

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**Revulcanização de rejeito industrial de
copolímero de butadieno e estireno (SBR)**

Tatiana Weber

Caxias do Sul, 2006

Tatiana Weber

Revulcanização de rejeito industrial de copolímero de butadieno e estireno (SBR)

“Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Materiais”, com a orientação da Prof^a Dr^a Regina Célia Reis Nunes, e a co-orientação da Prof^a Dr^a Janaina da Silva Crespo

Caxias do Sul, 2006

“Revulcanização de rejeito industrial de copolímero de butadieno e estireno (SBR)”

Tatiana Weber

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 08 de agosto de 2006.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Regina Célia Reis Nunes (Orientadora)
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Mara Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS

Congresso: 10th International Seminar on Elastomers, 2005, Rio de Janeiro.

Título: Reclaiming of scrap rubber vulcanizates.

Autores: Tatiana Weber, Janaina da Silva Crespo e Regina Célia Reis Nunes

Congresso: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia

Título: Regeneração químico-mecânica de resíduos de SBR: determinação da concentração ótima de agente de regeneração

Autores: Tatiana Weber, Janaina da Silva Crespo e Regina Célia Reis Nunes

Congresso: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia

Título: SBR reciclado: caracterização e reometria de compósitos elastoméricos

Autores: Aline Zanchet, Tatiana Weber, Rosmary Nichelle Brandalise, Regina Célia Reis Nunes e Janaina da Silva Crespo.

TRABALHOS ACEITOS

Congresso: Macro 2006, Rio de Janeiro

Título: Cure characteristics and mechanical properties of SBR ground scrap in SBR composites

Autores: Aline Zanchet, Tatiana Weber, Rosmary Nichelle Brandalise, Regina Célia Reis Nunes, Janaina da Silva Crespo

Congresso: 17º CBCIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

Título: Resíduos industriais de SBR e EPDM: desenvolvimento e caracterização de compósitos elastoméricos

Autores: Aline Zanchet, Nicolle Dal'Acqua, Tatiana Weber, Rosmary Nichelle Brandalise, Regina Célia Reis Nunes, Janaina da Silva Crespo

ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO

Periódico: Polímeros: Ciência e Tecnologia

Título: Propriedades reométricas, mecânicas e morfológicas de compósitos elastoméricos com resíduos de SBR e de EPDM

Autores: Aline Zanchet, Nicolle Dal'Acqua, Tatiana Weber, Janaina da Silva Crespo, Rosmary Nichelle Brandalise e Regina Célia Reis Nunes

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dr^ª. Regina Célia Reis Nunes, não apenas uma orientadora, mas um exemplo. Obrigada pela orientação, ensinamentos, amizade e paciência.

À Prof^ª. Dr^ª Janaina da Silva Crespo, pela orientação desse trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol, pela competência na coordenação do Programa de Mestrado em Materiais, pela amizade, pelo incentivo e por acreditar em mim.

À FAPERGS/Procoredes II (Processo nº: 0518831).

Ao CNPQ e à Prof^ª. Dr^ª. Mara Zeni Andrade pela Bolsa de Estágio no País, que possibilitou o acompanhamento da realização dos ensaios no Rio de Janeiro.

Às Prof^{ªs}. Dr^{ªs}. Mara Zeni Andrade, Marly Antonia Maldaner Jacobi e Janete Eunice Zorzi, e ao Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira pelas correções e contribuições que enriqueceram essa dissertação.

À Aline Zanchet, Nicolle Dal'Aqua e Rosiana Boniati, bolsistas do Projeto Borracha, pelo inestimável apoio na execução das misturas e ensaios mecânicos.

A Arceu Pedro dos Santos Filho, pelos ensaios em reômetro de torque, à Dr^ª Márcia Gomes de Oliveira, pelos ensaios no RPA, ao Prof. Dr. João Carlos Miguez Soares, pelas microscopias eletrônicas de varredura, e à M. Sc. Maira Finkler pelas análises térmicas.

Aos meus pais, Iene Arend e Luiz Inácio Weber, por tudo...

Ao Flavio Ulysses Borba Pinto, pela digitalização das figuras, pelo apoio na fase final deste trabalho e por fazer parte da minha vida.

À Simone Lovatel, pela amizade, presença constante, e pelos vários domingos de companhia enquanto estudávamos.

Ao Odimar Ceruti, meu aluno, pela pergunta certa na hora certa que auxiliou na resolução de um problema no decorrer desse trabalho.

À Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda, pela segregação e doação dos resíduos e pela doação do material de consumo utilizado nessa Dissertação.

Aos professores e colegas do Mestrado em Materiais, e todos mais que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Copolímero de butadieno e estireno (SBR).....	3
2.2 Vulcanização de borrachas.....	6
2.3 Reciclagem de borrachas.....	10
2.3.1 Moagem.....	11
2.3.2 Reutilização.....	12
2.3.3 Incineração como fonte de energia.....	14
2.3.4 Incorporação no asfalto.....	14
2.3.5 Regeneração.....	15
2.3.5.1 Mecânica e Termomecânica.....	16
2.3.5.2 Química.....	16
2.3.5.3 Por ultrassom.....	16
2.3.5.4 Por microondas.....	17
2.3.5.5 Químico-mecânica.....	18
2.3.6 Moldagem por compressão do pó de borracha à temperatura elevada.....	21
2.3.7 Resíduos de borracha em pó em composições de borracha.....	21
2.3.7.1 Como carga.....	21
2.3.7.2 Revulcanização.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Materiais e equipamentos.....	23
3.2 Coleta e amostragem dos resíduos de SBR.....	25
3.3 Moagem dos resíduos de SBR.....	25
3.4 Caracterização do pó.....	26
3.4.1 Caracterização física do pó.....	27
3.4.2 Caracterização térmica do pó.....	27
3.4.3 Caracterização físico-química do pó.....	29
3.5 Desenvolvimento das composições.....	30
3.6 Caracterização das composições.....	32
3.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	32
3.6.2 Processamento por reometria de torque.....	33
3.6.3 Propriedades viscoelásticas por analisador de processamento de borrachas (RPA).....	35
3.7 Vulcanização das amostras.....	37
3.7.1 Reômetro de disco oscilatório (ODR).....	37

3.7.2 Moldagem.....	39
3.8 Caracterização dos vulcanizados.....	39
3.8.1 Densidade de ligações cruzadas.....	39
3.8.2 Caracterização físico-mecânica.....	39
3.8.2.1 Densidade.....	40
3.8.2.2 Resistência à tração.....	40
3.8.2.3 Resistência ao rasgamento.....	40
3.8.2.4 Dureza.....	41
3.8.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 Caracterização do pó.....	42
4.1.1 Caracterização física do pó.....	42
4.1.2 Caracterização térmica do pó.....	43
4.1.3 Caracterização físico-química do pó.....	46
4.2 Caracterização das composições.....	46
4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	46
4.2.2 Reometria de torque.....	51
4.2.3 Propriedades viscoelástica (RPA)	57
4.3 Vulcanização das composições.....	63
4.3.1 Reômetro de disco oscilatório (ODR)	63
4.4 Caracterização dos vulcanizados.....	68
4.4.1 Densidade de ligações cruzadas.....	68
4.4.2 Caracterização físico-mecânica.....	69
4.4.2.1 Densidade.....	69
4.4.2.2 Resistência à tração.....	70
4.4.2.3 Resistência ao rasgamento.....	73
4.4.2.4 Dureza.....	74
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	75
5. CONCLUSÕES.....	81
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Copolímero de butadieno e estireno (SBR).....	3
Figura 2 – Propriedades das composições vulcanizadas em função da quantidade de ligações cruzadas.....	7
Figura 3 - Rota geral para o processo de vulcanização com aceleradores e enxofre.....	8
Figura 4 – Diferentes tipos de ligações cruzadas que podem estar presentes na borracha vulcanizada com enxofre.....	10
Figura 5 - Entrelaçamento de cadeia: (A) borracha crua e (B) borracha vulcanizada.....	10
Figura 6 – Detalhe da utilização de resíduos de borracha em superfície de quadras esportivas.....	13
Figura 7 – Utilização de resíduos de borracha em superfície de <i>playground</i>	13
Figura 8 - Exemplo de utilização de resíduos de borracha em obras de aterramento.....	14
Figura 9 – Sistema De-Link para reciclagem de borrachas.....	18
Figura 10 – Ação do agente de regeneração patenteado por Tang.....	19
Figura 11 – Ação do TMTD na regeneração de borracha.....	20
Figura 12 - Aparas de perfis de SBR expandido, da forma que foram coletadas.....	25
Figura 13 - Moagem das aparas de SBR expandido.....	26
Figura 14 - Representação do modelo de Voigt para o comportamento viscoelástico	35
Figura 15 – Curva reométrica obtida em Reômetro de Disco Oscilatório.....	38
Figura 16 - Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.....	42
Figura 17 – Micrografias de SEM do SBR-r com aumento de (a) 25 vezes (b) e 800 vezes.....	43
Figura 18 – Termograma de TGA do SBR-r em fluxo de 50 mL min ⁻¹ de N ₂ e taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	44
Figura 19 – Gráfico de Arrhenius para o SBR-r medido a uma taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹ em N ₂	45
Figura 20 – Termograma de DSC para a amostra de SBR-r, obtido sob fluxo de 50 mL min ⁻¹ de N ₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	46

Figura 21 – Termograma de DSC da amostra TW17S, obtido sob fluxo de 50 mL min ⁻¹ de N ₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	48
Figura 22 – Termograma de DSC da amostra TW17C, obtido sob fluxo de 50 mL min ⁻¹ de N ₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	48
Figura 23 – Termograma de DSC da amostra TW26S, obtido sob fluxo de 50 mL min ⁻¹ de N ₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	49
Figura 24 – Termograma de DSC da amostra TW26C, obtido sob fluxo de 50 mL min ⁻¹ de N ₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	49
Figura 25 – Termograma de DSC da amostra TW33S, obtido sob fluxo de 50 mL min ⁻¹ de N ₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	50
Figura 26 – Termograma de DSC da amostra TW33C, obtido sob fluxo de 50 mL min ⁻¹ de N ₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	50
Figura 27 – Comportamento das composições desenvolvidas e da amostra controle durante a mistura no reômetro de torque Haake a 40°C.....	53
Figura 28 – Comportamento das composições desenvolvidas e da amostra controle durante a mistura no reômetro de torque Haake a 50°C.....	54
Figura 29 – Comportamento das composições desenvolvidas e da amostra controle durante a mistura no reômetro de torque Haake a 60°C.....	55
Figura 30 – Determinação da energia de ativação no reômetro de torque durante a mistura das composições desenvolvidas e da amostra controle.....	56
Figura 31 – Resultados de torque elástico em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, com frequência de 1 Hz e temperatura de 100°C, obtidos em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).....	58
Figura 32 Resultados de módulo de armazenamento em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, com frequência de 1 Hz e temperatura de 100°C, obtidos em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).....	59
Figura 33 – Detalhe (deformação de 0,5 a 5 graus) dos resultados de módulo de armazenamento em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, com frequência de 1 Hz e temperatura de 100°C, obtidos em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).....	59

Figura 34 – Resultados de $\tan \delta$ em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, com frequência de 1 Hz e temperatura de 100°C, obtidos em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).....	61
Figura 35 – Resultados de viscosidade dinâmica complexa <i>versus</i> taxa de cisalhamento das composições desenvolvidas e da amostra controle, obtidos a partir do ensaio de variação de frequência com deformação de 2 graus e temperatura de 100°C em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).....	62
Figura 36 – Detalhe dos resultados de viscosidade dinâmica complexa <i>versus</i> taxa de cisalhamento das composições desenvolvidas e da amostra controle, obtidos a partir do ensaio de variação de frequência com deformação de 2 graus e temperatura de 100°C em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).....	62
Figura 37 – Curvas reométricas das composições desenvolvidas e da amostra controle, obtidas em reômetro de disco oscilatório (ODR), com 1° de oscilação do rotor e temperatura de 160°C.....	63
Figura 38 – Possíveis estruturas para o inibidor de vulcanização formado durante a vulcanização.....	64
Figura 39 – Resultados de torque mínimo (M_L) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em Reômetro de Disco Oscilatório (ODR).....	65
Figura 40 – Resultados de torque máximo (M_H) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em Reômetro de Disco Oscilatório (ODR).....	66
Figura 41 – Resultados de tempo de segurança de processo (t_{s1}) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em reômetro de disco oscilatório (ODR).....	66
Figura 42 – Resultados de tempo de vulcanização (t_{90}) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em Reômetro de Disco Oscilatório (ODR).....	67
Figura 43 - Resultados de taxa de vulcanização (CRI) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em Reômetro de Disco Oscilatório (ODR).....	68
Figura 44 – Densidade de ligações cruzadas $[X]$ das composições desenvolvidas e da amostra controle calculada pela equação de Flory-Rehner	69
Figura 45 – Resultados de tração na ruptura das composições desenvolvidas e da amostra controle.....	71
Figura 46 – Resultados de alongamento na ruptura das composições desenvolvidas e da amostra controle.....	72

Figura 47 – Resultados de módulo a 50% de deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle.....	73
Figura 48 – Micrografias de SEM, das superfícies criofaturadas das composições desenvolvidas, em aumento de 65 vezes.....	77
Figura 49 – Micrografias, por SEM, das superfícies de fratura de amostras criofaturadas das composições desenvolvidas, em aumento de 400 vezes.....	78
Figura 50 – Micrografias, por SEM, das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração das composições desenvolvidas, em aumento de 65 vezes.....	79
Figura 51 – Micrografias, por SEM, das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração das composições desenvolvidas, em aumento de 400 vezes.....	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Sistema de numeração para classificação do ESBR.....	4
Tabela 2 – Comparativo das principais características do SSBR e do ESBR.....	5
Tabela 3 – Composições utilizadas na obtenção dos regenerados.....	31
Tabela 4 – Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.....	42
Tabela 5 – Composição do SBR-r obtida por análise termogravimétrica.....	44
Tabela 6 – Energias observadas, por DSC, das transições térmicas das composições preparadas.....	51
Tabela 7 – Resultados de processabilidade obtidos no reômetro de torque Haake a 40 °C.....	53
Tabela 8 – Resultados de processabilidade obtidos no reômetro de torque Haake a 50 °C.....	54
Tabela 9 – Resultados de processabilidade obtidos no reômetro de torque Haake a 60 °C.....	55
Tabela 10 – Energia de ativação calculada a partir dos dados de processabilidade obtidos no reômetro de torque do tipo Haake nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C.....	57
Tabela 11 – Efeito da quebra dos aglomerados de carga no módulo de armazenamento em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, em Analisador de Processamento de Borracha (RPA), com frequência de 1 Hz e temperatura de 100 °C.....	60
Tabela 12 – Densidade das composições desenvolvidas e da amostra controle.....	70
Tabela 13 – Resistência ao rasgamento das composições desenvolvidas e da amostra controle.....	74
Tabela 14 – Resultados de dureza das composições desenvolvidas e da amostra controle.	74

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

η^* : viscosidade dinâmica complexa

η' : viscosidade dinâmica real

ASAP: sistema de área superficial acelerada e porosimetria

ASTM: American Society for Testing and Materials

BET: método de determinação de área superficial desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller

