S-S é

aproximadamente 1/30 da constante elástica das ligações C-C, como exemplificado na Figura 3.1.

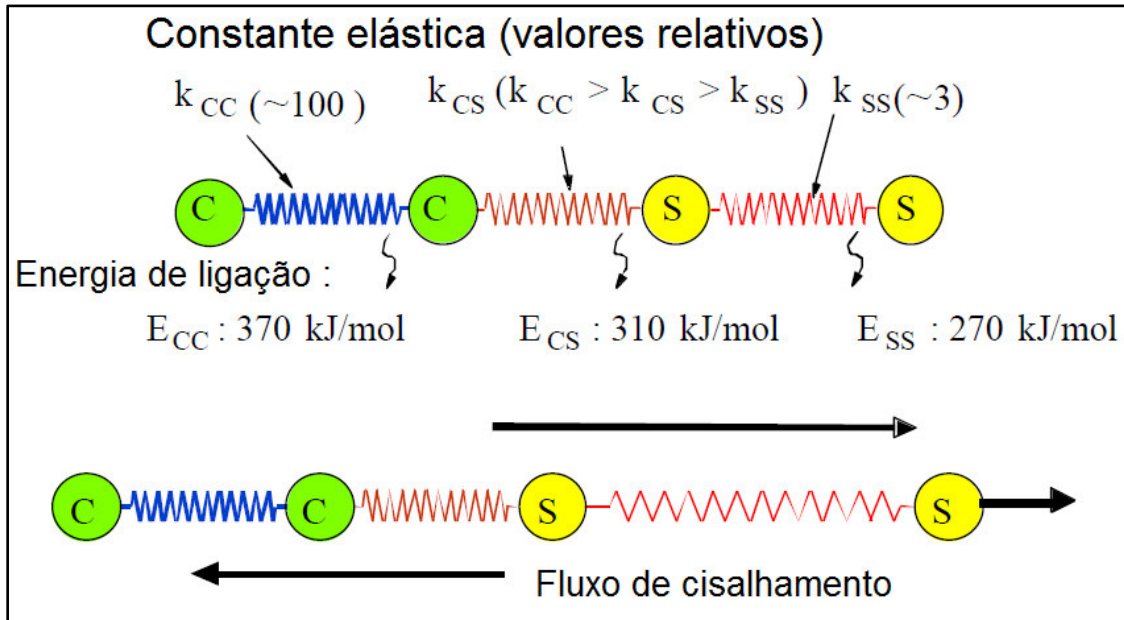


Figura 3.1 Modelo de deformação e quebra de ligações cruzadas por altas taxas de cisalhamento [46].

Em geral é sabido que o comportamento mecânico de borrachas reticuladas é controlado principalmente pela entropia da energia de deformação, entretanto, quando há aplicação de altas tensões de cisalhamento, a maioria das cadeias da borracha podem apresentar total alongamento até o seu limite de extensibilidade. Nestas condições, as ligações com menores constantes elásticas (S-S) tendem a ficar mais estiradas, devido a maior susceptibilidade à energia elástica imprimida pelo alto cisalhamento, propiciando a quebra seletiva destas ligações preteritamente à quebra de ligações mais resistentes elasticamente (C-C) [46]. Em uma revisão posterior sobre o assunto, Myhre et al. [47] reuniram o trabalho de Fukumori e de outros pesquisadores e salientaram o efeito sinérgico entre a energia térmica, altas forças cisalhantes e deformação alongacional causados por ERDCI no material, evidenciando a diferença na distribuição de energia elástica entre as ligações C-C, C-S e S-S, mostrada na Figura 3.2, como catalisadora da quebra seletiva das ligações cruzadas.

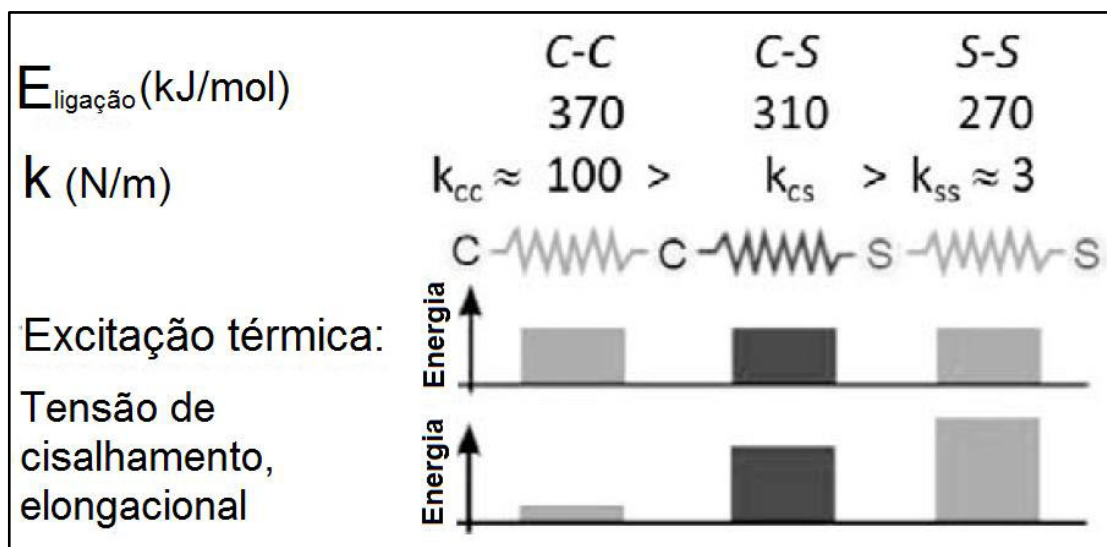


Figura 3.2 Distribuição de energia entre ligações da cadeia polimérica e ligações cruzadas durante as excitações térmica e mecânica [47].

Uma prática bastante utilizada na literatura de desvulcanização de compostos de borracha que visa qualificar o processo quanto a sua seletividade é a aplicação da Teoria de Horikx [48]. Esta teoria correlaciona a quantidade de fração solúvel (FS) presente no material, após degradação de sua rede polimérica, com o decaimento relativo da densidade de ligações cruzadas. A FS encontrada nesta situação pode ser originada pela liberação de segmentos de polímero por ruptura da cadeia principal ou pela cisão de ligações cruzadas.

Usando o mesmo modelo tetrafuncional de uma rede de borracha utilizado por Flory [11], Horikx constatou que, para o caso de quebra seletiva das ligações cruzadas, a geração de FS ocorre muito mais lentamente do que quando se verifica quebra de ligações C-C da cadeia principal aleatoriamente. Isto acontece devido a necessidade de uma grande quantidade de ligações cruzadas serem rompidas para que uma cadeia de polímero com alta massa molar, como a borracha, seja liberada da rede. Já quando há degradação da cadeia principal, a produção de fração solúvel (FS) é mais rápida, sendo que poucas quebras de ligações aleatórias podem gerar perdas de pequenos segmentos de cadeia, facilmente removidos [49].

O estudo dessa relação resultou em duas curvas teóricas, representadas pelas equações 3.1 e 3.2 [50]. Quando ocorre somente quebra de ligações da

cadeia principal, o decaimento relativo da densidade de ligações cruzadas é dado pela equação 3.1:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{(1 - (S_i + S_f)^{1/2})^2}{(1 - S_i^{1/2})^2} \quad (3.1)$$

onde v_i e S_i são a densidade de ligações cruzadas e a fração solúvel do material vulcanizado respectivamente, enquanto v_f e S_f são a densidade de ligações cruzadas e a fração solúvel do material após o processo de desvulcanização, nesta ordem.

Para a situação de somente ruptura de ligações cruzadas, a fração solúvel e o decaimento relativo da densidade estão relacionados pela equação 3.2:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{\gamma_f(1 - (S_i + S_f)^{1/2})^2}{\gamma_i(1 - S_i^{1/2})^2} \quad (3.2)$$

onde os parâmetros adicionais γ_i e γ_f são o número médio de unidades conectadas por ligações cruzadas por cadeia antes e depois do processamento, respectivamente.

A Figura 3.3 exibe a representação gráfica da teoria de Horikx. A curva sólida representa o limite inferior da ocorrência de somente quebra de ligações da cadeia principal, enquanto a curva tracejada representa o limite superior da existência de quebra de ligações cruzadas exclusivamente. Na região entre as duas curvas ocorrem ambos os fenômenos, os quais podem ser ponderados em quantidade analisando-se as distâncias do ponto experimental à cada limite.

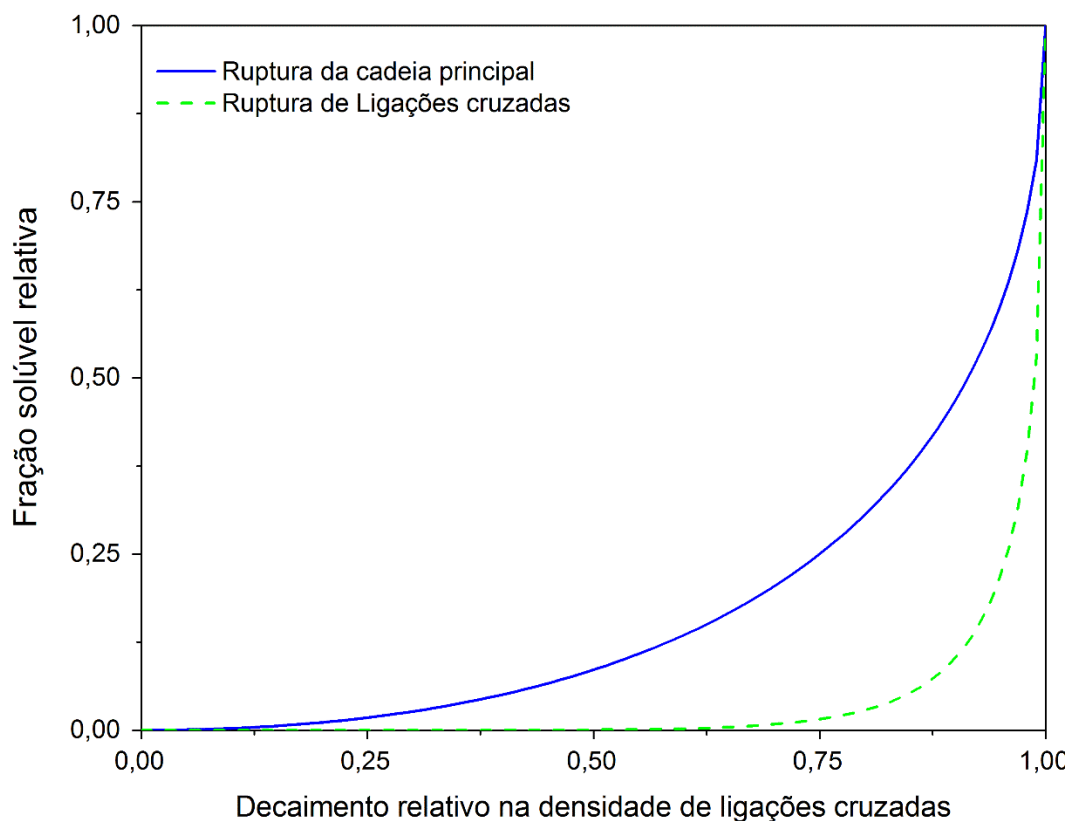


Figura 3.3 Gráfico teórico das relações entre fração solúvel e decaimento relativo da densidade de ligações cruzadas, segundo Horikx [48].

A Figura 3.3 mostra que, com um mesmo decaimento na densidade de ligações cruzadas, maior fração solúvel é produzida quando a rede tem mais quebras das ligações da cadeia principal em relação à ruptura de ligações cruzadas seletivamente. Com a adição dos dados obtidos experimentalmente nos ensaios de inchamento e extração, este gráfico fornece um indicativo qualitativo da seletividade na quebra de ligações cruzadas exibida pelo processo de desvulcanização analisado.

Esta teoria é utilizada para qualificação de um processo de desvulcanização e também para comparação entre diversos processos [51,52]. No presente projeto, a teoria foi fundamental para a escolha dos materiais desvulcanizados que seriam recompostos com o material virgem, após desvulcanização por processamento em ERDCI, e sua viabilidade para este fim foi avaliada.

3.2. Extrusão por rosca dupla para desvulcanização de compostos elastoméricos

Se tratando de extrusão em extrusora de rosca dupla co-rotacional (ERDCI), Zhang e colaboradores [36] em patente depositada em 2009, analisaram o efeito do calor e da tensão de cisalhamento para ruptura das ligações cruzadas, com a ajuda de um polímero termoplástico incorporado no processo, para agir como agente de inchamento, garantindo melhor transferência de tensão durante a extrusão e promovendo maior seletividade na ruptura das ligações cruzadas. Os parâmetros de processo foram a temperatura do barril que variou entre 180 °C e 220 °C, a velocidade de rotação das roscas entre 800 a 1000 rpm, extrusoras com razão L/D de 32 e 48 e a granulometria do material que se manteve entre 0,15 - 5,00 mm. As borrachas utilizadas nessa patente foram a Borracha Natural (BN), Borracha de Butadieno Estireno (SBR), Borracha de Etileno e Propileno (EPR), Borracha de Etileno Propileno Monômero Dieno (EPDM) e Borracha de Polibutadieno (BR), enquanto os termoplásticos foram o PE, PP, 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. O inventor afirma que a tensão de cisalhamento agindo no material durante a extrusão tem direcionalidade, promovendo melhor quebra das ligações perpendiculares a cadeia principal, no caso as ligações sulfídicas cruzadas. Adiciona ainda o fato das ligações carbono-enxofre e enxofre-enxofre serem mais fracas que a carbono-carbono, favorecendo a seletividade na ruptura da rede tridimensional formada por estas ligações na borracha vulcanizada. Outro ponto importante citado é o efeito de compatibilização possível a ser realizada pelos termoplásticos quando estes estabilizam, através de ligações, os macrorradicais produzidos na ruptura do retículo da borracha, otimizando a compatibilidade e propriedades mecânicas do material extrudado.

Outra patente referente ao processo em extrusora rosca dupla foi depositada por Matsushita e colaboradores [37], visando à obtenção de um

compósito ou blenda, incorporando-se material desvulcanizado ao virgem, com propriedades similares às deste material virgem quando vulcanizado sem mistura. Foram utilizados diversos tipos de borrachas e termoplásticos (TP) neste processo, os quais reduziram a densidade de ligações cruzadas (n) entre 1/20 e 1/4 dos materiais originais, e resultou em teores de gel de no mínimo 20% e no máximo 70%. A temperatura utilizada estava na faixa entre 180 °C e 350 °C, e a tensão de cisalhamento entre 10 e 150 kgf/cm². Verificou-se uma redução na viscosidade do material desvulcanizado devido à redução na densidade de ligações cruzadas, permitindo melhor dispersão na borracha virgem para a vulcanização. A moldabilidade, propriedades mecânicas e aparência da blenda ou compósito não foram deterioradas até um limite de 100 phr do material desvulcanizado, em partículas inferiores a 100 microns.

Outros componentes como óleos auxiliares de processo, antioxidantes, negro de fumo, agentes auxiliares de desvulcanização, compatibilizantes, enxofre e aceleradores podem ser adicionados ao processo além da borracha e dos termoplásticos. A função dos TP salientadas foi de estabilização radicalar, promovendo uma ligação interfacial entre o TP e a borracha desvulcanizada, melhorando as propriedades mecânicas. Foi analisada também a utilização de agentes compatibilizantes, como o anidrido maleico para aumento desta compatibilidade. Finalmente, a obtenção de um material vulcanizado dinamicamente foi verificada, adicionando enxofre e sistemas aceleradores que tivessem temperatura de reação superior à temperatura de desvulcanização, para que esta aconteça previamente.

Em publicação de Yazdani e coloradores [38], foi estudada a influência de outro conjunto de parâmetros no processamento através de extrusão por rosca-dupla co-rotacional e interpenetrante em uma blenda SBR/BN. Desta vez, os objetos de análise foram a temperatura do barril, a configuração da rosca e a concentração de agente de desvulcanização, e seus efeitos na qualidade da borracha desvulcanizada e borracha revulcanizada com composto virgem. A configuração da rosca foi projetada para a obtenção de três níveis de taxa de cisalhamento, que foram baixo, médio e alto, dependentes do ângulo e comprimento dos discos malaxadores. Essa diferença entre os elementos da

rosca também resulta em variação de um parâmetro importante para o processamento que é o tempo de residência. Neste estudo três diferentes blocos malaxadores foram utilizados, com ângulo entre os discos de 45, 60 e 90°, resultando em 3 diferentes tempos de residência, sendo o maior tempo referente ao bloco com maior angulação entre os discos e, simultaneamente, maior taxa de cisalhamento. A temperatura do barril variou em três diferentes valores que foram 190, 210 e 230 °C, e a concentração do agente de desvulcanização (dixileno dissulfídeo) foi de 0, 5 e 10 %(m/m).

As análises do material desvulcanizado foram realizadas, e superfícies de resposta foram obtidas para a observação dos resultados. Verificou-se que a fração solúvel tendeu a aumentar com o aumento da concentração do agente de desvulcanização a uma dada temperatura. Também ocorreram evidências de que a eficiência do agente de desvulcanização foi melhorada, com o aumento do tempo de residência. No tocante a temperatura, a fração solúvel atingiu um máximo, quando houve aumento de temperatura com uma concentração constante de agente de desvulcanização.

Análises reológicas no material desvulcanizado foram realizadas, onde a diferença entre o torque mínimo e máximo pode ser relacionada com a densidade de ligações cruzadas do material quando revulcanizado. A revulcanização foi realizada para comparar o efeito da adição da borracha regenerada nas propriedades mecânicas da blenda. Nesta análise verificou-se que as amostras com menores frações solúveis resultaram em compostos com maior densidade de ligações cruzadas. Com relação as propriedades mecânicas, os autores evidenciaram uma diminuição da resistência à tração e um aumento da resistência à abrasão, relativos ao aumento da temperatura do barril. A redução da resistência à tração foi atribuída a degradação térmica, e a remoção de componentes voláteis da amostra em temperaturas elevadas.

Também nesta linha de pesquisa, Formela [39] avaliou a influência da configuração da rosca e da sua velocidade de rotação, na desvulcanização por ERDCI de borracha de pneu descartada (SBR/BN). Formela avaliou a posição de um bloco malaxador específico, que permite a geração de forças cisalhantes significativas ao longo do comprimento da extrusora, posicionando-o em 3

posições referentes a 1/4, 2/4, e 3/4 do comprimento da rosca partindo-se do início, posições chamadas genericamente de perfis 1, 2 e 3 respectivamente. O processo de extrusão foi realizado com um perfil de temperatura constante de 180 °C no barril, e taxa de alimentação constante. As rotações da rosca avaliadas foram 200, 300, 400, 500 e 600 rpm, e sua configuração variou entre os perfis 1,2 e 3 definidos anteriormente. O autor observou que existe uma relação ótima entre os resultados das curvas de termogravimetria derivada (DTG), representados pela Figura 3.4, e os valores de densidade de ligações cruzadas determinadas por inchamento em equilíbrio, e também entre as propriedades mecânicas geradas pelos materiais revulcanizados. Estes resultados confirmariam o significativo impacto do grau de regeneração da borracha vulcanizada na forma das curvas termogravimétricas, e a possibilidade de utilização deste método analítico para caracterização da eficiência do processo.

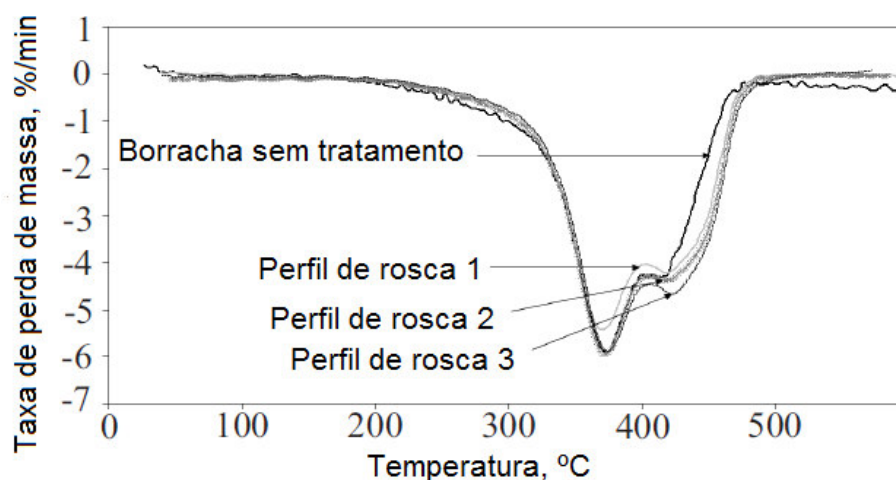


Figura 3.4 Curvas DTG obtidas da borracha original (sem tratamento) e das amostras após tratamento com diferentes perfis de rosca (velocidade de rotação da rosca de 300 rpm) [39].

A revulcanização foi realizada por moldagem por compressão sem a adição de borracha virgem, com um sistema de cura convencional, permitindo a avaliação das propriedades mecânicas do material. Formela verificou que movendo o bloco de malaxagem específico para frente, e aumentando a velocidade de rotação das roscas ocorreu influência adversa nas propriedades

mecânicas devido ao aumento da degradação da cadeia principal. O alto grau de degradação alcançado na borracha sobre alto cisalhamento resultou em diminuição da resistência à tração, dureza, resiliência e resistência à abrasão para a maioria das amostras.

O autor concluiu que o grau de degradação aumentou com a elevação da velocidade de rotação das roscas, que a pulverização preliminar da borracha encontrada no perfil 1 foi benéfica em relação à redução do torque e do consumo de energia e que variando a configuração da unidade plastificadora houve influência significativa na qualidade do material regenerado. Por fim, ressaltou o sucesso da avaliação da desvulcanização pela termogravimetria como método analítico, o qual foi confirmado pela utilização da Teoria de Horikx [48] sobre a seletividade das ligações aplicada pelo autor.

Em busca de relacionar as propriedades mecânicas do material revulcanizado com o nível de desvulcanização alcançado na extrusão, Tao e colaboradores [53] estudaram as mudanças estruturais referentes aos diferentes graus de desvulcanização, gerados por diferentes condições de extrusão realizadas através da variação da temperatura e da velocidade de rotação das roscas. Foi realizada a análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR) no espectro entre 4000 a 400 cm^{-1} . O autor comparou os espectros das borrachas virgem, desvulcanizadas à 180 °C e 120 rpm e à 220 °C e 160 rpm, que apresentaram crescente grau de desvulcanização, respectivamente. Foi observado que na faixa entre 1300 cm^{-1} e 450 cm^{-1} surgiram novos picos de absorção caracterizando a aparição de grupos contendo enxofre. Por outro lado, a banda de absorção que caracteriza as ligações S–S se moveu de 462 cm^{-1} para 495 cm^{-1} , o que pode estar relacionado a alguns radicais próximos. Estes resultados indicam que ligações mono-, di- e polisulfídicas das ligações cruzadas foram quebradas formando vários radicais contendo enxofre, que reagiram com o oxigênio do ar.

Ainda com relação ao enxofre, sua concentração foi medida através de análise química elementar realizada na fração gel do material virgem, e do desvulcanizado. Verificou-se nos ensaios a queda na concentração em peso de enxofre, à medida que se eleva o grau de desvulcanização, confirmando as

previsões por FTIR de que as ligações sulfídicas sofrem cisão, e o enxofre forma grupos ligados a cadeias moleculares através de reações complexas, ou reage com o oxigênio e o hidrogênio do ar formando produtos voláteis como dióxido de enxofre (SO₂) e ácido sulfídrico (H₂S).

Relacionando o nível de desvulcanização com as propriedades mecânicas, o autor verificou a existência de uma dependência não-linear, afirmando que os fatores estruturais e microscópicos atuam de forma complexa na revulcanização. Foi observado que em níveis relativamente baixos de desvulcanização, a densidade de ligações cruzadas se manteve tão elevada, que durante a revulcanização ocorreu o bloqueio do arranjo orientado e uma distribuição desigual na formação de novas ligações cruzadas. Estas mudanças causaram uma distribuição desigual da tensão, e conseqüentemente menor resistência à tração. Por outro lado, com grau de desvulcanização excessivo, a maioria das cadeias moleculares foram quebradas, causando uma baixa taxa de reticulação, o que também causou uma grande queda na resistência a tração. Com esta análise, o autor concluiu que somente em um grau apropriado de desvulcanização, quando as ligações cruzadas são quebradas em certa extensão, e também são verificadas cadeias macromoleculares suficientes para atingir certo grau de plasticidade e deformação, é que as propriedades da borracha regenerada alcançarão um valor ótimo.

Em outro estudo, Formela e colaboradores [41] analisaram o efeito de baixas temperaturas na extrusão com rosca dupla co-rotacional, sendo que geralmente são utilizadas temperaturas na faixa entre 180 e 300 °C devido a melhor processabilidade, no processo de regeneração de borracha descartada de pneus (SBR/BN). As temperaturas utilizadas foram 60, 120 e 180 °C, para evitar problemas devido à alta temperatura como a formação de ligações cruzadas secundárias, alto custo energético, formação de gases tóxicos e de produtos de baixo peso molecular referentes a degradação da borracha. A extrusão foi realizada com taxa de alimentação constante e velocidade de rotação das roscas de 500 rpm. A rosca utilizada tinha diâmetro de 20 mm, L/D = 40 e era composta por elementos de transporte e malaxagem que geravam pressões e forças cisalhantes suficientes à desvulcanização. Os resultados

foram avaliados pelo torque do motor, fração solúvel, viscosidade Mooney, testes reológicos e propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas. Eles estudaram o efeito da temperatura, e verificaram que com seu aumento, houve reduções no torque, na viscosidade Mooney e na densidade de ligações cruzadas da borracha desvulcanizada. Foi promovida então a revulcanização deste composto com um sistema de vulcanização comum e sem a adição de outro composto virgem. As análises deste composto revulcanizado mostraram melhores propriedades mecânicas da borracha desvulcanizada à 60 °C, confirmando a menor degradação das cadeias principais, maior densidade de ligações cruzadas e menor quantidade de gases tóxicos liberados, verificados por termogravimetria. O autor infere que regenerar em temperaturas baixas requer um trabalho maior da extrusora, porém acarreta considerável diminuição na liberação de gases tóxicos provenientes da degradação da cadeia principal. Ainda, ocorre aumento nas propriedades mecânicas da borracha regenerada revulcanizada, devido a esta menor degradação da cadeia principal. Por outro lado, as características de processabilidade dos produtos obtidos em menores temperaturas são inferiores em relação às extrudadas em maiores temperaturas do barril.

Em estudo realizado por Si e colaboradores [40], foram analisados os efeitos de altas taxas de cisalhamento em extrusora com rosca-dupla co-rotacional, obtidas por altas velocidades de rotação das roscas, e da temperatura do barril sobre a desvulcanização. Além destes parâmetros, Si avaliou também a utilização de dois tipos diferentes de borracha de pneu descartada (GTR), três tipos diferentes de elastômeros termoplásticos (TPE) e dois tipos de agentes auxiliares de desvulcanização (AAD). Na extrusão, a velocidade de rotação foi controlada na faixa de 400 a 1200 rpm, enquanto a temperatura foi ajustada entre 180 e 270 °C. Os dois tipos de GTR, A e C, se diferenciavam principalmente pelo tipo de borracha encontrada em maior quantidade, sendo que na borracha A prevaleceu a borracha SBR e na borracha C a BN. A extrusão das borrachas foi realizada com a adição de TPE para atuarem como agentes de inchamento e fluido transmissor de tensão cisalhante. Estes TPE foram dois tipos de borracha de copolímero de etileno propileno monômero dieno (EPDM), que foram

denominadas por 3745 e 4770, com viscosidade Mooney de 45 e 70 à 100 °C, respectivamente, e um copolímero etileno-1-octeno (POE), com viscosidade Mooney igual a 35. Em certos processamentos, também foram adicionados os AAD polissulfídeo alquilfenol 420 ou 450, na concentração de 0,5 % (m/m), cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 3.5.

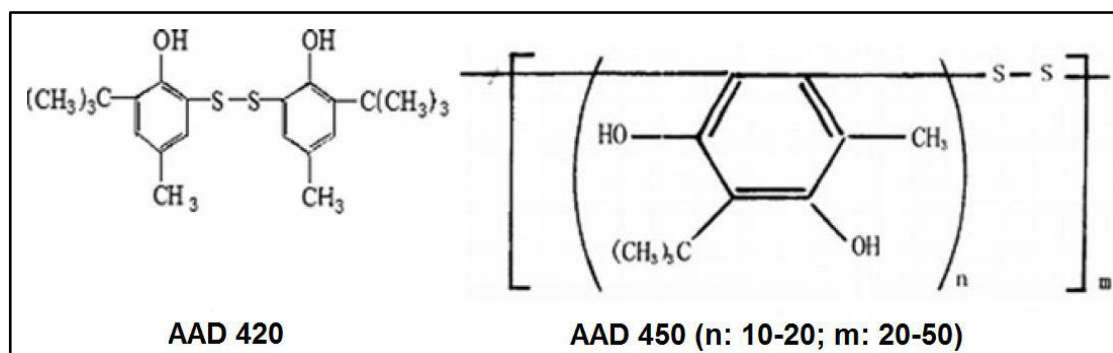


Figura 3.5 Agentes auxiliares de desvulcanização [40].

Referente aos TPE utilizados, foi verificado que o EDPM 4770 teve maior compatibilidade com a borracha descartada que o POE, e também tinha maior peso molecular que o EDPM 3745, conferindo menor fração em gel e maior viscosidade após a desvulcanização, o que proporcionou a blenda revulcanizada melhores propriedades mecânicas. Outra variável analisada foi a adição dos polissulfídeos, onde se observou que os dois tipos aceleraram a reação de desvulcanização e preveniram a reação de formação de ligações cruzadas secundárias. Isto ocorreu na maioria das amostras devido à grande quantidade de energia fornecida pelas altas temperaturas e taxas de cisalhamento. Particularmente, o polissulfídeo 450 também protegeu as ligações duplas das cadeias, fornecendo aumento nas propriedades mecânicas. Na presença do polissulfídeo 450 à 220 °C e 1000 rpm, a resistência à tração e alongamento na ruptura da blenda SBR/(Borracha A/EPDM4770) (70/30) atingiram 89,6 e 179 %, respectivamente, dos valores da borracha SBR vulcanizada.

Em seu trabalho de dissertação sobre a desvulcanização por ERDCI de compósitos de BN aplicados à banda de rodagem de pneus automotivos, Nunes [1] avaliou o grau de regeneração em decorrência da variação de diversos fatores, como parâmetros de processo, formulações de borracha e aditivos

complementares. Após caracterização físico-química dos materiais regenerados, o autor incorporou à quatro destes, com melhores resultados de fração solúvel, frações de compósitos com BN não vulcanizado virgem, a fim de analisar a viabilidade da utilização dos compostos desvulcanizados e as propriedades dos compostos resultantes.

Foram avaliados dois tipos de compósitos de BN, os quais foram denominados de compósito de resíduo de pneu (CRP) e o compósito de borracha natural (CBN). O CRP é composto por raspas de pneus descartados pós-uso ou reformados, com alta heterogeneidade de elementos, como tipos de borrachas, aditivos e óleos, em consequência dos diversos tipos de pneus e suas diferentes formulações. Já o CBN é um compósito de BN utilizado por reformadores para aplicação na banda de rodagem de carros de passeio e já aditivado com enxofre, porém ainda não vulcanizado e com formulação desconhecida. A vulcanização do CBN foi realizada por moldagem a compressão com seus parâmetros adquiridos a partir do ensaio de reometria de torque. Posteriormente, o CRP e o CBN vulcanizado foram moídos criogenicamente até uma granulometria desejada, a qual teve sua variação no processo também analisada. A extrusão em ERDCI da marca Coperion com diâmetro de 35 mm e razão L/D = 44, foi então realizada alterando-se um parâmetro por vez, seguindo o método OVAT (*One-variable-at-a-time*). Também foram utilizados nesta extrusão os termoplásticos (TP) PP, HDPE ou LDPE, para atuar como agente de inchamento e fluido transmissor de tensão, e os antioxidantes Irganox 1010[®] e Irgafos 168[®], com a função de auxiliar a desvulcanização estabilizando os radicais formados na ruptura das ligações sulfídicas. Apenas duas amostras de CBN tiveram duas variáveis alteradas ao mesmo tempo em relação à referência. As condições variadas foram a temperatura do barril, velocidade de rotação da rosca, taxa de alimentação, matriz de extrusão, granulometria, termoplásticos adicionados e concentração de antioxidantes (somente no CRP), conforme mostrado na Tabela 3.1 referente a desvulcanização do CBN.

Tabela 3.1 Amostras de CBN vulcanizado submetidas à extrusão em ERDCI [1].

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]
CBN01	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,5	entre 14 e 7	51,0
CBN02	270	550	10	15% PP - IF=2,00	0,5	entre 14 e 7	51,0
CBN03	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,5	entre 30 e 14	47,9
CBN04	220	350	10	15% PP - IF=2,00	0,5	entre 14 e 7	27,5
CBN05	270	350	10	SEM	0,5	entre 14 e 7	55,0
CBN06	270	350	10	15% HDPE - IF=0,33	0,5	entre 14 e 7	51,0
CBN07	270	350	10	15% LDPE - IF=2,70	0,5	entre 14 e 7	46,7
CBN08	220	350	10	15% LDPE - IF=2,70	0,5	entre 14 e 7	32,0
CBN09	270	350	20	15% PP - IF=2,00	0,5	entre 14 e 7	46,2
CBN10	220	550	10	15% PP - IF=2,00	0,5	entre 14 e 7	42,5
CBN11	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,5	1/3 (30-14) + 2/3 (14-7)	49,3
CBN12	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,5	entre 7 e 10 + mastigada***	50,5
CBN13	270	350	10	15% PP - IF=2,00	0,5	entre 12 e 14	50,1

Após a extrusão os materiais resultantes foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), teor de Gel, densidade de ligações cruzadas e análise dinâmico-mecânica (DMA), para avaliação da efetividade do processo de desvulcanização. Na Tabela 3.1 pode-se observar os valores de fração solúvel, extraídas em xileno, referentes a cada processamento utilizado nas amostras de CBN. Para efeito de comparação, a fração solúvel do material não vulcanizado e do material vulcanizado não extrudado foram identificadas, representando aproximadamente 36 % e 14,5 %, respectivamente. Observou-se que o processamento por ERDCI elevou a porcentagem de fração solúvel no material, caracterizando a quebra de ligações cruzadas e possível degradação da cadeia principal. Também de acordo com estes resultados, pode ser verificado que a temperatura foi a variável que exerceu maior efeito no aumento da fração solúvel, visto as menores frações apresentadas pelas amostras CBN04, CBN08 e

CBN10, processadas com perfil térmico inferior. Constatou-se ainda que, inversamente aos resultados da desvulcanização do CRP, o aumento da velocidade de rotação das roscas de 350 rpm para 550 rpm não alterou a fração solúvel do material (CBN01 e 02). Entre outros resultados passíveis de análise está a utilização de termoplásticos como fluido transferidor de tensão. Neste sentido foi verificado que o PP e o HDPE elevaram a fração solúvel em relação ao LDPE, sendo o último menos influente devido possivelmente ao seu menor ponto de fusão. Porém, quando a utilização de termoplásticos é analisada como um todo, foi notada uma piora em relação a utilização dos mesmos, sendo que a maior fração solúvel encontrada foi justamente a da CBN05, a qual foi processada sem a adição de TP.