BR: polibutadieno

CRI: taxa de vulcanização (obtido por ODR)

CTP: ciclohexiltioftalmida

DPG: N-N'-difetilguanidina

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

EPDM: terpolímero de etileno, propileno e dieno

ESBR: SBR produzido por polimerização em emulsão

G^* : módulo complexo

G' : módulo de armazenamento

G'' : módulo de perda

IMA: Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano

IME: Instituto Militar de Engenharia

INT: Instituto Nacional de Tecnologia

IR: Espectroscopia no Infravermelho

LPOL: Laboratório de Polímeros

M_H : torque máximo (obtido por ODR)

M_L : torque mínimo (obtido por ODR)

NMR: Ressonância Magnética Nuclear

NR: borracha natural

ODR: Reômetro de Disco Oscilatório

phr: partes por cem de resina

PVI: inibidor de pré-vulcanização

RPA: Analisador de Processamento de Borrachas

S*: torque complexo

S': torque elástico

S'': torque viscoso

SBR: copolímero de butadieno e estireno

SBR-r: pó obtido a partir da moagem de resíduos de SBR

SEM: Microscopia Eletrônica de Varredura

SSBR: SBR produzido por polimerização em solução

t₉₀: tempo de vulcanização (obtido por ODR)

tan δ: fator de perda

TBBS: N-butil-benzotiazol sulfenamida

TGA: Análise Termogravimétrica

TMTD: tetrametiltiuram

t_{s1}: tempo de segurança de processo (obtido por ODR)

TTQ: torque totalizado

UCS: Universidade de Caxias do Sul

UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro

UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina

UV: Espectrofotometria de Ultra-Violeta

RESUMO

O objetivo dessa dissertação foi desenvolver e caracterizar formulações vulcanizáveis que tenham aplicação tecnológica, com resíduo de SBR gerado no processo industrial. Primeiramente, os resíduos de SBR (aparas de perfis expandidos) foram coletados segundo a norma NBR 1007. Em seguida, foram moídos em equipamentos do Laboratório e Polímeros da Universidade de Caxias do Sul. O pó obtido (SBR-r) foi caracterizado quanto às suas propriedades físicas (distribuição de tamanho de partícula, área superficial e microscopia eletrônica de varredura), térmicas (composição, características de degradação térmica, por análise termogravimétrica, e calorimetria exploratória diferencial) e físico-químicas (densidade de ligações cruzadas). Foi obtido um pó homogêneo, adequado para utilização como matéria-prima em composições revulcanizáveis. A partir do SBR-r, foram elaboradas seis composições (TW17S, TW17C, TW26S, TW26C, TW33S e TW33C), variando o sistema de vulcanização e a presença de óleo aromático. Essas composições foram comparadas com uma amostra controle, de formulação idêntica à utilizada na fabricação das aparas de perfis de SBR, apenas sem a adição do agente de expansão, fornecida pela empresa na qual as aparas de perfis de SBR foram coletadas. Antes da vulcanização, todas as composições foram caracterizadas quanto às propriedades térmicas, reológicas e viscoelásticas. Percebeu-se que a processabilidade de uma composição depende da presença ou não de óleo, já que a adição de óleo facilita a processabilidade. Através de analisador de processamento de borrachas foi determinado o limite de comportamento viscoelástico de todas as composições, mostrando semelhança entre si. Também foi comprovado o comportamento pseudoplástico das composições, através da determinação da viscosidade a diferentes taxas de cisalhamento. Os parâmetros de vulcanização das composições foram determinados por reometria de disco oscilatório (ODR), para a obtenção dos corpos de prova específicos para os ensaios propostos. Esses parâmetros mostraram a influência dos sistemas de cura usados. As composições vulcanizadas foram caracterizadas em relação à densidade de ligações cruzadas, características físico-mecânicas (densidade, resistência à tração, resistência ao rasgamento e dureza Shore A) e microscopia eletrônica de varredura. A determinação da densidade de ligações cruzadas foi definitiva no estudo dos sistemas de cura usados, pois justificou as propriedades mecânicas das composições. As propriedades mecânicas das composições desenvolvidas encontram-se entre os valores tecnologicamente aplicados, com valores em torno de 70% do valor da amostra controle para resistência à tração e 50% para a resistência ao rasgamento.

ABSTRACT

The objective of this work was to develop and characterize SBR industrial scraps vulcanizable formulations with technological applications. Firstly, SBR scraps were collected in accordance with the standard NBR 10007. Then, they were ground in equipments available at the Laboratório de Polímeros of the Universidade de Caxias do Sul. The obtained powder (SBR-r) was physically, thermally and chemically characterized. An homogeneous powder, suitable for utilization as raw material in revulcanizable compositions was obtained. From the SBR-r, six compositions were elaborated (TW17S, TW17C, TW26S, TW26C, TW33S e TW33C), varying cure system and aromatic oil presence. These compositions were compared to a control sample, with the same formulation of the SBR scraps. This sample was supplied by the industry where the SBR scraps were collected. Before vulcanization, all compositions were characterized by its thermal, rheological and viscoelastic properties. It was realized that the processability of a composition depends on the presence of oil, once oil addition improves processability. Through Rubber Process Analyzer, the viscoelastic behavior limit of all compositions was determined, showing likeness between them. The pseudoplastic behavior of the compositions was also evidenced. Vulcanization parameters were determined by oscillatory disk rheometry (ODR), to obtain specific test specimens for proposed tests. Vulcanized compositions were characterized by crosslink density, physical-mechanical properties (density, tensile strength, tear strength and hardness) and scanning electron microscopy. Crosslink density was definitive in the study of the utilized cure systems, once that justifies the mechanical properties of compositions. Mechanical properties of the compositions are between values with technological applications, being around 70% of the tensile strength of control sample and 50% of the tear strength.

1. INTRODUÇÃO

O problema dos resíduos de borracha vulcanizada, tanto industriais quanto pós-consumo, é de grande importância atualmente. Por possuírem uma estrutura termorrígida, esses materiais não podem ser fundidos e remoldados como os termoplásticos, dificultando o seu reaproveitamento. A questão da reutilização de resíduos de borracha é de grande importância tanto em relação ao impacto ambiental causado pelos resíduos quanto à conservação de energia, já que as matérias-primas para a indústria da borracha dependem em grande parte do petróleo^[1].

Através de uma estimativa do *International Rubber Study Group* ^[2], verifica-se que aproximadamente 20,6 milhões de toneladas de borracha virgem (natural e sintética) foram consumidas no ano de 2005. É comumente assumida que a percentagem média de resíduos gerados durante o processo de produção é de 10%^[3]. Dessa forma, pode-se estimar que 2 milhões de toneladas de resíduos sejam produzidos anualmente durante as etapas de processamento. Nessa etapa há a necessidade de diminuir a quantidade de resíduo através da melhoria dos processos e/ou encontrar uma alternativa de reincorporação dos mesmos no processo.

Existem alternativas para a reutilização dos resíduos de borracha, tais como: reutilização em superfícies de quadras esportivas, incineração, incorporação no asfalto, regeneração e utilização do pó em novas composições. Dentre essas, com exceção da utilização no asfalto, nenhuma utiliza uma quantidade considerável de resíduos, deixando o problema sem solução^[4,5]. O foco das pesquisas mais recentes tem sido processos que não gerem resíduos perigosos e que possam ser conduzidos diretamente na indústria produtora de artefatos de borracha^[4].

A maioria dos trabalhos publicados em relação à reutilização de resíduos de borracha trata de resíduos de pneus, já que aproximadamente 70% de toda borracha consumida é utilizada na produção de pneus. Esse fato complica a reciclagem de resíduos de borracha, pois as outras utilizações de borracha são um mercado menor. Isso significa que mercados novos e talvez totalmente diferentes para reciclagem de borracha precisam ser identificados e desenvolvidos^[4].

O objetivo dessa dissertação foi desenvolver e caracterizar formulações vulcanizáveis, que tenham aplicação tecnológica, com resíduo de SBR gerado no processo industrial. O desenvolvimento das formulações foi baseado na revulcanização, com três sistemas de cura diferentes, e a caracterização foi feita pela determinação das propriedades térmicas, reológicas, reométricas, físico-mecânicas e ópticas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Copolímero de butadieno e estireno (SBR)

O copolímero de butadieno e estireno (SBR) (Figura 1) foi preparado pela primeira vez na Alemanha, em 1929, e foi chamado de Buna S. A sua produção em larga escala iniciou em 1937, durante a Segunda Guerra Mundial, na Alemanha, e em 1942, nos Estados Unidos, como GR-S. Na década de 1950, o nome SBR foi introduzido, passando a ser a abreviação universalmente aceita para esse copolímero^[6,7].

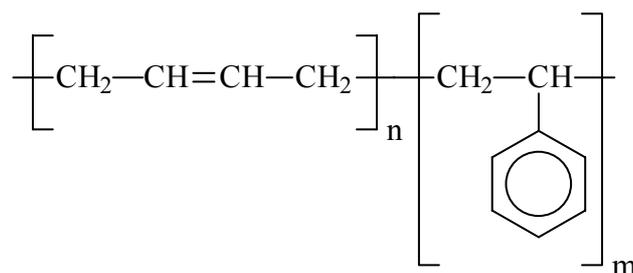


Figura 1 - Copolímero de butadieno e estireno (SBR).

A polimerização do SBR pode ser por emulsão ou por solução. O SBR produzido por polimerização em emulsão (ESBR) foi o primeiro a ser desenvolvido, e é o mais utilizado, devido ao bom balanço entre propriedades e custo^[8]. O produzido por polimerização em solução (SSBR), desenvolvido na década de 1960, possui algumas vantagens, como cura mais rápida e melhores propriedades de resistência ao rasgamento e à abrasão^[6].

O primeiro método de produção de ESBR foi a polimerização a quente, que ocorre a temperaturas em torno de 50°C, utilizando iniciadores solúveis em água, como persulfato de potássio, em um sistema de emulsificação à base de sabões de ácidos graxos. A conversão de monômero a polímero é em torno de 72%. Já na polimerização a frio, surgida na década de

1950, a temperatura do meio é em torno de 5°C, com a utilização de iniciadores redox. A conversão de monômero a polímero é em torno de 70%. Os copolímeros produzidos são essencialmente aleatórios^[6,7].

O Instituto Internacional de Produtores de Borracha Sintética (*International Institute of Synthetic Rubber Producers* – IISRP) estabeleceu o sistema de numeração para classificação de ESBR que está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Sistema de numeração para classificação do ESBR^[6].

Descrição	Série
Borrachas polimerizadas a quente não-pigmentadas	1000
Borrachas polimerizadas a frio não-pigmentadas	1500
Borrachas polimerizadas a frio, com negro de fumo e até 14 phr de óleo	1600
Borrachas polimerizadas a frio, modificadas com óleo	1700
Borrachas polimerizadas a frio, com negro de fumo e mais de 14 phr de óleo	1800

phr: partes por cem de resina

Já o SSBR é produzido em meio de solventes não-polares, com iniciadores estereoespecíficos, do tipo alquil-lítio. Nessa obtenção, primeiramente ocorre a polimerização do butadieno, ocorrendo a polimerização do estireno somente quando todo butadieno foi consumido, gerando copolímeros em bloco. Para que seja possível a produção de copolímeros aleatórios, o butadieno é adicionado incrementalmente, de forma a manter sua concentração menor do que a do estireno^[6,7].

Um comparativo das principais características do SSBR e do ESBR está apresentado na Tabela 2.

As propriedades mecânicas de compostos de SBR dependem em grande parte do tipo e da quantidade de carga utilizada. Composições vulcanizadas sem carga (tipo goma pura) possuem resistência à tração baixa, e, portanto, são de pouco interesse tecnológico. Assim,

cargas de reforço normalmente são necessárias em composições de SBR^[6-8]. Entende-se por vulcanização a formação de reticulação por enxofre e, por cargas de reforço, aquelas que possuem interação com a matriz elastomérica^[6,7].

Tabela 2 – Comparativo das principais características do SSBR e do ESB^[8].

Característica	SSBR	ESBR
Estireno (%)	18-25	23-40
1,2-vinil-butadieno (%)	10	16
1,4-cis-butadieno (%)	38	12
1,4-trans-butadieno (%)	52	72
Distribuição de estireno	Em bloco e aleatória	Aleatória
Distribuição de massa molecular	Estreita	Larga
Temperatura de transição vítrea (Tg) (°C)	-65 a -75	-35 a -50
Ramificações	Poucas	Muitas

A resistência à fadiga dinâmica, a resistência à abrasão e ao envelhecimento são vantajosas, em comparação com a borracha natural (NR), devido à menor presença de insaturações na molécula do SBR. Para alcançar uma resistência ao envelhecimento ótima, agentes de proteção são utilizados nas formulações. Em formulações adequadas, os vulcanizados de SBR possuem resistência à abrasão superior à borracha natural, tendo substituído-a em diversas aplicações^[6-8].

As composições vulcanizadas de SBR são resistentes a vários solventes apolares, ácidos e bases diluídos, mas incham consideravelmente em contato com gasolina, óleos e graxas^[6-8].

Cerca de 70% do SBR produzido é utilizado na indústria de pneus. O restante, devido, principalmente à sua razoável resistência ao envelhecimento, ótima resistência à abrasão e boas propriedades a baixas temperaturas, além do baixo custo, é utilizado em diversas

aplicações na indústria de artefatos de borracha. Exemplos de aplicações incluem artefatos moldados, correias, mangueiras, solados de calçados, perfis de vedação, recobrimento de cilindros e isolamento de cabos^[6,7].

Em 2004, a produção de SBR no Brasil foi de 263000 toneladas, e o consumo, 232181 toneladas, sendo que 51% foi utilizado na fabricação de pneus, 34% de bandas de rodagem, 8% em calçados, 4% em artigos técnicos e 3% em produtos especiais^[9].

2.2 Vulcanização de borrachas

Os elastômeros são os polímeros conhecidos há mais tempo pelo homem, sendo utilizados em uma variedade de aplicações. Originalmente eram utilizados puros (crus), mas tornaram-se realmente úteis somente no século 19, com a descoberta do processo de vulcanização. Este processo foi patenteado por Charles Goodyear nos Estados Unidos, e Thomas Hancock, na Inglaterra, em 1840^[10-12]. Os artefatos de borracha diênica não têm utilidade prática sem a etapa de vulcanização, assim chamada pela presença de enxofre e calor.

A vulcanização é um processo irreversível durante o qual a composição elastomérica, através de uma mudança em sua estrutura química, torna-se insolúvel e infusível, menos plástica e mais resistente ao inchamento em presença de solventes orgânicos, enquanto que propriedades elásticas são conferidas, melhoradas, ou aumentadas sob uma vasta faixa de temperatura^[13].

No nível molecular, a vulcanização causa modificações profundas. As moléculas de borracha tornam-se ligadas umas às outras, através de ligações cruzadas espaçadas ao longo da cadeia polimérica, com massas moleculares médias entre essas ligações na ordem de 4000 a 10000. Conseqüentemente, a borracha se torna insolúvel e não pode mais ser processada por meios que requeiram o seu fluxo^[10].

Os principais efeitos da vulcanização sobre as propriedades mecânicas da borracha estão ilustrados na Figura 2.

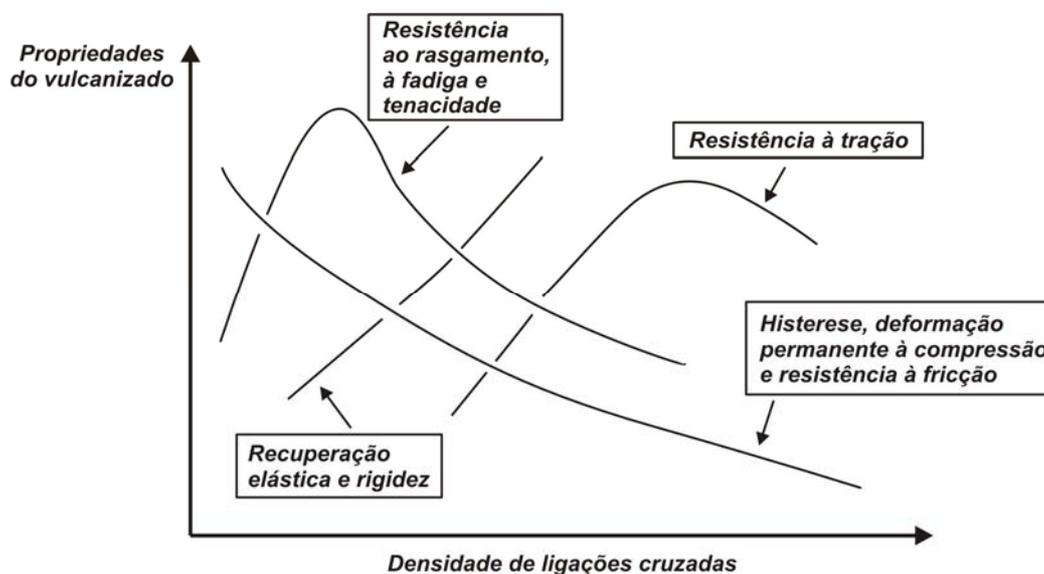


Figura 2 – Propriedades das composições vulcanizadas em função da quantidade de ligações cruzadas ^[10].

Desde Goodyear, o enxofre tem sido o agente de formação de ligações cruzadas mais utilizado em borrachas^[14]. Apesar de melhorar as propriedades da borracha crua, a vulcanização realizada somente com enxofre não era satisfatória. Eram necessárias grandes quantidades de enxofre e tempos de cura relativamente longos. Em 1906, Oenslanger, na Alemanha, descobriu que a adição de anilina a uma formulação de borracha e enxofre aumentava a taxa de vulcanização e melhorava as propriedades do vulcanizado. Estudos posteriores levaram ao desenvolvimento de diversos produtos, classificados como aceleradores orgânicos^[10,12,14].

Atualmente, no caso das borrachas diênicas, vários reagentes são adicionados à borracha crua para que a vulcanização seja um processo rápido, eficiente, e economicamente viável. Esses são classificados como agentes de vulcanização (enxofre elementar e doadores de enxofre), aceleradores (sulfenamidas, benzotiazóis, guanidinas e ditiocarbamatos),

ativadores (óxidos metálicos e ácidos graxos), utilizados em todas formulações, e retardadores (anidrido ftálico, ácido salicílico e benzóico) e inibidores de pré-vulcanização (PVI) (N-ciclohexiltioftalimida - CTP), utilizados eventualmente^[10, 12, 14].

Apesar de ser um processo conhecido há mais de 150 anos, o mecanismo da vulcanização com enxofre ainda não é completamente entendido. Na Figura 3 está ilustrada uma seqüência de reações que representam um sistema classificado como complexo, no qual vários detalhes específicos, especialmente os mecanismos das reações individuais, permanecem sem esclarecimento teórico conclusivo. Essa complexidade é, em parte, devida ao número e variedade de aditivos utilizados no sistema de vulcanização. Para as reações individuais, vários mecanismos já foram propostos, com destaque para os iônicos e radicalares^[14].

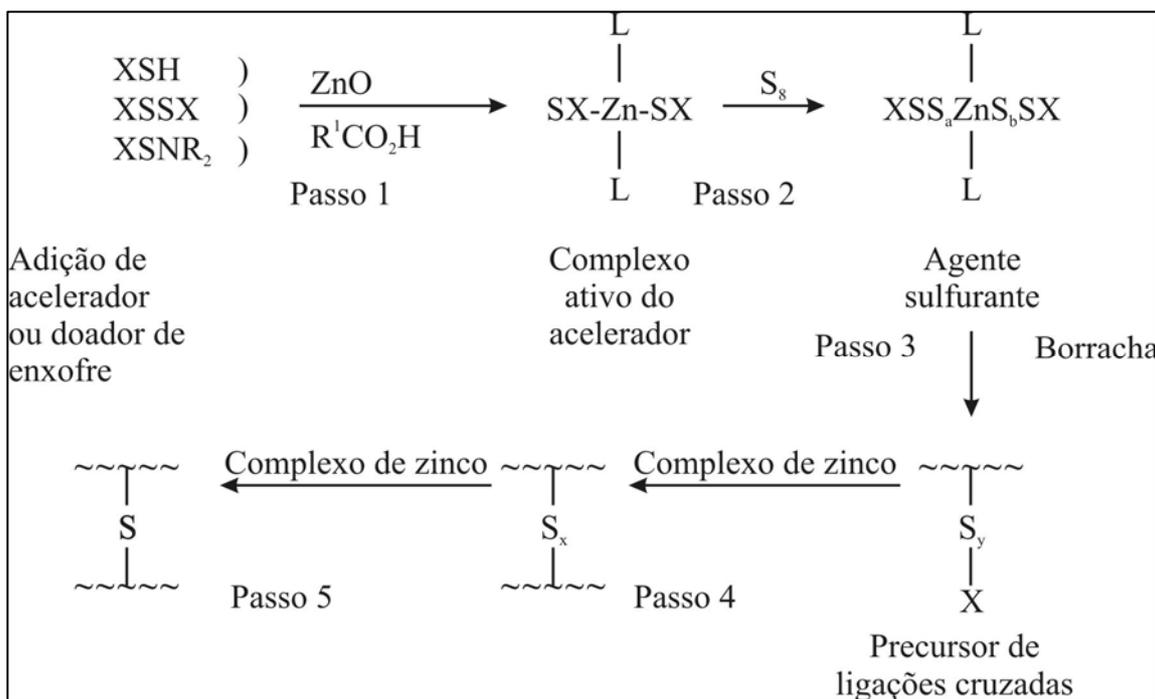


Figura 3 - Rota geral para o processo de vulcanização com aceleradores e enxofre X=resíduo de acelerador, L= ligante (nitrogênio básico ou carboxilato de zinco)^[14].

Na Figura 3 pode-se verificar que, primeiramente, um complexo ativo do acelerador é formado através da interação entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco (Passo 1).

Esse complexo reage com o enxofre, através da abertura do anel de S₈, formando o agente sulfurante (Passo 2)^[11].

Posteriormente, o agente sulfurante reage com as cadeias de borracha, formando um precursor de ligações cruzadas, que é um polissulfeto ligado a um fragmento de molécula do acelerador, pendente na cadeia principal da borracha (Passo 3). Esse, subsequentemente, leva à formação de ligações cruzadas polissulfídicas (Passo 4). Com a decomposição dos precursores, a formação de espécies que não contribuem para a formação de ligações cruzadas, como sulfetos cíclicos, dienos e trienos conjugados e grupos monossulfídicos pendentes, pode ser observada. Finalmente, a rede de ligações cruzadas formada sofre maturação, ocorrendo diminuição no tamanho das ligações cruzadas, levando a ligações di e monossulfídicas (Passo 5)^[11].

A estrutura das borrachas vulcanizadas com enxofre foi determinada por análises espectroscópicas, como Espectroscopia no Infravermelho (IR), Espectrofotometria de Ultra-Violeta (UV) e Raman, Ressonância Magnética Nuclear (NMR), e por métodos químicos^[11,12,14]. A Figura 4 ilustra representações dos tipos de ligações cruzadas presentes na rede de borrachas vulcanizadas com enxofre. Entrelaçamentos de cadeia, como representados na Figura 5, também se tornam um elemento estrutural permanente de consequência elástica, quando ligações cruzadas são computadas^[15].

Com o desenvolvimento de aceleradores do tipo ditiocarbamatos, a partir da década de 1920, houve a possibilidade de se chegar a taxas de aceleração muito elevadas, e, conseqüentemente, vulcanizações mais rápidas. Entretanto, a vulcanização com ditiocarbamatos não propicia segurança de processo, o que tornou seu uso impossível em algumas situações. Para melhorar esse processo, aceleradores de ação retardada, como os benzotiazóis, começaram a ser utilizados em conjunto com ditiocarbamatos^[10].

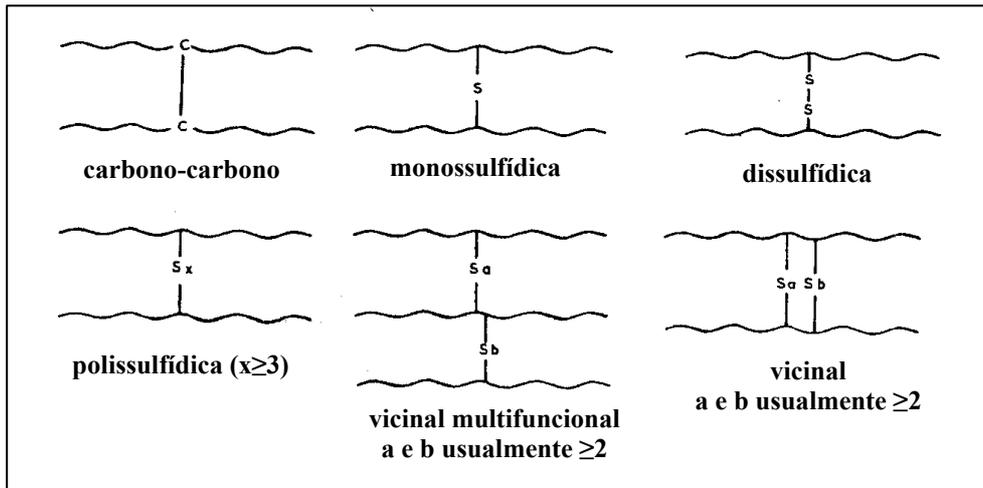


Figura 4 – Diferentes tipos de ligações cruzadas que podem estar presentes na borracha vulcanizada com enxofre^[15].

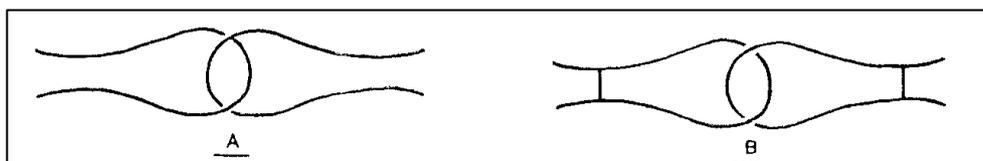


Figura 5 - Entrelaçamento de cadeia: (A) borracha crua e (B) borracha vulcanizada^[15].

A partir de 1968, uma ação retardada do acelerador, sem modificação na taxa de vulcanização tornou-se possível, com o desenvolvimento de inibidores de pré-vulcanização, como o CTP^[10]. A adição de pequenas quantidades de CTP aumenta o tempo de pré-vulcanização com pouco ou nenhum efeito sobre a taxa de formação de ligações cruzadas^[10,12,16].

2.3 Reciclagem de borrachas

Devido à presença de ligações cruzadas na estrutura, as borrachas não podem ser reaproveitadas como os termoplásticos, que são simplesmente moídos e reprocessados, já que fundem com o aquecimento. No caso das borrachas vulcanizadas, que são materiais

termorrígidos, a rede tridimensional deve ser quebrada. Isso pode ocorrer tanto pelo rompimento das ligações de enxofre (desvulcanização) quanto pela cisão da cadeia polimérica (despolimerização). Esse processo é severo, normalmente envolvendo a aplicação de grande quantidade de energia, e o produto obtido é diferente tanto da borracha vulcanizada original, quanto do material termoplástico que o originou^[4,5].

A primeira etapa de qualquer processo de reciclagem de borrachas é a moagem do material, necessária para aumentar a área superficial das partículas e produzir um produto mais uniforme^[1,5,17].

Atualmente, as principais alternativas para a reciclagem dos resíduos de borracha são a reutilização, a incineração como fonte de energia, a incorporação em asfalto, a regeneração e a utilização do pó de borracha em novas composições, seja como carga ou em processos de revulcanização^[1,4,5,17-20].

2.3.1 Moagem

A redução do tamanho de partícula é um passo preliminar em qualquer processo de reciclagem, pois aumenta a área e a atividade superficial, produzindo um material mais uniforme, além de aumentar a taxa de reação química na regeneração. Normalmente, não há degradação severa da borracha associada à redução de tamanho de partícula^[5,18].

O processo de moagem mecânica pode ser realizado em temperatura ambiente ou em temperatura negativa (moagem criogênica). A moagem à temperatura ambiente é realizada em moinhos de rolo com pequena abertura entre os rolos. Os rolos podem possuir nervuras afiadas, que rasgam a borracha. Quanto mais fina for a partícula desejada, mais tempo a borracha é deixada em contato com o moinho^[4,18,21].

Na moagem criogênica, primeiramente pequenos pedaços da borracha são resfriados com nitrogênio líquido, de modo que a borracha congele. Esses pedaços congelados são submetidos a um moinho de impacto, como de martelo, por exemplo^[1,4].

O processo de moagem à temperatura ambiente produz um pó com superfície irregular, consideravelmente rugosa, e tamanho de partícula de 10 a 30 mesh (0,6 a 2 mm). Já a moagem criogênica produz um pó com superfície fraturada, relativamente lisa, com tamanho de partícula na faixa de 30 a 100 mesh (0,15 a 0,6 mm) ^[4,5,18,21].

Partículas com formas irregulares e superfícies rugosas melhoram a adesão partícula-matriz na moldagem por compressão, comparadas a partículas com superfície lisa e forma esférica. O pó produzido por moagem à temperatura ambiente possui maior área superficial que um produzido por moagem criogênica com o tamanho similar^[21,22]. As vantagens da moagem à temperatura ambiente são o menor custo operacional e a flexibilidade no tamanho do moído produzido. O moído possui melhores propriedades físicas para reutilização em formulações de borracha e regeneração^[4]. Outra vantagem é o fato de um pó com maior área superficial ser desejável para os processos de reutilização como carga em novas formulações e de regeneração^[21-23].

2.3.2 Reutilização

Uma das formas de resolver o problema dos resíduos de borrachas é sua reutilização, após a moagem, diretamente em superfícies de quadras esportivas, *playgrounds* e em aterros. Nesse caso, há vantagens no desempenho da superfície em questão, a um custo acessível, mas é utilizado apenas um pequeno volume de borracha. Nesse tipo de utilização, os materiais têm baixa densidade e conferem à superfície melhoria na resiliência, na maciez e no isolamento térmico. Como desvantagens, tem-se o fato do volume utilizado ainda ser pequeno para a demanda necessária^[4,5].