As conclusões realizadas pelo autor foram de que o método escolhido para extração de solúvel em xileno, e que a análise destas frações solúveis por TG, DSC e FTIR foram satisfatórios, comprovando a presença de BN desvulcanizada no extraível. Foi inferido também que a diferença de fração solúvel máxima atingida, 55 %(m/m) para o CBN e 29,4 %(m/m) para o CRP, se deve ao fato do CBN ser um composto mais macio utilizado em automóveis de passeio, enquanto o CRP tinha proveniência divergente (pneus de carga, passeio, reformados), com maior densidade de ligações cruzadas e diferentes tipos de borrachas. Ao analisar os efeitos da incorporação do CBN desvulcanizado, em teores de 25 %(m/m) e 50 %(m/m), no CBN virgem, foram encontrados resultados muito satisfatórios em termos de propriedades mecânicas, isto quando comparado ao CBN virgem puro, levando em conta a não adição de enxofre complementar para suprir as perdas da desvulcanização. Quantitativamente, a resistência à tração, o módulo e a deformação na ruptura do compósito CBN06 25 %(m/m) alcançaram os valores de 79,2 %, 73,5 % e 108,4 %, respectivamente, indicando que a incorporação do composto com borracha desvulcanizada ao composto puro para pneus, pode ser uma rota viável para a obtenção de elastômeros com propriedades mecânicas equivalentes ao composto puro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Planejamento do projeto

Este projeto de dissertação tem como objetivo avaliar a desvulcanização termomecânica contínua de compostos de borracha natural (BN) vulcanizada, através de uma ERDCI. A Figura 4.1 mostra um fluxograma simplificado de execução do projeto, com a ordem de processamento, aditivos complementares e caracterizações realizadas. Em primeiro momento o material virgem foi recebido preparado e acelerado (Composto Fase 1), com composição pré-estabelecida e pronto para a vulcanização. Este material foi ensaiado em um reômetro de torque para a obtenção da curva relativa às variáveis tempo e temperatura de vulcanização. A vulcanização foi realizada via moldagem por compressão, em três compostos com diferentes quantidades de enxofre, para a obtenção de compostos com densidade de ligações cruzadas e propriedades diversificadas. O material vulcanizado (Composto Fase 2) foi submetido então a moagem em moinho de facas para se alcançar as granulometrias desejadas para a extrusão. Em seguida realizou-se a extrusão em ERDCI, com a adição de termoplásticos que auxiliariam na seletividade na ruptura das ligações de enxofre, por meio do inchamento hidrostático da mistura, e maior transferência de tensão do processamento para o composto vulcanizado. Posteriormente foram analisadas as propriedades físico-químicas como fração solúvel e densidade de ligações cruzadas do material extrudado (desvulcanizado), denominado de Composto Fase 3. Tais análises são úteis para quantificar e qualificar a desvulcanização. Após a caracterização, seis compostos de BN desvulcanizada foram misturados e revulcanizados em adição a um novo Composto de BN virgem (idêntico ao primeiro material em formulação e processo), com adição complementar do sistema de vulcanização correspondente a fração de borracha desvulcanizada. Também foram revulcanizados alguns materiais desvulcanizados sem a mistura com composto virgem. Os materiais revulcanizados (Composto Fase 4) resultantes tiveram suas propriedades físicas e mecânicas caracterizadas e avaliadas. Por fim, a

efetividade do processo e a viabilidade da reutilização do material revulcanizado foi discutida a partir destes resultados.

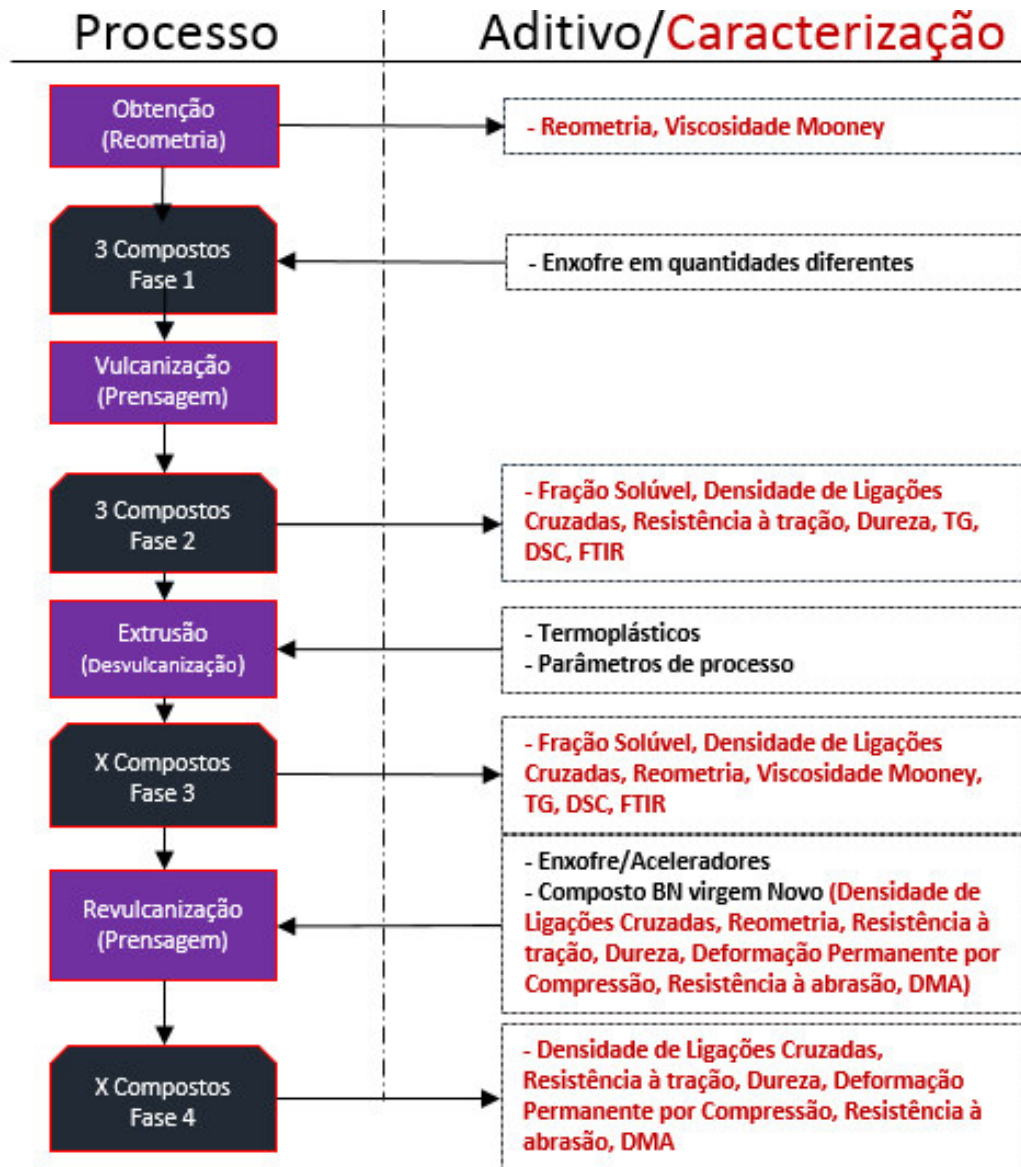


Figura 4.1 Fluxograma do projeto.

4.2 Materiais

4.2.1 Compostos de Borracha Natural

Foi utilizado um compósito básico de BN para aplicação em pneus automotivos, já acelerado com três percentuais diferentes de enxofre no sistema de vulcanização, de formulação conhecida e preparado para ser vulcanizado. A borracha natural, assim como os outros componentes do sistema de

vulcanização, fora adquirida junto à empresa Amazonas Indústria e Comércio Ltda. Foram preparados, também pela empresa Amazonas, três compostos de BN, optando-se por um sistema de vulcanização eficiente com elevada razão acelerador/enxofre [12]. Além da matriz polimérica de BN, os compostos foram aditivados com ácido esteárico, óxido de zinco (ZnO), negro-de-fumo (NF – N-339), dois antioxidantes (Anti-Oxi A1 e A2) nas mesmas quantidades, aceleradores N-ciclohexil-2-benzotiazil sulfenamida (CBS) e dissulfeto de tetrametiluram (TMTD), óleo naftênico e enxofre em quantidades diferentes nas três composições, de acordo com a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Formulação dos compostos de Borracha Natural.

Comp	BN	Ác. Est.	ZnO	NF	Anti-Oxi (A1 e A2)	CBS	TMTD	Óleo Naft.	Enxofre (S)		
									C1	C2	C3
Quant [phr]	100	2,5	1,5	50	2	3,5	0,3	15	0,5	1	1,5

A1 = Antioxidante TMQ: Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline

A2 = Antioxidante 6PPD: N(1,3-dimethyl-butyl)-N'-phenyl-P-phenylenediamine.

Os componentes do sistema de vulcanização com enxofre (solúvel e cristalino), ácido esteárico, óxido de zinco, CBS e TMTD foram adicionados a composição em dois momentos distintos. No primeiro momento eles foram incorporados em misturador de rolos na empresa fornecedora do composto de BN. Em um segundo momento, estes elementos foram adicionados aos compostos desvulcanizados, em quantidades diferentes e proporcionais ao composto inicial, para complementar a necessidade de enxofre referente a uma revulcanização eficiente, visto que a hipótese assumida é de que ocorra perda da capacidade de vulcanização durante a desvulcanização.

4.2.2 Polímero Termoplástico

Juntamente com as partículas de borracha, foram introduzidas em certas extrusões polímeros termoplásticos com a intenção de aumentar a possibilidade de ruptura seletiva das ligações cruzadas. Esses polímeros, em teoria, apresentam ação dupla de atuar simultaneamente como agente de inchamento

e fluido transferidor de tensão. Sua função é possibilitar o desenvolvimento de elevadas tensões de cisalhamento pelo aumento da velocidade de rotação das roscas, e pelo controle da temperatura de extrusão [36]. Os polímeros escolhidos foram o Polipropileno (PP) e o Etileno co-acetato de vinila (EVA). O PP também foi estudado por Nunes [1], foi escolhido devido sua grande disponibilidade e capacidade apresentar ligações cruzadas. Foi utilizado o PP HP 550K da Quattor, com MFI = 4,0 g/10 min (230 °C / 2,16 kg). O EVA (etileno co-acetato de vinila) é um copolímero aleatório e termoplástico, que apresenta excelentes características de resistência ao ozônio, às intempéries e também ótimas propriedades mecânicas. Devido a estas propriedades, o interesse nas blendas de NR/EVA tem crescido nos últimos anos [54]. Koshy et al. [54] por exemplo, estudaram a influência da concentração de EVA e do sistema de cura na degradação de blendas NR/EVA. Jansen e Soares [55] avaliaram as propriedades térmicas e mecânicas da mesma blenda, salientando a melhora na proteção ao ozônio, boa retenção das propriedades com o tempo e imiscibilidade entres as fases como fez Koshy em outro estudo [56]. O EVA utilizado foi o Evateno® 3019 PE da Braskem, com 19% de acetato de vinila e MFI = 2,5 g/10 min (190 °C / 2,16 kg). A Figura 4.2 apresenta as estruturas químicas dos dois termoplásticos.

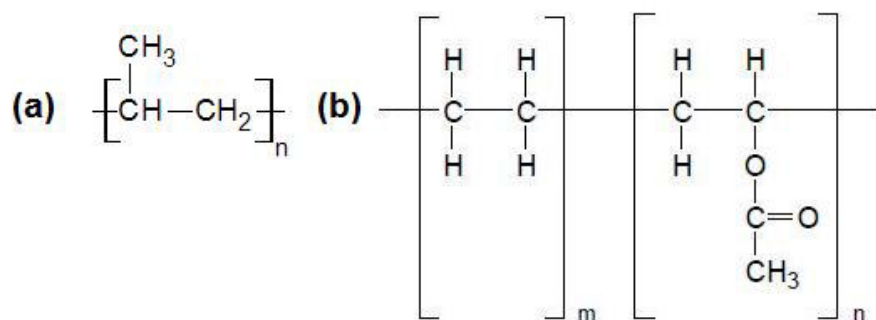


Figura 4.2 Fórmulas químicas do (a) Polipropileno e (b) Etileno co-acetato de vinila.

4.2.3 Antioxidantes

As condições do intenso processamento por extrusão podem causar efeitos indesejáveis ao material, principalmente quando altas temperaturas, altas

tensões de cisalhamento e oxigênio estão presentes. O emprego de estabilizantes de processo se faz necessário em muitos processamentos com a finalidade de reciclagem, sendo que a perda de propriedades devido a degradação do polímero é crucial para o desempenho do material recuperado [57]. A aplicação de antioxidantes, cuja função é prevenir a termo-oxidação e re-estabilizar os radicais formados pela ruptura das ligações durante a extrusão, foi contemplada em todas extrusões do projeto. Quando empregados em processo de desvulcanização, estes antioxidantes se enquadram no termo “Agentes Auxiliares de Desvulcanização” (AAD), devido à estabilização radicalar fornecida nos pontos de ruptura de ligações cruzadas, auxiliando a redução da densidade destas ligações [1].

Os antioxidantes utilizados formaram uma mistura composta pelos elementos propionato de pentaeritritol tetrakis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxfenila) e fosfito de *tris*-(2,4-di-terc-butilfenila), comercializados, respectivamente, como Irganox 1010[®] e Irgafos 168[®], ambos fabricados pela Ciba. A mistura foi realizada com 1 (uma) parte em peso de Irgafos 168[®] e 3 (três) partes em peso de Irganox 1010[®], adicionadas em proporção de 1 phr do composto. A Figura 4.3 apresenta a representação da estrutura química destes dois antioxidantes.

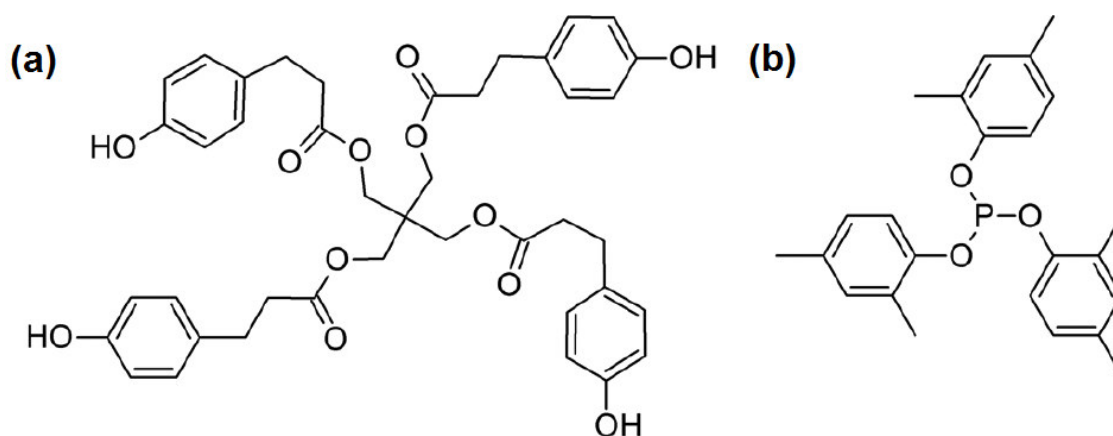


Figura 4.3. Representação da estrutura química dos antioxidantes: (a) Irganox 1010 e (b) Irgafos 160 [57].

4.3 Métodos

4.3.1 Delineamento do experimento

O método de Taguchi foi aplicado no delineamento do experimento (DOE). As variáveis avaliadas (fatores controláveis) no projeto foram a quantidade de enxofre no composto inicial, velocidade de rotação das roscas, temperatura do barril e termoplástico auxiliar. Os níveis e parâmetros foram escolhidos a partir da revisão do estado da arte, e das observações do trabalho desenvolvido anteriormente pelo grupo de pesquisa. Os valores dos níveis estão apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Fatores e níveis para delineamento do experimento.

Fatores	Nível 1	Nível 2	Nível 3
A Enxofre inicial [phr]	0,5	1	1,5
B Rotação da rosca [rpm]	350	550	-
C Temperatura do barril [°C]	210	240	270
D Termoplástico auxiliar	SEM	PP	EVA

Em um DOE fatorial completo, essa quantidade de fatores e níveis geraria um experimento com 54 corridas ($3^3 \times 2^1$). Este valor foi considerado inviável para o projeto em questão considerando a quantidade de material requerida, o tempo de preparação do material para a extrusão e o tempo para a defesa do projeto de mestrado. Entretanto, empregando o método de Taguchi neste mesmo conjunto de parâmetros, o resultado foi um arranjo ortogonal satisfatório do tipo L18, isto é, com 18 corridas que representam significativamente os efeitos destas variações nos parâmetros do processo. O software MINITAB foi utilizado para a produção do experimento e gerou a Tabela 4.3, que delinea o experimento.

Tabela 4.3 Planejamento do experimento via método Taguchi.

Corrida	Amostra	Enxofre [phr]	Rotação [rpm]	Temperatura [°C]	Termoplástico
1	C1-1	0,5	350	210	SEM
2	C1-2	0,5	350	240	PP
3	C1-3	0,5	350	270	EVA
4	C1-4	0,5	550	210	EVA
5	C1-5	0,5	550	240	SEM
6	C1-6	0,5	550	270	PP
7	C2-1	1,0	350	210	SEM
8	C2-2	1,0	350	240	PP
9	C2-3	1,0	350	270	EVA
10	C2-4	1,0	550	210	PP
11	C2-5	1,0	550	240	EVA
12	C2-6	1,0	550	270	SEM
13	C3-1	1,5	350	210	PP
14	C3-2	1,5	350	240	EVA
15	C3-3	1,5	350	270	SEM
16	C3-4	1,5	550	210	EVA
17	C3-5	1,5	550	240	SEM
18	C3-6	1,5	550	270	PP

4.3.2 Preparação do material e Processamento

A seguir serão descritos os processos e equipamentos empregados na desvulcanização da BN por meio da extrusão em ERDCI.

4.3.2.1 Vulcanização

Para realização da vulcanização dos 3 compostos virgens, foi efetuado o ensaio de reometria de torque com reômetro de matriz oscilatória fabricado pela Monsanto modelo MDR-2000, nas temperaturas de 130 °C e 150 °C por 15 minutos, de acordo com a norma ASTM D5289-12. Após os testes foi selecionada a temperatura de 130 °C, por não apresentar reversão, processo inerente aos compostos de BN em que as ligações cruzadas são decompostas e/ou dessulfurizadas ao se prolongar o tempo de vulcanização [2]. A Figura 4.4 mostra as curvas reométricas resultantes dos ensaios e a observação da reversão em temperaturas maiores.

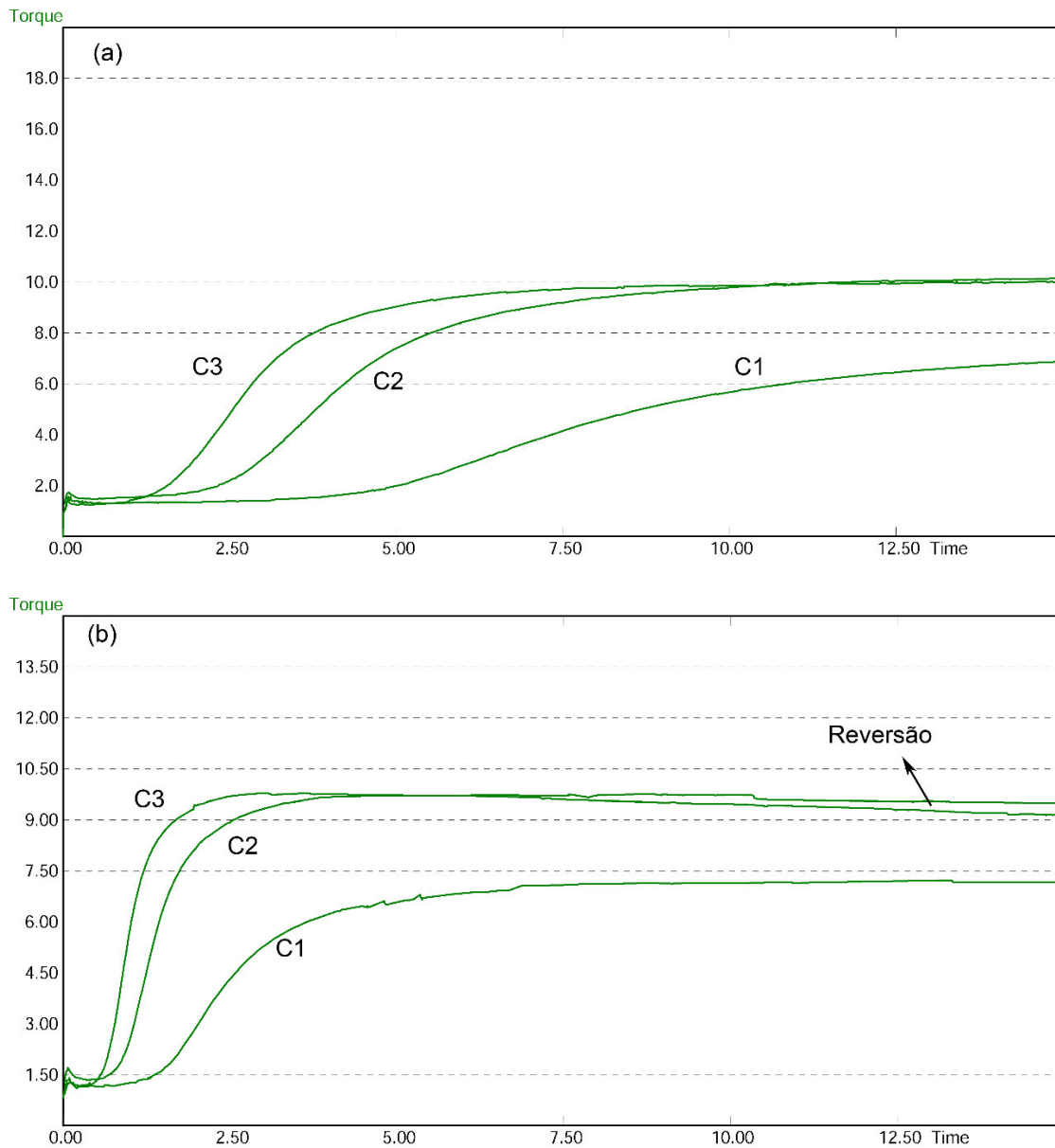


Figura 4.4 Curvas reométricas dos compostos de borracha natural. (a) Temperatura de ensaio de 130 °C e (b) 150 °C.

Os compostos de BN acelerados foram então vulcanizados por moldagem sob compressão à quente em uma prensa motorizada de 40 ton da marca Marconi, modelo MA-098, seguindo as condições de vulcanização estabelecidas pelo ensaio de reometria. O tempo escolhido teve como base o t_{90} para todas amostras, sendo que apenas a amostra C3 teve um prolongamento de aproximadamente 30 % no tempo de prensagem devido à lenta transferência de

calor inicial em conjunto com o t_{90} baixo. Os parâmetros da moldagem estão descritos na tabela 4.4.

Tabela 4.4 Condições de vulcanização

Amostra	S [phr]	Temperatura [°C]	Pressão [kgf/cm ²]	Tempo [min]
C1	0,5	130	50	12:00
C2	1,0	130	50	07:45
C3	1,5	130	50	07:00

O molde utilizado para a moldagem de placas era quadrado com dimensões de 300,0 x 300,0 mm e espessura de 3,0 mm, ideal para a obtenção de corpos de prova para os ensaios de tração, dureza e DMA. Outras duas chapas finas de alumínio foram utilizadas em contato com as prensas superior e inferior, evitando a colagem e contaminação das mesmas. Estas chapas e o molde foram revestidas com um agente desmoldante semi-permanente MONO-COAT 7018®, comercializado pela Chem Trend, especial para moldagem de produtos de borracha, facilitando a retirada da amostra vulcanizada. Outra forma de se realizar a vulcanização sem prejuízo na desmoldagem e no processo é com a utilização de filmes de Kapton®, um produto polimérico de poliimida com alta inércia química e estabilidade térmica, entre as chapas e o material. Esta técnica foi utilizada posteriormente quando placas menores (170,0 x 150,0 x 3,0 mm) sem revestimento desmoldante foram utilizadas, na revulcanização dos compostos desvulcanizados misturados à compostos de borracha virgens. A Figura 4.5 apresenta as duas situações.

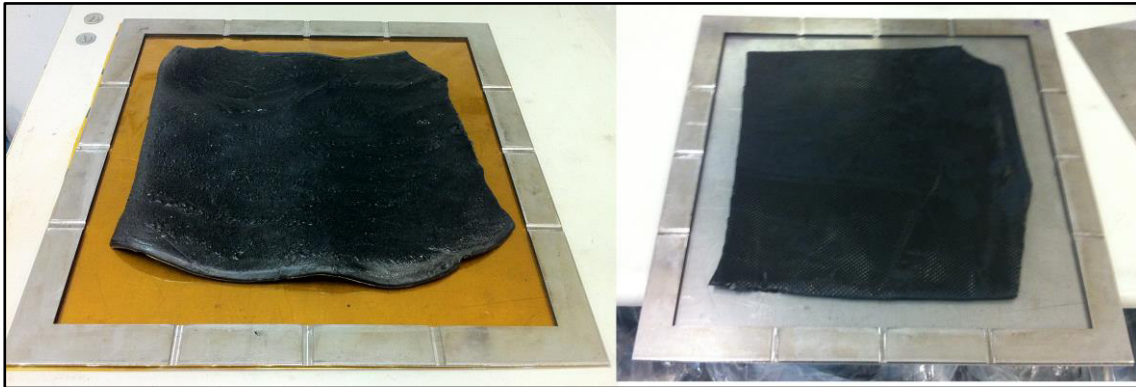


Figura 4.5 Moldes e chapas com kapton (filme laranja) e com revestimento desmoldante (transparente).

Em posse do experimento definido, a quantificação do número de placas de borracha vulcanizada necessárias para o desenvolvimento do experimento foi realizada, com base em uma quantidade mínima de 1200 g de material para cada amostra a ser extrudada. Este número considera o descarte inicial de material contaminado e fora do regime transiente, a quantidade de aproximadamente 800 g de amostra desvulcanizada necessária e a perda final de material que foi processado com a rosca não preenchida completamente. Como cada composto de BN com uma mesma quantidade de enxofre deverá gerar seis amostras extrudadas, a quantidade mínima de material vulcanizado foi de 8.200 g por composto. A quantidade de material utilizada para cada placa foi de aproximadamente 370 g para o molde grande e 110 g para o molde pequeno. Foram vulcanizadas 24 placas de 370 g de cada composto, considerando também uma placa para a retirada de corpos de prova e amostras para outros testes. Após a desmoldagem das placas, as mesmas foram resfriadas ao ar à temperatura ambiente.

4.3.2.2 Moagem Moinho de Facas

Previamente ao processo de extrusão em rosca dupla, as placas dos compósitos elastoméricos vulcanizados de BN foram picotadas com tesouras médias até alcançarem dimensão aproximada de 50 x 50 mm ou menor. Com esse tamanho de material já foi possível alimentar o moinho de facas da marca Wittman, modelo MAS1, apresentado na Figura 4.6. Esta primeira moagem foi

realizada com a peneira aberta, obtendo-se de partículas menores que 10 mm. Uma segunda moagem foi realizada com a peneira fechada para que a granulometria diminuísse ainda mais, sendo que a extrusora utilizada tem abertura de alimentação pequena, de aproximadamente 5 mm. Com a peneira fechada o material fica mais tempo susceptível ao cisalhamento, porém o processo torna-se intermitente, necessitando que o material seja retirado após o enchimento da cavidade das facas. Esta moagem foi repetida até que todo material apresenta-se granulometria menor que 2,83 mm (7 mesh). O material resultante das moagens está representado na Figura 4.7. Os grânulos dos termoplásticos PP e EVA que seriam incorporados à extrusão também foram moídos até o alcance desta dimensão.



Figura 4.6. Moinho de facas Wittman.

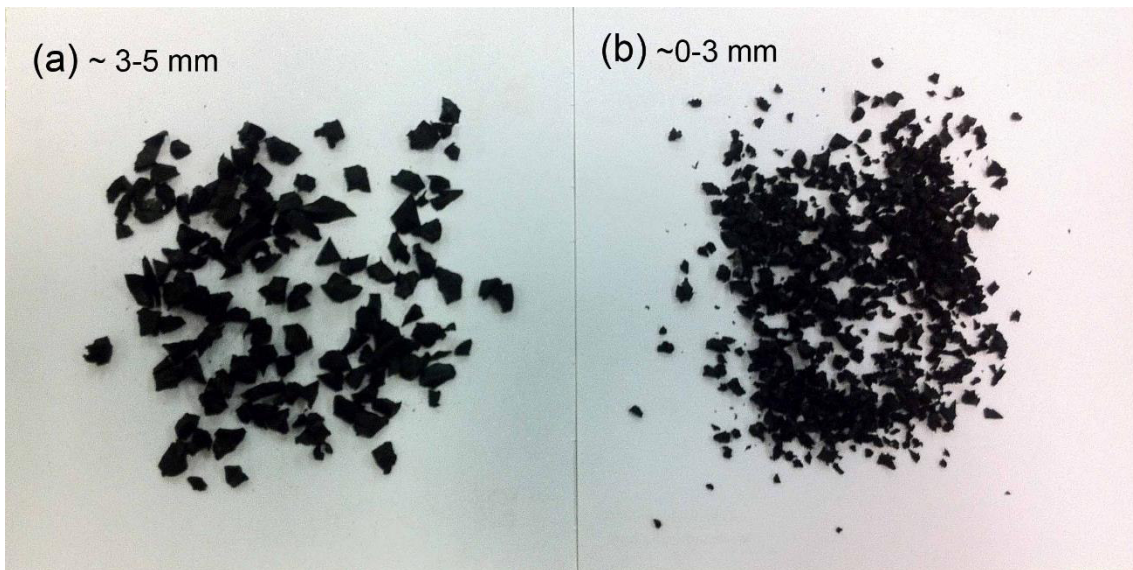


Figura 4.7 Granulometria após primeira moagem com peneira aberta (a) e segunda moagem com peneira fechada (b).

A averiguação da distribuição granulométrica foi realizada por peneiras metálicas com malha definida, e pode ser observada na Figura 4.8. As peneiras utilizadas foram as de 7, 12, 20 e 30 mesh, correspondentes a 2,83, 1,68, 0,84 e 0,59 mm, respectivamente.

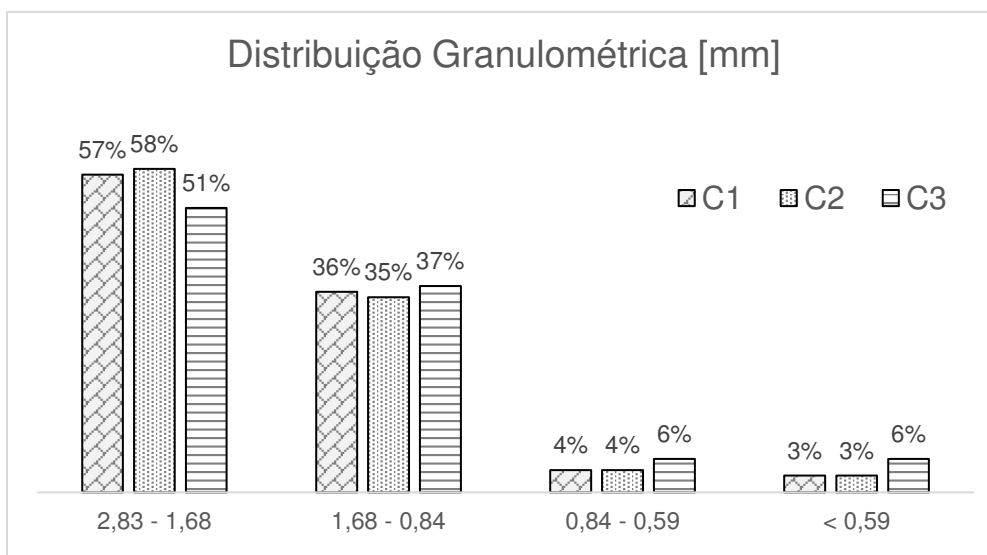


Figura 4.8 Distribuição granulométrica das amostras de borracha

Nesta fase foram observados efeitos interessantes sobre a característica de elasticidade do material. A dificuldade no corte das placas com as tesouras

foi crescente no sentido do C1 para o C3, evidenciando o aumento do módulo de elasticidade e dureza neste sentido. Também foi constatado que a amostra C1 precisou de mais passagens pelo moinho de facas do que a C2, e a amostra C2 também mais do que a C3. Este efeito também pode ser explicado pela diferença de módulos elásticos, sendo o material com menor módulo mais fácil de deformar para absorver a tensão cisalhante promovida pelas facas. A distribuição granulométrica também evidencia esta hipótese, já que a granulometria do C3 se mostrou pouco mais fina que as outras, ainda com menos repetições de moagem.