Figura 6 – Exemplo de utilização de resíduos de borracha em superfície de quadras esportivas.^[24]



Figura 7 – Exemplo de utilização de resíduos de borracha em superfície de *playground*.^[25]

A reutilização de borrachas em obras de aterramento (Figura 8), para projetos de construção, é outra forma de reutilização dos resíduos de borracha. Tem como vantagem o uso de um volume considerável de resíduos, e como desvantagem o risco ocasional de incêndio^[4,5].



Figura 8 - Exemplo de utilização de resíduos de borracha em obras de aterramento.^[26]

2.3.3 Incineração como fonte de energia

A incineração como fonte de energia é uma solução viável, devido à grande capacidade calorífica da borracha, em torno de $32,6 \text{ mJ kg}^{-1}$ (a capacidade calorífica do carvão varia de $18,6$ a $27,9 \text{ mJ kg}^{-1}$). O processo possui um custo elevado e gera problemas de poluição atmosférica^[4,5,20].

2.3.4 Incorporação no asfalto

A incorporação no asfalto pode se tornar a maior aplicação para resíduos de pneus. O pavimento exibe aumento na durabilidade e é mais resistente à oxidação, pois a camada asfáltica é mais espessa e os antioxidantes e o negro de fumo presentes na borracha contribuem na melhoria da resistência ao envelhecimento. O pavimento tem melhor desempenho, é mais macio e há redução na geração de ruído^[4,5].

A adição da borracha ao asfalto pode ser pelos processos “a seco” ou “a úmido”. O processo a seco consiste em misturar o pó de borracha com a brita em alta temperatura. Nesse processo é difícil obter uma distribuição uniforme do pó de borracha na brita, devido à considerável diferença de densidade. No processo a úmido, a borracha é previamente

misturada com o betume, antes da mistura desse com a brita, melhorando a dispersão e estabilidade da mistura^[4].

2.3.5 Regeneração

O glossário ASTM STP 184 A define desvulcanização como “uma combinação de despolimerização, oxidação e aumento da plasticidade”, já que essas reações normalmente ocorrem durante o processo de regeneração^[27]. Entretanto, Adhikari e colaboradores^[5] citam que a desvulcanização deveria ser o processo reverso da vulcanização. Se na vulcanização com enxofre há a formação de ligações C-S e S-S, é esperado que durante a desvulcanização ocorra somente a quebra dessas ligações. Assim, o processo em que ocorre, além da desvulcanização, a despolimerização, com o rompimento de ligações C-C da cadeia principal do elastômero, deve ser chamado de regeneração. Os mesmos autores definem regeneração de resíduos de borracha como sendo a conversão de um polímero termorrígido, insolúvel e infusível, de estrutura tridimensional, em um produto essencialmente termoplástico, mais pegajoso, processável e vulcanizável, possuindo várias das propriedades da borracha virgem.

A utilização de regenerados é vantajosa tanto na incorporação em novas formulações, pois a interação do regenerado com a borracha virgem é melhorada^[28-31], quanto na utilização em formulações elaboradas somente com regenerado, o que é possibilitado por alguns processos de regeneração^[32-34]. A maior vantagem nessa aplicação é a utilização de maiores quantidades de resíduo.

As principais formas de regeneração são a mecânica, termomecânica, química, e, mais recentemente, por microondas, ultrassom e químico-mecânica^[4,5].

2.3.5.1 Mecânica e termomecânica

Na regeneração mecânica e termomecânica, a borracha moída é processada em moinho de rolos ou extrusora a altas temperaturas, o que ocasiona quebra drástica das cadeias da borracha devido ao cisalhamento em temperaturas elevadas. A adição desse regenerado a misturas com borracha virgem ocasiona aumento na taxa de cura, diminuição no tempo de vulcanização e na resistência à reversão. À medida que a quantidade de regenerado é aumentada, o módulo de elasticidade, a deformação permanente à compressão e a dureza aumentam, enquanto a resistência à tração na ruptura, o alongamento na ruptura, a resistência ao rasgamento e a resiliência diminuem. Assim, quando adicionado à borracha virgem, esse regenerado age, aparentemente, como uma carga não-reforçadora^[4,5,19].

2.3.5.2 Química

Nos processos de regeneração química, a borracha é colocada na presença de sódio em meio de um solvente aromático, sob refluxo, por várias horas. Após o processo, a borracha é filtrada, lavada e seca. A massa molecular do composto regenerado é aproximadamente a mesma da borracha antes da vulcanização, ocorrendo quebra de ligações cruzadas com mínima cisão de cadeias. O processo não é economicamente viável, pois ocasiona grande gasto energético e a geração de resíduos perigosos que precisam ser tratados posteriormente^[4,5,19].

2.3.5.3 Por ultrassom

A energia ultrassônica pode ser utilizada para desvulcanização de borrachas. O processo de desvulcanização por ultrassom requer alto nível de energia para romper as ligações

carbono-enxofre e enxofre-enxofre. Como essas ligações possuem energia de ligação menor que as carbono-carbono, o rompimento de ligações por esse processo pode ser controlado para romper seletivamente ligações C-S e S-S^[4,5].

Na regeneração por ultrassom, há vários estudos publicados por Isayev e colaboradores^[35-39], através de um processo contínuo, utilizando NR, SBR, BR (polibutadieno), EPDM (terpolímero de etileno, propileno e dieno) e silicone. Segundo esses autores, com a aplicação de amplitudes de ultrassom controladas, na presença de pressão e temperatura, é possível desvulcanizar sem ocasionar rompimento de ligações C-C da cadeia principal. Além disso, a quebra da rede tridimensional ocorre em um curto período de tempo, na ordem de segundos. A borracha tratada por ultrassom torna-se macia, possibilitando que seja reprocessada, conformada e revulcanizada de uma maneira similar à empregada com a borracha virgem.

2.3.5.4 Por microondas

Na técnica de regeneração por microondas, é utilizada uma dose controlada de energia a frequência e níveis especificados em quantidade suficiente para romper ligações carbono-enxofre. Assim, nesse processo, o resíduo elastomérico pode ser regenerado sem despolimerização, tornando-se um material capaz de ser reprocessado e revulcanizado, possuindo propriedades físicas equivalentes ao vulcanizado original. O processo é rápido, e a recuperação de propriedades da borracha revulcanizada pode chegar a 90%^[5].

2.3.6.5 Químico-mecânica

Na regeneração químico-mecânica, a desvulcanização da borracha é feita através da utilização de produtos e equipamentos usuais na indústria da borracha, a baixas temperaturas, com posterior revulcanização sem adição de novos materiais^[4,5].

Em 1998, Sekhar e colaboradores^[40] patentearam um processo e um produto, chamado *De-Link*, para desvulcanização de borrachas. O processo consiste na adição, ao pó de borracha, de uma mistura de aceleradores e ativadores de vulcanização, com ou sem a presença de enxofre, em misturador de rolos a temperaturas inferiores a 70°C. Segundo os inventores, o material resultante pode ser utilizado diretamente na moldagem de novos artefatos, sem adição de borracha virgem, com retenção de 50 a 80% das propriedades originais^[40]. O mecanismo proposto para a reação de desvulcanização está ilustrado na Figura 9.

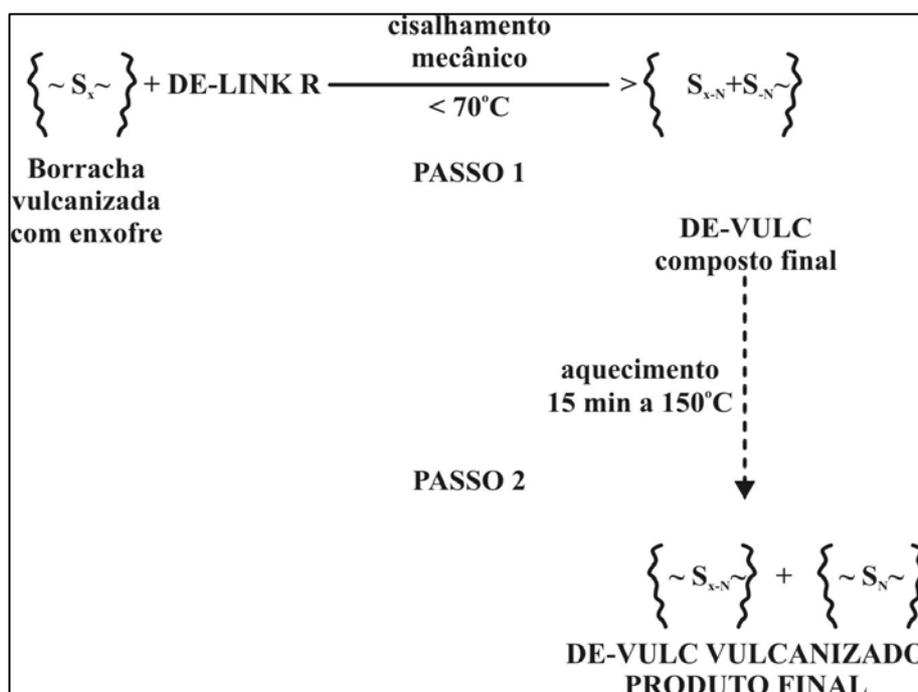


Figura 9 – Sistema De-Link para reciclagem de borrachas^[32].

Em um outro processo, patentado por Tang ^[19] em 2000, aceleradores, ativadores e enxofre são adicionados ao pó de borracha em uma extrusora dupla-rosca. De acordo com o inventor, o regenerado produzido por esse processo pode ser revulcanizado sem adição de borracha virgem, e retém a maior parte das propriedades físicas do composto. O mecanismo proposto está ilustrado na Figura 10.

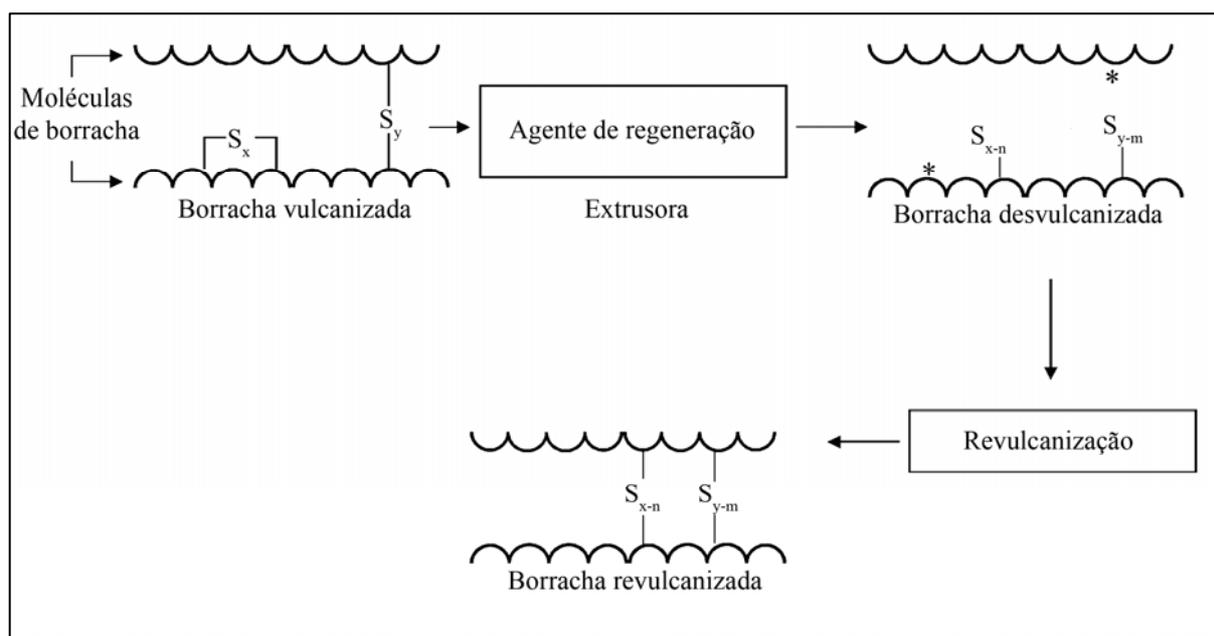


Figura 10 – Ação do agente de regeneração patentado por Tang^[19].

Outro desenvolvimento desse campo, de autoria de De e colaboradores ^[5,41], é a utilização de um material de fonte renovável (RRM), que consiste de um material natural, cujo maior constituinte é um dissulfeto de dialila. A adição do agente é feita em misturador de rolos à temperatura de 60°C. Os autores sugerem a adição de borracha virgem ao regenerado para melhorar suas propriedades.

Mais recentemente, em artigo publicado em 2006, De e colaboradores ^[34] apresentam um novo agente de regeneração para borracha de pneu, composto por dissulfeto de tetrametiluram (TMTD). Quando o pó de borracha é processado em um moinho de rolos na presença de TMTD, as forças de cisalhamento quebram as cadeias do polímero e as ligações

cruzadas simultaneamente à quebra do TMTD, formando radicais tiocarbamato. Esse radical se combina com as moléculas do polímero, e a massa molecular diminui (Figura 11).

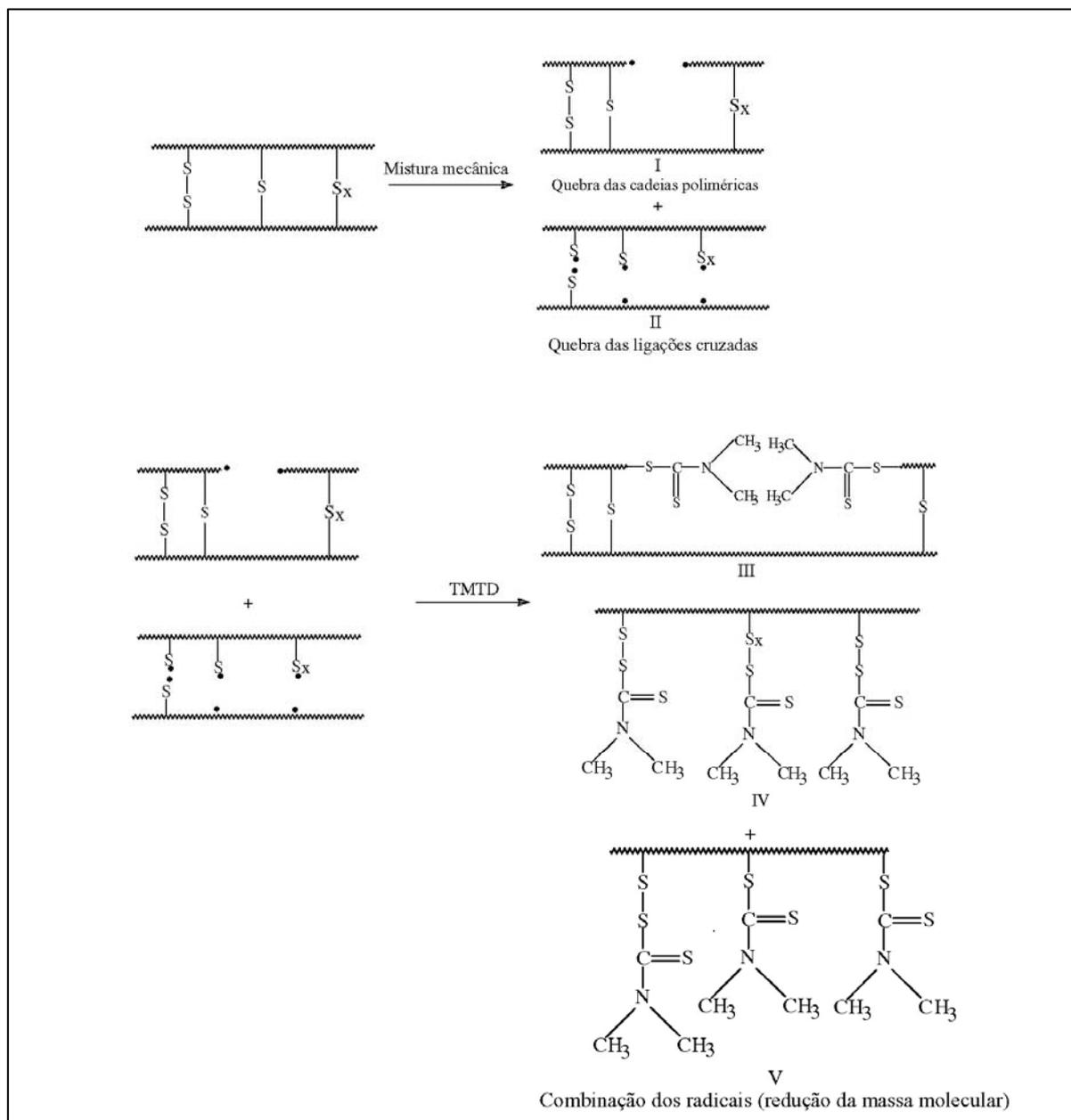


Figura 11 – Ação do TMTD na regeneração de borracha^[34].

2.3.6 Moldagem por compressão do pó de borracha à temperatura elevada.

Técnicas empregando a moldagem por compressão do pó de borracha em temperaturas elevadas foram desenvolvidas e patenteadas por Bilgili e colaboradores^[21,42,43] e por Farris e colaboradores^[44,45]. Os trabalhos de Bilgili mostram uma técnica desenvolvida a partir da pulverização da borracha com a utilização de uma extrusora com altas taxas de cisalhamento e razão de compressão (*solid state shear extrusion*)^[21]. Os autores denominaram sua tecnologia de reciclagem de moldagem por compressão de resíduos de borracha na ausência de borracha virgem^[43]. Já Farris e colaboradores batizaram seu método de sinterização a alta pressão e alta temperatura^[44].

Ambas as tecnologias propiciam a produção de placas moldadas contendo 100% de pó de borracha, sem utilização de borracha virgem, com a obtenção de propriedades consideradas aceitáveis para utilização em produtos não-críticos^[42,44].

2.3.7 Resíduos de borracha em pó em composições de borracha

2.3.7.1 Como carga

A utilização como carga em novas composições traz como vantagem o baixo custo, mas apenas pequenas quantidades podem ser adicionadas à borracha virgem sem causar perda de propriedades, pois a interação borracha vulcanizada-borracha virgem é fraca^[1,4,5,46]. A adição de pó de borracha afeta as características de cura, propriedades mecânicas, o processamento e o comportamento reológico da composição^[25,26,47-49].

Se a interação entre a carga e a matriz for melhorada, haverá uma menor perda de propriedades mecânicas, possibilitando a incorporação de uma maior quantidade de resíduo

nas formulações. Uma das alternativas é a modificação química da superfície do pó que será incorporado à borracha virgem, facilitando sua dispersão e distribuição^[18,19].

2.3.7.2 Revulcanização

O pó de borracha recuperado de pneus antigos pode ser processado, produzindo novos produtos. Phadke e colaboradores verificaram que a borracha moída pode ser revulcanizada com a adição de uma pequena quantidade de agentes de cura, indicando a disponibilidade de sítios formadores de ligação cruzada nas partículas curadas^[50,51].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo, serão apresentados os procedimentos experimentais para coleta, amostragem e moagem dos resíduos de aparas de SBR, obtenção dos revulcanizados e os métodos utilizados para a caracterização do pó, das composições e dos vulcanizados. A moagem das amostras, a obtenção dos revulcanizados, suas propriedades reométricas, vulcanização e as caracterizações físico-mecânicas e térmicas foram realizados no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A microscopia eletrônica de varredura (SEM) do pó foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os ensaios de determinação de área superficial (BET – Brunauer, Emmet and Teller) e reometria de torque Haake foram realizados no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Os ensaios no analisador de processo de borracha (RPA) foram realizados no Laboratório de Polímeros no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), e as SEM dos vulcanizados no Instituto Militar de Engenharia (IME).

3.1 Materiais e equipamentos

- Resíduo de aparas de perfis de SBR expandido, fornecido pela empresa Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda (Caxias do Sul, RS);
- enxofre ventilado, Intercuf Indústria e Comércio Ltda;
- óxido de zinco, Agro Zinco Indústria e Comércio Ltda;
- ácido esteárico, Proquieq Indústria de Produtos Químicos S/A;
- inibidor de pré-vulcanização (PVI) N-ciclohexiltioftalimida (CTP), Flexsys Indústria e Comércio Ltda.;
- N-butil-benzotiazol sulfenamida (TBBS), Proquieq Indústria de Produtos Químicos S/A ;

- N-N'-difetilguanidina (DPG), RT Vanderbilt Company, Inc.;
- óleo aromático, Ipiranga Química;
- serra fita, construção própria pelo Laboratório de Tecnologia e Pesquisa da UCS;
- aglutinador, construção própria pelo Laboratório de Tecnologia e Pesquisa da UCS;
- moinho de rolos, MH Equipamentos Ltda., modelo MH-600;
- misturador basculante, MH Equipamentos Ltda., modelo MH-4;
- moinho de facas, Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda, modelo MA 580;
- peneiras marca Prodest;
- agitador para peneiras marca Prodest;
- sistema de área superficial acelerada e porosimetria, Micromeritics Instruments Corporation, modelo ASAP 2000;
- microscópio eletrônico de varredura, Philips, modelo XL 30;
- balança termogravimétrica, Shimadzu Corporation, modelo TGA-50;
- calorímetro exploratório diferencial, Shimadzu Corporation, modelo DSC-50;
- centrífuga, marca Fanen, modelo 206 BL;
- balança analítica, Ohaus Corporation, modelo AS 200-S;
- estufa a vácuo Nüve Inc., modelo EV 018;
- reômetro de torque Haake, modelo Rheocord 9000, equipado com câmara de mistura Rheomix 600 e rotor do tipo CAM;
- analisador de processo de borracha, Alpha Technology, modelo RPA2000;
- reômetro de disco oscilatório, marca Tech Pro, modelo Rheotech+;
- prensa marca Shulz, modelo PHS 15 T;
- máquina universal de ensaios, Emic Equipamentos e Ensaios Ltda., modelo DL 3000;
- durômetro Shore A, marca Teclock, modelo GS709;
- microscópio eletrônico de varredura, Jeol, modelo JSM 5800 LV.

3.2 Coleta e amostragem dos resíduos de SBR

As amostras de aparas de perfis expandidos de SBR (Figura 12) foram coletadas na empresa Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda (Caxias do Sul, RS), entre os dias 30/08/2004 e 18/09/2004. A coleta foi realizada conforme norma NBR 10007 ^[52] durante seis dias, de segunda a sábado, com uma amostragem de aproximadamente 3 kg/dia. Após um intervalo de uma semana, foi realizada mais uma coleta de seis dias de segunda a sábado. A quantidade total de aparas coletadas foi de 35,8 kg.



Figura 12 - Aparas de perfis de SBR expandido, da forma que foram coletadas.

3.3 Moagem dos resíduos de SBR

A moagem dos resíduos de SBR foi realizada no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, com os equipamentos disponíveis. Na Figura 13 está ilustrado o processo de moagem das aparas de SBR expandido. Primeiramente as amostras (Figura 13a) foram serradas em serra-fita (Figura 13b), e submetidas a um aglutinador (Figura 13c). Após esta etapa, o material obtido (Figura 13d) foi submetido a um moinho de rolos (Figura 13e) com a abertura mínima entre os rolos, à temperatura ambiente. Para desagregar as amostras (Figura 13f), foi usado um misturador basculante (Figura 13g). O material resultante foi homogeneizado

manualmente. Como última etapa do processo, as amostras foram moídas em um moinho de facas (Figura 13i).

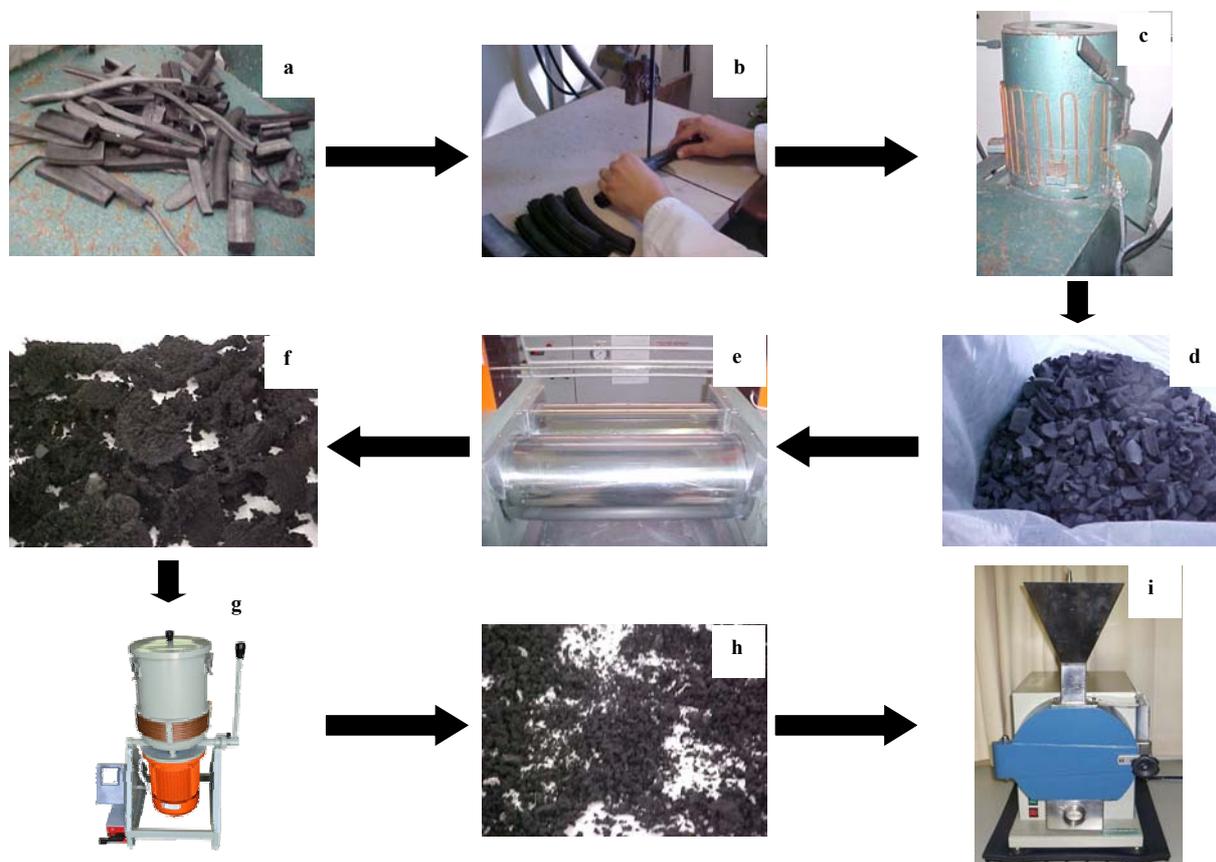


Figura 13 - Moagem das aparas de SBR expandido.

3.4 Caracterização do pó

O pó obtido, chamado de SBR-r, foi caracterizado através de métodos físicos, térmicos e físico-químicos. A caracterização física é importante para identificar as possibilidades de utilização final do pó, e envolve a determinação de distribuição de tamanho de partícula, área superficial total e características de superfície^[43].

A caracterização térmica, através de análise termogravimétrica, pode avaliar a resposta do pó ao calor, além de poder determinar a composição do mesmo^[43], e, através de DSC, a presença de algum residual de enxofre vulcanizável.

Já a caracterização físico-química foi realizada para determinar a quantidade de ligações cruzadas presentes no SBR-r.

3.4.1 Caracterização física do pó

A caracterização física do SBR-r foi feita através da determinação da distribuição do tamanho de partícula, segundo ASTM D 5644-96^[53], utilizando-se peneiras de 20, 25, 28, 35, 48 e 65 mesh (0,85, 0,71, 0,60, 0,425, 0,30 e 0,212 mm, respectivamente). A área superficial total foi determinada utilizando o método BET, em um Sistema de Área Superficial Acelerada e Porosimetria (ASAP). Já as características da superfície foram examinadas através de SEM, com as amostras previamente revestidas com Au.

3.4.2 Caracterização térmica do pó

A caracterização térmica do pó foi realizada através de análise termogravimétrica, para determinar a composição da amostra e as propriedades de degradação térmica. A análise para determinar a composição do SBR-r foi realizada pela perda de massa em função da temperatura, da temperatura ambiente até 800°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C min⁻¹ sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de nitrogênio. A análise para quantificação do negro de fumo presente no SBR-r foi realizada segundo norma ASTM D 6370-99^[54]. A taxa de aquecimento foi de 10°C min⁻¹ sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de nitrogênio até 450°C e, após essa temperatura, fluxo de 50 mL min⁻¹ de ar, até 800°C.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos utilizando-se o método de Freeman-Carroll ^[55], na faixa de temperatura entre 340 e 450°C. No método de Freeman-Carroll, a taxa de degradação, tomada como a perda de massa em função do tempo é considerada como sendo dependente da temperatura e da composição. Considerando *W* como a fração remanescente da massa em uma curva termogravimétrica, a uma taxa constante de aquecimento, e, assumindo a ordem de reação como sendo unitária, a reação de degradação pode ser descrita por ^[56]:

$$\ln\left(\frac{-dW}{dt}/W\right) = Ea(-1/RT) + \ln A \quad (\text{Equação 1})$$

onde,

A é o fator pré-exponencial;

Ea é a energia de ativação;

R é a constante universal dos gases; e

T é a temperatura absoluta.

A inclinação da curva do gráfico de $\ln([-dW/dt]/W)$ versus $-1/RT$ é a energia de ativação, e o coeficiente linear corresponde ao fator pré-exponencial^[56].

O pó também foi analisado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), de modo a avaliar se havia presença de enxofre e aceleradores residuais que poderiam levar à vulcanização. A análise em DSC foi realizada sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de nitrogênio, de 20 a 300°C a uma taxa de aquecimento de 30°C min⁻¹.