4.3.2.3 Extrusão com Rosca Dupla Co-Rotacional e Interpenetrante

A ERDCI foi utilizada para promover a desvulcanização dos compósitos elastoméricos de BN. Antes da extrusão, os compostos de borracha vulcanizada moída foram misturados com os termoplásticos PP e EVA, quando necessário, e dos antioxidantes Irganox 1010 e Irgafos 168, adicionados às 18 corridas. As quantidades foram 1 phr de antioxidante, em referência ao composto de borracha inicial, e 10 %(m/m) de termoplásticos, em referência ao seu peso na mistura final. Considerando a massa de 1200 g de borracha em cada extrusão, foram adicionadas aproximadamente 135 g de termoplástico, representando 10% da massa da mistura final. A mistura dos ingredientes foi realizada em sacos grandes e manualmente, buscando a dispersão homogênea dos antioxidantes e TP antes da alimentação na extrusora.

A extrusora utilizada, da marca Coperion, tem diâmetro de 35 mm e razão L/D=44. Seu perfil é mostrado na Figura 4.9, onde observa-se a alta capacidade de cisalhamento fornecida pelos blocos malaxadores angulados de 45° (azul escuro), bloco malaxador de 90° (cinza) e elementos de rosca reversa (vermelho e azul claro). A dosagem do material ocorreu por meio de um dosador volumétrico da marca Piovan, modelo MDT 15/2.

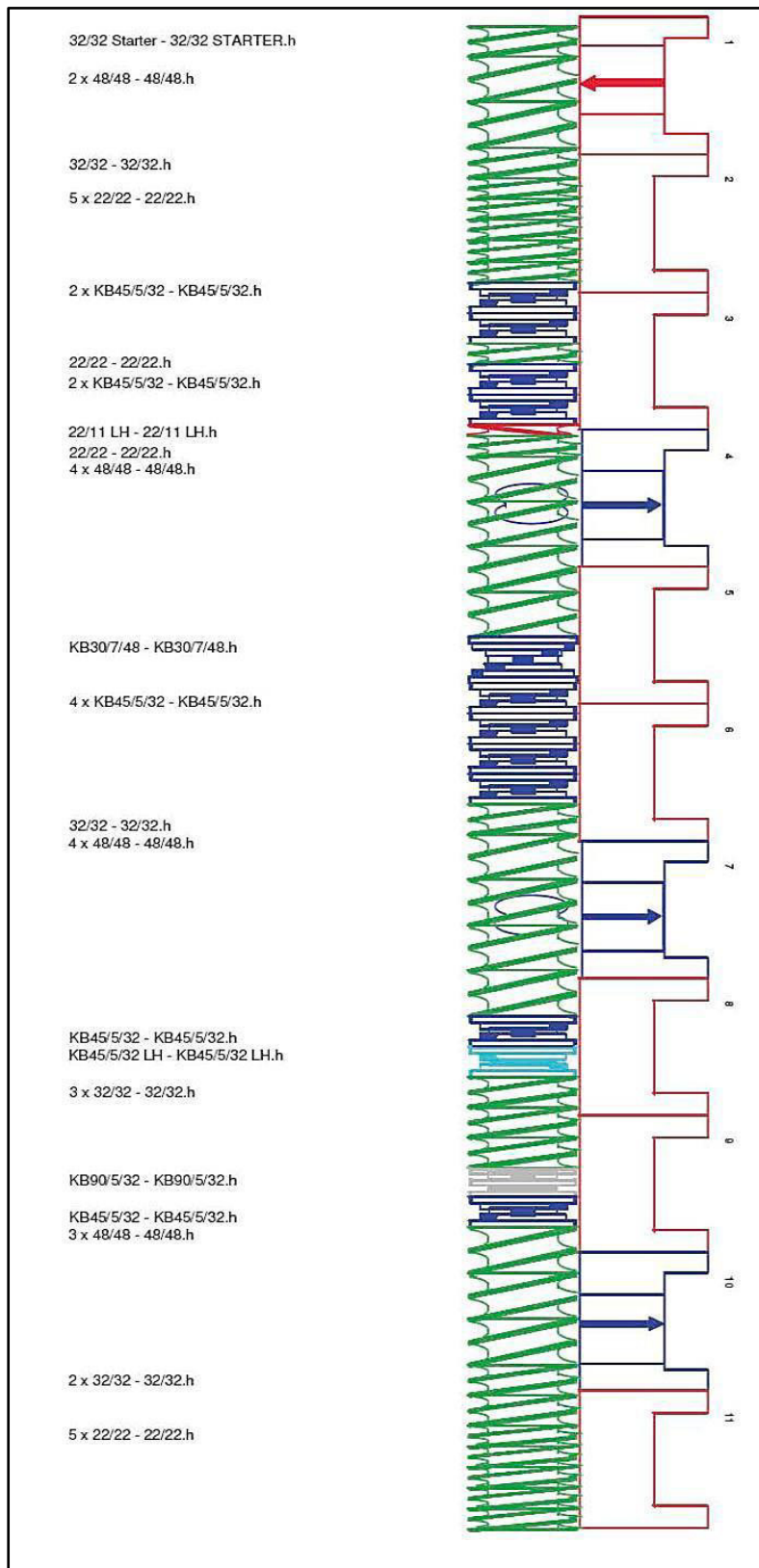


Figura 4.9 Perfil da rosca dupla da extrusora Coperion STS de 35 mm de diâmetro e $L/D = 44$

Os parâmetros de extrusão de velocidade da rosca e temperatura do barril variaram segundo proposto no DOE realizado (Tabela 4.3). Todos os outros parâmetros e condições de extrusão foram mantidos constantes e iguais para todas as corridas. A temperatura das 3 zonas iniciais da extrusora foi mantida em 200 °C, a taxa de alimentação permaneceu por volta de 10 kg/h e o cabeçote sem matriz de extrusão, resultando em uma saída de material em forma de fita com dimensões aproximadas de 70,0 x 8,0 mm. A Figura 4.10 mostra um dos materiais resultantes saindo do cabeçote de extrusão. Todo material extrudado foi resfriado em água e posteriormente aquecido à 70 °C por 6 horas em estufa com circulação de ar da marca Quimis, modelo Q314D242, para eliminação da umidade adquirida.



Figura 4.10 Material desvulcanizado saindo do cabeçote da ERDCI. Corrida 9: C2-3, 1 phr de enxofre, 350 rpm, 270°C, 10%(m/m) de EVA.

4.3.2.4 Revulcanização

Após terem sido extrudados para desvulcanização, os compósitos elastoméricos foram caracterizados e 6 amostras, escolhidas segundo teoria de Horikx, foram incorporadas ao composto virgem idêntico ao material inicial em uma proporção de 30/70 em massa, respectivamente. Também foram revulcanizadas, com 100 %(m/m) três destas amostras extrudadas. O método de escolha será melhor detalhado no capítulo “5. Resultados e Discussões”, após os resultados da teoria serem apresentados.

Na mistura também foram adicionados os componentes do sistema de vulcanização (SV), composto por óxido de zinco, ácido esteárico, enxofre, CBS e TMTD, referentes ao material desvulcanizado, utilizando-se da mesma proporção em partes por 100 de borracha (phr) do material virgem. A massa de termoplástico foi deduzida da massa das amostras desvulcanizadas que os continham. A hipótese acolhida neste sentido é de que o composto de borracha desvulcanizado perdeu totalmente sua capacidade de vulcanização, necessitando de ressarcimento completo do SV para comparação justa entre o material revulcanizado e o material virgem puro.

O material virgem utilizado nessa fase para a mistura é um novo material, com formulação idêntica aos compostos de borracha C1, C2 e C3 utilizados. Optou-se pelo uso de um material novo devido à melhor simulação do processo industrial a ser realizado, caso o projeto transcenda o laboratório. Em uma situação de produção, o material desvulcanizado seria imediatamente incorporado ao material virgem que acabou de ser produzido, para então formar o compósito reciclado. Outra motivação foi a cinética ativa de vulcanização ao tempo e temperatura ambiente ao qual o material poderia estar sujeito enquanto o projeto se desenvolvesse até a revulcanização, caso a escolha fosse a utilização do exatamente mesmo material inicial. A ocorrência de pré-vulcanização dos compostos, após meses em espera, poderia afetar a revulcanização. Estes novos compostos virgens foram também produzidos pela empresa Amazonas Indústria e Comércio Ltda., com composições idênticas à tabela 4.1, e identificados por N1, N2 e N3, com 0,5, 1,0 e 1,5 phr de enxofre, respectivamente.

A mistura dos compostos de borracha desvulcanizada e virgem e incorporação do sistema de vulcanização, foi realizada em misturador de rolos da empresa Amazonas, apresentado na Figura 4.11. Após a mistura, os materiais foram ensaiados em reômetro de torque MDR para obtenção dos parâmetros de vulcanização. O mesmo processo de moldagem sob compressão descrito anteriormente foi utilizado na vulcanização destes compostos, com a utilização do molde pequeno e filme de Kapton[®]. Nos compostos com amostras 100 % desvulcanizadas foi utilizado silicato de magnésio para evitar a colagem do composto nos Kapton[®], visto sua alta pegajosidade e baixa viscosidade. As caracterizações de resistência à tração, dureza, resistência à abrasão, deformação permanente por compressão, DMA e densidade de ligações cruzadas foram realizadas nas misturas e nos compostos novos, avaliando-se o desempenho dos novos compósitos em relação aos compostos puros.



Figura 4.11 Misturador de rolos.

4.3.3 Técnicas de Caracterização

Neste tópico serão descritas as técnicas e métodos de caracterização utilizadas no projeto, juntamente às indicações de quais materiais e em quais circunstâncias os mesmos foram realizados.

4.3.3.1 Fração solúvel

Um dos métodos para avaliação da eficiência do processo de extrusão na desvulcanização da BN em ERDCI é a quantificação da fração solúvel, presente nos compostos antes e após a extrusão. O ensaio consiste em imergir a amostra em solvente e temperatura adequados, para que haja solubilidade das cadeias livres de BN e outros compostos solúveis, os quais se exilam do invólucro agora preenchido somente com o gel inchado do elastômero. A análise foi realizada em triplicata, em 2,000 g de amostra moída colocadas em envelopes fechados de malha metálica de 120 mesh (0,125 mm) de abertura. Os envelopes foram imersos em béqueres com 200 mL de xileno, e temperatura da solução mantida em aproximadamente 75 °C durante 6 horas. O xileno foi utilizado como solvente por apresentar parâmetro de solubilidade semelhante ao da borracha natural [58]. A Figura 4.12 mostra a extração sendo realizada



Figura 4.12 Método de extração da fração solúvel (FS). Extração em andamento à esquerda e fração solúvel obtida nos béqueres com a evaporação do solvente à direita. CXN representam os compostos não vulcanizados

Após a extração, as amostras foram retiradas dos béqueres e secas para extração do solvente em capela com sucção de ar por 16 horas e em estufa à 70 °C por 4 horas. Também foi realizada a obtenção da fração solúvel após evaporação de todo solvente restante nos béqueres. A fração solúvel (FS) é obtida pela diferença de massa das amostras antes (M^1) e depois (M^2) da extração, conforme a equação 4.1.

$$FS (\%) = \frac{M^1 - M^2}{M^1} \times 100 \quad (4.1)$$

Estes ensaios foram baseados na norma ASTM D2765, que é aplicada para avaliação do teor de gel em polietileno reticulado (XLPE) e de acordo com procedimento desenvolvido por Nunes [1].

Foram caracterizadas por esse método as amostras dos compostos C1, C2 e C3 quando não vulcanizadas, quando vulcanizadas e em todas as amostras obtidas após a extrusão (18 corridas). Também foram avaliadas separadamente as FS dos termoplásticos PP e EVA, para dedução destes valores da fração solúvel dos materiais desvulcanizados. Para melhor simulação do estado em que os TP se encontravam após a desvulcanização em extrusora em conjunto com os compostos de borracha, o ensaio de extração foi realizado em amostras puras de EVA e PP, extrudadas nas condições de 350 rpm e 270 °C. A fração solúvel retirada dos ensaios foi armazenada para posteriores caracterizações quanto a sua composição e desempenho térmico.

4.3.3.2 Densidade de ligações cruzadas (DLC)

A densidade de ligações cruzadas das amostras antes e após a extrusão foram obtidas segundo o estudo de solubilidade e inchamento de redes tridimensionais por solventes orgânicos de Flory-Rehner [11], sem a utilização da correção de Kraus [59] devido ao negro de fumo utilizado ser o mesmo em todas as amostras.

O ensaio consistiu em imersão de amostras de aproximadamente $2,000 \pm 0,100$ g em 200 mL de xileno por 72 horas à temperatura ambiente, para o inchamento atingir o equilíbrio. Após as 72 horas o material foi retirado da imersão, levemente seco superficialmente em papel toalha e pesado a cada 30 segundos durante 5 minutos. Por regressão linear a massa da amostra inchada foi encontrada. A amostra foi então seca em capela com ventilação forçada por 16 horas e em estufa à 70 °C por 4 horas para extração do solvente. A densidade de ligações cruzadas foi calculada segundo a equação 4.2 de Flory-Rehner.

$$v_e = \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{[V_1(V_r^{1/3} - V_r)/2]} \quad (4.2)$$

onde v_e ou n (mol/cm³) é a densidade de ligações cruzadas, V_r é a fração volumétrica de borracha em equilíbrio no gel, V_1 o volume molecular do solvente (cm³/mol) e χ é uma constante de interação característica da borracha e do solvente (constante de Flory-Huggins).

A fração volumétrica da borracha em equilíbrio, V_r , pode ser encontrada pela equação 4.3, segundo ASTM 6814.

$$V_r = \frac{\text{Peso da borracha seca/Densidade da borracha seca}}{\frac{\text{Peso da borracha seca}}{\text{Densidade da borracha seca}} + \frac{\text{Peso do solvente absorvido pela borracha}}{\text{Densidade do solvente}}} \quad (4.3)$$

Outra caracterização importante advinda destes resultados é a porcentagem de desvulcanização, discriminada pela razão entre a diferença de densidade de ligações cruzadas antes (v_{ea}) e após o processo (v_{ed}), e a densidade de ligações cruzadas inicial (v_{ea}), conforme equação 4.4.

$$\text{Porcentagem de desvulcanização (\%)} = \frac{v_{ea} - v_{ed}}{v_{ea}} \times 100 \quad (4.4)$$

Para a execução do ensaio em amostras não vulcanizadas ou desvulcanizadas, foi necessária a confecção de um dispositivo tipo “cesta” para remoção segura do gel inchado. Nos materiais vulcanizados o inchamento é pequeno devido a maior quantidade de ligações cruzadas presente [10]. A remoção do material através de uma pinça comum é viável, sendo que o composto está estável. Já nos materiais com pouquíssimas ligações cruzadas, ocorre maior penetração de solvente na rede, tornando o gel mais inchado e menos estável. A remoção com pinça torna-se inviável devido ao colapso do gel com a aplicação de pressão mínima. Ao entrar em colapso, o gel perde solvente rapidamente, impossibilitando a quantificação da quantidade do mesmo em equilíbrio. A solução encontrada foi a utilização de uma “cesta”, produzida com malha metálica de 120 mesh e grampos de alumínio, para auxiliar na remoção do gel sem desestabilização do mesmo, a qual se mostrou satisfatória durante o

projeto. A Figura 4.13 mostra os ensaios de DLC realizados em amostras vulcanizadas e desvulcanizadas.

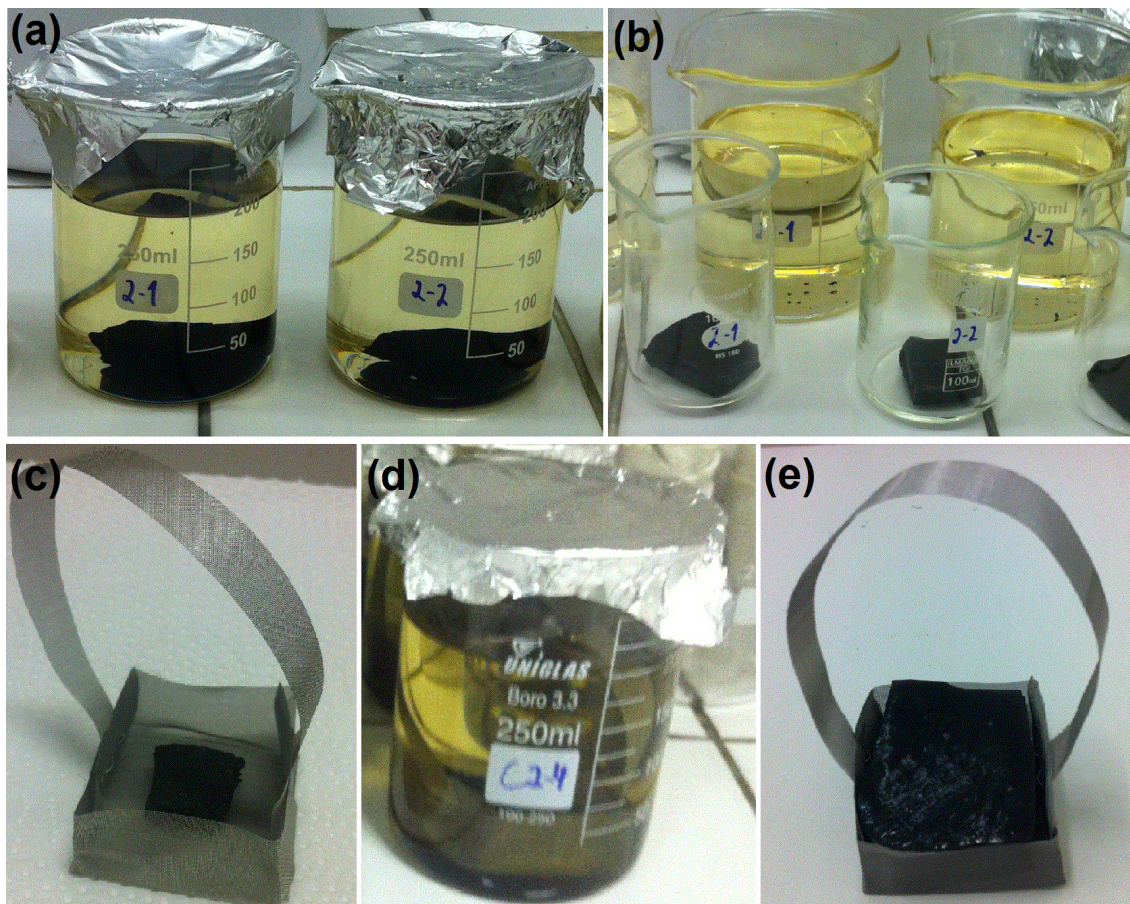


Figura 4.13 Ensaio de densidade de ligações cruzadas. (a) Amostras vulcanizadas em béqueres com xileno e (b) após retirada da imersão. (c) Amostra desvulcanizada antes do ensaio no dispositivo “cesta”, (d) durante o ensaio em béquer com xileno e (e) após retirada da imersão.

Em quaisquer estudos sobre materiais reticulados, a quantificação da densidade de ligações cruzadas é extremamente viável para avaliação e correlação com o desempenho obtido, sendo as propriedades mecânicas e físico-químicas fortemente influenciadas por essa característica. Em estudos sobre a desvulcanização destes retículos este ensaio se torna ainda mais importante, sendo o principal método utilizado para qualificar o processo utilizado [51,52].

Este ensaio foi realizado nas amostras não vulcanizadas (C1N, C2N e C3N), nas vulcanizadas (C1, C2 e C3), nas desvulcanizadas (CX-X, 18 corridas), nos compostos novos empregados na revulcanização (N1, N2 e N3) e nos compostos revulcanizados (R1, R2,...,RX, 9 compostos). A porcentagem de desvulcanização foi calculada sendo essencial para a avaliação dos efeitos das variações dos parâmetros do processo.

4.3.3.3 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada nas amostras para verificação da estabilidade térmica dos materiais e o efeito do processamento sobre esta estabilidade e sua composição. Nesta análise o material é aquecido em recipiente controlado e sua perda de massa proveniente da decomposição de sua estrutura molecular é medida.

Para esta análise foi utilizado um equipamento Analisador Termogravimétrico Hi-Res TGA 2950 acoplado à um Analisador Térmico TA2000, ambos da TA Instruments. As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) das amostras dos compósitos elastoméricos de BN foram obtidas utilizando razão de aquecimento de 20 °C/min e suporte de amostra de alumina. No intervalo de temperatura entre 30 °C e 550 °C os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) °C, e em seguida foi alterada a atmosfera para oxigênio (O₂) para determinar do teor de negro de fumo, seguindo o aumento de temperatura até 650 °C. Este ensaio foi realizado nas amostras vulcanizadas, na fração solúvel destas amostras e na fração solúvel das amostras desvulcanizadas. Também foram realizadas análises termogravimétricas nos termoplásticos PP e EVA, porém em condições de ensaio diferentes dos compostos de BN. Estas variações incidiram na faixa de aquecimento, agora entre 30 °C à 550 °C, e na manutenção da mesma atmosfera dinâmica de nitrogênio em todo ensaio.

4.3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial dos compósitos elastoméricos, borracha natural virgem e dos polímeros termoplásticos 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), a uma vazão de 50 mL/min.

Nesta técnica de caracterização de materiais, um fluxo de calor é fornecido ou retirado da amostra e de uma referência controlada, sendo a variação entre as temperaturas dos dois, referente as transições térmicas da amostra. Em um equipamento de DSC, a energia dirigida aos aquecedores é ajustada em resposta aos efeitos térmicos da amostra, mantendo amostra e referência na mesma temperatura [10]. Com a medida da energia elétrica necessária para o aumento da temperatura da amostra, as entalpias de transições térmicas de primeira ordem e as variações na capacidade calorífica são fornecidas por um gráfico de Fluxo de calor x Temperatura.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi aplicada aos compósitos de BN não vulcanizados, nas frações solúveis dos compostos vulcanizados, nos compostos extrudados por ERDCI, e nos polímeros termoplásticos PP e EVA após extrusão, para verificação de suas presenças nos compostos desvulcanizados. O objetivo principal do DSC foi de reconhecimento e avaliação das temperaturas de transição vítrea (T_g) da BN, e obtenção do perfil de desempenho térmico dos TP.

A norma ASTM D7426 – 08, referente aos procedimentos para análise da T_g de polímeros e elastômeros, foi utilizada para a dedução da temperatura de transição vítrea, pelo ponto médio da curva de variação no fluxo de calor.

4.3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para observar os principais radicais e ligações químicas dos compósitos elastoméricos, antes e após a extrusão, amostras foram submetidas à

espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (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 consiste em incidir radiação eletromagnética correspondente à faixa do infravermelho na amostra polimérica, sendo a energia associada a estes comprimentos de onda, uma vez absorvida pela molécula, convertida em energia de rotação ou vibração molecular. A técnica foi aplicada principalmente para identificação dos grupamentos químicos modificados devido ao processo de desvulcanização em ERDCI.

Os corpos de prova analisados foram obtidos a partir da fração solúvel das amostras extrudadas que foram extraídas de cada béquer com o auxílio de uma espátula. A fração solúvel retirada com a espátula foi depositada em pastilhas de KBr que foram preparadas por prensagem. Os compostos vulcanizados foram pirolisados para a obtenção de um fluido possível de ser depositado nas pastilhas. 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 forma um filme e o conjunto era então submetido à análise de FTIR para a determinação dos grupos químicos presentes por transmitância da radiação na região do infravermelho.

4.3.3.6 Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney é definida como a resistência ao torque de cisalhamento que o compósito elastomérico introduzido na cavidade cilíndrica do equipamento impõe à um rotor metálico que gira em contato com a amostra. O método do teste é definido pela ASTM D1646, que estabelece as dimensões do disco, a temperatura do teste e o procedimento para determinação da viscosidade. Foi utilizado equipamento da marca Mooney com rotor largo. O teste foi aplicado nos compostos virgens antes da vulcanização, e nos compostos a serem revulcanizados. Esse ensaio é comumente utilizado na indústria para a verificação da viscosidade da massa produzida, principalmente quando agentes de cura estão presentes. O controle da viscosidade é importante

para a otimização da manipulação (conformação, moldagem, laminação) posterior à qual o composto será submetido. Quando o composto é curável, a mesma não pode ter seu início no processo de composição e mistura, sendo a medição da viscosidade ideal para a identificação de ocorrência de cura precoce.

4.3.3.7 Ensaios mecânicos sob tração

Os ensaios mecânicos sob tração das amostras dos compósitos elastoméricos obtidos com percentuais de borracha desvulcanizada foram executados conforme norma ASTM D412. Foi utilizado um equipamento da marca INSTRON modelo 5569. A velocidade de ensaio da travessa foi de 500 mm/min conforme especificado pela norma. Os corpos de prova foram estampados a partir de placas vulcanizadas por moldagem sob compressão, por meio de um molde com lâmina para estampagem. Foram ensaiados, no mínimo, cinco corpos de prova por amostra.

4.3.3.8 Ensaios mecânicos de dureza

A resistência à penetração sob condições de não perfuração foi avaliada segundo às condições definidas pela norma ASTM D2240, em durômetro de bancada da marca Bareiss modelo Digi Test. A escala de dureza varia de 0 a 100 e inclui as medidas Shore A (0 a 90) e Shore D (acima de 90). A dureza Shore A é utilizada para elastômeros moles, enquanto que para elastômeros duros é indicada a dureza Shore D.

4.3.3.9 Deformação permanente por compressão (*Compression Set*)

A medida da deformação residual das amostras de compósitos elastoméricos vulcanizados após ser sujeita a uma carga de compressão por um determinado tempo e temperatura é padronizada segunda a ASTM D395. O teste é realizado com a aplicação de força de compressão de 1,8 kN, por 22h e temperatura de 70 ± 2 °C, em amostra cilíndrica com $28,0 \pm 1,0$ mm de diâmetro e $12,5 \pm 0,5$ mm de altura. A porcentagem de deformação residual é definida

pela razão entre a diferença de espessura inicial e final da amostra pela sua espessura inicial. Este ensaio foi realizado nos compostos virgens novos quando vulcanizados e nos compósitos revulcanizados, para avaliação da incorporação do material desvulcanizado.

4.3.3.10 Resistência à abrasão

A resistência à abrasão é uma propriedade importante quando o material avaliado é aplicado em fricção com outras superfícies de contato, que é o caso dos compostos de pneu utilizados na banda de rodagem de pneus de automóveis. Esta propriedade mede o grau de desagregação da borracha vulcanizada quanto em contato dinâmico com outra superfície. O procedimento utilizado foi o POLBC-04AM da empresa Amazonas Indústria e Comércio Ltda, baseado na norma DIN ISO 4649. Trata-se de aplicação de uma força compressiva entre a amostra e uma superfície abrasiva, a qual se movimenta gerando desgaste por abrasão. Foi utilizada lixa abrasiva de grão 60, a qual desgastou o material por 40 metros girando à aproximadamente 1440 rpm. A força de compressão foi de 5 N e a diminuição volumétrica após abrasão foi medida, considerando a densidade do material e sua massa perdida. Foram realizados ensaios de resistência à abrasão nos compostos revulcanizados e nos compostos virgens novos quando vulcanizados individualmente.

4.3.3.11 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) foi realizada para verificação do comportamento da Temperatura de Transição Vítrea (T_g) e das propriedades viscoelásticas dos compósitos elastoméricos de Borracha Natural após a vulcanização foram realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA Q800. O ensaio foi conduzido no modo de flexão em três pontos sob frequência de 1 Hz, em amplitude de 50 microns temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), sob taxa de aquecimento de $3^{\circ}/\text{min}$. Este ensaio avaliou o desempenho térmico-mecânico dos compósitos revulcanizados e dos compostos de borracha natural virgem novos quando vulcanizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados provenientes dos processamentos e ensaios realizados nos compostos de BN, os quais serão avaliados, comparados e relacionados, buscando melhor entendimento do método de desvulcanização de compostos de BN por ERDCI. Os resultados obtidos foram apresentados em três subdivisões, referentes ao composto inicial, desvulcanizado e revulcanizado, que também seguem a linha temporal do projeto. Correlações entre os mesmos e discussões também foram feitas nos momentos oportunos dentro deste capítulo.

5.1 Compostos virgens e vulcanização

Os três compostos de borracha natural virgem iniciais foram caracterizados por reometria de torque em reômetro de matriz oscilatória, para obtenção da curva de vulcanização utilizada na moldagem por compressão (Figura 4.4). A Tabela 5.1 apresenta os valores de torque e t_{90} obtidos da curva reométrica e os valores de viscosidade Mooney. O parâmetro ML_{1+4} (100 °C) da viscosidade Mooney significa que o ensaio foi realizado em equipamento com rotor largo (Mooney Large) com 1 min de pré-aquecimento e 4 de aquecimento, a 100 °C.

Tabela 5.1 Valores de torque e t_{90} medidos por reometria e viscosidade Mooney dos compostos não-vulcanizados.

Amostra	Torque Mín. (M_L) [Lb*in]	Torque Máx. (M_H) [Lb*in]	ΔM [Lb*in]	t_{90} [min]	Viscosidade Mooney [ML_{1+4} (100 °C)]
C1N	1,30	6,88	5,58	11:56	42,3
C2N	1,47	10,14	8,67	07:43	46,5
C3N	1,23	10,03	8,80	05:14	42,3

Pode-se observar que houve aumento na variação do torque ($\Delta M = M_H - M_L$) da amostra com menos enxofre (C1N) para a amostra com mais enxofre (C3N). Esta variação está relacionada com a formação de ligações cruzadas

durante o processo. A diminuição do t_{90} , também neste sentido, é indicativo de que a mistura dos ingredientes dos compostos foi satisfatória, representando a maior velocidade de reação com o aumento da concentração de enxofre. Os valores de viscosidade Mooney também foram satisfatórios, mostrando valores próximos para os três compostos. Isso demonstra que não ocorreu pré-vulcanização dos compostos durante o processamento, o que seria possível de acontecer devido ao calor e pressão fornecidos pelo misturador de rolos onde os compostos foram acelerados.

5.1.1 Fração solúvel

Os ensaios de fração solúvel foram realizados nos compostos não vulcanizados (CXN) e nos vulcanizados (CX). A Figura 5.1 apresenta os valores obtidos.

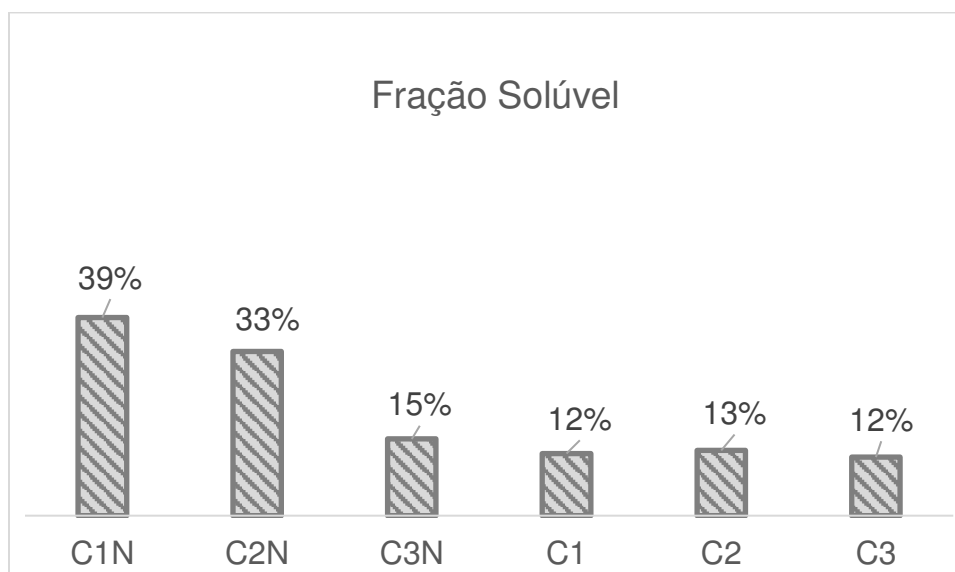


Figura 5.1 Fração solúvel em xileno dos compostos de BN antes e após vulcanização.

Na Figura 5.1 observa-se a queda da fração solúvel após o processo de vulcanização dos compostos, isto ocorreu porque as ligações cruzadas entre as cadeias de borracha natural formaram uma rede polimérica. Esta rede impede a liberação das cadeias elastoméricas e outros elementos, tais como o negro-de-fumo (NF), para a solução de solvente, visto a maior compactação e

estreitamento dos caminhos livres fornecidos pelas ligações cruzadas tridimensionais. Nos compostos vulcanizados, a fração solúvel representa compostos de baixa massa molar em excesso e solúveis no xileno e subprodutos da vulcanização, sendo assim composta por resíduos de aceleradores, aditivos, oligômeros de BN, óleos de processo e elementos não ligados, tal qual o enxofre livre. Nos compostos não vulcanizados, acredita-se que a fração solúvel é composta destes mesmos elementos, adicionado a uma fração referente às cadeias de borracha natural não vulcanizada e de tamanho médio. Acredita-se que não foi possível a extração de toda BN presente no composto devido aos emaranhamentos físicos que prendem as cadeias longas desta borracha, e uma pequena quantidade de ligações cruzadas que pode ter ocorrido durante o tempo de armazenagem.

Ainda sobre o gráfico da Figura 5.1, observa-se a possível ocorrência de pré-vulcanização na amostra C3N. Ao se analisar novamente a Figura 4.12, a qual representa a FS deste ensaio, também se verifica uma mudança na coloração desta amostra, referente a não-extração do negro-de-fumo (NF). O NF é envolvido superficialmente pela borracha, e com o processo de vulcanização, ocorre maior aprisionamento das partículas na rede elastomérica, evitando a liberação de NF na solução [60]. Estas evidências mostram que o composto C3N iniciou seu processo de vulcanização devido ao armazenamento à temperatura ambiente, e por um tempo de aproximadamente 90 dias, devido em parte a alta aceleração promovida pela quantidade de elevada de aceleradores e enxofre.