3.4.3 Caracterização físico-química do pó

A caracterização físico-química do pó foi feita através da determinação da densidade de ligações cruzadas. A densidade de ligações cruzadas $[X]$ foi obtida através de um experimento de inchamento no equilíbrio, com base na teoria desenvolvida por Flory e Rehner (Equação 2)^[54]. O método está baseado no fato de que borrachas vulcanizadas incham até o equilíbrio quando imersas em líquidos com coeficiente de solubilidade semelhante ao da borracha. A Equação 2 relaciona o grau de equilíbrio no inchamento, a fração volumétrica de borracha inchada (v_r) e a concentração de ligações cruzadas $[X]$ ^[15,3958-64].

$$[X] = \frac{-[\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r^2]}{V_0(v_r^{1/3} - v_r/2)} \quad \text{(Equação 2)}$$

Na Equação 2, χ e V_0 são, respectivamente, o parâmetro de interação borracha-solvente e o volume molar do solvente. O parâmetro de interação SBR/tolueno foi considerado como sendo 0,31, e o volume molar do tolueno, $105,91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[65].

Os dados para o cálculo da densidade de ligações cruzadas foram obtidos através da adaptação do experimento descrito previamente por Bilgili e colaboradores^[43]. Aproximadamente 1g da amostra, pesada com precisão de 0,1 mg, foi imersa em tolueno, durante 72 horas, no escuro, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. A amostra foi centrifugada para remover o tolueno que não foi absorvido, e imediatamente pesada para encontrar a massa do pó inchado no equilíbrio. Após essa etapa, as amostras foram secas sob vácuo, a 60°C durante 6 horas, resfriadas à temperatura ambiente em dessecador e pesadas a fim de encontrar a massa da amostra seca após o inchamento. A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de tolueno absorvido durante o inchamento. O volume de cargas é deduzido do volume da amostra, obtendo-se, assim, o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi

determinado, a partir do volume de borracha, somado ao volume de tolueno absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial da borracha é v_r . O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

3.5 Desenvolvimento das composições

O desenvolvimento das composições iniciou-se a partir da adaptação dos métodos de regeneração químico-mecânica patenteados por Sekhar e colaboradores ^[40] e por Tang ^[19], apresentados no Capítulo 2. Ambos utilizam agentes de desvulcanização compostos por uma mistura de ativadores, aceleradores e enxofre. A metodologia patenteada por Tang utiliza grandes quantidades de enxofre, o que, através de testes preliminares, foi considerado essencial para a revulcanização dos compostos de SBR-r. A metodologia patenteada por Sekhar utiliza um misturador de rolos à temperatura ambiente para a incorporação do agente de vulcanização, equipamento de fácil manuseio e disponível no laboratório onde foi desenvolvida essa Dissertação.

Inicialmente foram realizados testes utilizando formulações descritas nas patentes, e os resultados não foram satisfatórios, pois as curvas de vulcanização em reômetro de disco oscilatório não apresentavam tempo de segurança de processo, além de apresentar uma excessiva formação de ligações cruzadas, o que ocasionava baixas propriedades mecânicas e dureza elevada.

A partir desses resultados, decidiu-se eliminar os aceleradores da formulação, realizando testes apenas com ativadores e enxofre. Os resultados foram melhores, mas o tempo de segurança de processo continuava muito pequeno, sem interesse tecnológico. Assim, optou-se pela utilização de um inibidor de pré-vulcanização nas formulações. Foi escolhido o CTP, e foram obtidos resultados considerados melhores. Finalmente, o sistema de vulcanização foi modificado, utilizando pequenas quantidades de aceleradores no

desenvolvimento de novas formulações. Para aumentar a processabilidade, foi adicionado óleo aromático, visando também melhorar o alongamento na ruptura obtido nas composições desenvolvidas. Foram feitos testes variando a concentração de enxofre e de óleo aromático, a partir dos quais foram estabelecidas as quantidades de 1 e 5 phr, respectivamente.

Na Tabela 3 estão apresentadas as composições finais utilizadas nesta Dissertação.

Tabela 3 – Composições utilizadas na obtenção dos revulcanizados.

Componente (phr)	TW17S	TW17C	TW26S	TW26C	TW33S	TW33C
SBR-r	100	100	100	100	100	100
Enxofre	1	1	1	1	1	1
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
CTP	1	1	1	1	1	1
TBBS	-	-	1	1	0,5	0,5
DPG	-	-	-	-	1	1
Óleo aromático	-	5	-	5	-	5

CTP: N-ciclohexiltioftalimida, TBBS: N-butil-benzotiazol sulfenamida, DPG: N-N'-difetilguanidina

As composições foram preparadas em misturador de rolos à temperatura ambiente. Primeiramente, o SBR-r foi processado no misturador durante 5 minutos. Em seguida, os demais componentes foram adicionados, com exceção do óleo aromático. Manteve-se a composição no misturador por mais 5 minutos, o que possibilitou a formação de uma massa razoavelmente pegajosa, formando uma banda de aspecto homogêneo aderida à superfície do rolo do misturador. Nas composições com óleo aromático, o mesmo foi previamente misturado ao SBR-r, procedendo-se a mistura de maneira idêntica à relatada para as amostras sem óleo.

3.6 Caracterização das composições

As composições foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial, visando determinar a vulcanização das misturas; por reometria de torque Haake, na caracterização das diferentes composições durante a mistura; e usando o analisador de processamento de borracha (RPA), visando determinar as propriedades viscoelásticas e a viscosidade.

Em todas as situações também foi analisada uma amostra controle, que é uma formulação idêntica à utilizada na fabricação das aparas de perfis de SBR utilizadas, apenas sem a adição do agente de expansão. Essa amostra foi fornecida pela empresa na qual as aparas de perfis de SBR foram coletadas.

3.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isso constitui a base da técnica conhecida como calorimetria exploratória diferencial^[66].

Os ensaios para verificação da vulcanização foram realizados da temperatura ambiente até 300°C, a uma taxa de aquecimento de 30°C min⁻¹, sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de nitrogênio e massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

3.6.2 Processamento por reometria de torque

Reômetros de torque do tipo Haake possuem uma cabeça de mistura com projeto similar ao de misturadores internos, o que torna sua utilização no estudo do comportamento reológico importante na previsão da processabilidade de misturas de borracha^[67].

Todas as misturas foram realizadas em uma câmara de mistura Rheomix 600, com rotores do tipo CAM. As condições de mistura foram as seguintes:

Volume específico: 85 cm³

Velocidade de rotação: 60 min⁻¹

Tempo de mistura: 12 min

Para determinação da energia durante o processamento, as misturas foram preparadas em três temperaturas diferentes: 40, 50 e 60°C. O equipamento fornece um gráfico de torque *versus* tempo, a partir do qual pode-se calcular a energia mecânica gasta em cada mistura, e, a partir desse dado, a energia específica de mistura, bem como o torque estabilizado, que é um indicativo da viscosidade da mistura nas condições do experimento.

A energia mecânica (E_M) durante a mistura é obtida a partir da Equação 3^[68]:

$$E_M = 2\pi N \int M dT \quad (\text{Equação 3})$$

onde,

N é a velocidade de rotação, em rotações por minuto;

M é o torque;

T a temperatura.

A integral $\int Mdt$ corresponde ao torque totalizado (TTQ), que é a área sob a curva torque *versus* tempo.

Com base na energia mecânica, a energia específica é obtida dividindo a energia mecânica pela massa de amostra na câmara de mistura.

O torque estabilizado após a mistura a uma determinada temperatura, pode ser tomado como um equivalente aproximado da viscosidade. Conseqüentemente, obtendo dados a diferentes temperaturas de mistura, a equação de Arrhenius (Equação 4) pode ser aplicada e a energia de ativação calculada^[67].

$$\log M = \log M_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

M é o torque;

M_0 é o torque inicial;

E_a é a energia de ativação;

R é a constante universal dos gases; e

T a temperatura absoluta.

Plotando uma curva de $\log M$ *versus* $1/T$, a inclinação da curva será a energia de ativação.

3.6.3 Propriedades viscoelásticas por analisador de processamento de borrachas (RPA)

Quando submetida à deformação, a borracha possui tanto resposta elástica quanto viscosa, ocorrendo simultaneamente. A resposta viscosa é proporcional à taxa de deformação, enquanto que a resposta elástica é proporcional à quantidade de deformação. Uma resposta viscosa é normalmente modelada como um amortecedor, enquanto a resposta elástica, como uma mola metálica. A combinação dos dois produz o conhecido modelo de Voigt para o comportamento viscoelástico de borrachas, que ilustra o comportamento da borracha sob deformação (Figura 14). Medir as propriedades elásticas e viscosas da borracha ajuda a caracterizar o seu comportamento no processamento e desempenho do produto final^[69].

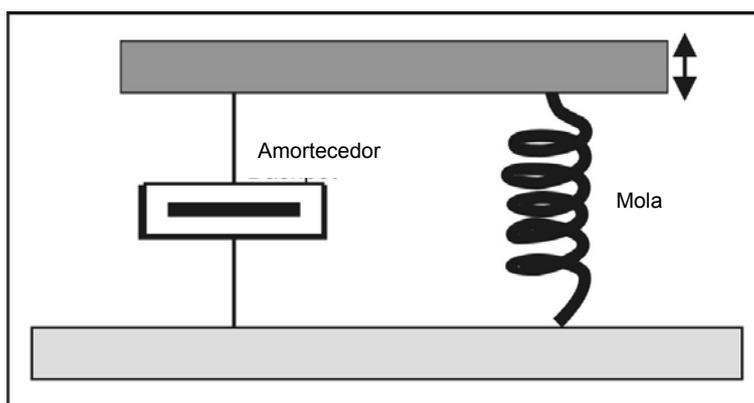


Figura 14 – Representação do modelo de Voigt para o comportamento viscoelástico^[69].

As propriedades viscoelásticas podem ser determinadas em um analisador de processo de borracha (RPA). O equipamento aplica uma tensão de cisalhamento em uma amostra através da oscilação do bloco inferior, senoidalmente, em uma cavidade selada e pressurizada.

Esse equipamento permite as seguintes variáveis de teste:

- varredura de deformação, de um modo pré-programado de 0,05 a 90° (0,7 a 1256%), enquanto a frequência e a temperatura são mantidas constantes;

- varredura de frequência, de um modo pré-programado de 0,5 a 2000 cpm (0,0075 a 30 Hz), enquanto a deformação e a temperatura são mantidas constantes;

- varredura de temperatura, de um modo pré-programado de 25 a 230°C, enquanto a frequência e a deformação são mantidas constantes^[69].

Os parâmetros reológicos determinados a partir do RPA são^[70]:

- torque complexo (S^*): é a resposta do torque no pico de amplitude medido por um transdutor de torque reativo para uma deformação senoidalmente aplicada; matematicamente, $S^*=(S'^2+S''^2)^{1/2}$;

- torque elástico (S'): é o componente do torque no pico de amplitude que está em fase com uma deformação senoidalmente aplicada;

- torque viscoso (S''): é o componente do torque no pico de amplitude que está 90° fora de fase com uma deformação senoidalmente aplicada;

- módulo complexo (G^*): é a razão entre a tensão de cisalhamento no pico de amplitude pela deformação de cisalhamento no pico de amplitude; matematicamente, $G^*=[(S^*/\text{área})/\text{deformação}]$;

- módulo de armazenamento (G'): é a razão entre a tensão de cisalhamento (elástica) no pico de amplitude pela deformação de cisalhamento no pico de amplitude para o componente do torque que está em fase com uma deformação senoidalmente aplicada;

- módulo de perda (G''): é a razão entre a tensão de cisalhamento (viscosa) no pico de amplitude pela deformação de cisalhamento no pico de amplitude para o componente do torque que está 90° fora de fase com uma deformação senoidalmente aplicada;

- fator de perda ($\tan \delta$): é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, ou a razão entre o torque viscoso e o torque elástico;

- viscosidade dinâmica complexa (η^*): é a razão entre o módulo complexo e a frequência de oscilação média em radianos por segundo;

- viscosidade dinâmica real (η'): é a razão entre o módulo de perda e a frequência de oscilação média em radianos por segundo.

A determinação das propriedades viscoelásticas das composições e da amostra controle foram realizadas em um analisador de processamento de borracha RPA 2000, segundo ASTM D 6204-99 [70]. Foram realizados ensaios de varredura de deformação e varredura de frequência. As condições de estabilização do equipamento foram temperatura de 100°C, frequência de 0,5 Hz e ângulo de deformação de 0,2° durante 5 minutos.

Primeiramente foi realizado um ensaio de varredura de deformação, visando determinar a região de comportamento linear das amostras. Esse ensaio foi realizado em uma temperatura de 100°C e frequência de 1 Hz, variando o ângulo de deformação de 0,5 até 30°. Após, foi realizado um ensaio de varredura de frequência, com temperatura de 100°C e ângulo de deformação de 2°, variando a frequência de 0,033 até 16,667 Hz.

3.7 Vulcanização das amostras

3.7.1 Reômetro de disco oscilatório (ODR)

A determinação das propriedades reométricas das composições através de reometria de disco oscilatório é de primordial importância em tecnologia de elastômeros. Nesse teste um rotor bicônico oscila em contato com a amostra a ser testada. A superfície em contato com a amostra é rugosa para minimizar o escorregamento da amostra durante o teste. O rotor oscila sobre seu eixo em um arco de 1° [71].

Esse equipamento fornece os seguintes parâmetros: tempo de vulcanização (t_{90}), que está diretamente ligado ao melhor desempenho mecânico do artefato na temperatura de ensaio; um tempo relacionado à segurança de processo (t_{s1}); uma estimativa da viscosidade da formulação pelo conhecimento do torque mínimo (M_L); a dureza ou rigidez da formulação,

pelo conhecimento do torque máximo (M_H); além da taxa de vulcanização, relacionada diretamente com a escolha do sistema de cura. Na Figura 14 está ilustrada uma curva reométrica obtida em ODR.

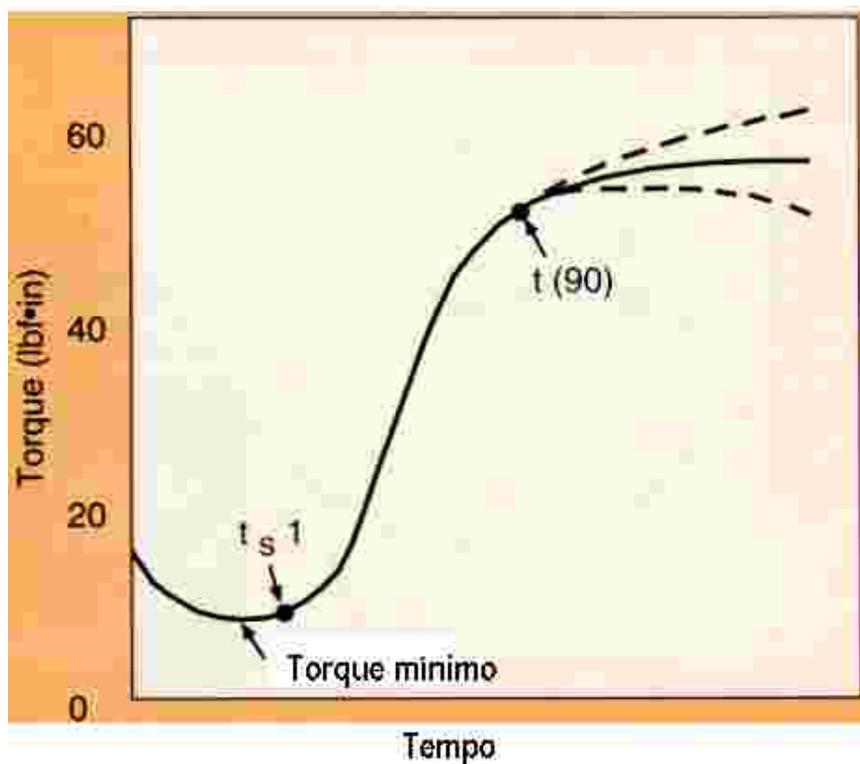


Figura 15 – Curva reométrica obtida em Reômetro de Disco Oscilatório^[72].