5.1.2 Densidade de ligações cruzadas (DLC)

O ensaio de DLC foi realizado nos compostos antes e após vulcanização. Os resultados de densidade de ligações cruzadas e massa molar média entre ligações cruzadas (M_c) estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Densidade de ligações cruzadas (DLC) e Massa molar média entre ligações cruzadas (M_c) dos compostos não-vulcanizados e após vulcanização

Composto	C1N	C2N	C3N	C1	C2	C3
Enxofre (phr)	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
DLC [10^{-5} mol/cm³]	0,79	0,79	1,21	22,99	30,80	38,23
M_c [g/mol]	63.658	63.067	41.427	2.175	1.623	1.307

De acordo com a Tabela 5.2, a densidade de ligações cruzadas (DLC) nos compostos vulcanizados aumentou com a quantidade de enxofre nos compostos. Esta diferença de ligações cruzadas poderá proporcionar variações desejadas nas propriedades mecânicas do material, sendo este um parâmetro de avaliação fundamental do projeto. A DLC dos compostos não vulcanizados foi muito baixa, o que é refletido na alta massa molar média entre ligações cruzadas encontrada. Este valor pode ser comparado com a M_c dos compostos vulcanizados, as quais foram baixas, determinando a maior compactação da rede vulcanizada. A ocorrência de pré-vulcanização do composto C3N também pode ser verificada, principalmente pela diminuição da M_c relativa aos compostos C1N e C2N. Esta pequena formação de ligações cruzadas inicial foi suficiente para o armazenamento de mais compostos com massa molar intermediária e do negro-de-fumo, explicando a coloração mais clara da FS e seu resultado inferior, citados na seção anterior. Não foram encontradas evidências de prejuízo no processo de vulcanização por moldagem sob compressão, visto que a amostra C3 obteve DLC maior que as outras amostras e com aumento proporcional.

5.1.3 Propriedades Mecânicas

Os compostos vulcanizados foram caracterizados mecanicamente para observação dos efeitos do aumento da densidade de ligações cruzadas no desempenho do composto de BN. Foram realizados os ensaios de resistência à tração e dureza, com resultados apresentados na Tabela 5.3

Tabela 5.3 Propriedades mecânicas dos compostos vulcanizados

Amostra	Resistência à Tração [MPa]	Módulo à 100% ¹ [MPa]	Módulo à 300% ² [MPa]	Alongamento na ruptura [%]	Dureza [Shore A]
C1	22,9 ± 0,5	2,0 ± 0,4	3,7 ± 0,3	618,7 ± 24,5	56,6 ± 0,3
C2	21,8 ± 2,0	2,5 ± 0,2	5,2 ± 0,3	490,2 ± 30,8	59,4 ± 0,5
C3	15,5 ± 4,1	3,6 ± 0,5	6,4 ± 0,6	319,6 ± 68,2	61,3 ± 0,3

¹Módulo à 100% de alongamento durante ensaio de tração, ²Módulo à 300% de alongamento durante ensaio de tração.

O aumento nos valores dos módulos e da dureza, e ainda a diminuição do alongamento na ruptura, referentes ao aumento da concentração de enxofre, evidenciam que a estrutura tridimensional da BN está mais ancorada, compacta e com maior impedimento ao fluxo entre as cadeias poliméricas, o que foi comprovado pelas DLC encontradas. Na Figura 5.2, observa-se correlação entre DLC, módulo à 300 % e alongamento na ruptura, apresentando ótimos valores de coeficiente de determinação em regressão linear (R^2).

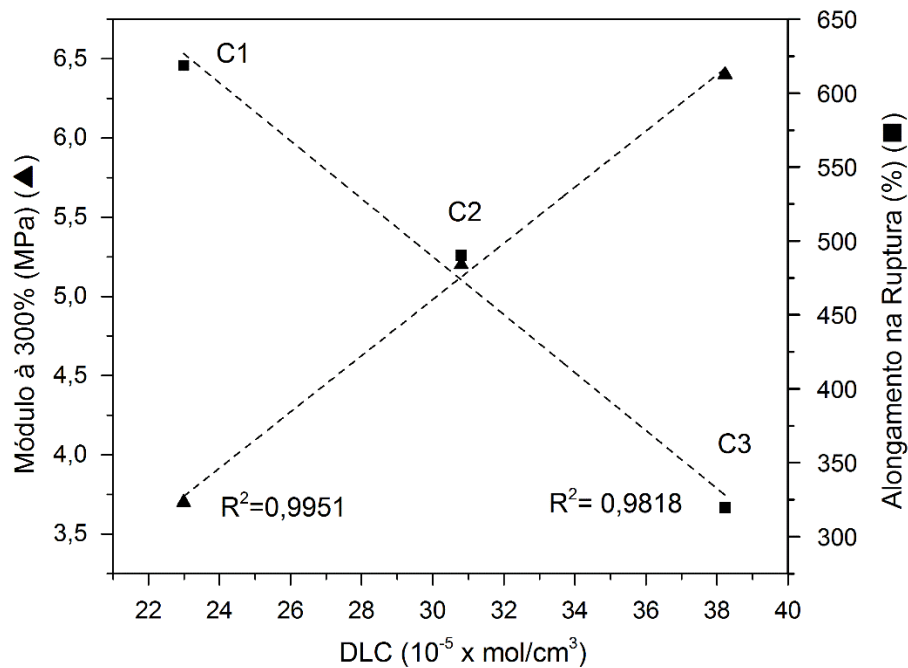


Figura 5.2 Correlação entre DLC, alongamento na ruptura e módulo à 300% de alongamento dos compostos vulcanizados

De acordo com a Tabela 5.3, ocorreu uma grande queda na resistência à tração do composto C3 em relação aos outros compostos. Verifica-se também um aumento considerável no valor de desvio padrão na resistência a tração e também no alongamento na ruptura, cujos valores foram de 4,1 MPa e 68,2 %, respectivamente. A este resultado foi atribuído o efeito dos diferentes tipos de ligações cruzadas que podem se formar na pré-vulcanização e na vulcanização do composto, já que a vulcanização prévia foi evidenciada na fração solúvel e na DLC do composto C3N. Esta vulcanização precoce não foi controlada, e possivelmente aconteceu em regiões com maior concentração de enxofre e aceleradores, de forma não homogênea. Estas regiões se diferem das regiões vulcanizadas por moldagem sob compressão, onde a pressão exercida e temperatura fornecida são homogêneas, garantindo melhor performance na formação de ligações cruzadas. O resultado são regiões com diferentes aspectos físicos e DLC, que acarretam em uma distribuição de tensões irregular dentro do material, podendo ser esta a razão da queda e irregularidade da resistência à tração [53].

Em resumo, o processo de obtenção e vulcanização dos compostos de borracha natural foram satisfatórios, conforme o esperado no projeto. Foram obtidos três compostos com diferentes densidades de ligações cruzadas que resultaram em desempenhos mecânicos divergentes, sendo um material mais mole, um intermediário e outro mais duro. Essa variação foi analisada quanto a sua importância na extrusão e nos resultados apresentados pelo composto desvulcanizados. Também foi verificada a ocorrência de pré-vulcanização no composto C3N, porém a mesma não afetou o módulo de elasticidade do material vulcanizado, mitigando a influência na extrusão (Equação 2.2).

5.2 Composto Desvulcanizado

Nesta parte do estudo foram avaliados os efeitos da extrusão em ERDCI nos compostos vulcanizados. Os experimentos seguiram o DOE anteriormente citado (Tabela 4.3). Os materiais extrudados foram caracterizados pela sua fração solúvel e densidade de ligações cruzadas. Após estes ensaios, a teoria de Horikx foi aplicada para a escolha dos compostos à serem caracterizados termicamente e revulcanizados para o desenvolvimento de novos compostos. Também foram analisadas as energias envolvidas no processo de extrusão.

5.2.1 Fração Solúvel

O ensaio de fração solúvel foi realizado em todas amostras de compostos de BN extrudados, e nos termoplásticos também extrudados. É importante a dedução da fração solúvel dos termoplásticos e compostos vulcanizados puros, da fração solúvel dos extrudados. Isso para que se possa avaliar um resultado referente a apenas à fração solúvel relativa ao compósito de borracha extrudado, ou seja, a fração solúvel devido a extrusão que teria promovido a desvulcanização da BN. Para isso, no cálculo da FS relativa foram utilizadas correções a fim de que os efeitos da presença do PP, do EVA e da fração solúvel anterior (material vulcanizado) sejam considerados.

Foi observado que o PP não é solúvel em xileno para as condições de teste realizada. Em consequência disto, nos ensaios de fração solúvel dos compostos em que foram adicionados este termoplástico (TP), a massa do composto a ser submetida à extração terá 10 %(m/m) de PP, o qual ainda permanece na tela após o ensaio. Caso seja utilizada a equação citada no capítulo sobre “Métodos”, o resultado será distorcido devido a esta presença. Na mesma direção, o EVA tem efeito contrário, ou seja, o mesmo é quase que totalmente extraído sendo que sua massa ficou presente na fração solúvel, e não no envelope de telas. Não obstante, a FS presente no material quando vulcanizado também foi deduzida em todos os casos. Portanto, a fração solúvel foi calculada de três formas diferentes, com o objetivo de equilibrar as diferenças composicionais devido a adição dos termoplásticos. As equações 5.1, 5.2 e 5.3 representam os cálculos de FS relativa para o composto sem termoplástico, com PP e com EVA, respectivamente.

$$FS_{r-SEM} = \frac{M^1 - M^2}{M^1} - FS_v \quad (5.1)$$

$$FS_{r-PP} = \frac{M^1 * 0,9 - (M^2 - 0,1 * M^1) - (FS_v * M^1 * 0,9)}{M^1 * 0,9} \quad (5.2)$$

$$FS_{r-EVA} = \frac{M^1 * 0,9 - M^2 - (0,1 * M^1) - (FS_v * M^1 * 0,9)}{M^1 * 0,9} \quad (5.3)$$

onde M^1 é a massa total de composto antes da extração, M^2 a massa obtida após a extração, FS_v a fração solúvel do composto vulcanizado anterior à extrusão e FS_r a fração solúvel relativa à apenas a massa do composto de borracha natural. Foi utilizada a hipótese de que a totalidade dos 10 %(m/m) de termoplástico se manteve na fração gel para o caso do PP, ou na fração solúvel no caso do EVA.

Os resultados obtidos estão representados na Tabela 5.4 a seguir.

Tabela 5.4 Frações solúveis dos compostos extrudados e dos termoplásticos.

Amostra	FS Ensaio	TP	FS Vulcanizado	FS Deduzida	FS relativa [%]
PP	0,00	-	-	-	0
EVA	0,99	-	-	-	99,23
C1-1	0,41	SEM		0,12	28,18
C1-2	0,43	PP		0,08	35,27
C1-3	0,56	EVA	0,12	0,29	26,46
C1-4	0,54	EVA		0,29	25,64
C1-5	0,57	SEM		0,12	44,18
C1-6	0,57	PP		0,06	50,87
C2-1	0,42	SEM		0,13	29,47
C2-2	0,42	PP		0,08	34,29
C2-3	0,70	EVA	0,13	0,27	42,87
C2-4	0,41	PP		0,08	32,40
C2-5	0,62	EVA		0,28	33,37
C2-6	0,63	SEM		0,13	50,11
C3-1	0,23	PP		0,09	13,37
C3-2	0,56	EVA		0,28	28,10
C3-3	0,61	SEM	0,12	0,12	48,99
C3-4	0,50	EVA		0,28	22,21
C3-5	0,53	SEM		0,12	41,55
C3-6	0,57	PP		0,05	51,94

Para avaliação dos efeitos dos parâmetros de entrada (Fatores), na extrusão dos compostos de borracha vulcanizados, com relação à fração solúvel resultante, utilizou-se a análise dos valores médios, via Taguchi, realizada pelo software MINITAB. As respostas obtidas nos experimentos foram adicionadas ao programa, juntamente com o DOE do projeto. Também foi utilizado o método de análise das variâncias (ANOVA) dos fatores. Com estes dois métodos tornou-se possível a obtenção de dados estatísticos que possibilitaram a comparação da maior influência entre os fatores (ANOVA), e entre os níveis dos fatores (Valores Médios). As projeções dos valores médios dos parâmetros, referentes aos resultados de fração solúvel relativa, estão ilustradas na Figura 5.3.

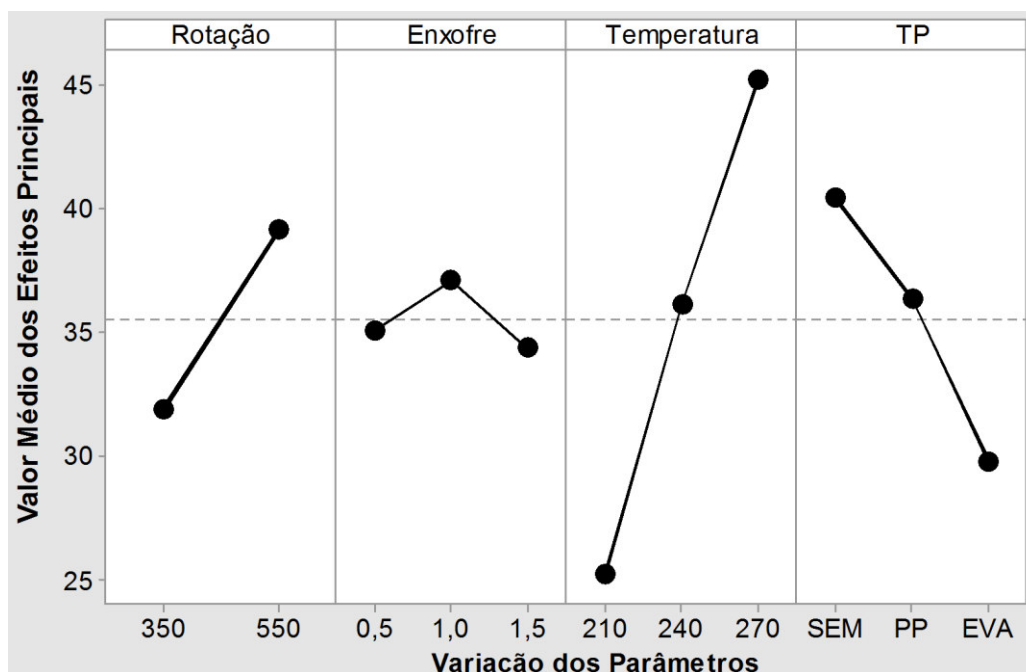


Figura 5.3 Valores médios referentes à fração solúvel relativa (FSr).

Analisando a Figura 5.3 pode-se avaliar a amplitude de variação dos valores médios referentes a cada nível dos fatores (parâmetros), elencando quais níveis são mais ou menos influentes na geração do resultado, no caso a fração solúvel relativa (FSr). Esta amplitude está representada numericamente na Tabela 5.5, em conjunto com a análise das variâncias dos resultados experimentais, obtida também através do software estatístico MINITAB.

Em referência a amplitude dos valores médios, é evidente a grande influência da temperatura de extrusão na flutuação da FSr sendo que o aumento da temperatura acarretou em aumento visível na FSr. Em segundo lugar em importância está o termoplástico utilizado. Verifica-se que a presença do termoplástico ocasionou uma redução na fração solúvel, sendo o EVA mais capaz de evitar a geração de FSr que o PP. A rotação das roscas tem influência menor, porém também importante, aumentando a fração solúvel do material com o aumento de sua velocidade de rotação. Este efeito da rotação se torna um pouco mais relevante após a constatação do menor grau de liberdade (GL) referente a este fator. Na análise da soma dos quadrados médios (SQM = SQ/GL), representada na Tabela 5.5, o grau de liberdade é considerado, fazendo

com que neste quesito, a rotação das roscas assuma o segundo lugar em influência no processo.

Tabela 5.5 Análise das variâncias (ANOVA) referente à FSr.

Análise das Variâncias					Taguchi
Parâmetro	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados (SQ)	Soma dos Quadrados Médios (SQM)	Valor- <i>p</i>	Valores Médios $\Delta_{\text{máx}}$
Rotação	1	236,68	236,68	0,014	7,25
Enxofre	2	23,83	11,91	0,650	2,72
Temperatura	2	1202,77	601,38	0,000	20,00
TP	2	345,9	172,95	0,015	10,64
Erro	10	264,7	26,47		
Total	17	2073,87			

Outros pontos importantes da Tabela 5.5 são o valor-*p* e a soma dos quadrados das variâncias (SQ). Em delineamentos de experimento, o valor-*p*, ou nível de significância, é utilizado para determinar quando um fator é estatisticamente significativo. O critério mais comum é a comparação do valor-*p* com 0,05, ou 5%. Se o valor-*p* é menor que 0,05, então o parâmetro é considerado significativo [34,35]. Na Tabela 5.5, observa-se que apenas o parâmetro enxofre é considerado estatisticamente insignificante, o mesmo observado pela pouca amplitude das médias segundo Taguchi. Já a soma dos quadrados (SQ) é um valor fundamental para a quantificação do efeito causado por um parâmetro, mediante a variância dos resultados em relação à média. Em linhas gerais, quanto maior for a soma dos quadrados, maior variação é causada pelo fator, tornando-o mais importante para o resultado. Para avaliação gráfica da soma dos quadrados, foi utilizado o Diagrama de Pareto, onde cada SQ representa uma porcentagem do total [34]. O gráfico de Pareto para a fração solúvel relativa encontrada após a extrusão está representado na Figura 5.4.

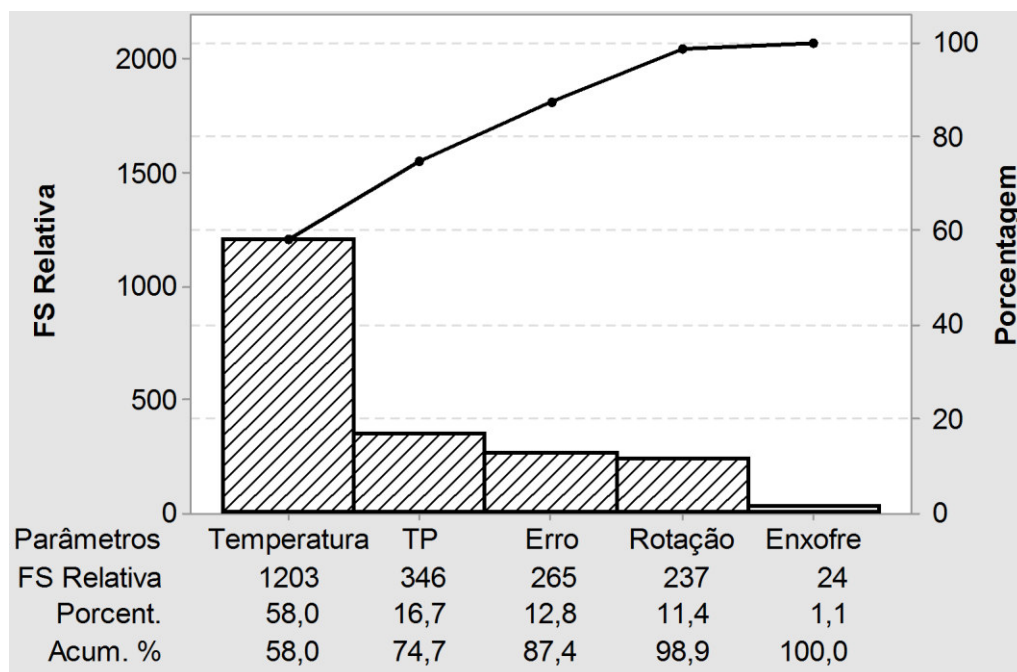


Figura 5.4 Diagrama de Pareto para a soma dos quadrados dos fatores relativos à FSr.

Novamente são confirmadas as maiores influências sendo motivadas pela variação da temperatura, com 58% de responsabilidade na soma dos quadrados totais. Em seguida os termoplásticos aparecem contribuindo com 16,7% e a rotação com 11,4% na variância dos resultados. Pode-se observar também um valor considerável de Erro aleatório, que pode ter sido causado por interações não calculadas ou imprecisões na prospecção dos resultados.

Conforme já era esperado e referenciado na literatura [42,43,61], a temperatura tem grande influência na geração da fração solúvel na extrusão, o que foi novamente constatado neste projeto. Com o aumento do calor fornecido ao material por condução pelo barril, verifica-se o aumento de suas vibrações atômicas, com conseqüente ruptura de ligações químicas. Esta ruptura ocorre de forma aleatória na rede polimérica, e esta aleatoriedade aumenta com o aumento do calor fornecido, resultando em quebra de ambas ligações cruzadas e ligações da cadeia principal. Segundo Horikx [48], a geração de fração solúvel é bem mais lenta quando há ruptura majoritária de ligações cruzadas, fato desejado para a desvulcanização. Em acordo, para a obtenção de um material desvulcanizado com menores perdas de massa molar devido à degradação da

cadeia principal, é preferencial o uso de temperaturas mais baixas, que resultaram em menores gerações de FS.

Outra observação importante sobre os resultados descritos anteriormente é a redução da FS relativa quando são utilizados termoplásticos como auxiliares de processo na extrusão por ERDCI. Este auxílio na redução da FS pode ter sido causado pela absorção de parte do calor fornecido ao sistema pelos termoplásticos durante o aumento de temperatura e fusão. Ao absorverem calor do sistema, principalmente nas transições térmicas de primeira ordem, os TP podem ter contribuído na homogeneização da distribuição de calor no composto, evitando parte da degradação das cadeias de BN. As diferenças entre os termoplásticos podem ser evidenciadas nas análises de DSC, que apresentam uma maior absorção de calor do EVA em relação ao PP (Figuras 5.15 e 5.16).

O efeito da rotação das roscas teve menor influência, porém o grau de liberdade no experimento também foi menor, o que pode ter influenciado o resultado. Independentemente deste fato, a diminuição da rotação das roscas apresentou melhora na fração solúvel resultante, diminuindo-a. O trabalho de Formela [39], analisado anteriormente, também verifica a influência da rotação das roscas, porém em uma maior faixa de valores entre 200 – 600 rpm, onde foi possível constatar maior degradação causada pelo aumento na velocidade de rotação. Si et al. [40] também verificou este efeito, porém em maiores taxas de cisalhamento, de 600 a 1200 rpm.

5.2.2 Densidade de ligações cruzadas (DLC)

Foram realizados ensaios de inchamento por imersão em solvente nas amostras processadas por extrusão, para obtenção do percentual de desvulcanização em cada amostra extrudada. Os ensaios nestas amostras tiveram a utilização do dispositivo “cesta” devido à instabilidade do gel inchado, conforme salientado na seção “Métodos”. Os resultados de DLC obtidos e a porcentagem de desvulcanização estão descritos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 Densidades de Ligações Cruzadas e porcentagem de desvulcanização das amostras extrudadas.

Amostra	DLC_a¹ [10⁻⁵ mol/cm³]	DLC_d² [10⁻⁵ mol/cm³]	Desvulcanização [%]
C1-1		1,71	92,55
C1-2		2,91	87,32
C1-3	22,99	3,13	86,36
C1-4		2,40	89,56
C1-5		2,55	88,89
C1-6		4,76	79,30
C2-1		1,93	93,74
C2-2		3,57	88,42
C2-3	30,80	4,11	86,64
C2-4		3,47	88,75
C2-5		2,80	90,92
C2-6		2,64	91,44
C3-1		3,44	91,00
C3-2		2,88	92,46
C3-3	38,23	2,70	92,93
C3-4		3,14	91,80
C3-5		2,40	93,72
C3-6		4,31	88,72

¹DLC_a antes da extrusão e ²DLC_d após a extrusão

Na Tabela 5.6, se destaca a elevada porcentagem de desvulcanização alcançada no processo, segundo este ensaio. Os valores de DLC caíram drasticamente, aproximadamente uma ordem de grandeza, ficando relativamente próximos àqueles dos compostos não vulcanizados C1N, C2N e C3N, que foram 0,79, 0,79 e 1,21 x 10⁻⁵ mol/cm³, respectivamente.

Os resultados de decaimento relativo na densidade de ligações cruzadas (porcentagem de desvulcanização), foram analisados estatisticamente pelo método dos valores médios e pela análise das variâncias. Segundo as amplitudes dos valores médios, apresentadas na Figura 5.5, os 3 fatores de importância efetiva no resultado são, em ordem decrescente de influência, o termoplástico auxiliar, o percentual de enxofre e a temperatura.

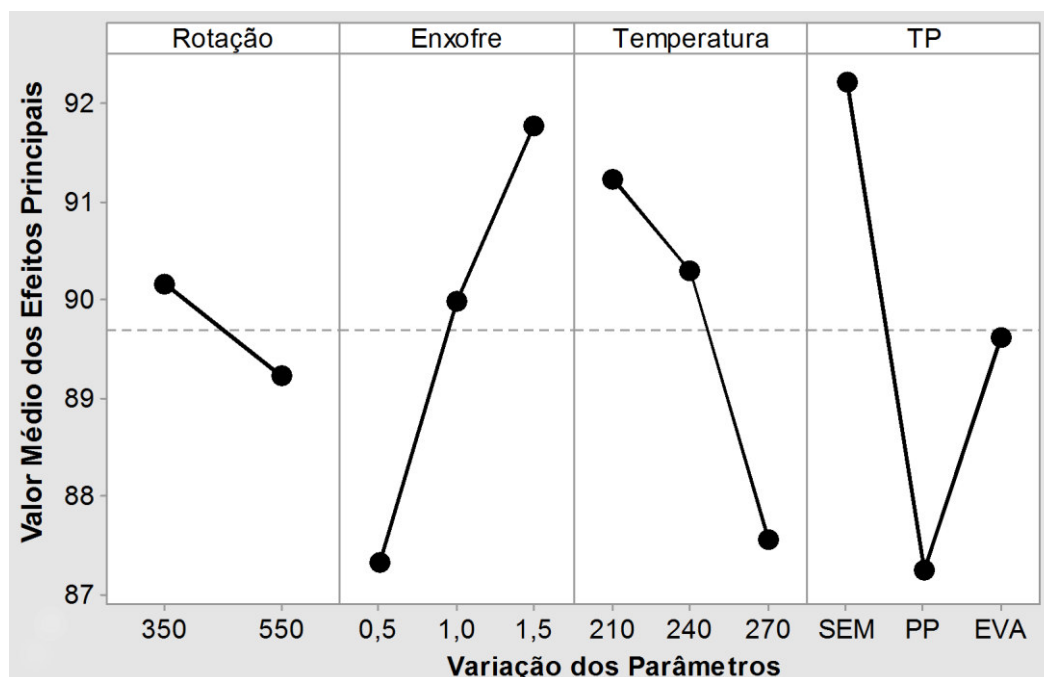


Figura 5.5 Valores médios referentes à porcentagem de desvulcanização.

A rotação das roscas apresenta pouca amplitude, o que é confirmado pela sua insignificância estatística considerando-se o valor- p igual a 0,257. Este valor é encontrado na análise das variâncias referente aos resultados de porcentagem de desvulcanização descrita na Tabela 5.7. Mesmo quando considerada a soma dos quadrados médios, a rotação das roscas não apresenta importância neste aspecto.

Tabela 5.7 Análise das variâncias (ANOVA) referente à porcentagem de desvulcanização.

Parâmetro	Análise das Variâncias				Taguchi
	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados (SQ)	Soma dos Quadrados Médios (SQM)	Valor- p	Valores Médios $\Delta_{\text{máx}}$
Rotação	1	3,846	3,846	0,257	0,92
Enxofre	2	59,939	29,97	0,003	4,44
Temperatura	2	43,532	21,766	0,008	3,67
TP	2	73,852	36,926	0,001	4,92
Erro	10	26,622	2,662		
Total	17	207,791			

Pela Tabela 5.7 é possível identificar, segundo o valor- p , a significância dos parâmetros TP, enxofre e temperatura, conforme confirmado pelas amplitudes médias. Também é viável a análise da soma dos quadrados médios de cada fator em relação à soma total dos mesmos, verificando-se a porcentagem de contribuição do parâmetro para o resultado. Novamente o Diagrama de Pareto foi utilizado para representação gráfica da SQ, pela Figura 5.6. No Diagrama de Pareto é possível observar a importância dos 3 fatores principais, representando 85,3% das consequências nos resultados.

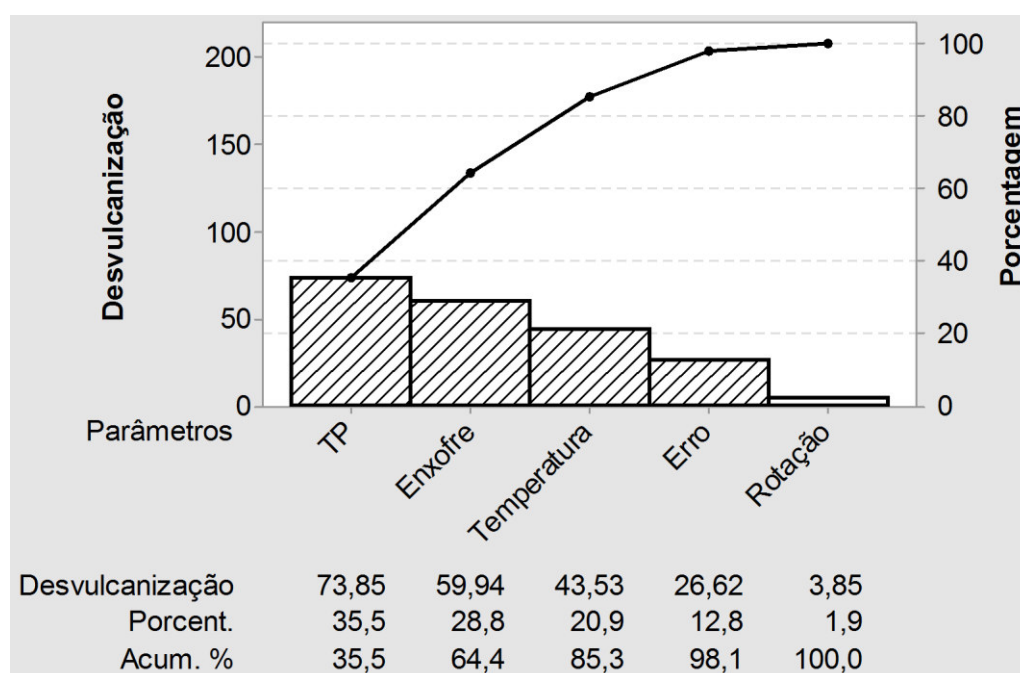


Figura 5.6. Diagrama de Pareto para a soma dos quadrados dos fatores relativos à porcentagem de desvulcanização.

A influência do termoplástico é interessante, visto que os valores médios são maiores para os compostos ausentes de TP. O EVA demonstrou desempenho superior ao PP no aumento da porcentagem de desvulcanização, porém também teve resultados inferiores ao composto sem adição. Esta relação pode ser explicada pela absorção de calor fornecida pelos termoplásticos que, além de diminuir a fração solúvel, também diminuem a porcentagem de desvulcanização, retirando calor do sistema. Considerando os resultados de fração solúvel relativa, pode-se dizer que a não adição de termoplásticos

auxiliares aumentou porcentagem de desvulcanização, entretanto também elevou a quantidade ruptura de ligações da cadeia principal da mesma forma, sem seletividade. Aliando os dois resultados e observando a alta desvulcanização na maioria das amostras, observa-se que a adição dos TP foi propícia para a seletividade, aliando índices satisfatórios de desvulcanização com menor degradação da cadeia principal (aumento de FSr). A diferença entre os TP também pode ser explicada pela diferença na absorção de calor e com adição do efeito de melhor compatibilidade apresentada por blendas BN/EVA [55].

Outro elemento importante para a variação da porcentagem de desvulcanização foi a concentração de enxofre na formulação. Esta concentração foi modificada para promover diferentes valores de módulo elástico e dureza no material, simulando experimentos em pneumáticos com compostos de borracha mais moles, intermediários e mais duros. De acordo com as amplitudes dos valores médios (Tabela 5.7), observa-se que o composto com maior módulo elástico, vulcanizado com 1,5 phr de enxofre, foi mais propenso à ruptura de ligações cruzadas do que os compostos menos rígidos. A porcentagem de desvulcanização aumentou na medida em que o composto se tornou mais compacto estruturalmente, ou seja, com maior DLC. Possivelmente, a ruptura de uma maior quantidade de ligações cruzadas nas amostras do composto C3, se deve a maior quantidade destas ligações sendo que as médias das DLC finais dos compostos extrudados, em relação a cada composto C1, C2 e C3 inicial, foram praticamente as mesmas (Tabela 5.6 – Valores de DLC_d). Isto pode ser uma evidência de que o processo atua quebrando ligações com maior facilidade até certo nível de DLC. Após este nível, a escassez de ligações cruzadas torna mais difícil a ruptura seletiva.

A temperatura do barril, por sua vez, aparece novamente como fator de importância no processo, de acordo com a análise das variâncias e amplitudes dos valores médios. O efeito é negativo, pois o aumento da temperatura causou uma diminuição na porcentagem de desvulcanização. Acredita-se que o maior calor fornecido na “plastificação” da borracha a torna menos viscosa, mitigando a ação de fatores mais seletivos na ruptura de ligações, no caso a tensão de

cisalhamento promovida pela rotação das roscas. Conforme literatura [36,46,47], a tensão de cisalhamento perpendicular à cadeia tem melhor efeito na seletividade de ruptura, atingindo mecanicamente as ligações cruzadas, que são menos rígidas elasticamente. Com o aumento da temperatura o material flui melhor e a tensão de cisalhamento diminui, reduzindo a influência mecânica.

5.2.3 Análise Energética da Extrusão

Foi realizado o estudo dos valores energéticos envolvidos no processo de extrusão por ERDCI. O valor teórico da energia térmica fornecida pelo barril foi calculado segundo a equação de condução térmica $Q = m.c.\Delta T$, onde m é a massa de material introduzido na extrusora, c o calor específico e ΔT a variação da temperatura absoluta em Kelvin [62]. A magnitude do calor específico da BN varia de acordo com a temperatura. Na faixa de temperatura de extrusão adotado, c encontra-se por volta de 2,0 J/(g.K), sendo este o valor usado para os cálculos.

Outra energia importante envolvida no processo é a energia elétrica consumida pelo motor na rotação das roscas. A energia elétrica envolvida em cada extrusão foi calculada pela equação $E = U.i. \Delta t$, onde U é a tensão da extrusora, no caso 220 V, i a corrente em ampères, fornecida pela extrusora, e Δt a variação do tempo. No processamento a variação do tempo se refere ao tempo total de extrusão, calculado através da taxa de alimentação da extrusora (10 kg/h). Como a massa de composto foi maior nas amostras com termoplásticos (TP), o Δt também aumentou. A Tabela 5.8 apresenta os dados de energia fornecida pelo motor e pelas resistências do barril, com a soma das energias totais. A amperagem transmitida é referente a subtração da corrente elétrica utilizada pelo motor quando com a rosca está cheia de polímero, durante a extrusão, menos a corrente obtida com a rosca girando com o barril vazio, a qual foi de 32 Ampères para as duas rotações (350 rpm e 550 rpm).

Tabela 5.8 Energias fornecidas no processamento de extrusão pelas resistências elétricas do barril e torque do motor.

Am	Energia Fornecida pelo Barril			Energia fornecida pelo motor (Roscas)			Energia total [kJ]
	Massa [g]	Varição Térmica [ΔT]	Calor Barril [kJ]	Amp. rosca cheia [A]	Amp. Transmitida [A]	Energia motor [kJ]	
C1-1	1200	185	444,0	41	9	856,4	1.300
C1-2	1335	215	574,1	37	5	528,7	1.102
C1-3	1335	245	654,2	36	4	422,9	1.077
C1-4	1335	185	494,0	39	7	740,1	1.234
C1-5	1200	215	516,0	38	6	570,9	1.086
C1-6	1335	245	654,2	36	4	422,9	1.077
C2-1	1200	185	444,0	43	11	1046,7	1.490
C2-2	1335	215	574,1	37	5	528,7	1.102
C2-3	1335	245	654,2	36	4	422,9	1.077
C2-4	1335	185	494,0	42	10	1057,3	1.551
C2-5	1335	215	574,1	37	5	528,7	1.102
C2-6	1200	245	588,0	35	3	285,5	873
C3-1	1335	185	494,0	37	5	528,7	1.022
C3-2	1335	215	574,1	40	8	845,9	1.419
C3-3	1200	245	588,0	35	3	285,5	873
C3-4	1335	185	494,0	42	10	1057,3	1.551
C3-5	1200	215	516,0	36	4	380,6	896
C3-6	1335	245	654,2	35	3	317,2	971

Na Tabela 5.8 verifica-se que a energia térmica fornecida pelo barril tem grande influência na energia total, não pelo seu valor absoluto, mas pela “plastificação” fornecida ao material, o que facilita a rotação das roscas. Com a melhor plastificação do composto, a geração de atrito interno causada pela tensão de cisalhamento fornecida pela rotação das roscas diminui.

Neste sentido, é válida a avaliação da Energia Mecânica Específica (EME) referente a cada experimento. Como o valor de energia térmica é teórico e sua influência está diretamente ligada ao torque do motor por meio das características reológicas do material, a utilização deste parâmetro se torna suficiente e mais próximo à realidade. Esse parâmetro considera a potência

fornecida pelo motor e o torque gerado nas roscas, devido à resistência que o composto de borracha oferece ao fluxo. A EME é a razão do torque calculado através da potência elétrica do motor pela vazão mássica de polímero na extrusão, conforme equação 2.14. A Tabela 5.9 apresenta os valores dessa grandeza em kJ.h/kg.

Tabela 5.9 Energia mecânica específica desenvolvida em cada extrusão.

Am	Rotação [rpm]	Amp. Transmitida [A]	EME [kJ.h/kg]
C1-1	350	9	5,40
C1-2	350	5	3,00
C1-3	350	4	2,40
C1-4	550	7	2,67
C1-5	550	6	2,29
C1-6	550	4	1,53
C2-1	350	11	6,60
C2-2	350	5	3,00
C2-3	350	4	2,40
C2-4	550	10	3,82
C2-5	550	5	1,91
C2-6	550	3	1,15
C3-1	350	5	3,00
C3-2	350	8	4,80
C3-3	350	3	1,80
C3-4	550	10	3,82
C3-5	550	4	1,53
C3-6	550	3	1,15

De posse destes valores, foram realizadas análises estatísticas levando em conta a variância dos resultados e a amplitude dos valores médios, com ajuda do software MINITAB. A Figura 5.7 apresenta a amplitude dos valores médios referente a cada nível dos parâmetros, e a Tabela 5.10 a análise das variâncias de cada fator de controle.

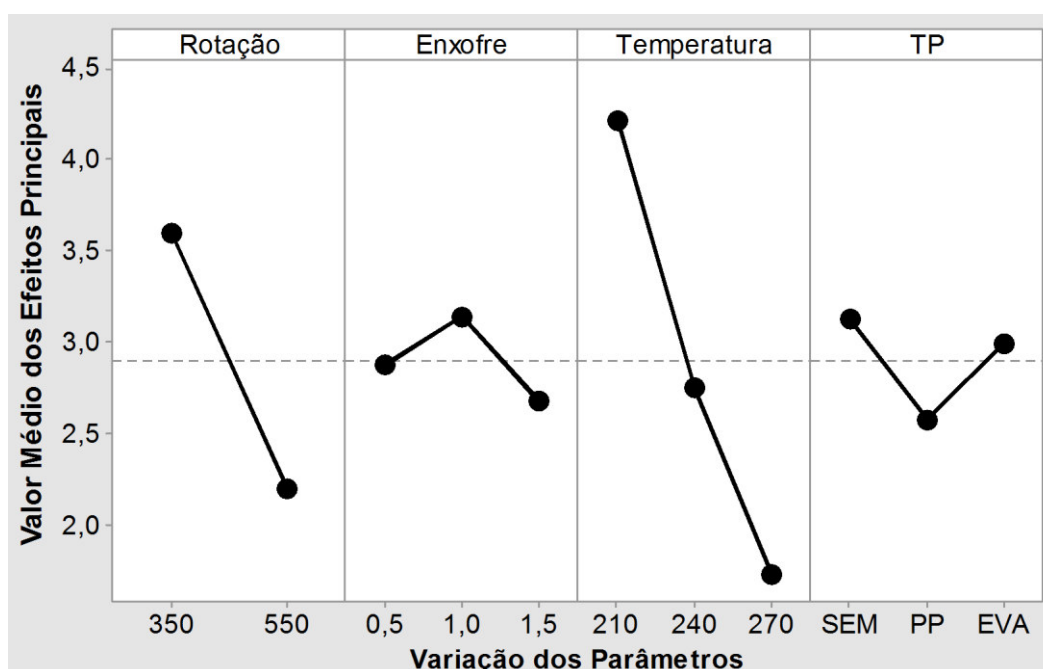


Figura 5.7 Valores médios referentes à EME para as principais variáveis avaliadas, velocidade de rotação das roscas, quantidade de enxofre, temperatura do barril e o termoplástico.

Tabela 5.10 Análise das variâncias (ANOVA) referente à EME.

Análise das Variâncias					Taguchi
Parâmetro	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados (SQ)	Soma dos Quadrados Médios (SQM)	Valor-p	Valores Médios $\Delta_{\text{máx}}$
Rotação	1	8,7223	8,7223	0,012	1,392
Enxofre	2	0,6485	0,3242	0,713	0,463
Temperatura	2	18,6507	9,3254	0,004	2,48
TP	2	0,9742	0,4871	0,607	0,545
Erro	10	9,2708	0,9271		
Total	17				

Analisando a Figura 5.7 e a Tabela 5.10 tem-se que, estatisticamente, a concentração de enxofre inicial e a presença de termoplástico não influenciaram significativamente na variação da energia mecânica específica fornecida pela rosca. Em contrapartida, a temperatura e a velocidade de rotação das roscas influenciaram no valor de EME fornecida ao material. O diagrama de Pareto da

Figura 5.8 apresenta a importância, em porcentagem, dos parâmetros para a variação do resultado.

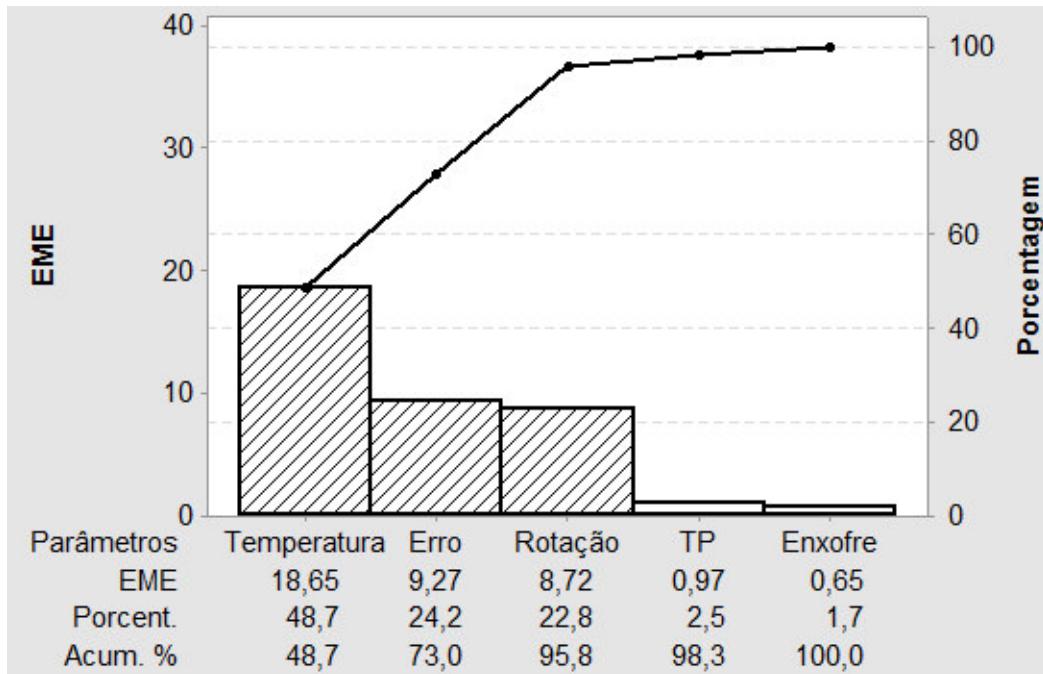


Figura 5.8 Diagrama de Pareto para a soma dos quadrados dos fatores relativos à energia mecânica específica.

Como citado anteriormente, a temperatura do barril tem influência significativa no torque desenvolvido pelo motor da extrusora. Mesmo não constando diretamente nos cálculos de EME, o fator temperatura tem a maior importância, devido ao efeito plastificante no material. Com o aumento da temperatura, o material se torna menos viscoso, diminuindo a resistência ao fluxo e à rotação das roscas. Essa propriedade é relevante no sentido de que melhora a processabilidade do material, diminuindo os custos de produção. Deve-se então buscar um balanço entre a produtividade melhorada pelo aumento da temperatura do barril e a degradação polimérica também encontrada neste sentido.

A velocidade de rotação das roscas teve em termos percentuais uma relevância secundária no valor de EME, sendo que o aumento na velocidade de rotação proporcionou uma queda na energia mecânica específica. Tem-se que o torque do motor diminuiu com o aumento na velocidade de rotação das roscas

para a mesma potência, segundo a equação 2.12. Com a redução do torque, a energia dissipada pelo motor diminui.

O fator erro se mostrou relativamente importante na variação da EME, representando aproximadamente $\frac{1}{4}$ do total da soma dos quadrados. Pode-se afirmar que interações entre os parâmetros do processo e sinais não controláveis possivelmente causaram este efeito. Outra observação é a falta de importância estatística dos fatores termoplásticos e enxofre. Acredita-se que exista interações de grau maior entre estes parâmetros e os outros, principalmente pela diferença no comportamento reológico dos termoplásticos e diferença de módulo elástico referente as diferentes concentrações de enxofre. No caso estas interações não foram encontradas devido à amostragem feita pelo método de Taguchi, onde as interações de longo alcance são consideradas inexistentes [35].

5.2.4 Análise de Horikx

A teoria de Horikx foi utilizada para a análise qualitativa do processo em relação a seletividade proporcionada pela ruptura de ligações cruzadas. Cada amostra teve sua porcentagem de desvulcanização, aqui chamada de decaimento relativo na densidade de ligações cruzadas, e fração solúvel relativa já caracterizadas anteriormente. Estas informações foram então plotadas em um gráfico de Horikx onde o eixo da abcissa representa a queda na DLC e o eixo das ordenadas as frações solúveis relativas. No mesmo gráfico, foram plotadas as curvas teóricas representativas da ruptura de ligações cruzadas e ruptura da cadeia principal que levaria a degradação do polímero. O gráfico está representado na Figura 5.9, onde cada ponto (estrela) se refere a uma amostra do experimento.

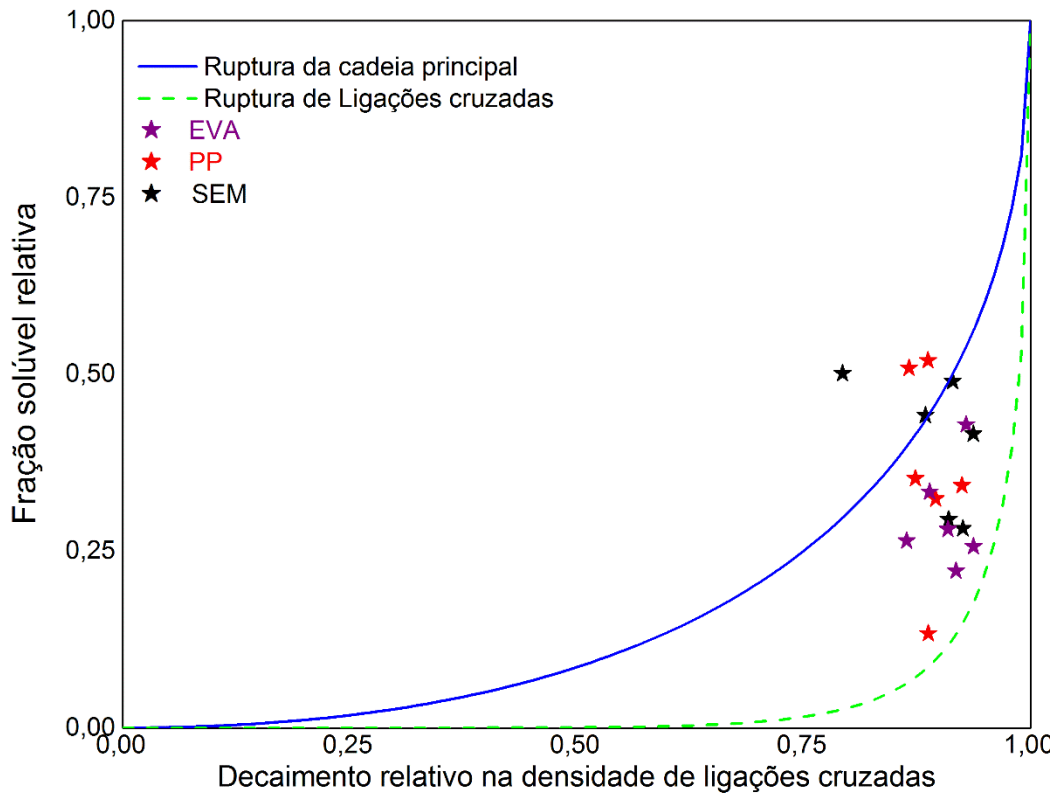


Figura 5.9 Gráfico de Horikx com as curvas teóricas e os resultados dos experimentos.

Em geral, pode-se observar bons resultados no experimento como um todo, com a representação dos pontos situada em sua maioria na faixa entre as curvas teóricas. Esta faixa representa que ligações cruzadas foram rompidas e também a cadeia principal foi danificada, sendo que a distância relativa do ponto experimental à cada uma destas curvas, define a proporção de ocorrência de cada cisão. Simplificando, quanto mais próximo o resultado estiver da curva de ruptura de ligações cruzadas, maior a seletividade do processo. A Figura 5.10 apresenta uma ampliação do gráfico anterior, com a identificação das amostras pela fração solúvel relativa encontrada.

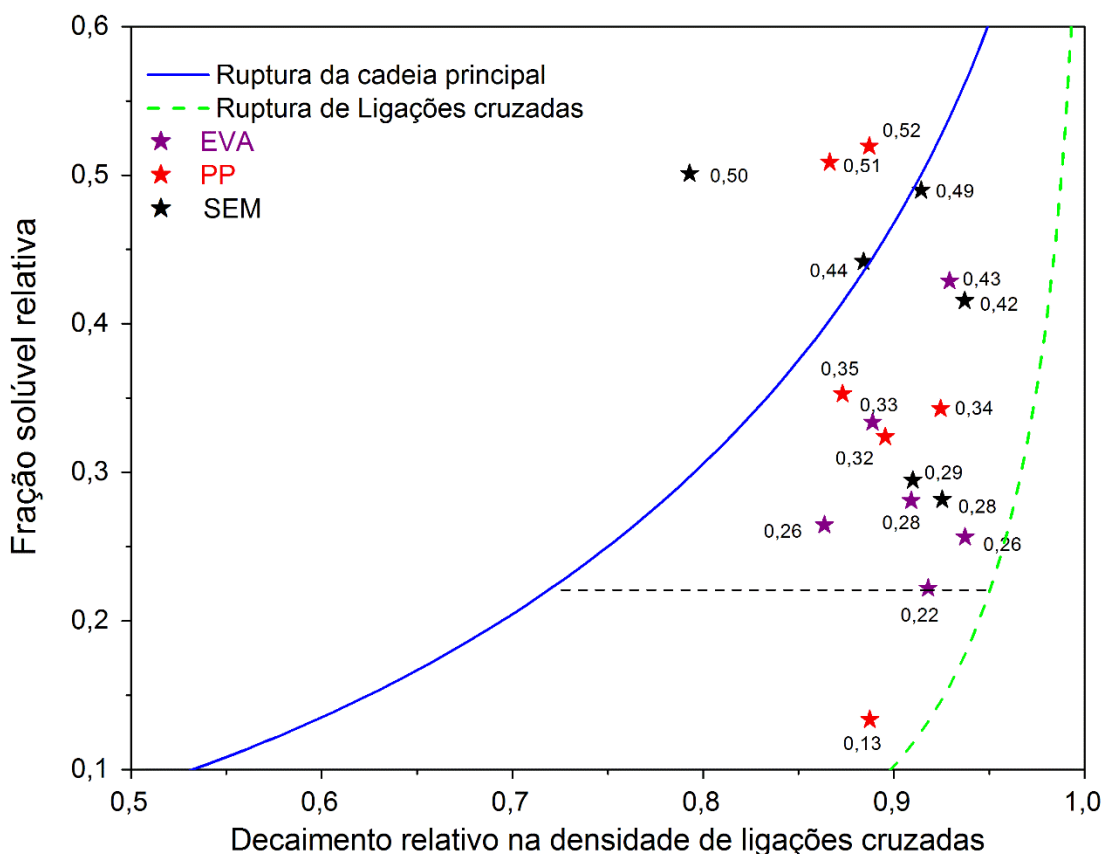


Figura 5.10 Ampliação do gráfico de Horikx com os resultados de FSr expostos.

Analisando o gráfico, é notável o melhor desempenho geral referente as amostras extrudadas com a adição de termoplásticos. O EVA apresentou os melhores efeitos segundo a teoria, com a disposição de todos seus resultados experimentais na faixa de seletividade de ruptura, e com boa proximidade à curva de ligações cruzadas. O PP mostrou bons resultados, porém mais dispersos no gráfico, com maior amplitude na fração solúvel relativa (vertical). As amostras sem adição de termoplásticos apresentaram maiores frações solúveis, o que neste caso representa maior degradação da cadeia principal.

Esta análise serviu de base para a escolha das amostras que seriam revulcanizadas para o desenvolvimento de novos compostos de borracha natural. A Tabela 5.11 apresenta os valores de distância de cada ponto à curva de ligações cruzadas, relativa ao comprimento total da faixa de seletividade, isto é, a distância entre as curvas (linha tracejada horizontal da Figura 5.10).

Tabela 5.11 Resultados da distância relativa, em porcentagem, do ponto experimental à curva de ruptura de ligações cruzadas. Valores dispostos em ordem crescente de distância.

Amostra	TP	FS Relativa [%]	Desvulcanização [%]	Distância ¹
C3-1	PP	13,37	91,00	9%
C1-4	EVA	25,64	89,56	11%
C3-4	EVA	22,21	91,80	13%
C1-1	SEM	28,18	92,55	20%
C3-2	EVA	28,10	92,46	29%
C2-1	SEM	29,47	93,74	32%
C2-2	PP	34,29	88,42	33%
C3-5	SEM	41,55	93,72	41%
C2-4	PP	32,40	88,75	48%
C1-3	EVA	26,46	86,36	49%
C2-3	EVA	42,87	86,64	52%
C2-5	EVA	33,37	90,92	56%
C1-2	PP	35,27	87,32	73%
C3-3	SEM	48,99	92,93	96%
C1-5	SEM	44,18	88,89	103%
C3-6	PP	51,94	88,72	152%
C1-6	PP	50,87	79,30	170%
C2-6	SEM	50,11	91,44	263%

¹Distância do ponto experimental à curva de ruptura de ligações cruzadas sobre a distância entre as curvas.

Na escolha das amostras para revulcanização as seguintes condições foram consideradas:

- Escolher amostras com os melhores e piores resultados, para discussão da validade de uso da teoria de Horikx na caracterização e julgamento do processo;

- Comparar entre amostras do mesmo composto inicial, isto é, com mesmo teor de enxofre;

- Comparar entre amostras com mesma condição de adição de termoplástico auxiliar.

Levando em consideração as condições, o primeiro passo foi avaliar a maior amplitude na Tabela 5.11, disposta em ordem crescente de distâncias. Esta amplitude foi encontrada entre os resultados da amostra C3-1 e C3-6 (Verde), que apresentam mesma concentração de enxofre e mesmo termoplástico auxiliar. A próxima maior amplitude foi observada entre os compostos C1-1 e C1-5 (Laranja), ambos com o mesmo teor de enxofre e sem termoplásticos em sua composição. Após essas escolhas, restaram as amostras do composto C2 e a comparação entre o termoplástico EVA, concatenado na escolha das amostras C2-3 e C2-5 (Azul). Apesar destas amostras terem resultados com baixa amplitude segundo Horikx, a análise dos resultados com relação as diferenças de fração solúvel e porcentagem de desvulcanização pôde ser realizada.

É importante salientar a natureza qualitativa desta análise de Horikx, sendo que, para a revulcanização e caracterização das propriedades mecânicas, outros fatores são levados em conta além da fração solúvel e porcentagem de desvulcanização. Também é necessário considerar a presença do negro-de-fumo nas composições, o que não foi contemplado pela teoria. Portanto, fatores como a interação entre as cadeias de borracha e o NF, presença de ligações cruzadas remanescentes, presença de termoplásticos e morfologia do composto desvulcanizado, interferem no processo de mistura e revulcanização, afetando o desempenho e estrutura do material resultante.

A Figura 5.11 apresenta as amostras selecionadas após secagem e retirada da umidade oriunda do resfriamento em água após a extrusão. Pode ser verificado um melhor acabamento superficial quando a temperatura de extrusão foi maior, com conseqüente aumento na fração solúvel. Por outro lado, as amostras C1-1 e C3-1, com melhores resultados segundo Horikx, apresentaram aparência grosseira, com aspecto granular.

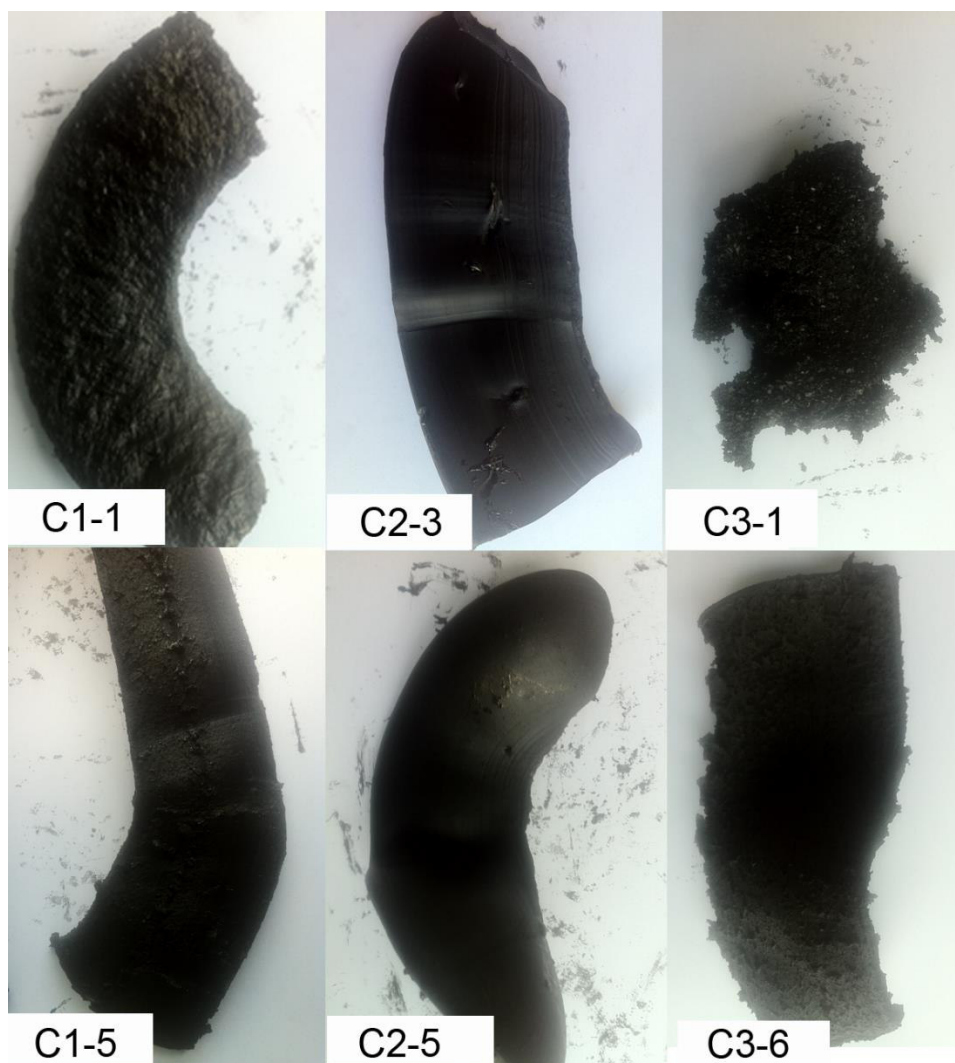


Figura 5.11 Fotos das amostras escolhidas para revulcanização após extrusão.

Os aspectos e resultados referentes as caracterizações dos compostos revulcanizados estão descritos no sub-item 5.3 deste capítulo.

5.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O uso da termogravimetria para a análise da desvulcanização de compostos elastoméricos é utilizada por diversos autores [21,22,31,63], sendo um dos métodos mais práticos na identificação da composição química e da estabilidade térmica dos compostos. A análise termogravimétrica (TGA) neste projeto foi realizada em amostras selecionadas, com objetivo de avaliar estas duas propriedades antes e após a extrusão. As amostras ensaiadas foram as vulcanizadas (C1, C2 e C3) e a fração solúvel das mesmas (FS-C1, FS-C2 e FS-

C3). As frações solúveis (FS) foram retiradas do ensaio de FS com a evaporação do solvente dos béqueres. Para avaliação dos efeitos da desvulcanização, a FS dos materiais escolhidos para a revulcanização foram ensaiados, sendo eles as amostras C1-1, C1-5, C2-3, C2-5, C3-1 e C3-6. Também foram avaliados os termoplásticos anteriormente e posteriormente a realização da extrusão dos mesmos. Os ensaios nos termoplásticos foram úteis para caracterização do material que foi adicionado e verificação do efeito da extrusão em suas propriedades.

As curvas termogravimétricas derivadas da Figura 5.12 mostram os picos de perda de massa do EVA e do PP virgens, ambos após processamento por extrusão à 350 rpm e 270 °C. O EVA apresenta 2 picos de degradação distintos, referentes ao conteúdo vinílico e ao etilênico [55,64]. Um deles, referente ao acetato de vinila, está situado na faixa entre 300 e 400 °C, com valor máximo por volta de 370 °C quando virgem e 360 °C quando extrudado. Houve aumento na perda de massa nesta faixa onde, com o processamento, a área equivalente da massa perdida passou de 14 % para 20 % em massa. Por outro lado, houve diminuição na perda de massa na faixa de 400 a 500 °C, de 86 % para 80 % após a extrusão, com o pico se mantendo próximo à 476 °C. Esta faixa representa a degradação do etileno presente neste copolímero [55,64]. Pode-se afirmar pela Figura 5.12 que a extrusão teve efeitos degradantes na estrutura molecular com a perda de massa de conteúdo mais estável.

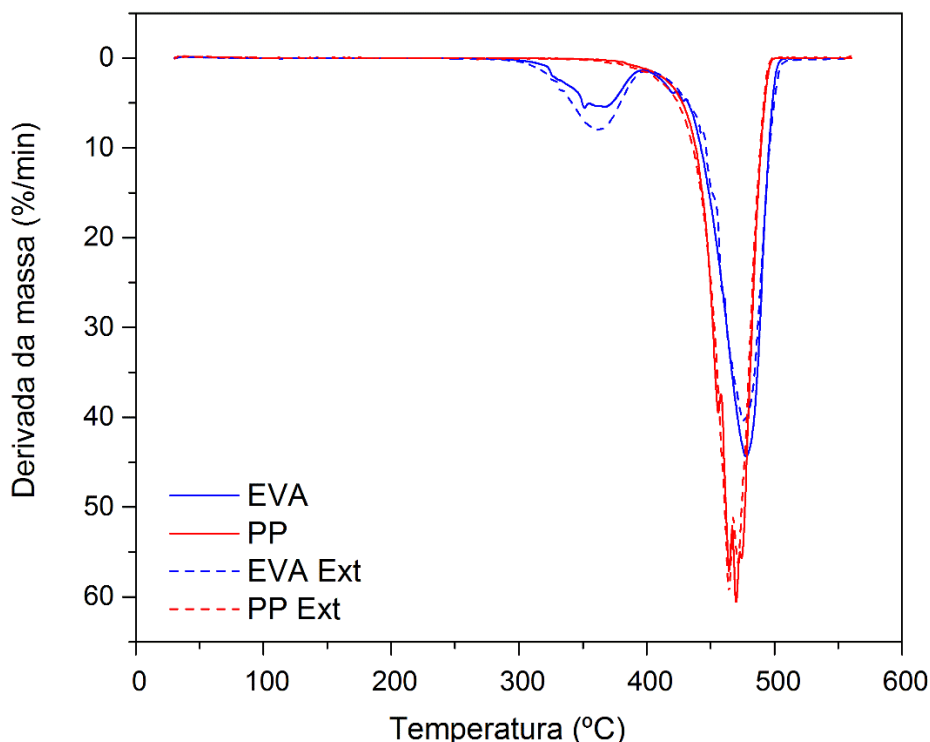


Figura 5.12 Curvas termogravimétricas derivadas dos termoplásticos (TP) antes e após a extrusão.

As curvas vermelhas da Figura 5.12 representam as termogravimetrias derivadas do PP. É possível observar destas curvas que o PP não sofreu grandes mudanças em sua estrutura, sendo praticamente estável durante o processo de extrusão. A ligeira mudança presente está na diminuição do pico de degradação máxima de 469 °C para 464 °C, situado na faixa de perda de massa entre 400 e 500 °C. A caracterização destes polímeros foi essencialmente importante para verificação de suas presenças nas termogravimetrias dos compostos de BN extrudados.

O composto de BN vulcanizado e sua fração solúvel também foram analisados por termogravimetria. A Figura 5.13 apresenta as curvas de decomposição térmica das amostras dos compostos C1, C2 e C3, e de suas frações solúveis. Regiões aproximadas foram delimitadas nos gráficos para melhor visualização das faixas de decomposição do material, referenciando os principais componentes presentes na mesma. No intervalo entre 100 °C e 300 °C observa-se perdas de massa que se referem a decomposição de aditivos e resíduos com baixa massa molar como óleos, oligômeros e resíduos do processo

de vulcanização e desvulcanização [22]. A degradação da BN ocorre na faixa entre 300-450 °C com pico em torno de 385 °C [21]. O último intervalo de perda de massa ocorreu a troca de gás nitrogênio para oxigênio em 550 °C, fazendo com que ocorresse a termooxidação do negro de fumo.

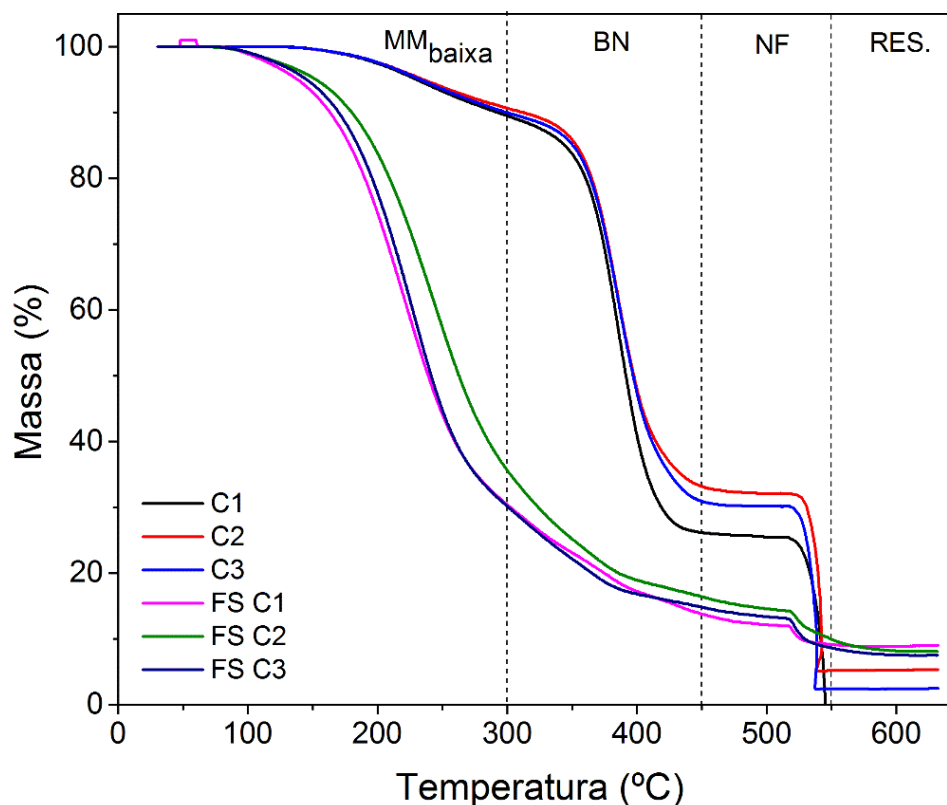


Figura 5.13 Curvas termogravimétricas dos compostos vulcanizados de BN e de suas frações solúveis.

O gráfico da Figura 5.13 fornece uma boa distinção entre o conteúdo do material vulcanizado e de sua fração solúvel, porém pouca diferença entre os compostos entre si. É importante notar que a fração solúvel que foi analisada está presente em sua totalidade no material vulcanizado, visto que a análise foi feita em amostras distintas. Sendo assim, pode ser observado que a mesma massa de compostos de baixa massa molar presente no elastômero vulcanizado como um todo, por volta de 10 %, representa uma grande parte em massa da fração solúvel ensaiada, aproximadamente 70%. Esta constatação verifica a ocorrência de extração dos compostos de baixo peso molecular e óleos realizada

em solvente e a falta de solubilização da rede de borracha natural vulcanizada, visto a pouca presença de BN na fração solúvel.