As propriedades reométricas das amostras foram determinadas em reômetro de disco oscilatório segundo norma ASTM D2084-01^[72], com temperatura de 160°C e arco de oscilação de 1°.

3.7.2 Moldagem

Foram vulcanizadas por compressão na temperatura de 160°C, sob pressão de 7,5MPa, placas das composições e da amostra controle, segundo norma ASTM D 3182-89 ^[73] no tempo de vulcanização (t_{90}) determinado em reômetro de disco oscilatório. A partir destas placas, os corpos-de-prova específicos para a realização dos ensaios mecânicos foram cortados com cunhos específicos para o ensaio de resistência à tração (ASTM D 412-98 ^[74]) e para o ensaio de resistência ao rasgamento (ASTM D 624-98 ^[75]).

3.8 Caracterização dos vulcanizados

3.8.1 Densidade de ligações cruzadas

A determinação da densidade de ligações cruzadas foi realizada a partir do inchamento no equilíbrio, através da utilização da equação de Flory-Rehner, para as composições e para a amostra controle. Os fundamentos do método foram descritos no item 3.4.3.

Foram utilizadas amostras de dimensões em torno de 20x20x2mm, imersas em tolueno, no escuro e à temperatura ambiente. As amostras foram pesadas diariamente até que não houvesse mais variação na sua massa, o que levou cinco dias. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a vácuo a 60°C. A determinação foi realizada em duplicata.

3.8.2. Caracterização físico-mecânica

As propriedades físicas e mecânicas das composições revulcanizadas foram comparadas com as propriedades da amostra controle.

3.8.2.1 Densidade

A densidade das composições e da amostra controle foi determinada pelo método de Arquimedes, segundo norma ASTM D 297-93^[76].

3.8.2.2 Resistência à tração

Ensaio de resistência à tração são amplamente utilizados na indústria da borracha para finalidades tanto de controle de qualidade quanto de especificação. De um único corpo-de-prova podem ser obtidos o módulo a determinado alongamento, o alongamento na ruptura e a tensão na ruptura^[77].

A tração na ruptura, o alongamento na ruptura e o módulo a 50% (tensão a 50% de deformação) das composições e da amostra controle foram obtidos a partir de ensaio segundo norma ASTM D 412-98^[74] em corpos-de-prova do tipo alteres. Foi utilizada célula de carga de 20 kN e velocidade de separação das garras de 500 mm min⁻¹.

3.8.2.3 Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento é outra propriedade frequentemente determinada na indústria de borracha, sendo usualmente especificada em produtos de borracha, principalmente pneus^[78].

A resistência ao rasgamento das composições e da amostra controle foi obtida a partir de ensaio realizado segundo norma ASTM D 624-98^[75]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras são os mesmos do ensaio de resistência à tração. O corpo-de-prova utilizado foi o do tipo C especificado na norma.

3.8.2.4 Dureza

Dureza é a resistência à penetração de um indentador, medida sob condições específicas^[68]. A dureza Shore A é a mais adequada para materiais elastoméricos. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D 2240-97^[79].

3.8.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Foram executados exames em microscópio eletrônico de varredura para a determinação da morfologia e dos micromecanismos de fratura das amostras. A análise morfológica foi realizada por observação direta da topografia das superfícies de fratura resultantes da quebra mecânica em amostras fraturadas após imersão em nitrogênio líquido. A determinação dos micromecanismos de fratura foi realizada em corpos-de-prova fraturados por tração. Antes do exame microscópico, as amostras foram recobertas com ouro, em câmara a vácuo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do pó

4.1.1 Caracterização física do pó

A distribuição do tamanho de partícula do SBR-r é dada na Tabela 4 e na Figura 16. Pode-se verificar que a maior proporção do pó encontra-se na faixa de 28 a 35 mesh (0,425 a 0,60 mm) e que apenas 6,5% do pó possui dimensões maiores que 20 mesh (0,85mm). Pós para utilização em processos de regeneração devem possuir tamanho de partícula até 0,5 mm^[40].

Tabela 4 – Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.

mesh	mm	SBR-r (%)
>20	>0,85	6,5 ± 0,6
20-25	0,85-0,71	20,2 ± 0,3
25-28	0,71-0,60	14,6 ± 0,2
28-35	0,60-0,425	38,3 ± 2,5
35-48	0,425-0,30	8,1 ± 0
48-65	0,30-0,212	7,9 ± 0,1
65-	<0,212	4,2 ± 1,5

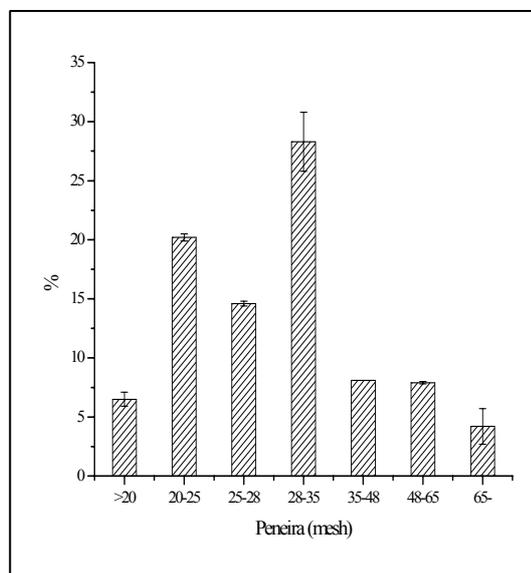


Figura 16 - Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.

Na Figura 17 estão ilustradas as micrografias de uma amostra de SBR-r. Pode-se verificar que as partículas possuem forma irregular e grande rugosidade superficial. A área

superficial das amostras é de $1,4766 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este tipo de partícula torna o pó adequado para processos de regeneração. [4,5]

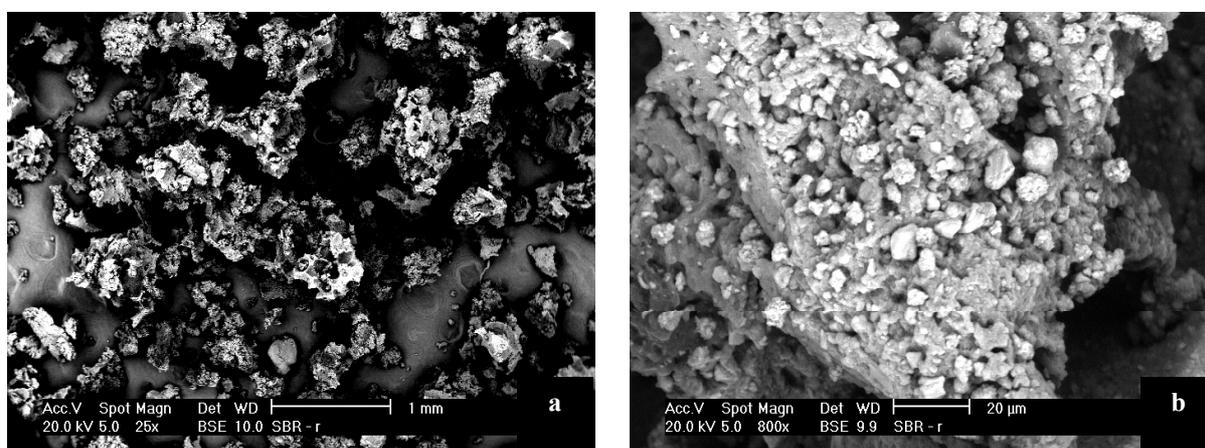


Figura 17 – Micrografias de SEM do SBR-r com aumento de (a) 25 vezes (b) e 800 vezes.

4.1.2 Caracterização térmica do pó

Através da análise termogravimétrica (TGA) do SBR-r foi possível determinar a sua composição. O termograma de TGA, a partir do qual a composição da amostra foi determinada, está na Figura 18. A primeira perda de massa, a 240°C , correspondente a 24% da amostra, é devida à decomposição do óleo presente no SBR-r. A segunda perda mássica, a 465°C , 35% da amostra, é referente à degradação do SBR. A terceira, a 740°C e correspondendo a 12% da amostra é a liberação de CO_2 proveniente da decomposição de carbonato de cálcio (CaCO_3). A partir desse valor, a quantidade de CaCO_3 presente no SBR-r foi calculada.

Para determinação do teor de negro de fumo, outro ensaio foi realizado, com a utilização de fluxo de nitrogênio até 450°C , seguido da fluxo de ar até 800°C . Nesse ensaio, houve uma perda mássica a 545°C , referente a 6,5% da amostra, devida à decomposição do negro de fumo. Na Tabela 5 está sumarizada a composição do SBR-r.

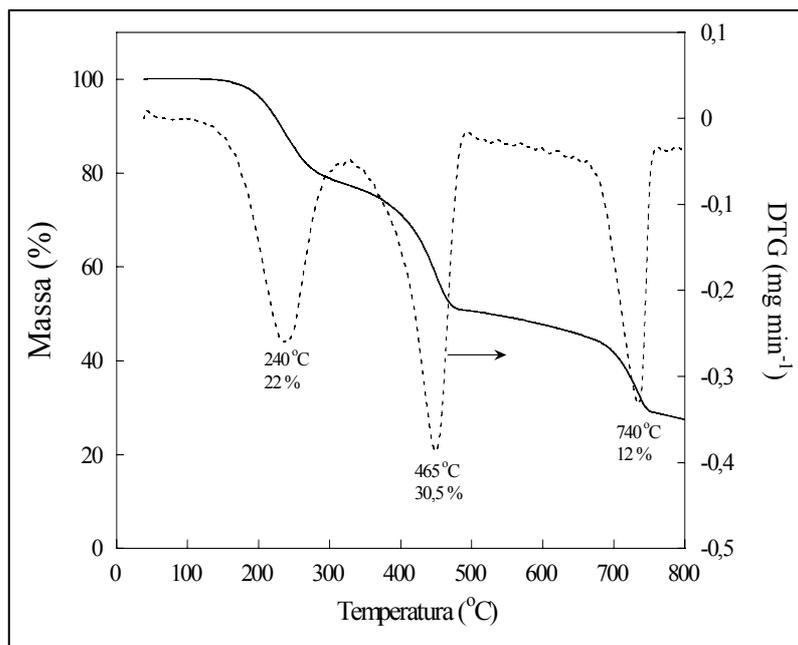


Figura 18 – Termograma de TGA do SBR-r em fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Tabela 5 – Composição do SBR-r obtida por análise termogravimétrica.

Componente	%
Óleo	22
SBR	30,5
Negro de fumo	6,5
CaCO ₃	27,3
Outros	13,7

Os parâmetros cinéticos para a decomposição do elastômero foram calculados utilizando-se a curva de DTG e a Equação 1, na faixa de temperatura de 340 a 450°C. O gráfico de $\ln([-dW/dt]/W)$ versus $-1/RT$ está apresentado na Figura 19. Pode-se observar que a curva apresenta duas inclinações, que correspondem à degradação da fração de butadieno (1) e da fração de estireno (2), que compõem o SBR-r.

Os parâmetros cinéticos obtidos para as frações de butadieno e de estireno foram, respectivamente, $E_a=64,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\ln A=7,7$ e $E_a=102,55 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\ln A=14,4$. Os mesmos indicam que a fração de estireno, por possuir uma estrutura mais rígida, necessita de uma maior energia de ativação para que ocorra o processo de degradação.

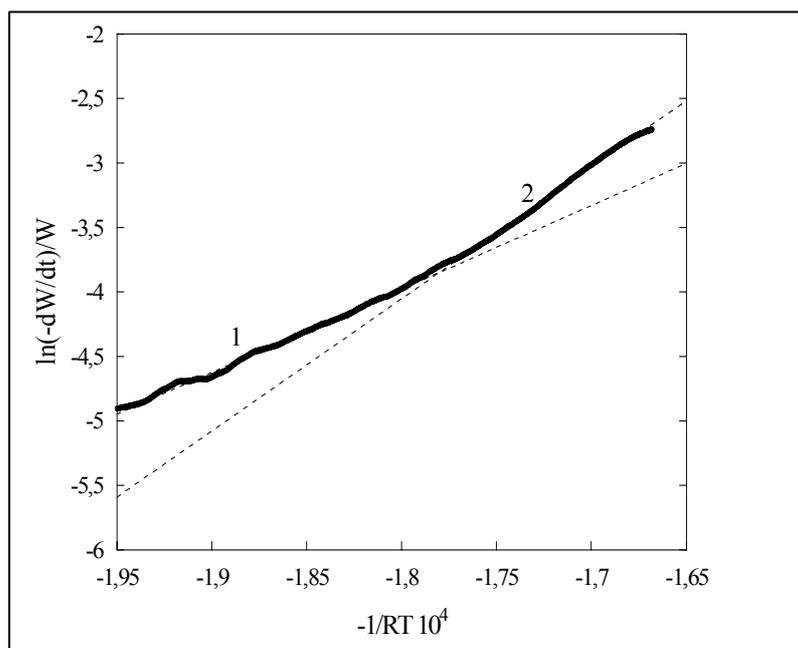


Figura 19 – Gráfico de Arrhenius para o SBR-r, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ em N₂.

Na análise de DSC realizada, não foi detectada a presença de pico exotérmico relacionado à vulcanização, demonstrando que não há quantidade residual de aceleradores e/ou enxofre suficientes para causar a vulcanização da amostra. O termograma está apresentado na Figura 20.