Ainda com relação a Figura 5.13, entende-se que a fração de BN na parte extraída é de aproximadamente 15% em massa, correspondente a cadeias de borracha não interligadas por ligações cruzadas, e cadeias menores com baixa massa molar. Na Tabela 5.12 estão relacionados todos valores de perda de massa e temperaturas de taxa de degradação máxima (pico da curva termogravimétrica com a massa derivada pelo tempo, DTG), referentes a cada componente dos compostos de borracha natural, das frações solúveis dos mesmos e dos compostos extrudados. Assim, pode-se observar um maior valor de concentração de BN no elastômero vulcanizado, evidenciando novamente a não solubilização da rede de ligações cruzadas da BN. Outra hipótese evidenciada é a de que compostos de BN de menor massa molar foram extraídas nos ensaios de FS. Essa evidência está na redução dos valores de pico de degradação, quando comparados os compostos virgens e suas partes solúveis. A BN presente nas frações solúveis tem pico de degradação máxima anterior, com variação próxima de 17 °C no caso dos compostos C2. Tem-se da literatura que a redução da massa molar influencia o comportamento térmico dos polímeros, neste caso, a redução do comprimento das cadeias leva a menores temperaturas de degradação [10]. A presença destes compostos de menores comprimentos de cadeia, se deve, além da própria variação de massa molar intrínseca aos polímeros, ao processo de mastigação no banbury e na posterior mistura no misturador de rolos.

Tabela 5.12 Valores de perda de massa e temperaturas de pico de degradação referentes a cada componente dos compostos de BN. M_{loss} é a massa perdida e T_{pico} a temperatura de taxa de degradação máxima.

Am.	MM baixa	BN		PP		EVA		NF		Res.
	M_{loss} (%)	M_{loss} (%)	T_{pico} (°C)	M_{loss} (%)	T_{pico} (°C)	M_{loss} (%)	T_{pico} (°C)	M_{loss} (%)	T_{pico} (°C)	M_{loss} (%)
C1	10,7	63,1	385	-	-	-	-	33,4	542	-
C2	9,9	57,7	385	-	-	-	-	26,9	539	5,2
C3	10,7	59,0	385	-	-	-	-	27,8	536	2,4
FS-C1	69,2	17,0	379	-	-	-	-	3,3	521	8,9
FS-C2	70,2	13,2	368	-	-	-	-	6,4	523	8,1
FS-C3	69,9	15,2	369	-	-	-	-	5,4	522	7,8
FS-C1-1	20,1	77,0	382	-	-	-	-	-	-	1,7
FS-C1-5	15,5	79,3	385	-	-	-	-	1,3	532	1,8
FS-C2-3	10,9	69,5	386	-	-	11,7	471	5,1	559	2,6
FS-C2-5	11,5	70,5	388	-	-	16,6	470	-	-	1,6
FS-C3-1	29,5	65,7	380	1,3	467	-	-	0,8	523	1,9
FS-C3-6	12,4	82,6	383	1,0	467	-	-	-	-	3,4

Outro aditivo que apresentou grande redução em seu percentual em massa foi o negro-de-fumo (NF). No composto vulcanizado o teor de NF estava entre 27 e 33%, já na fração solúvel sua massa girou em torno dos 5%. A presença de NF na FS, possivelmente ocorreu devido à falta de completa homogeneização das partículas nanométricas no composto de BN, causando sua liberação do retículo, quando em solução e após o inchamento da rede. A quantidade de resíduos final é relativa a presença de compostos aromáticos, os quais geram mais resíduo devido sua alta razão carbono/hidrogênio, e elementos inorgânicos da formulação como o zinco, oxigênio e possíveis contaminações presentes nos materiais e nos processos [58]. A maior quantidade de resíduos nas termogravimetrias das frações solúveis dos compostos vulcanizados representa uma maior quantidade de óleos aromáticos presentes nestas amostras. Nunes [1] confirma a identidade inorgânica dos resíduos da decomposição por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-

X (EDS) após a queima de um composto de BN não vulcanizado, evidenciando a presença de C e Zn como elementos principais.

As frações solúveis dos compostos extrudados foram também ensaiadas por termogravimetria, nas mesmas condições de operação do ensaio anterior. A Figura 5.14 apresenta as curvas termogravimétricas deste ensaio e duas curvas comparativas retiradas do ensaio anterior. Primariamente, é visível a maior aproximação das curvas das amostras extrudadas ao perfil curva do material vulcanizado. Isto evidencia a desvulcanização dos compostos, tornando a massa de elementos de baixa massa molar, oligômeros e óleos menos presenciável e a massa de borracha natural abundante.

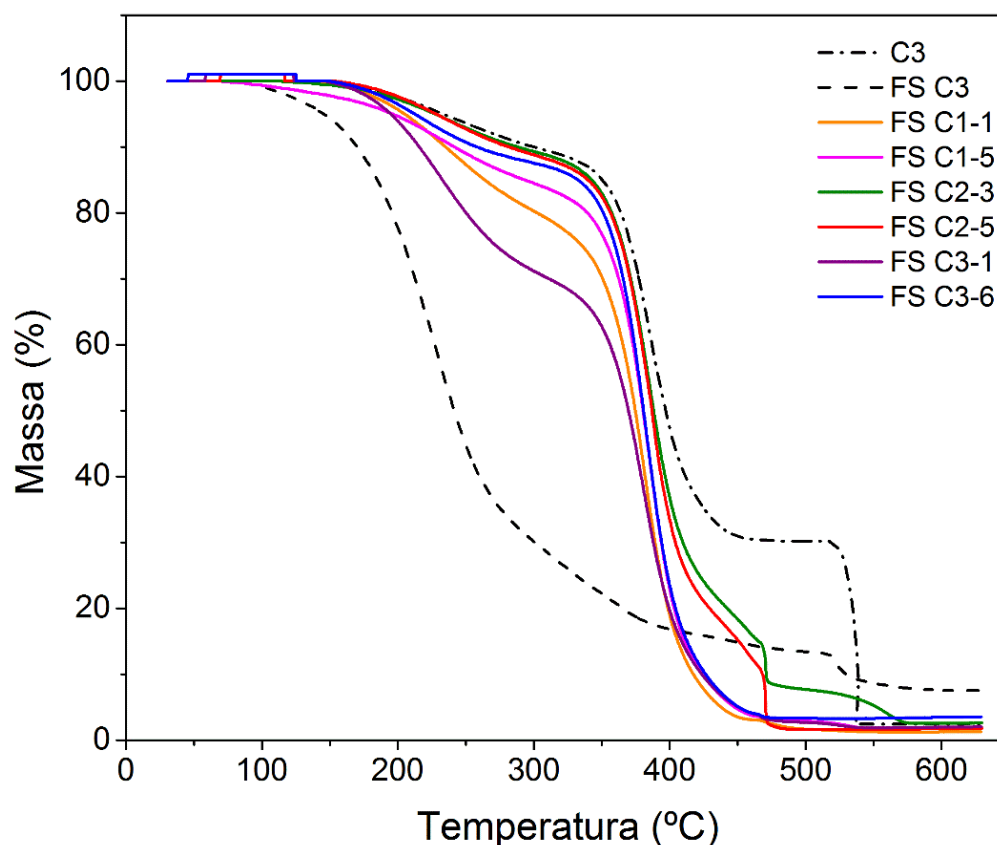


Figura 5.14 Curvas termogravimétricas das frações solúveis dos compostos extrudados.

O gráfico da Figura 5.14 tem seus valores de perdas de massa e temperaturas de taxa de degradação máxima apresentados na Tabela 5.12. Analisando primeiramente a massa de borracha natural, observa-se que houve

significante aumento de concentração do polímero na fração solúvel do material desvulcanizado, em relação a FS do composto vulcanizado. Estes dados corroboram a teoria de quebra de ligações cruzadas juntamente com os ensaios de inchamento. Após a extrusão, segmentos de cadeia livres devido à quebra de cadeia principal ou ruptura de ligações cruzadas são liberadas do composto inchado por imersão em solvente compatível, no caso o xileno.

Uma análise que evidencia uma possível seletividade na ruptura de ligações cruzadas é a observação dos valores alcançados nas temperaturas de máxima degradação dos materiais extrudados, as quais se mantiveram em torno de 385 °C, que é o valor encontrado nas referências e nas termogravimetrias dos compostos vulcanizados. Visto estes valores, é possível dizer que a extrusão liberou mais BN na solução e esta BN tem massa molar maior, mais próxima à do composto virgem, visto a melhor estabilidade térmica alcançada. Uma possível estabilização térmica referente ao EVA pode ser observada, visto que os compostos com maiores picos de degradação máxima são os que tiveram a adição deste termoplástico durante a extrusão.

Nas amostras C2-3, C2-5, C3-1 e C3-6 observa-se a presença de termoplásticos, os quais foram adicionados para auxiliar a seletividade na quebra de ligações. Conforme a caracterização dos mesmos feita anteriormente (Figura 5.12), pode-se confirmar a presença de ambos TP nas frações solúveis da amostra. Lembrando também o ensaio de fração solúvel realizada nos TP puros após a extrusão (Tabela 5.4), foi visto que o EVA era totalmente solúvel em xileno e que o PP era totalmente insolúvel, nas condições de extração utilizadas. Essa diferença de solubilidade é comprovada pela termogravimetria, sendo que é observável uma boa porcentagem de perda de massa do EVA nos compostos C2-X e uma pequena concentração de PP nos compostos C3-X, que é provavelmente referente a partículas de PP desestabilizadas no processo de extrusão.

O teor de resíduos dos extrudados foi pequeno relativamente aos outros compostos ensaiados, provavelmente devido a maior ponderação da massa de BN. Algumas amostras não apresentaram NF em sua composição e outras um nível baixo. Provavelmente ocorreu uma melhora na mistura entre BN e NF após

a desvulcanização devido ao processo de extrusão em rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, ideal para mistura de cargas.

5.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada nas amostras de composto virgem e nas frações solúveis do composto vulcanizado e dos materiais extrudados. Também foram ensaiados os termoplásticos PP e EVA puros e após extrusão. Este ensaio fornece informações das variações da capacidade calorífica, através da medida do fluxo de calor fornecido para a amostra e para a referência. Estas variações acontecem quando o material ensaiado passa por transformações químicas ou físicas, resultando em variações da linha base de fluxo de calor. Para elastômeros em geral, 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, com aumento considerável na mobilidade das cadeias. Considerando um eixo exotérmico, a variação na T_g é representada por uma queda no fluxo de calor, representando uma transição termodinâmica de segunda ordem, representada na curva de DSC por uma variação na linha base. O ensaio é amplamente utilizado na literatura para identificação e observação do desempenho térmico de compostos com borracha natural [22,51,56].

As análises de DSC dos termoplásticos foram realizadas para caracterizar as temperaturas e faixas de transição térmica, principalmente a temperatura de fusão (T_m), para que sua presença seja identificada nas amostras de BN, visto a incorporação dos termoplásticos no processo de extrusão. Os termogramas resultantes dos ensaios com 2 aquecimentos estão representados nas Figuras 5.15 e 5.16.

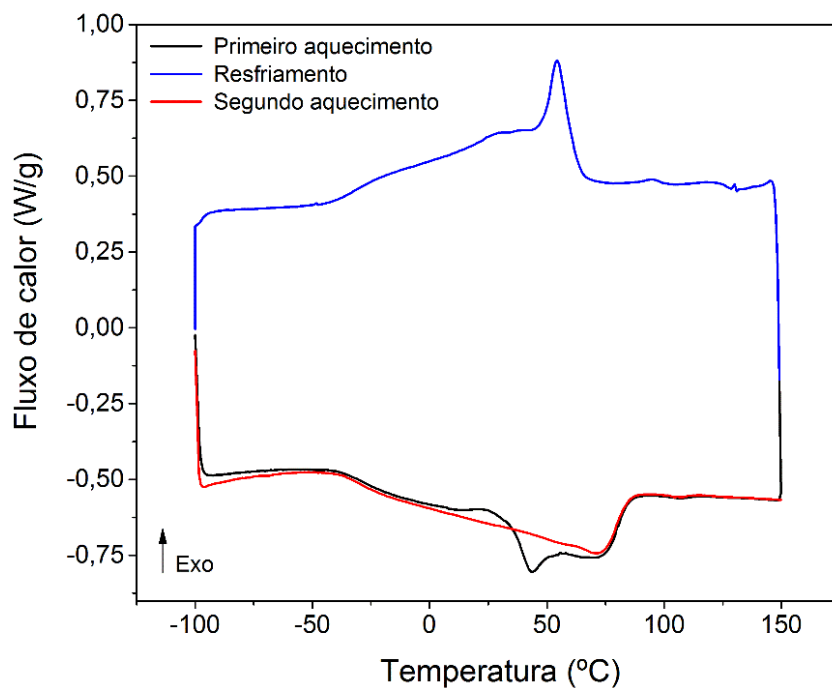


Figura 5.15 Termograma de DSC do EVA após extrusão.

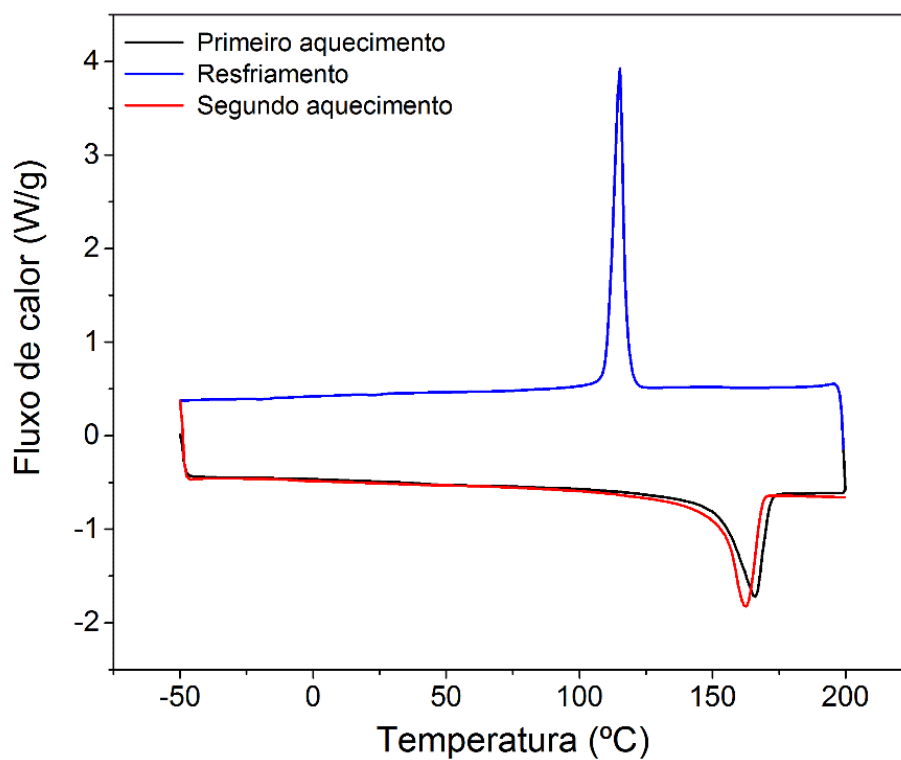


Figura 5.16 Termograma de DSC do PP após extrusão.

O EVA apresentou uma variação entre as curvas do primeiro e do segundo aquecimento. Acredita-se que no primeiro aquecimento o histórico do processamento realizado em extrusora foi normalizado, com a liberação de tensões residuais e subprodutos, visto a similaridade no perfil do resfriamento com o segundo aquecimento. No resfriamento, a formação de uma estrutura ordenada é observada entre 55°C e -20°C (T_g), com um pico seguido de um ombro largo. O pico exotérmico representa uma temperatura de transição de primeira ordem, no caso a cristalização das cadeias de etileno. Já o ombro, representa a ordenação dos grupos vinil-acetato, por uma transição de primeira ordem com variação acentuada na linha base. Esta ordenação acontece por difusão destes segmentos de cadeia, a qual é dificultada pela cristalização da cadeia principal [56,65]. No segundo aquecimento esta estrutura é desfeita, com a transição vítrea perceptível por volta de -30 °C e seguida por outra variação de segunda ordem, que segue até aproximadamente 50 °C, onde a fusão tem início e apresenta pico por volta 75°C, próximo a valores encontrados na literatura [65].

O PP apresentou comportamento térmico bem definido, com as temperaturas de fusão e cristalização visíveis e distintas. A fusão teve pequena variação no segundo aquecimento, antecipando o pico de 165 °C para 162 °C, devido a normalização do material extrudado. A temperatura de cristalização (T_c) teve pico por volta de 115 °C e a transição vítrea não foi perceptível.

A observação das transições térmicas dos compostos de borracha natural foi realizada em amostras de material não vulcanizado e nas frações solúveis dos compostos vulcanizados, com termogramas apresentados na Figura 5.17. A principal verificação é feita na obtenção da T_g referente à BN. De acordo com a literatura, a BN não vulcanizada e não aditivada e a BN vulcanizada têm T_g situada em -72 °C e -63 °C, respectivamente [66]. Entretanto, quando aditivada e dependendo da formulação do composto, a BN vulcanizada pode apresentar T_g em patamares superiores, com a mobilidade das cadeias atingida em temperaturas maiores. Em estudo de Dall'Antônia et al. [66], cinco compostos de borracha natural proveniente de diferentes clones foram vulcanizados e suas temperaturas de transição vítrea foram medidas, encontrando-se em uma faixa entre -57 e -59 °C. Esta diminuição se refere principalmente a presença de

cargas de reforço, no caso o NF, o qual é revestido pela borracha ancorando-a [60].

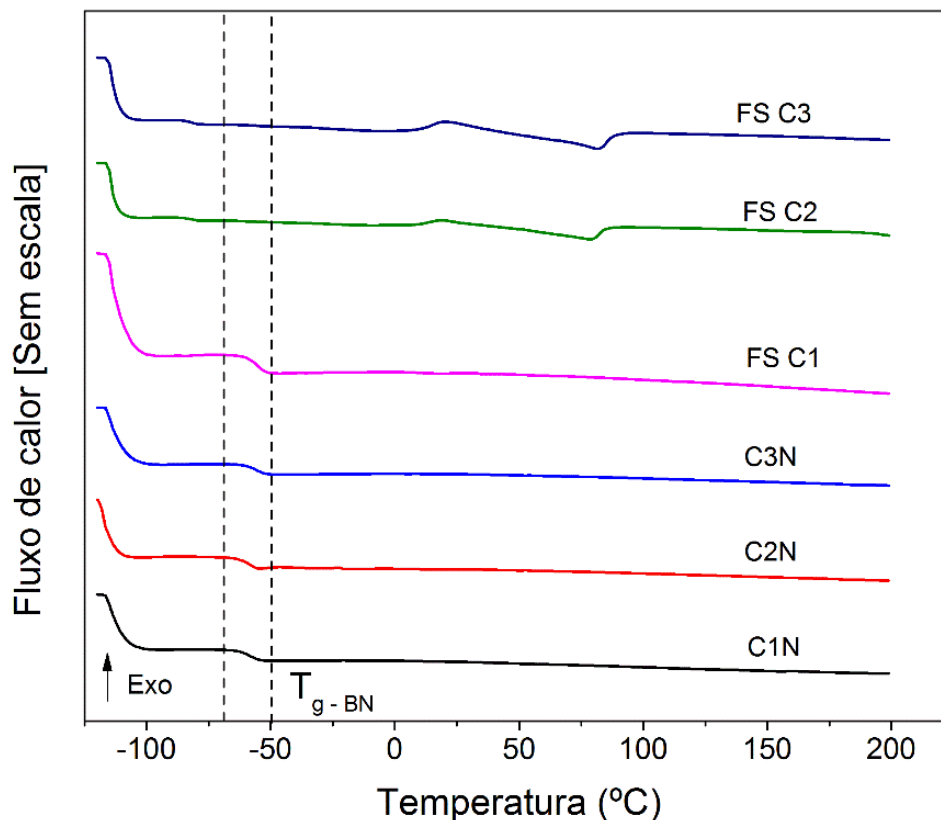


Figura 5.17 Termogramas de DSC dos compostos C1, C2 e C3 não vulcanizados e das FS dos mesmos compostos após vulcanização.

Nas curvas referentes ao composto não vulcanizado foi possível notar a presença da BN, devido à variação da linha base do fluxo de calor. Essa transição é equivalente a T_g encontrada na literatura e tem valores médios equivalentes a -59, -59 e -56 °C, para C1N, C2N e C3N, respectivamente. Novamente a pré-vulcanização referente ao composto C3 pode ser evidenciada, resultando na maior restrição de movimento e conseqüente aumento da temperatura de transição vítrea de -59 °C para -56 °C. Nenhuma outra transição térmica pôde ser evidenciada, salientando o caráter amorfo da BN. Nas curvas referentes às frações solúveis, a amostra FS C1 apresentou comportamento similar aos das BN não vulcanizadas, com T_g definida e com valor médio em -56 °C. Pela semelhança entre estas curvas, pode-se dizer que a amostragem da

FS utilizada teve na composição elementos sem vulcanização, com a presença de BN, negro-de-fumo e outros aditivos não reagidos no processo.

Já nas frações solúveis dos compostos C2 e C3 foram encontradas curvas de DSC com perfis diferentes, sem a T_g da BN definida, com duas transições térmicas de primeira ordem e com uma pequena T_g presenciável por volta de -80°C . Este fenômeno pode ser referente a reações de formação e decomposição ocorrentes entre os compostos de baixa massa molar e elementos livres presentes nestas amostras. Os primeiros aquecimentos das duas amostras apresentaram picos endotérmicos próximo a 120°C e 160°C , referentes à fusão de enxofre cristalino e sua polimerização por abertura de anel [67]. Presume-se que este enxofre e outros elementos formaram algum tipo de polímero ou oligômero metaestável, pois o perfil do segundo aquecimento manteve-se após a repetição do ensaio com três aquecimentos. Este fenômeno não foi estudado a fundo neste projeto devido a sua identificação próxima ao término desta dissertação, e sua baixa relevância no contexto geral do estudo.

Após a extrusão, os compostos escolhidos para a revulcanização tiveram suas frações solúveis ensaiadas por DSC. A Figura 5.18 apresenta o termograma com as curvas de DSC referentes a estes compostos. Nas amostras FS 2-3 e FS 2-5 foi possível observar uma pequena área referente à fusão do EVA por volta de 79°C .

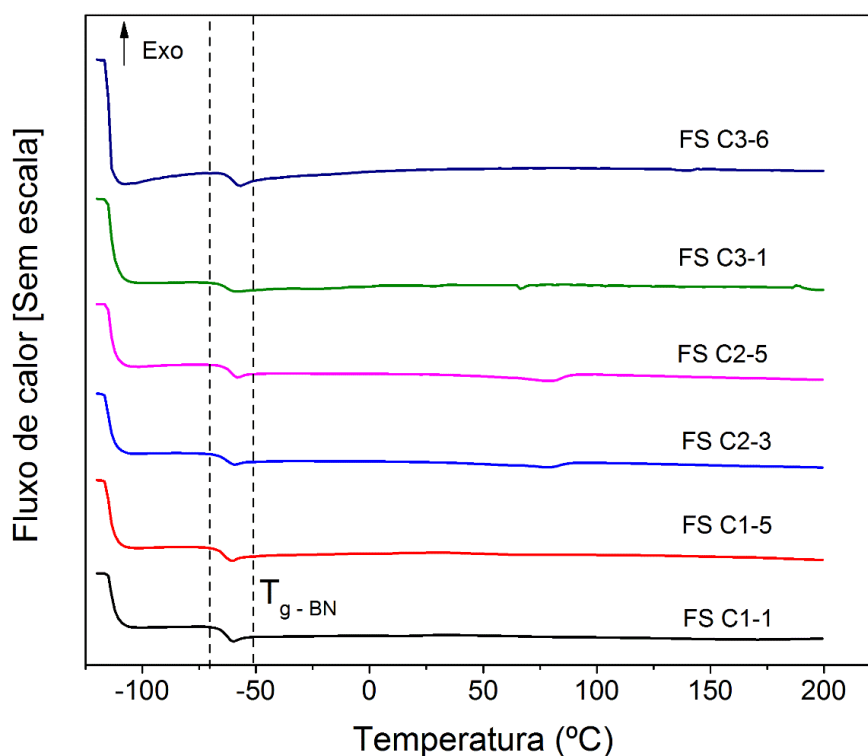


Figura 5.18 Termograma de DSC das frações solúveis das amostras extrudadas

No termograma da Figura 5.18 é possível observar um vale após a faixa de transição vítrea, referente a liberação de tensões residuais presente no polímero após processamento com aplicação de altas tensões cisalhantes. Com relação à T_g da borracha natural, todas amostras extrudadas apresentaram faixa de transição perceptível, com redução nos valores médios de T_g . O maior valor encontrado foi de $-61,6^\circ\text{C}$ para a amostra FS C3-6, e o menor valor igual -65°C para a FS C1-5. Todos valores de T_g foram menores que os encontrados nos compostos não-vulcanizados, que estavam entre -56 e 59°C , podendo representar uma melhor liberação das cadeias de borracha natural do retículo, desincorporação da BN nas partículas de NF ou redução da massa molar. Em conjunto com os valores de termogravimetria obtidos anteriormente, é possível então verificar a quantidade de BN presente na fração solúvel dos materiais extrudados e também sua qualidade, referente à mobilidade das cadeias livres. Com isso, sugere-se que o composto FS C3-6 apresentou melhor desempenho nos ensaios térmicos, com a obtenção simultânea da maior concentração de BN em sua composição, 82,6% e maior temperatura de transição vítrea,

aproximadamente $-61,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isto quando se considera a hipótese de que a redução da T_g é resultado da redução da massa molar, já que a quantidade de NF nas termogravimetrias é pequena. Outras conclusões referentes aos outros compostos não foram possíveis, devido à variedade nos parâmetros de processo e falta de correlação entre as concentrações de BN e as temperaturas de transição vítrea

5.2.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada nos compostos para a observação dos grupos funcionais, composição química do material e a variação desta estrutura após processamento por extrusão em rosca dupla. Esta técnica é bastante utilizada para o estudo da desvulcanização de compostos de borracha natural, principalmente para a caracterização de compostos intermediários formados após processamento de regeneração [53,63,68–73]. Outra referência importante é a norma ASTM D3677, focada na caracterização de compostos elastoméricos por espectroscopia no infravermelho.

As amostras dos compostos C1, C2 e C3 foram ensaiadas quando vulcanizadas, sendo necessária prévia pirólise para obtenção de material adequado, capaz de formar um filme na pastilha de KBr. Os ensaios também foram realizados nas frações solúveis destes compostos e nas frações solúveis dos materiais desvulcanizados. Os espectros de absorção das radiações eletromagnéticas no infravermelho aplicadas aos compostos vulcanizados estão apresentados na Figura 5.19. Os principais picos de absorção referentes aos grupos ligados à borracha natural foram indicados.

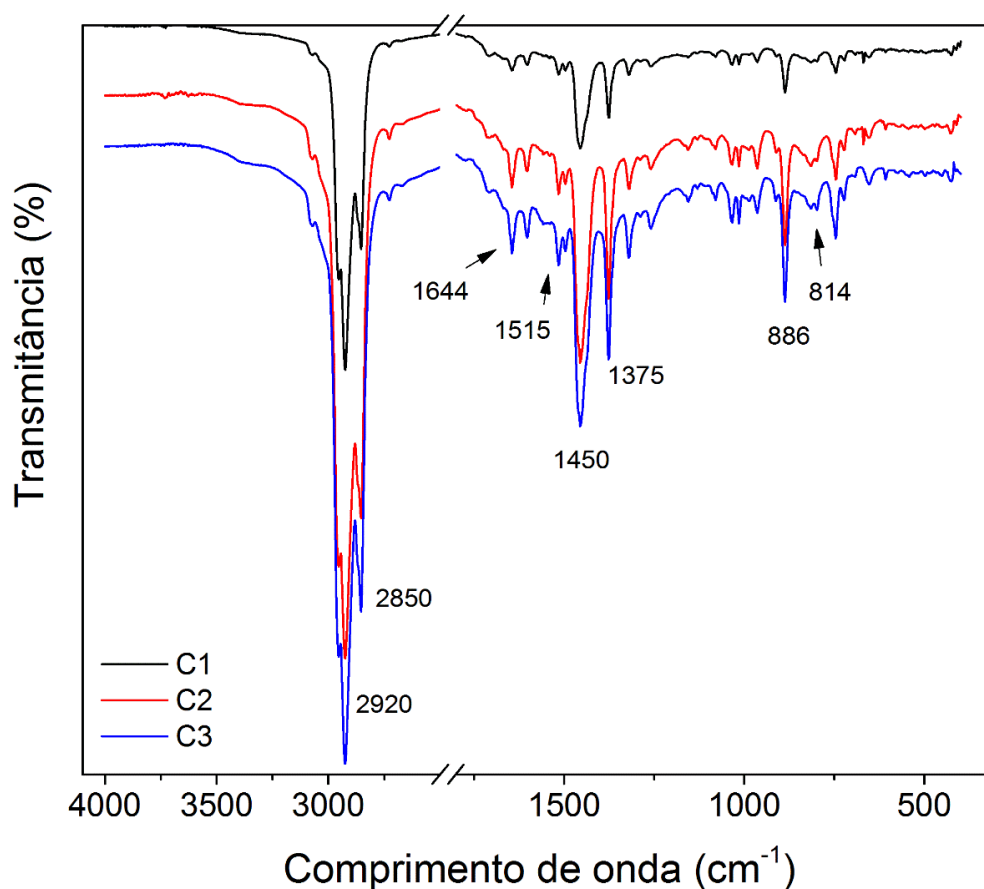


Figura 5.19 Espectros de absorção no infravermelho dos compostos C1, C2 e C3 vulcanizados.

Comparando o perfil dos três espectros, não foi possível observar diferenças na absorção, sendo que os principais picos estão presentes nos três compostos. A única diferença visível é a redução de todos os picos da amostra C1 em relação aos outros elastômeros. Como a diminuição é proporcional e toda região, é muito possível que esta diferença foi causada por pequenos desvios na preparação da amostra, como por exemplo a espessura do filme.

A região do espectro com maior absorção, referente aos picos de 2920 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹, são referenciados na literatura como sendo a absorção pela vibração de estiramento das ligações C-H presentes nas cadeias alifáticas presentes no composto [71–73]. Esta região esteve presente em todos os espectros obtidos no desenvolvimento do projeto, e não é utilizada para a caracterização de compostos de borracha, segundo ASTM D3677. Portanto, nos

próximos gráficos apenas a região do espectro referente aos comprimentos de onda entre 1800 cm^{-1} e 400 cm^{-1} serão analisadas. A absorção no comprimento de onda equivalente a 1450 cm^{-1} , presente neste intervalo, também não é utilizado na caracterização de elastômeros pela ASTM, porém caracteriza a presença de BN, sendo atribuída a vibração de grupos metilênicos $-\text{CH}_2-$ presentes nesta borracha [63,68].

As outras regiões que caracterizam a presença da BN são atribuídas aos picos de absorção de 1640 , 1515 , 1375 , 886 e 814 cm^{-1} . O comprimento de onda de 1640 cm^{-1} representa a absorção referente a vibração da ligação $\text{C}=\text{C}$, presente no mero de BN [53,74]. O pico de 1515 cm^{-1} pode ser referente a vibração de estiramento de duplas ligações conjugadas, assistidas por grupamento metil ($\text{CH}_3-(\text{C}=\text{C})_n-$, onde $n > 6$). Segundo Garcia et al. [68], essa vibração tem pico próximo a 1537 cm^{-1} , podendo ter sido influenciado pela variação de n . A absorção no comprimento de onda 1375 cm^{-1} é usualmente reconhecido como a vibração de estiramento dos grupos metil ($-\text{CH}_3-$) presentes no mero de BN. Este pico é muito utilizado na caracterização de elastômeros, principalmente em comparação a borracha de butadieno, a qual não apresenta metil ligado à ligação diênica [63,69]. Os picos de 886 e 814 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações $-\text{C}=\text{CH}$ e $\text{C}=\text{CH}$, respectivamente, ambos associados a insaturação presente no 1,4-poliisopreno (BN).

Outras informações importantes apresentadas na espectroscopia são a presença de outros componentes da formulação, como óleos e compostos de enxofre. Estas regiões de absorção podem ser presenciadas na Figura 5.19, porém sua indicação foi realizada na Figura 5.20, que mostra as espectroscopias das frações solúveis dos compostos vulcanizados. A faixa referente a absorção com pico de 745 cm^{-1} representa a absorção pela vibração de ligações de anéis aromáticos, presentes no óleo naftênico utilizado na formulação como auxiliar de processo [70]. Outros grupos podem ser encontrados em picos por volta de 1310 e 1250 cm^{-1} , referentes a ligações de $\text{C}-\text{O}$ de ésteres e éteres, nessa ordem [75]. Já as faixas com pico de 1080 , $1160-1120$ e 1030 , 607 , e 425 cm^{-1} representam vibrações de ligações de enxofre, equivalentes ao estiramento simétrica do grupo $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ [73], vibrações da dupla ligação do grupo $\text{S}=\text{O}$ [70,72], estiramento

de ligações –C–S– [63] e vibração da ligação S–S [53], respectivamente. Estes picos são pequenos devido à baixa concentração de enxofre no composto, e a sua baixa intensidade de absorção por apresentar comportamento apolar, sendo melhores caracterizados por Espectroscopia Raman [76].

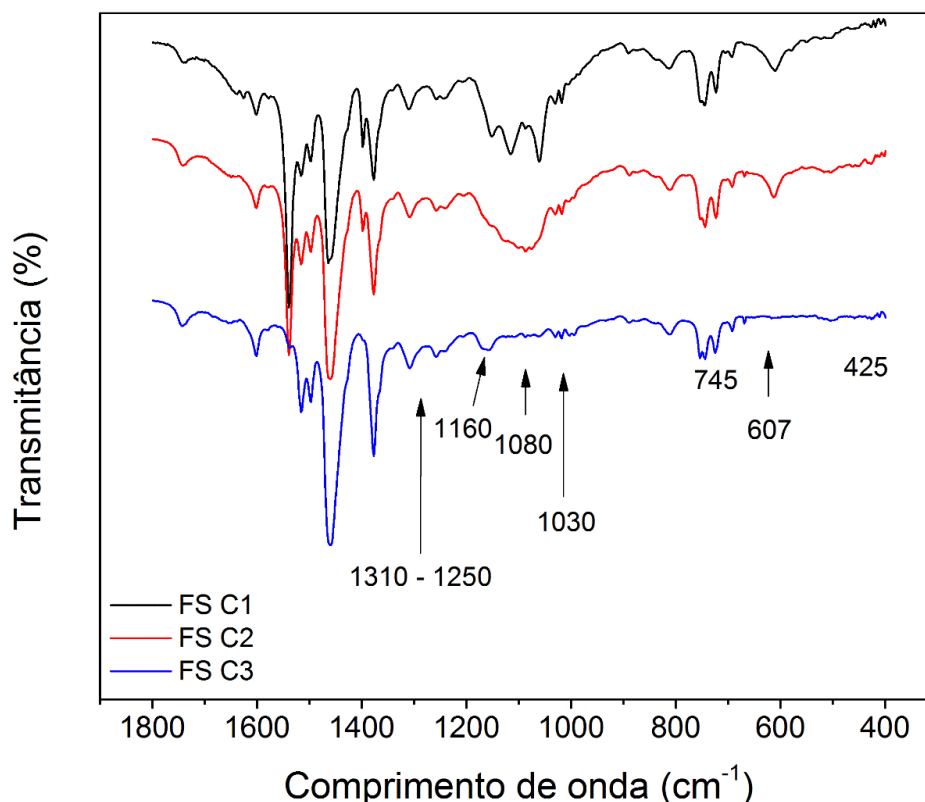


Figura 5.20 Espectros de absorção no infravermelho das frações solúveis dos compostos C1, C2 e C3 vulcanizados.

Na Figura 5.20 pode ser observada diferenças substanciais nas regiões entre 1160 e 1080 cm^{-1} e 607 cm^{-1} , referentes a absorção de vibração de ligações com enxofre. Pelos espectros, observa-se uma elevada redução dos picos destas faixas na FS do composto C3 em relação às outras frações solúveis. A presença de compostos de enxofre na FS pode ser causada por dois motivos, que são a falta de vulcanização completa e a presença de enxofre em excesso. A primeira opção é evidenciada nessa situação, visto a maior concentração de enxofre da amostra C3. Uma hipótese para esta redução é a de que a pré-vulcanização e o acréscimo do tempo de vulcanização da amostra C3, em

relação ao t_{90} , (4. Materiais e métodos) tenham otimizado a vulcanização e consumido a maior parte do enxofre, restando pouco S para a formação de subprodutos extraíveis. Esta hipótese encontra resistência quando é observada a curva de DSC da FS C3, onde as transições do enxofre cristalino foram encontradas.

As últimas análises de FTIR foram realizadas nas frações solúveis das amostras extrudadas escolhidas para a revulcanização. A Figura 5.21 traz os espectros de absorção destas amostras com as indicações das principais variações encontradas entre seus espectros e os anteriores.

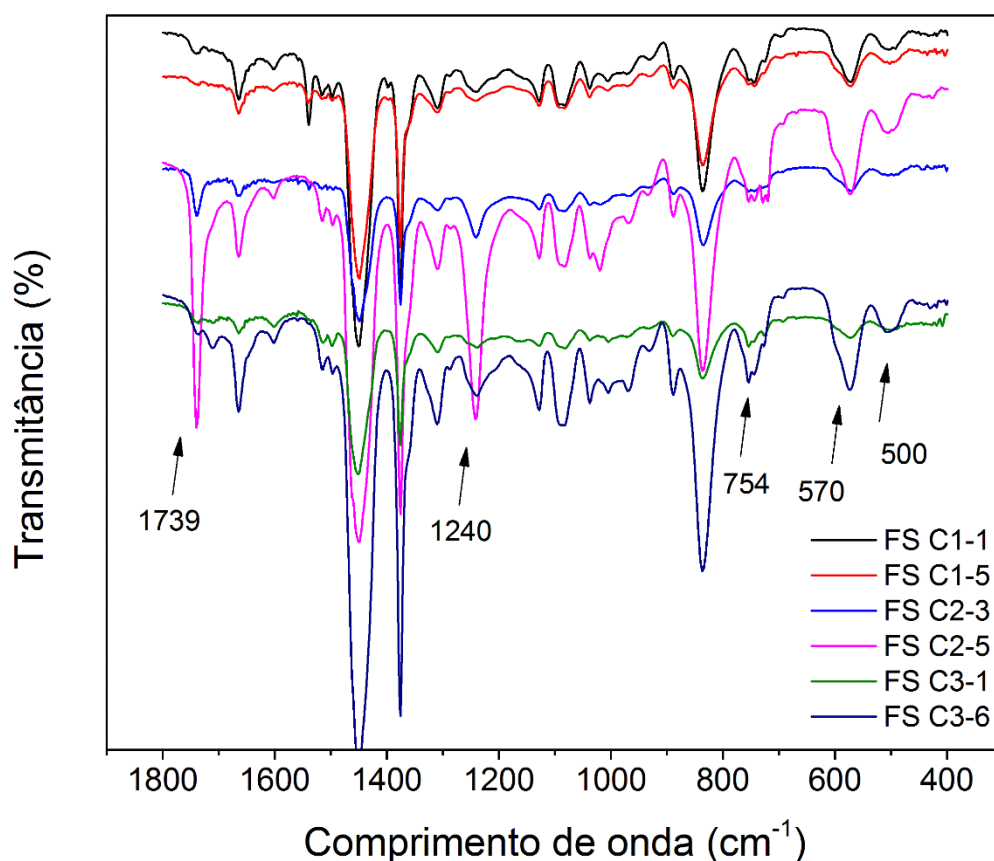


Figura 5.21 Espectros de absorção no infravermelho das frações solúveis dos compostos desvulcanizados.

Primeiramente com relação a BN, pode ser observado que todos os comprimentos de onda relativos aos seus grupos tiveram absorção, em maior ou menor escala, para todas as amostras. Apesar de não ter sido feita a normalização dos picos, foi possível comparar os tamanhos dos mesmos

qualitativamente, entre uma e outra amostra de cada composto (FS C3-1 e FS C3-6, por exemplo), e relacionar com as condições de extrusão realizadas, observando um aumento de absorção dos grupos da BN com o aumento da severidade do processo. O aumento da temperatura e/ou velocidade de rotação das roscas, resultou em maior concentração de BN na fração solúvel, resultado este bem correlacionado com a massa de BN decomposta no ensaio de TGA (Tabela 5.12). Também com relação ao aumento da severidade nas condições de processo, nota-se que o pico referente aos anéis aromáticos do óleo naftênico (754 cm^{-1}) diminui com o aumento da temperatura de extrusão, quando as amostras de um mesmo composto são comparadas. Esse maior gradiente tende a degradar e volatilizar o óleo, como visto nas termogravimetrias na faixa entre 100 e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os compostos C2, que contém EVA, apresentaram dois picos diferentes de absorção, não encontrados nas outras amostras. No comprimento de onda de 1739 cm^{-1} pode ser observado um pico médio, referente a presença do grupo funcional carbonila ($\text{C}=\text{O}$). Geralmente, este grupo é atribuído a oxidação do material no processo, devido às altas energias envolvidas e presença de oxigênio do ar ambiente. Porém, a carbonila aqui é referente ao conteúdo vinílico do etileno co-acetato de vinila, o qual contém um grupamento éster ligado a cadeia carbônica, considerando a falta deste pico nos outros espectros. Também foi possível verificar o aumento do pico referente ao grupo éter, presente quando a carbonila do grupo éster reage liberando oxigênio.

Referente ao enxofre, pode-se verificar um aumento de sua concentração, com aumento da visibilidade dos picos entre 1160 e 1080 cm^{-1} , inclusive com surgimento desta faixa de absorção nas amostras do composto C3. Além destes, novos picos nas regiões de 570 e 500 cm^{-1} despontaram, referentes às vibrações de estiramento das ligações C-S e S-S respectivamente [53,76]. Estes resultados, em concordância com os ensaios de termogravimetria, mostram bons resultados na obtenção de cadeias de BN não vulcanizadas a partir do processamento por ERDCI. Também demonstram que o enxofre das ligações cruzadas rompidas é liberado do retículo elastomérico, podendo estar ligado às cadeias de BN ou a outros subprodutos formados no processamento. Entretanto,

não foi possível afirmar, através dos ensaios realizados, a possível reutilização deste enxofre em novas reações de vulcanização, visto que o enxofre livre não pôde ser identificado. Para tal afirmação com maiores propriedades, recomenda-se a utilização de, além da Espectroscopia Raman, a técnica de Análise Elementar, a qual forneceria os teores de enxofre dos compostos.

5.3 Revulcanização

Após extrusão e avaliação do material desvulcanizado, seis compostos foram escolhidos para incorporar misturas em conjunto com um composto de borracha natural virgem não vulcanizado, em composições de 30/70 em massa, respectivamente. Relembrando, a escolha foi realizada através da utilização da Teoria de Horikx, a qual versa sobre a seletividade no rompimento de ligações cruzadas de compostos reticulados. Foram selecionados três compostos para cada teor de enxofre que apresentaram os melhores resultados, e três compostos com resultados piores em relação a teoria de Horikx, levando em conta a concentração de enxofre e presença de termoplástico. Em adição ao estudo, os três compostos com melhores resultados foram também revulcanizados sem a adição de outro composto. Considerando a hipótese de perda total da capacidade de vulcanização do material desvulcanizado, também foi contemplada a incorporação do sistema de vulcanização referente ao material extrudado nas composições. A Tabela 5.13 apresenta as quantidades de massa, em gramas, utilizadas para os testes e para a adição do sistema de vulcanização, lembrando que os compostos N1, N2 e N3, que foram preparados posteriormente, são idênticos em composição aos compostos C1, C2 e C3, respectivamente. A quantidade de massa total levou em consideração os testes à serem realizados e sobras para outras futuras investigações.

Tabela 5.13 Novos compostos misturados em misturador de rolos para revulcanização, com adição de sistema de vulcanização complementar. Valores em gramas.

ID	Amostra	Massa	BN Virgem	BN Desv.	BN Desv. sem TP ¹
N1	N1	540	540	-	-
N2	N2	540	540	-	-
N3	N3	540	540	-	-
R1	C1-1/N1 (30/70)	540	378	162	162,0
R2	C1-5/N1 (30/70)	540	378	162	162,0
R3	C2-3/N2 (30/70)	540	378	162	145,8
R4	C2-5/N2 (30/70)	540	378	162	145,8
R5	C3-1/N3 (30/70)	540	378	162	145,8
R6	C3-6/N3 (30/70)	540	378	162	145,8
R7	C1-1 (100)	268	-	268	268,0
R8	C2-5 (100)	268	-	268	241,2
R9	C3-1 (100)	268	-	268	241,2

¹ Quantidade de BN no composto, com a subtração de 10% em massa referente aos termoplásticos adicionados. Considerada para os cálculos do sistema de vulcanização.

Apesar da proposição de composições idênticas entre os compostos virgens e novos e os compostos antigos, o processamento e mistura podem causar variações nas propriedades da massa, por isso novos testes de reometria foram realizados para obtenção das curvas de vulcanização dos compostos N1, N2 e N3, após a adição do sistema de vulcanização (SV). Também foi necessária a realização deste ensaio nas amostras revulcanizadas, que foram denominadas por RX, devido a imprevisibilidade do comportamento de cura das amostras desvulcanizadas. As curvas referentes as reometrias realizadas estão apresentadas na Figura 5.22, divididas pela similaridade de teor de enxofre dos compostos de borracha natural utilizados.

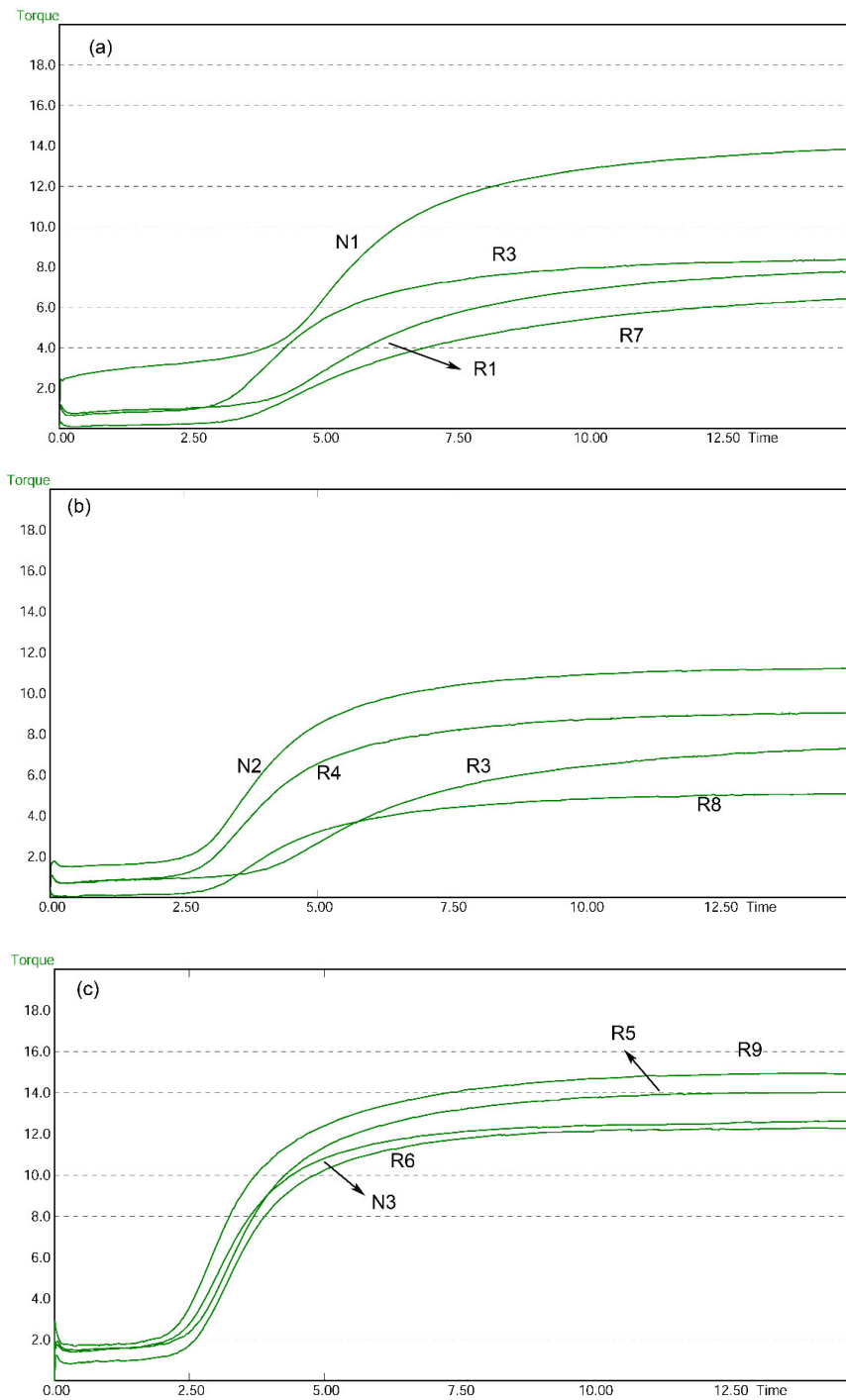


Figura 5.22 Curvas reométricas referentes aos compostos revulcanizados e compostos virgens novos, divididos em 3 gráficos, sendo as curvas referentes aos compostos com (a) 0,5 phr, (b) 1,0 phr e (c) 1,5 phr de enxofre. Sem levar em conta o enxofre remanescente após desvulcanização

Também foram realizados ensaios de viscosidade Mooney antes da vulcanização para obtenção do comportamento reológico dos compostos. Os valores de viscosidade Mooney, torque e t_{90} da reometria estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 Valores de torque do reômetro e viscosidade Mooney dos compostos à serem vulcanizados e revulcanizados.

Amostra	Torque Mín. (M _L) [Lb*in]	Torque Máx. (M _H) [Lb*in]	ΔM [Lb*in]	t_{90} [min]	t_{vulc} [min]	Viscosidade Mooney [ML ₁₊₄ (100°C)]
N1	2,53	13,85	11,32	09:37	10:00	37,0
N2	1,50	11,25	9,75	07:18	07:30	38,4
N3	1,49	12,67	11,18	05:59	06:30	38,8
R1	0,74	7,80	7,06	10:44	11:00	19,3
R2	0,63	8,38	7,75	08:20	08:30	18,1
R3	0,68	7,32	6,64	10:46	11:00	19,5
R4	0,71	9,06	8,35	07:38	08:00	18,5
R5	1,41	14,01	12,60	06:35	07:00	40,0
R6	0,82	12,31	11,49	06:04	06:30	19,3
R7	0,10	6,44	6,34	11:22	11:30	6,2
R8	0,05	5,10	5,05	08:21	08:30	-
R9	1,68	14,95	13,27	06:32	07:00	66,4

Na Tabela 5.14 também pode ser verificado o tempo de vulcanização utilizado, sendo pouco maior devido à ligeira dificuldade de aquecimento inicial por condução na moldagem. O ensaio de viscosidade Mooney da amostra R8 não foi possível ser realizado, pois a amostra se mostrou muito fluida. Observa-se que poucas amostras tinham valor de torque inicial próximo aos compostos novos, o que foi refletido na variação do torque. Os valores de variação do torque encontrados sugerem o aumento de ligações cruzadas ocorrido durante a vulcanização, porém os materiais revulcanizados ficaram, em geral, abaixo do esperado. Pode-se observar um torque inicial próximo ao dos compostos novos na amostra R5, a qual também apresentou bom valor de variação no torque. Em seguida temos as amostras R6 e R9 com resultados de torque próximos, com a amostra R6 apresentando um torque inicial menor. O torque inicial é função do emaranhamento físico das cadeias, comprimento das mesmas, ligações

cruzadas precoces e presença de carga de reforço. No caso dos materiais desvulcanizados por extrusão, o emaranhamento é desfeito por fluxo cisalhante e a massa molar diminui por degradação. É possível notar estes efeitos considerando os resultados, os quais apresentaram boa redução do torque mínimo com a adição dos revulcanizados no composto novo na maior parte das misturas.

Outro valor a ser avaliado é a viscosidade Mooney, a qual seguiu os valores de torque inicial. Mais uma vez a amostra R5 se destaca, visto a proximidade de sua resistência ao fluxo com a amostra inicial N3. Os compostos R7 e R8 apresentaram viscosidade baixíssima, referentes a maior fração solúvel apresentada. Em comparação, a amostra R9 apresentou valor mais alto de viscosidade Mooney. Este aumento é tido como função da DLC remanescente da desvulcanização e baixa fração solúvel, sendo que o retículo deste composto, mesmo com boa desvulcanização, se mantém estável. A constatação da remanescência de um retículo desvulcanizado na amostra C3-1 pode ser observado na Figura 5.11, que mostra a aparência granular do composto pós-extrusão.

A revulcanização foi realizada por moldagem sob compressão com temperatura de 130 °C, e pressão de 50 kgf/cm², utilizando-se do molde e prensa hidráulica menores. Para a prensagem dos compostos desvulcanizados com 100 % em massa foi utilizado silicato de magnésio, para evitar a aderência do material no filme de Kapton®.

5.3.1 Propriedades Mecânicas

Os corpos de prova para os ensaios de resistência à tração, dureza, densidade de ligações cruzadas (DLC) e análise dinâmico-mecânica foram retirados da placa vulcanizada por estampagem. Para as análises de deformação permanente por compressão (DPC) e resistência à abrasão (AB) foram vulcanizados corpos de prova já nas dimensões de ensaio, também por moldagem por compressão. Os resultados extraídos dos ensaios mecânicos estão apresentados na Tabela 5.15, exceto a análise de DMA, a qual será realizada individualmente. Para as amostras revulcanizadas com 100 % em

massa não foram realizados os ensaios de DPC e AB, devido à falta de material disponível.

Tabela 5.15 Propriedades mecânicas e físicas dos compostos revulcanizados.

Am.	Resistência à Tração [MPa]	Módulo à 100% [MPa]	Módulo à 300% [MPa]	Alongamento na ruptura [%]	Dureza [Shore A]	DLC [10^{-5} mol/cm ³]	DPC 22h [%]	AB [mm ³]
N1	23,4 ± 0,4	1,6 ± 0,3	4,3 ± 0,5	612,2 ± 16,9	55,2 ± 0,7	20,1	14,73	92
N2	25,4 ± 0,2	2,7 ± 0,2	5,1 ± 0,3	553,1 ± 10,1	61,1 ± 0,5	29,9	15,45	70
N3	24,8 ± 1,3	3,1 ± 0,5	5,4 ± 0,6	516,4 ± 36,8	63,8 ± 0,9	33,8	18,87	47
R1	15,8 ± 3,3	1,6 ± 0,3	3,2 ± 0,2	551,8 ± 84,1	50,8 ± 2,2	16,8	15,47	138
R2	17,3 ± 3,8	1,0 ± 0,3	2,8 ± 0,3	642,1 ± 96,4	51,1 ± 0,7	16,7	17,71	140
R3	20,9 ± 0,6	1,9 ± 0,3	3,8 ± 0,4	604,8 ± 20,5	59,9 ± 0,9	25,5	23,02	172
R4	21,9 ± 0,8	1,9 ± 0,4	3,7 ± 0,2	608,4 ± 41,6	60,6 ± 1,7	27,6	23,03	142
R5	12,8 ± 1,7	2,6 ± 0,3	5,0 ± 0,9	335,3 ± 11,0	67,9 ± 1,3	42,5	23,48	58
R6	18,6 ± 0,5	3,0 ± 0,3	4,3 ± 0,6	475,8 ± 9,10	66,3 ± 0,8	37,9	24,7	83
R7	9,8 ± 2,2	1,4 ± 1,0	3,0 ± 0,4	400,0 ± 66,1	45,9 ± 2,4	17,9	-	-
R8	8,4 ± 1,5	1,9 ± 0,5	2,6 ± 0,4	347,5 ± 33,9	54,8 ± 2,0	24,5	-	-
R9	4,7 ± 0,5	2,8 ± 0,4	-	137,8 ± 10,8	72,8 ± 0,9	46,0	-	-

Após avaliação dos resultados de forma empírica, tendências podem ser encontradas entre os resultados, comprovando a dependência entre as propriedades. Como feito anteriormente para os compostos C1, C2 e C3, correlações entre o módulo elástico e o alongamento na ruptura com a DLC foram realizadas e apresentadas na Figura 5.23, com bons valores de coeficiente de determinação em regressão linear (R^2).

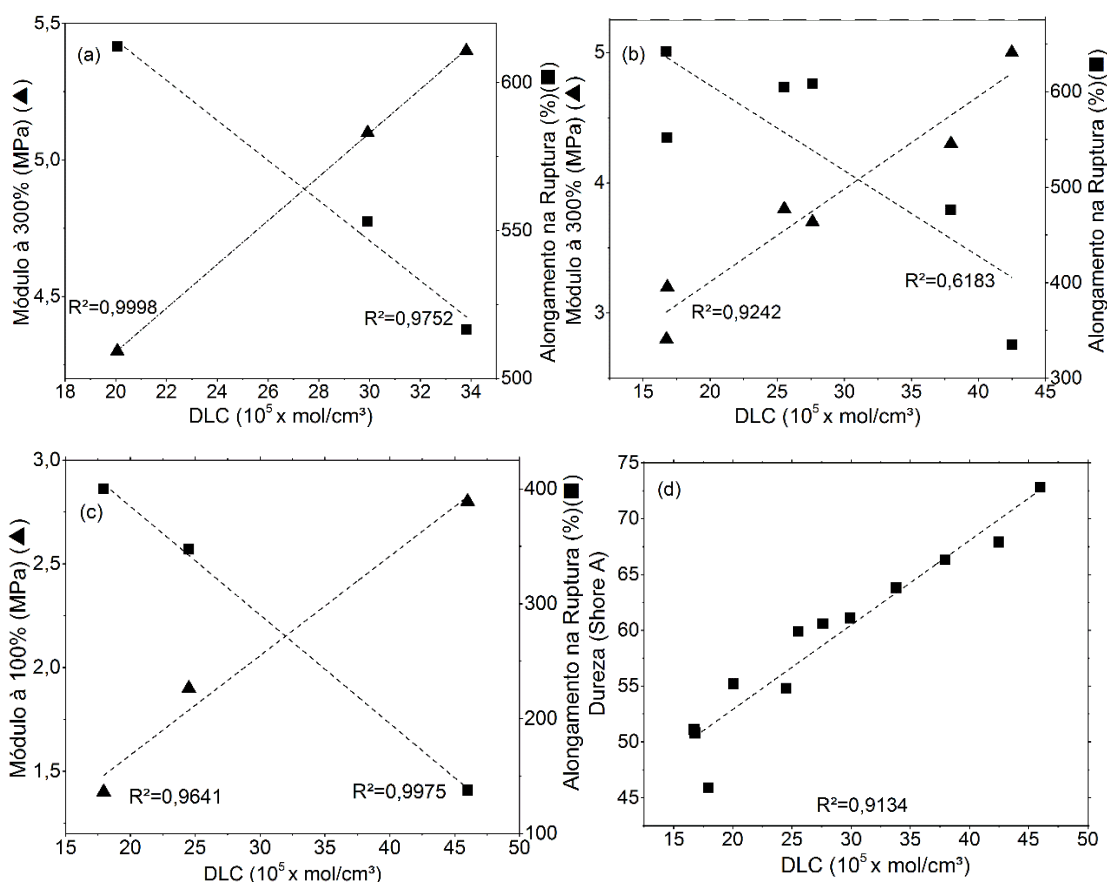


Figura 5.23 Correlações entre as propriedades mecânicas de módulo elástico, alongamento na ruptura e DLC dos compostos revulcanizados e dos compostos novos vulcanizados. (a) N1, N2 e N3, (b) R1, R2, R3, R4, R5 e R6 e (c) R7, R8 e R9. O gráfico (d) mostra a boa correlação entre a dureza e a DLC para os 12 compostos.

Dentre as comparações, somente o alongamento na ruptura referente aos compostos revulcanizados em proporção 30/70 não apresentou bom resultado na regressão linear, devido à alta dispersão. Esta dispersão tem fundamento na heterogeneidade apresentada em sua morfologia, resultando em variação no comportamento em tração internamente. No gráfico (d), uma relação interessante entre a dureza do composto vulcanizado e a densidade de ligações cruzadas foi encontrada, oferecendo um novo caminho a ser estudado para o entendimento do processo.

Para avaliação dos resultados obtidos, foram calculadas as porcentagens relativas de cada propriedade do composto revulcanizado em relação ao composto novo referência, o qual ou foi misturado em partes ou serve como

referência devido à semelhança composicional (R7, R8 e R9). A Tabela 5.16 apresenta as porcentagens relativas e as amostras de referência utilizadas para cada composto.

Tabela 5.16 Propriedades mecânicas apresentadas como porcentagens relativas dos compostos revulcanizados aos compostos puros de referência.

A m.	Ref.	Resistência à Tração [MPa]	Módulo à 100% [MPa]	Módulo à 300% [MPa]	Along. na ruptura [%]	Dureza [Shore A]	DLC [10^{-5} mol/cm ³]	DPC [%]	AB [mm ³]
R1	N1	68%	100%	74%	90%	92%	84%	105%	150%
R2		74%	63%	65%	105%	93%	83%	120%	152%
R3	N2	82%	70%	75%	109%	98%	85%	149%	246%
R4		86%	70%	73%	110%	99%	92%	149%	203%
R5	N3	52%	84%	93%	65%	106%	126%	124%	123%
R6		75%	97%	80%	92%	104%	112%	131%	177%
R7	N1	42%	88%	70%	65%	83%	89%	-	-
R8	N2	33%	70%	51%	63%	90%	82%	-	-
R9	N3	19%	90%	-	27%	114%	136%	-	-

Como esperado, houve redução na maioria das propriedades dos revulcanizados em relação ao composto de borracha natural puro. Para discussão destes resultados, é necessário ter ciência de dois fatores importantes. O primeiro, resultante da avaliação do material extrudado, é de que o processamento em ERDCI dificilmente é controlado o suficiente a ponto de causar somente rompimento ligações cruzadas. Neste caso, a inerente quebra de segmentos da cadeia principal polimérica reduz o comprimento das cadeias, reduzindo as propriedades mecânicas. O segundo fator trata-se da morfologia interna do composto que, provavelmente, é caracterizado por ser uma blenda imiscível entre o composto de borracha desvulcanizado, com ligações cruzadas remanescentes, e o composto de BN novo. Essa imiscibilidade gera a verificação de uma segunda fase, a qual tem área de concentração de tensões a sua volta. Essa heterogeneidade, conforme já citado anteriormente, provoca variação na distribuição de tensões no material, causando, principalmente, queda nas

propriedades em tração. Para validação desta hipótese, recomenda-se a análise morfológica da fratura por microscopia eletrônica de varredura [53].

Analisando a Tabela 5.16 sobre as porcentagens, é possível verificar melhores resultados nos valores de resistência à tração (RT) referentes as amostras R3 e R4, as quais demonstraram 82 e 86% do valor de RT do composto N2. Também tiveram resultados satisfatórios em outras propriedades como alongamento, 109 e 110%, dureza, 98 e 99% e DLC, 85 e 92%. No quesito módulo, houve queda para aproximadamente 70 % do valor em geral, e a DPC e AB tiveram queda mais considerável. No geral, pode-se dizer então que estas amostras apresentaram os melhores resultados do experimento até agora. Estas propriedades podem ser atribuídas ao EVA que foi introduzido, o qual estabilizou mecanicamente os compostos devido sua boa compatibilidade, apesar da pouca porcentagem em massa de aproximadamente 3% [55,56].

Os compostos R5 e R6 também mostraram resultados satisfatórios, principalmente nos valores de módulo elástico a 100 e 300 % de alongamento, dureza e DLC. Os módulos ficaram na faixa de 80 a 97 % de correspondência, enquanto a dureza, por volta de 105 %, e a DLC, 126 e 112% respectivamente, em relação ao composto N3. O alongamento na ruptura de 92%, de equivalência para a amostra R6 e o valor de resistência à abrasão do composto R5 com 123% de equivalência em relação à N3 são outros valores de destaque nos resultados dos compostos com BN reciclada. Assim, este grupo de compósitos com 30 %(m/m) de composto reciclado foi o segundo melhor resultado, indicando uma superioridade no uso do PP em relação à não adição de termoplásticos. Apesar do bom resultado, observa-se também que a teoria de Horikx não pode ser confirmada, visto que estas amostras eram extremas em seletividade segundo a mesma. No entanto, outros fatores podem ter levado a esta falta de correlação dos dados experimentais com a teoria de Horikx, como a não aplicação da teoria de Kraus [59], que insere o efeito do NF na equação de Flory-Rehner, a presença de termoplásticos no retículo borrachoso e a morfologia formada na mistura dos compostos para revulcanização.

Dentre os compostos revulcanizados com 100 % de produto extrudado, o destaque fica para a amostra R7, a qual apresentou valores baixos de resistência

à tração e alongamento, porém resultados significantes nos módulos, na DLC e na dureza. Este resultado é importante pois não houve adição de BN virgem ao composto reciclado (extrudado), e tampouco a incorporação de polímeros termoplásticos, e ainda assim foram recuperadas partes das propriedades originais do composto apenas pela revulcanização da BN reutilizada. A amostra R9, apesar do baixo alongamento e resistência à tração, apresentou bons valores de módulo, dureza e DLC, sendo a DLC a maior dentre todos os compostos de BN. Aqui vale ressaltar que 10 %(m/m) de PP estava presente, influenciando diretamente nas propriedades de tração, devido sua incompatibilidade, e aumento da dureza.

5.3.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Para determinação do comportamento viscoelástico do material, sob deformação cíclica (senoidal), mediante aumento da temperatura, utilizou-se o ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA). Este ensaio verifica a variação dos módulos de armazenamento (E') e perda (E''), referentes ao comportamento rígido de um sólido elástico e viscoso de fluido newtoniano, respectivamente. Estas informações permitem verificar mais claramente a transição dos polímeros do comportamento vítreo (T_g) para o comportamento borrachoso. Outra propriedade importante é a tangente de perda ou tangente delta ($\tan \delta$), a qual é expressa pela razão entre os módulos de perda e armazenamento, segunda equação 5.4.

$$\tan \delta = E''/E' \quad (5.4)$$

Estas análises foram realizadas nas amostras dos novos compostos vulcanizados, no caso N1, N2 e N3, e nos compostos revulcanizados, de R1 até R9, para comparação entre os desempenhos mecânicos sob deformação dinâmica. Na Figura 5.24, as curvas obtidas do ensaio para as amostras dos compostos N1, N2 e N3 são apresentadas.

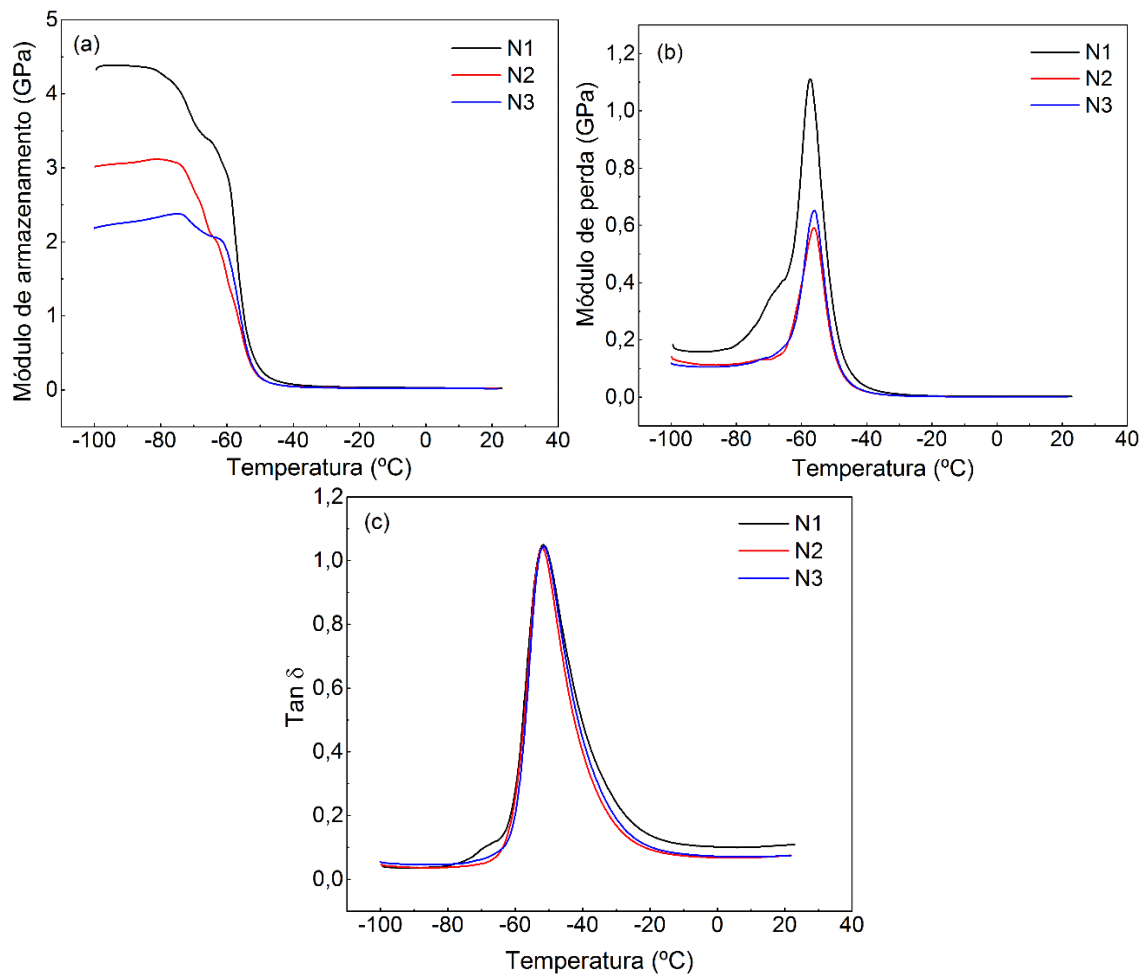


Figura 5.24 (a) Módulo de armazenamento, (b) módulo de perda e (c) Tan Delta obtidos em análise dinâmica mecânica dos compostos N1, N2 e N3.

Na Figura 5.24 é observado um comportamento contrário ao esperado para temperaturas abaixo da T_g do material para o módulo de armazenamento (E'). Esperava-se que, com o aumento da densidade de ligações cruzadas, a capacidade de armazenamento de energia elástica fosse elevada e aumentaria o valor de E' . Este caso é encontrado na literatura para compostos de borracha sem a presença de cargas de reforço [77]. Entretanto, foi verificada uma redução do E' com o aumento da DLC. Este efeito pode estar relacionado com a interação entre carga de reforço e cadeias de borracha em conjunto com a DLC de cada composto. O aumento do módulo de armazenamento em direção ao composto com menor DLC pode ser referente à maior entropia encontrada nestes compostos, devido à menor quantidade de ligações cruzadas e menor aprisionamento do negro-de-fumo, o qual tem a mesma concentração nos três

compostos. Pode-se dizer que com a diminuição da temperatura após a transição vítrea, o composto com menor impedimento físico ao movimento das cadeias irá se compactar mais, aumentando o E' . Não foram encontrados na literatura comportamentos similares a estes apresentados. Já com o aumento da temperatura e após a T_g , esse módulo se estabiliza, com valores similares entre os três compostos. Esta estabilização é referente ao mesmo teor de negro-de-fumo, sendo este teor o principal responsável pelas propriedades dinâmico-mecânicas do composto [78–80].

Os módulos de perda (E'') dos três compostos de BN (N1, N2 e N3) mostraram uma melhor correspondência com a literatura [79–81], e se observa maior dissipação viscosa na amostra com menor densidade de ligações cruzadas (DLC). Já o gráfico da tangente de perda ($\tan \delta$) apresentou perfil similar entre os compostos na faixa de temperatura de transição vítrea, apresentando picos de T_g de $-51,6$, $-52,2$ e $-51,6^\circ\text{C}$ para as amostras N1, N2 e N3, respectivamente. Para os três compostos não foi observado grande influência da DLC ($N1 = 20,1$, $N2 = 29,9$ e $N3 = 33,8 \times 10^5 \text{ mol/cm}^3$), sobre a altura e temperatura do pico de $\tan \Delta$. De acordo com Kumnuantip e Sombatsompop [79], a $\tan \Delta$ teria pouca influência direta da DLC no comportamento dinâmico-mecânico dos compostos, sendo os mesmos bastante influenciados pela presença e interação química e física entre as cargas de reforço e a matriz polimérica. Como a concentração de NF nos compostos é praticamente a mesma, os valores de $\tan \Delta$ foram similares. Em temperaturas inferiores à T_g existe pouca diferença entre as curvas, já em temperaturas maiores que a T_g , a componente viscosa do composto N1 se sobressai, representando maiores perdas.

A $\tan \Delta$ é a propriedade dinâmico mecânica que mostra de forma mais evidente a influência da estrutura interna dos compostos de 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 da incorporação dos compostos desvulcanizados no composto virgem, optou-se pela curva de $\tan \Delta$. Na Figura 5.25 estão apresentados os gráficos de $\tan \Delta$ pela

temperatura dos compostos revulcanizados com 30 %(m/m) de composto extrudado e 70 %(m/m) de composto puro e dos compostos puros vulcanizados, agrupando os gráficos em referência ao composto puro utilizado na mistura.

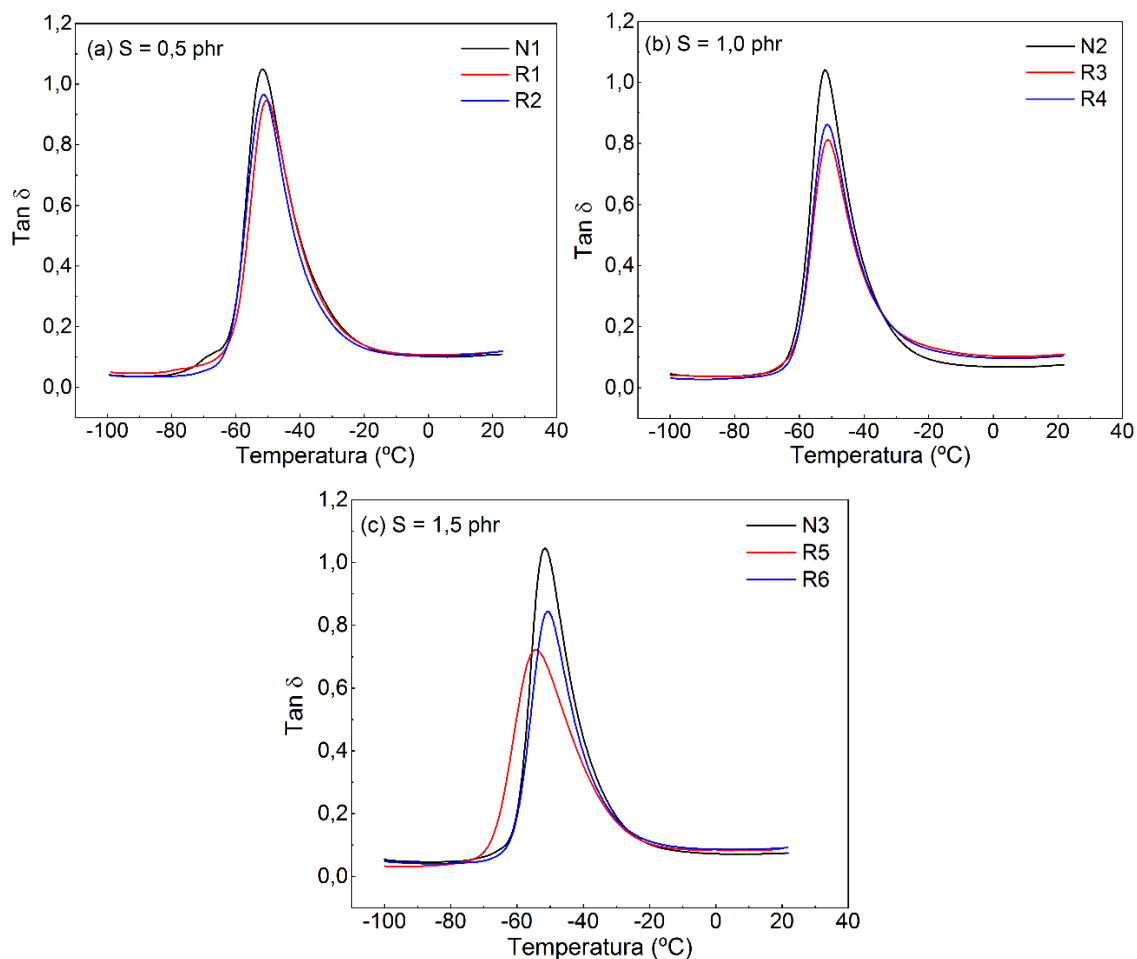


Figura 5.25 Valores de Tan Delta das amostras revulcanizadas com 30 %(m/m) de material desvulcanizado e dos compostos puros vulcanizados.

Em relação a todas incorporações de material desvulcanizado, nota-se uma queda no valor de Tan Delta dos compostos misturados, R1 a R6, em relação aos compostos puros, N1 à N3. Também é perceptível queda no pico de Tan Delta crescente no sentido dos compostos com 0,5 phr de enxofre (N1, R3 e R5) para os compostos com 1,5 phr de enxofre (N3, R5 e R6). Esta redução está relacionada com a diminuição do amortecimento viscoso, devido a incorporação de material desvulcanizado [79,80]. O material extrudado, quando incorporado ao composto virgem, pode atuar como carga de reforço, visto a possível presença de pequenos retículos de borracha vulcanizada

remanescentes da extrusão e negro-de-fumo incorporado às cadeias de BN [60]. Considerando estas hipóteses, é verificada uma menor perda viscosa com a incorporação de material revulcanizado, devido à maior restrição à mobilidade molecular com a elevação de componentes que atuam como carga de reforço [79]. A maior diminuição do pico de Tan Delta nos compostos com 1,5 phr de enxofre pode estar relacionada ao PP presente nestes compostos, com massa total no composto próxima à 3%. O PP na temperatura de pico de Tan Delta dos compostos está no estado vítreo, sendo que sua Tg está por volta de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. A presença deste termoplástico no estado vítreo diminui a componente viscosa, ancorando as cadeias adjacentes. O mesmo acontece no caso do EVA nos compostos com 1,0 phr de enxofre, porém com menor efeito devido ao menor módulo deste polímero. O deslocamento da Tg foi baixo, saindo de aproximadamente $-52,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ nos compostos puros para valores entre $-51,0$ e $-50,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os compostos revulcanizados misturados, salientando a restrição de mobilidade causada pelos motivos supracitados.

Também foram avaliadas as propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos revulcanizados com 100 % (m/m), as quais são apresentadas na Figura 5.26 pela tangente de perda. Para comparação, a amostra N2 foi escolhida, visto a invariabilidade no comportamento de Tan Delta entre os compostos N1, N2 e N3. As amostras R7, R8 e R9 são os compostos revulcanizados a partir dos compostos extrudados C1-1, C2-5 e C3-1, respectivamente.

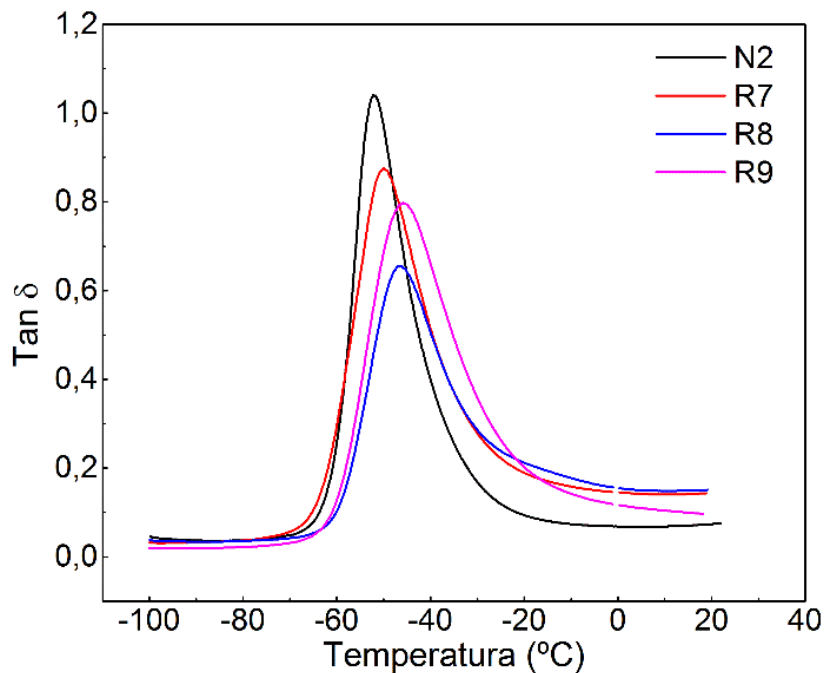


Figura 5.26 Valores de Tan Delta dos compostos revulcanizados com 100% em massa de composto desvulcanizado.

Em acordo com as propriedades mecânicas, observa-se um melhor resultado na performance do composto R7, como menor diminuição na altura do pico, menor alargamento do mesmo e menor deslocamento da Tg para temperaturas maiores. A diminuição da altura do pico tem efeito negativo no composto em si devido à perda de dissipação viscosa perante a ação de tensões dinâmicas. Para elastômeros, quanto maior a dissipação viscosa, com retorno da deformação, melhor a possibilidade de utilização, considerando principalmente os principais usos que envolvem rápidas deformações repetidamente, como por exemplo a aplicação em pneumáticos [80]. As propriedades dinâmico-mecânicas de borrachas têm alta dependência das interações químicas e físicas entre o polímero e as cargas de reforço, como citado anteriormente. Considerando então que a rede de ligações cruzadas remanescente atua como carga de reforço, pode-se avaliar essa queda de Tan Delta da amostra R7 para a R9 levando em conta a DLC encontrada após desvulcanização que foi de 1,71, 2,80 e 3,44 x 10⁻⁵ mol/cm³. Com o aumento da DLC no material desvulcanizado, dificulta-se a revulcanização das cadeias poliméricas e criam-se aglomerados de BN vulcanizada que atuam como cargas

de reforço e segunda fase concentradora de tensões. Esta informação, em conjunto com a DLC encontrada nos compostos R7, R8 e R9 após a vulcanização, explicam também o deslocamento da T_g para temperaturas maiores, sendo crescente no sentido da amostra R9, com maior DLC.

6 CONCLUSÕES

O processo de extrusão de compostos de borracha natural vulcanizados em ERDCI demonstrou bons resultados quanto a reutilização destes materiais, apresentando bons indicativos de melhora no processo e no produto final. Também foram abertos caminhos para novas frentes de estudo e novas análises, como o estudo dos grupos funcionais por espectroscopia Raman, teor de enxofre por análise elementar e visualização da morfologia por MEV.

Foi caracterizado o efeito da desvulcanização em conjunto com a degradação da cadeia polimérica, a qual pôde ser avaliada pela variação dos parâmetros do processo e ensaios químicos, físicos e mecânicos após revulcanização. As principais conclusões deste estudo estão relacionadas a seguir.

A formulação dos compostos foi satisfatória, resultando em compostos com diferentes densidades de ligações cruzadas, pois a intenção era utilizar formulação convencional de compostos de BN para a fabricação de pneus, com variações apenas no teor de enxofre. Nas duas fases de preparação dos compostos de BN (início e revulcanização) as metas foram alcançadas, resultando em compostos de BN com diferentes propriedades mecânicas, característica esta utilizada como parâmetro de variação no estudo.

Os métodos e valores encontrados na obtenção da fração solúvel mostraram bons resultados, ajudando na caracterização dos compostos não-vulcanizados, vulcanizados e desvulcanizados. Foi encontrada uma boa relação entre a fração solúvel e a quantidade de compostos solúveis de baixa massa molar, dependendo do estado do composto. Em relação à extrusão, foi comprovado estatisticamente a grande influência da temperatura do barril no aumento da fração solúvel, aumentando a degradação aleatória de ligações cruzadas e ligações primárias. O efeito da rotação das roscas também foi importante, sendo rotações menores mais efetivas na diminuição da fração solúvel dos compostos. Foi importante e também comprovada a influência da adição dos termoplásticos (TP) na redução da FS, majoritariamente ligada à

degradação da cadeia principal, devido à melhor homogeneidade na distribuição de tensões e temperaturas.

A avaliação da densidade de ligações cruzadas (DLC) durante todo o estudo foi essencial para verificação da modificação estrutural nas propriedades mecânicas e dinâmicas dos compostos de BN. Foi encontrada uma baixa DLC nos compostos desvulcanizados, grandes quantidades nos compostos vulcanizados, outra vez baixas DLC nos compostos após a extrusão, e finalmente elevada DLC nos compostos revulcanizados, valores sempre alinhados ao esperado pelo processo realizado. A dificuldade de realização deste ensaio em compostos não vulcanizados foi superada através da confecção de um dispositivo auxiliar (tipo cesta), tornando possível o cálculo da porcentagem de desvulcanização atingida na extrusão. Estatisticamente, foram avaliadas as influências dos parâmetros de extrusão na porcentagem de desvulcanização, onde foram verificados os grandes impactos causados pela presença dos termoplásticos e pela diferença no teor de enxofre, sendo mais desvulcanizado o composto com maior concentração de enxofre. A temperatura do barril foi o terceiro fator de importância nos resultados, sendo também relevante. Em conjunto com os resultados da fração solúvel relativa (FSr), foi possível verificar maior seletividade na ruptura de ligações cruzadas quando utilizados termoplásticos, visto o alto nível de desvulcanização e a redução da FSr concomitantemente. O efeito do teor de enxofre foi atribuído à maior compactação e abundância de ligações cruzadas, sendo estas proporcionalmente mais afetadas pelas energias aplicadas ao processo.

A partir da obtenção da fração solúvel dos compostos e da porcentagem de desvulcanização, foi possível analisar os resultados das extrusões através da teoria de Horikx, a qual leva em consideração estes dois parâmetros para a avaliação do nível de seletividade de ruptura de ligações. Esta seletividade encontrada resultou em baixa correlação com a teoria de Horikx, sendo que diversos outros fatores podem ter influenciado as performances mecânicas obtidas no material revulcanizado como a presença de negro-de-fumo na matriz polimérica, presença de termoplásticos em certos compostos, variação composicional do composto desvulcanizado e morfologia do material pós-

extrusão. Com relação a viabilidade e eficiência do projeto, foram também analisadas as energias envolvidas, na forma de energia térmica fornecida pelo barril, energia elétrica pelo motor e energia mecânica específica, resultando em uma grande influência da temperatura para a diminuição dos esforços, visto a “plastificação” do material.

Quanto ao desempenho térmico e composição química da fração solúvel dos compostos extrudados, as técnicas de termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia do infravermelho (FTIR), foram ferramentas adequadas para o estudo. Foi possível identificar o aumento da concentração de BN, do teor de enxofre livre e a presença de termoplásticos na fração solúvel, comprovando outras hipóteses anteriores. No ensaio de termogravimetria, o aumento do percentual de borracha natural da fração solúvel do da BN do composto desvulcanizado, em comparação com a do composto vulcanizado foi notório, passando de valores entre a 15-17 % na FS do vulcanizado para a faixa de 65-83 % na FS após extrusão. Outra verificação importante foi a diferença de temperatura máxima de degradação nessa mesma passagem, aumentando em aproximadamente 10 °C nos compostos desvulcanizados, caracterizando a presença de cadeias com maior massa molar na fração solúvel. A análise por DSC corroborou a afirmação de maior presença de BN na FS do material desvulcanizado, com menores temperaturas de transição vítrea, e maiores variações na linha base de fluxo de calor (capacidade calorífica). Na análise de FTIR, novamente foi comprovada a maior presença de BN na fração solúvel, e também o aumento de ligações sulfídicas no material extrudado, caracterizando a desvulcanização.

Por fim, a revulcanização foi realizada e gerou resultados positivos em direção à reutilização dos compostos de BN desvulcanizados por ERDCI. Foram verificados os melhores resultados provenientes das amostras que continham EVA como auxiliar no processo de extrusão, alcançando valores de 86 % de resistência à tração, 110 % de alongamento na ruptura, 99 % de dureza, 92 % de DLC e 73 % do módulo à 300% de alongamento no composto R4 (C2-5/N2_30/70) em relação ao composto N2 puro. Os compostos R5 (C3-1/N3_30/70) e R6 (C3-6_30/70), que continham PP, também obtiveram

resultados destacáveis, ocasionados pela maior presença de elementos de vulcanização refletida nas maiores densidades de ligações cruzadas encontradas. Dentre os compostos revulcanizados com 100 %(m/m), o composto R7, referente a amostra C1-1 obteve os melhores resultados mecânicos, com menores perdas, e também em análise dinâmico-mecânica (DMA), com menor variação de Tan delta em referência aos compostos puros. Os resultados de DMA, por sua vez, foram importantes para a evidência do comportamento viscoelástico dos compostos misturados quando revulcanizados. Nesta análise observou-se queda na tangente de perda em todos os compostos em relação ao puro. A avaliação das condições físicas do material desvulcanizado foram importantes nestes números, sendo que esta queda se refere à diminuição do amortecimento com o aumento da proporção de cargas de reforço.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NUNES, A. T. *Desvulcanização Termomecânica Contínua de Borracha Natural da Banda de Rodagem de Pneus Automotivos por meio do Processo de Extrusão em rosca Dupla*. Dissertação de Mestrado - São Carlos: UFSCAR, 2015.
- [2] RODGERS, B. *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [3] HOFMANN, W. *Rubber Technology Handbook*. Munich Vienna: Hanser Publishers, 1989.
- [4] BHOWMICK, A. K.; HALL, M. M.; BENAREY, A. H. *Rubber Products Manufacturing Technology*. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [5] VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. São Paulo: Blücher, 1970.
- [6] BLOW, C. M. *Rubber Technology and Manufacture*. Londres: Butterworth & Co., 1971.
- [7] BARLOW, F. W. *Rubber Compounding: Principles, Materials and Techniques*. New York: Marcel Dekker, 1988.
- [8] COSTA, H. M. DA et al. Historical aspects of vulcanization. *Polímeros*, v. 13, n. 2, p. 125–129, jun. 2003.
- [9] WHITE, J. L. *Rubber Processing: Technology-Materials-Principles*. New York: Hanser Publishers, 1995.
- [10] CANEVAROLO JR, S. V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.
- [11] FLORY, P. J.; JR, J. R. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, n. 11, p. 521–526, nov. 1943.
- [12] AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science*, v. 22, n. 3, p. 475–521, 1997.
- [13] IMBERNON, L.; NORVEZ, S. From Landfilling to Vitrimer Chemistry in Rubber Life Cycle. *European Polymer Journal*, v. 82, p. 347–376, set. 2016.
- [14] Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente: Resolução CONAMA, de nº 416 de 20 de setembro de 2009, IBAMA, Brasília, 2009.

- [15] Brasil. Ministério do Meio Ambiente, IBAMA. http://ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1018&Itemid=894#relatoriodepneumaticos. Acesso em: 14.03.2017
- [16] ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, v. 25, n. 7, p. 909–948, set. 2000.
- [17] ISAYEV, A. I. Recycling of Rubbers. In: EIRICH, JAMES E.; ERMAN M, B.; FREDERICK R. *Science and Technology of Rubber*. Burlington: Academic Press, 2005. p. 663–701.
- [18] MANGILI, I. et al. Modeling and optimization of ultrasonic devulcanization using the response surface methodology based on central composite face-centered design. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 144, p. 1–10, mai. 2015.
- [19] OKUDA, M.; HATANO, Y. *Method of Desulfurizing Rubber by Ultrasonic Wave*, Japan patent JPS62121741, 3 jun. 1987.
- [20] TAPALE, M.; ISAYEV, A. I. Continuous ultrasonic devulcanization of unfilled NR vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 70, n. 10, p. 2007–2019, dez. 1998.
- [21] KLEPS, T.; PIASKIEWICZ, M.; PARASIEWICZ, W. The Use of Thermogravimetry in the Study of Rubber Devulcanization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 60, n. 1, p. 271–277, abr. 2000.
- [22] SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; SILVA, M. L. C. P. DA. Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n. 3, p. 893–897, mar. 2007.
- [23] JANA, G. K.; DAS, C. K. Recycling natural rubber vulcanizates through mechanochemical devulcanization. *Macromolecular Research*, v. 13, n. 1, p. 30–38, abr. 2013.
- [24] SABZEKAR, M. et al. Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, v. 118, p. 88–95, ago. 2015.
- [25] WARNER, W. C. Methods of devulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 67, p. 559–566, 1994.
- [26] HU, M. et al. The influence of different Tween surfactants on biodesulfurization of ground tire rubber by *Sphingomonas* sp. *Polymer Degradation and Stability*, v. 107, p. 91–97, set. 2014.
- [27] SATO, S. et al. Microbial Scission of Sulfide Linkages in Vulcanized Natural Rubber by a White Rot Basidiomycete, *Ceriporiopsis subvermispora*. *Biomacromolecules*, v. 5, n. 2, p. 511–515, mar. 2004.

- [28] KIM, J. K.; PARK, J. W. The biological and chemical desulfurization of crumb rubber for the rubber compounding. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 72, n. 12, p. 1543–1549, jun. 1999.
- [29] CHUNG, C. I. *Extrusion of Polymers: Theory and Practice*. Munich: Hanser Publishers, 2000.
- [30] RAUWENDAAL, C. *Polymer Extrusion*. Munich: Hanser Publishers, 2014.
- [31] GAĞOL, M. et al. Investigation of volatile low molecular weight compounds formed during continuous reclaiming of ground tire rubber. *Polymer Degradation and Stability*, v. 119, p. 113–120, set. 2015.
- [32] GODAVARTI, S.; KARWE, M. Determination of Specific Mechanical Energy Distribution on a Twin-Screw Extruder. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v. 67, n. 4, p. 277–287, ago. 1997.
- [33] VILLMOW, T.; KRETZSCHMAR, B.; PÖTSCHKE, P. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*, v. 70, n. 14, p. 2045–2055, nov. 2010.
- [34] MONTGOMERY, D. C. *Introduction to Statistical Quality Control*. 6 ed. Jefferson City: John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [35] KAI YANG; EL-HAIK, B. *Design for Six Sigma -A Roadmap for Product Development*. 1 ed. New York: McGraw hill, 2003.
- [36] ZHANG, Y. et al. *Process for devulcanization of rubber*, US20090082475, 26 mar. 2009.
- [37] MATSUSHITA, M. et al. *Method of reclaiming crosslinked rubber*, US6632918 B1, out. 2003.
- [38] YAZDANI, H. et al. Continuous devulcanization of waste tires by using a Co-rotating twin-screw extruder: Effects of screw configuration, temperature profile, and devulcanization agent concentration. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, v. 19, n. 1, p. 65–72, mar. 2013.
- [39] FORMELA, K.; HAPONIUK, J. T. The influence of screw configuration and screw speed of co-rotating twin-screw extruder on the properties of products obtained by thermomechanical reclaiming of ground tire rubber. *Polimery*, v. 59, n. 2, p. 170–177, 2014.
- [40] SI, H.; CHEN, T.; ZHANG, Y. Effects of high shear stress on the devulcanization of ground tire rubber in a twin-screw extruder. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 128, n. 4, p. 2307–2318, mai. 2013.

[41] FORMELA, K.; CYSEWSKA, M. Efficiency of thermomechanical reclaiming of ground tire rubber conducted in counter-rotating and co-rotating twin-screw extruder. *Polimery*, v. 59, n. 3, p. 231–238, mar. 2014.

[42] MARIDASS, B.; GUPTA, B. R. Performance optimization of a counter rotating twin screw extruder for recycling natural rubber vulcanizates using response surface methodology. *Polymer Testing*, v. 23, n. 4, p. 377–385, jun. 2004.

[43] SUTANTO, P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P. B. M. The use of experimental design to study the responses of continuous devulcanization processes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, n. 5, p. 5028–5038, dez. 2006.

[44] SUTANTO, P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P. B. M. Modelling a continuous devulcanization in an extruder. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 21, p. 7077–7086, 2006.

[45] BALASUBRAMANIAN, M. Cure modeling and mechanical properties of counter rotating twin screw extruder devulcanized ground rubber tire—natural rubber blends. *Journal of Polymer Research*, v. 16, n. 2, p. 133–141, jun. 2008.

[46] FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M. Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste. *R&D Review of Toyota CRDL*, v. 38, n. 1, p. 39–47, jan. 2003.

[47] MYHRE, M. et al. Rubber recycling: chemistry, processing, and applications. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 85, n. 3, p. 408–449, set. 2012.

[48] HORIKX, M. M. Chain scissions in a polymer network. *Journal of Polymer Science*, v. 19, p. 445–454, 1956.

[49] SAIWARI, S. et al. Upscaling of a Batch De-Vulcanization Process for Ground Car Tire Rubber to a Continuous Process in a Twin Screw Extruder. *Materials*, v. 9, n. 9, p. 724, ago. 2016.

[50] VERBRUGGEN, M. A. L. et al. Experimental validation of the charlesby and horikx models applied to de-vulcanization of sulfur and peroxide vulcanizates of nr and epdm. *Rubber Chemistry and Technology*, jul. 2016.

[51] SHI, J. et al. Structure and performance of reclaimed rubber obtained by different methods. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, n. 3, p. 999–1007, ago. 2013.

[52] EDWARDS, D. W. et al. Quantifying and comparing the selectivity for crosslink scission in mechanical and mechanochemical devulcanization processes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 37, p. n/a, jun. 2016.

- [53] TAO, G. et al. The effect of devulcanization level on mechanical properties of reclaimed rubber by thermal-mechanical shearing devulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, n. 5, p. 2598–2605, set. 2013.
- [54] KOSHY, A. T.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S. Studies on the effect of blend ratio and cure system on the degradation of natural rubber—ethylene-vinyl acetate rubber blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 36, n. 2, p. 137–147, jan. 1992.
- [55] JANSEN, P.; SOARES, B. G. Effect of compatibilizer and curing system on the thermal degradation of natural rubber/EVA copolymer blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 52, n. 1, p. 95–99, abr. 1996.
- [56] KOSHY, A. T. et al. Studies on the effect of blend ratio and crosslinking system on thermal, X-ray and dynamic mechanical properties of blends of natural rubber and ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer*, v. 34, n. 16, p. 3428–3436, jan. 1993.
- [57] RUVOLO-FILHO, A.; PELOZZI, T. L. A. Correlation between Onset Oxidation Temperature (OOT) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for monitoring the restabilization of Recycled Low-density Polyethylene (LDPE). *Polímeros*, v. 23, n. 5, p. 614–618, 2013.
- [58] KREVELEN, D. W. V.; NIJENHUIS, K. T. *Properties of Polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group*. 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [59] KRAUS, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 7, n. 3, p. 861–871, mai. 1963.
- [60] SMIT, P. P. A. The glass transition in carbon black reinforced rubber. *Rheologica Acta*, v. 5, n. 4, p. 277–283, dez. 1966.
- [61] FORMELA, K.; CYSEWSKA, M.; HAPONIUK, J. T. Thermomechanical reclaiming of ground tire rubber via extrusion at low temperature: Efficiency and limits. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, v. 22, n.3, p. 213-221, jul. 2014.
- [62] NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica: Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor*. 3. ed. São paulo: Edgard Blucher, 1981.
- [63] COLOM, X. et al. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment. *Polymer Testing*, v. 52, p. 200–208, jul. 2016.
- [64] WENWEI, Z. et al. Determination of the vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis. *Polymer*, v. 35, n. 15, p. 3348–3350, jul. 1994.

- [65] STARK, W.; JAUNICH, M. Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA. *Polymer Testing*, v. 30, n. 2, p. 236–242, abr. 2011.
- [66] DALL'ANTÔNIA, A. C. et al. 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, n. 1, p. 63, 2009.
- [67] SALMAN, M. K. et al. Elemental sulfur-based polymeric materials: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 28, p. n/a, jul. 2016.
- [68] GARCIA, P. S. et al. Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. *eXPRESS Polymer Letters*, v. 9, n. 11, p. 1015–1026, jun. 2015.
- [69] ROOJ, S. et al. New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 19, n. 2, p. 382–390, mar. 2011.
- [70] ZHANG, X.; LU, C.; LIANG, M. Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *Journal of Polymer Research*, v. 16, n. 4, p. 411–419, out. 2008.
- [71] ZHANG, P.; HE, J.; ZHOU, X. An FTIR standard addition method for quantification of bound styrene in its copolymers. *Polymer Testing*, v. 27, n. 2, p. 153–157, abr. 2008.
- [72] YAO, C. et al. Microbial desulfurization of waste latex rubber with *Alicyclobacillus* sp. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 9, p. 1724–1730, set. 2013.
- [73] GUNASEKARAN, S.; NATARAJAN, R. K.; KALA, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 68, n. 2, p. 323–330, out. 2007.
- [74] COLOM, X.; CARRILLO, F.; CAÑAVATE, J. Composites reinforced with reused tyres: Surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, n. 1, p. 44–50, jan. 2007.
- [75] Silverstein, Robert M.; Webster, Francis X.; Kiemle, David J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7 ed. New York: John Wiley, 2005.
- [76] LIN-VIEN, D. et al. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. London: Elsevier, 1991.

[77] HAGEN, R.; SALMÉN, L.; STENBERG, B. Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 34, n. 12, p. 1997–2006, set. 1996.

[78] LUO, M. et al. Mechanical and dynamic mechanical properties of natural rubber blended with waste rubber powder modified by both microwave and sol–gel method. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, n. 4, p. 2313–2320, ago. 2013.

[79] KUMNUANTIP, C.; SOMBATSOMPOP, N. Dynamic mechanical properties and swelling behaviour of NR/reclaimed rubber blends. *Materials Letters*, v. 57, n. 21, p. 3167–3174, jul. 2003.

[80] SOMBATSOMPOP, N. Dynamic mechanical properties of SBR and EPDM vulcanisates filled with cryogenically pulverized flexible polyurethane foam particles. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 74, n. 5, p. 1129–1139, out. 1999.

[81] FORMELA, K. et al. Curing characteristics, mechanical and thermal properties of reclaimed ground tire rubber cured with various vulcanizing systems. *Iranian Polymer Journal*, v. 24, n. 4, p. 289–297, mar. 2015.