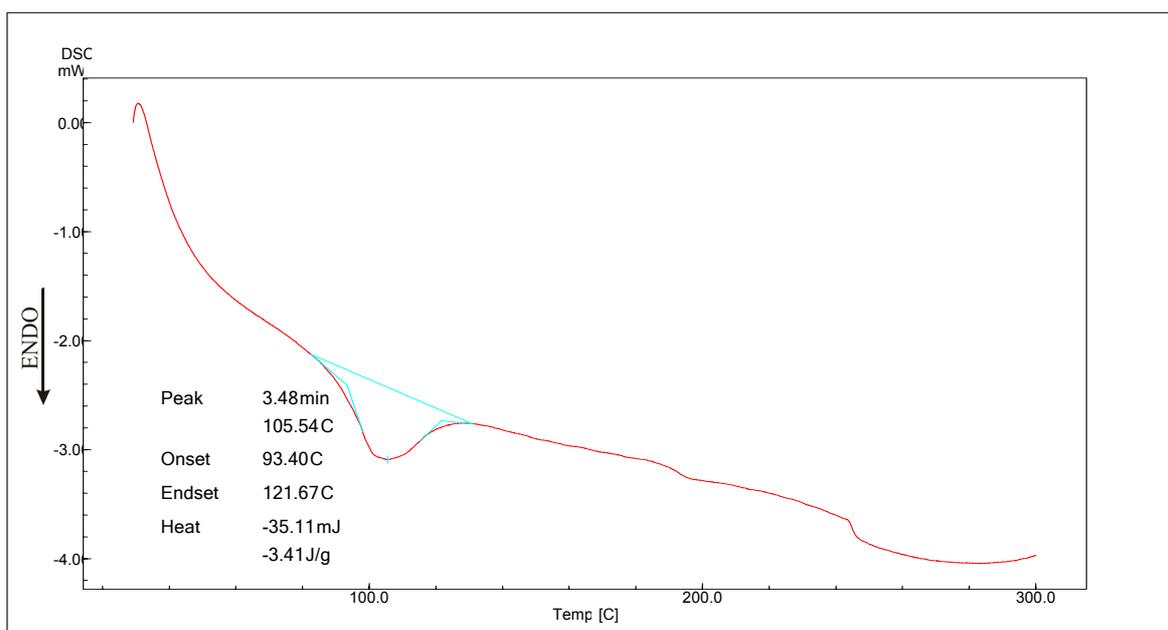


Figura 20 – Termograma de DSC para a amostra de SBR-r, obtido sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

4.1.3 Caracterização físico-química do pó

De modo a caracterizar quimicamente o SBR-r, foi determinada a densidade de ligações cruzadas. A densidade de ligações cruzadas é de $9,67 \pm 0,066 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$.

4.2 Caracterização das composições

4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas de DSC da primeira e segunda corrida das composições TW17S, TW17C, TW26S, TW26C, TW33S e TW33C encontram-se nas Figuras 21 a 26, respectivamente. Todas as composições apresentaram um pico endotérmico aproximadamente em 100°C. Em torno de 200°C todas as composições apresentaram ao menos um pico exotérmico, referente à vulcanização.

Os valores de energia nas transições exibidas no DSC encontram-se na Tabela 6.

O pico endotérmico nas proximidades de 100°C está relacionado à fusão do enxofre residual (temperatura de fusão 112,8°C [80]). O mesmo também foi observado na amostra de SBR-r (Figura 20). As composições desenvolvidas possuem quantidade maior de enxofre do que o SBR-r, ocasionando energia de fusão maior, acrescentado ao fato de que também foram adicionados aceleradores, ativadores e inibidor de pré-vulcanização. Esses últimos aditivos ocasionam a diminuição da temperatura de fusão do enxofre, pois com o aumento da razão acelerador/enxofre, a temperatura reduz de 105,5°C para a amostra de SBR-r até 88,4°C para a composição TW33C.

O pico exotérmico a aproximadamente 200°C está relacionado à vulcanização das amostras. Comparando as composições TW17 com as TW26 e TW33, há uma diminuição na energia de vulcanização, pois há um aumento na quantidade de aceleradores presentes, o que faz com que seja necessária uma menor energia para a reação. Comparando-se as amostras sem adição de óleo (S) com as amostras com adição de óleo (C), há um aumento na energia, pois o óleo causa um afastamento das cadeias, sendo necessária maior energia para romper a barreira de flexibilidade e ocorrer a reação de vulcanização. Nas amostras TW33, a vulcanização está sendo visualizada em duas etapas, provavelmente decorrente da maior relação acelerador/enxofre. Além disso, há a presença dos aceleradores TBBS e DPG, que possuem uma ação sinérgica de aceleração^[10].

Para todas as composições ensaiadas não foi mais verificado a presença de picos endotérmicos e/ou exotérmicos na segunda corrida, confirmando a vulcanização.

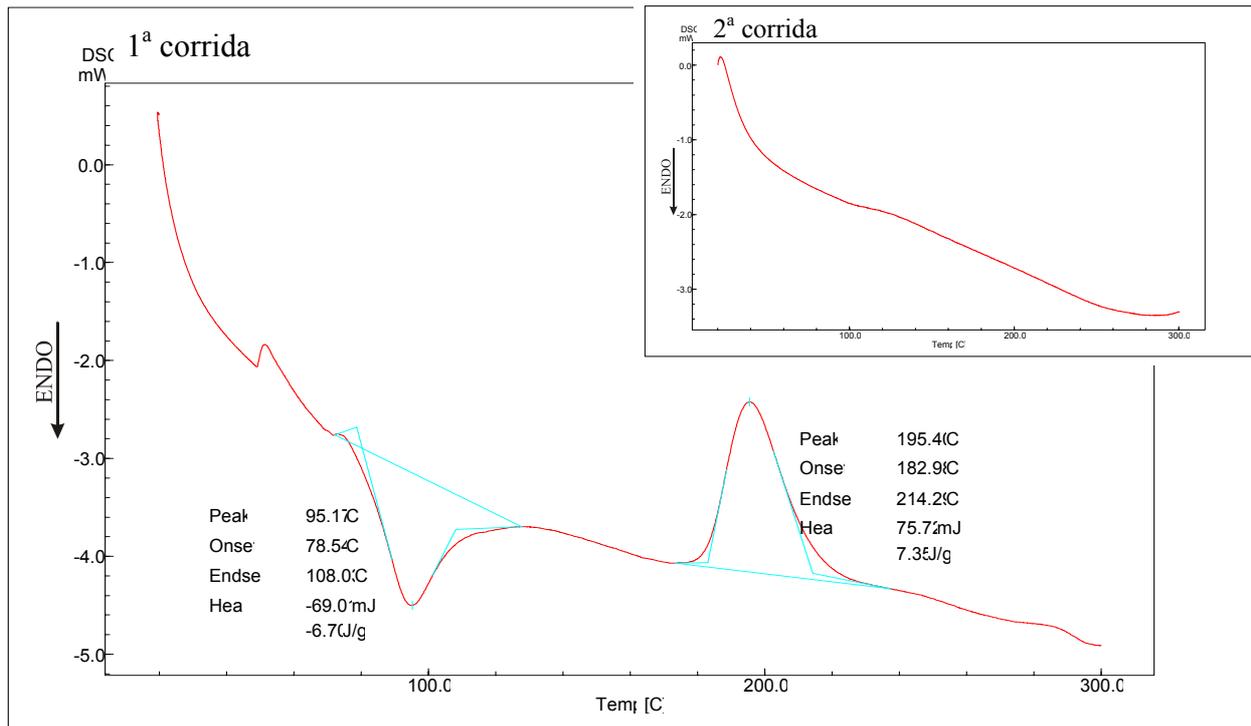


Figura 21 – Termograma de DSC da composição TW17S, obtido sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

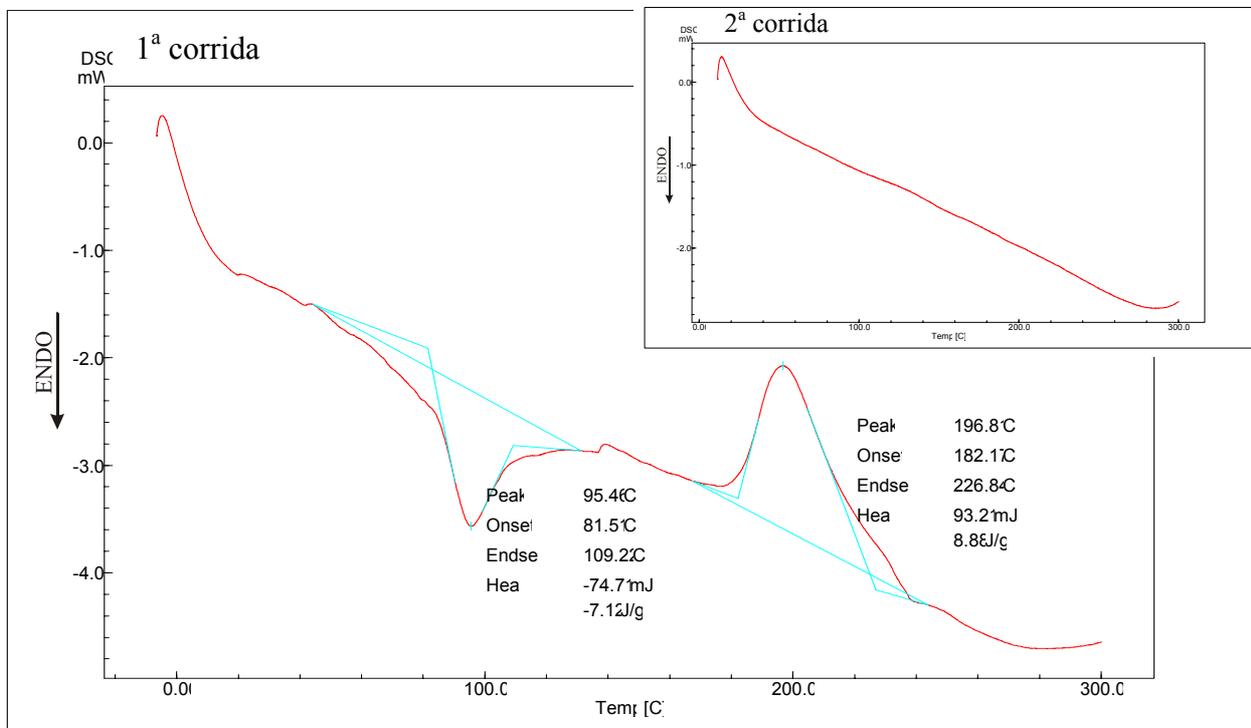


Figura 22 – Termograma de DSC da composição TW17C, obtido sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

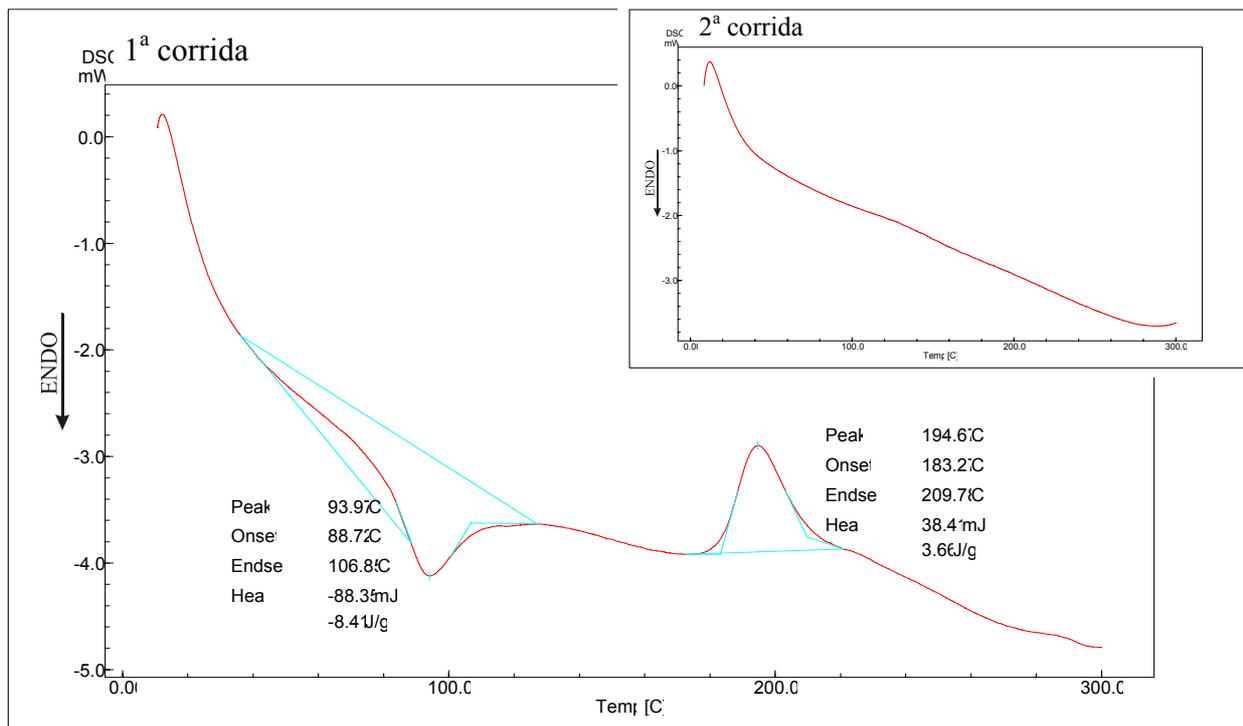


Figura 23 – Termograma de DSC da composição TW26S, obtido sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

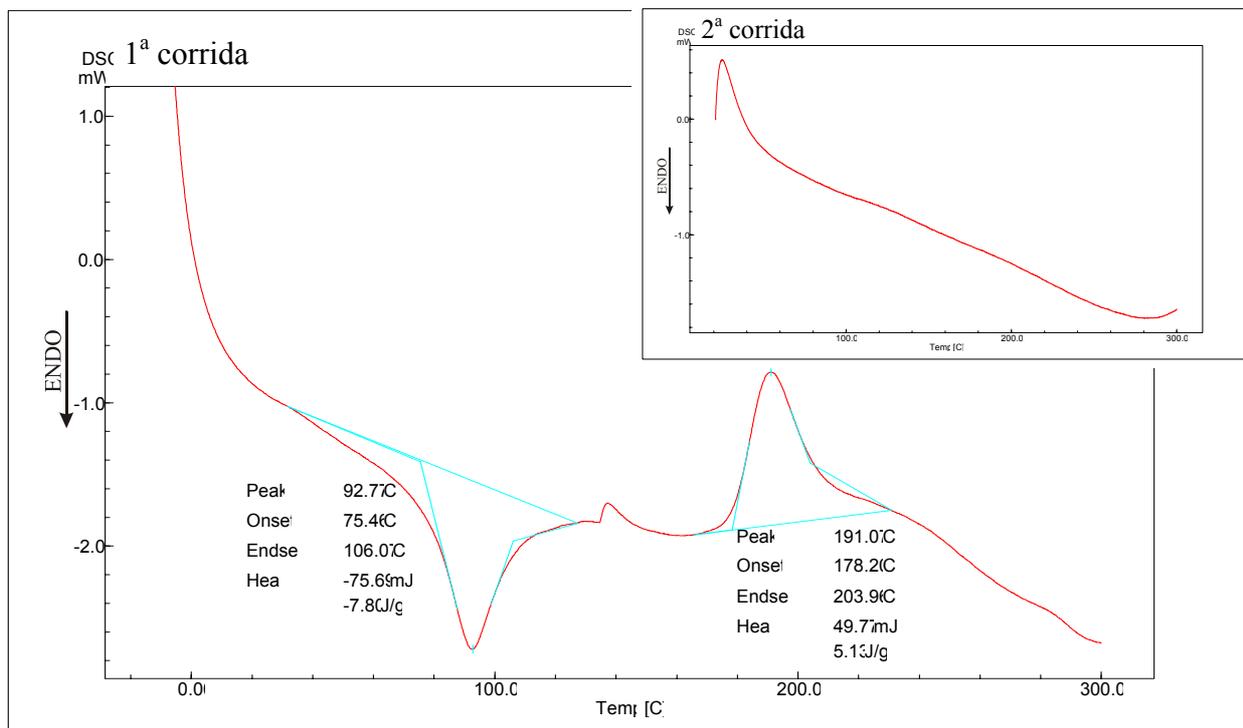


Figura 24 – Termograma de DSC da composição TW26C, obtido sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

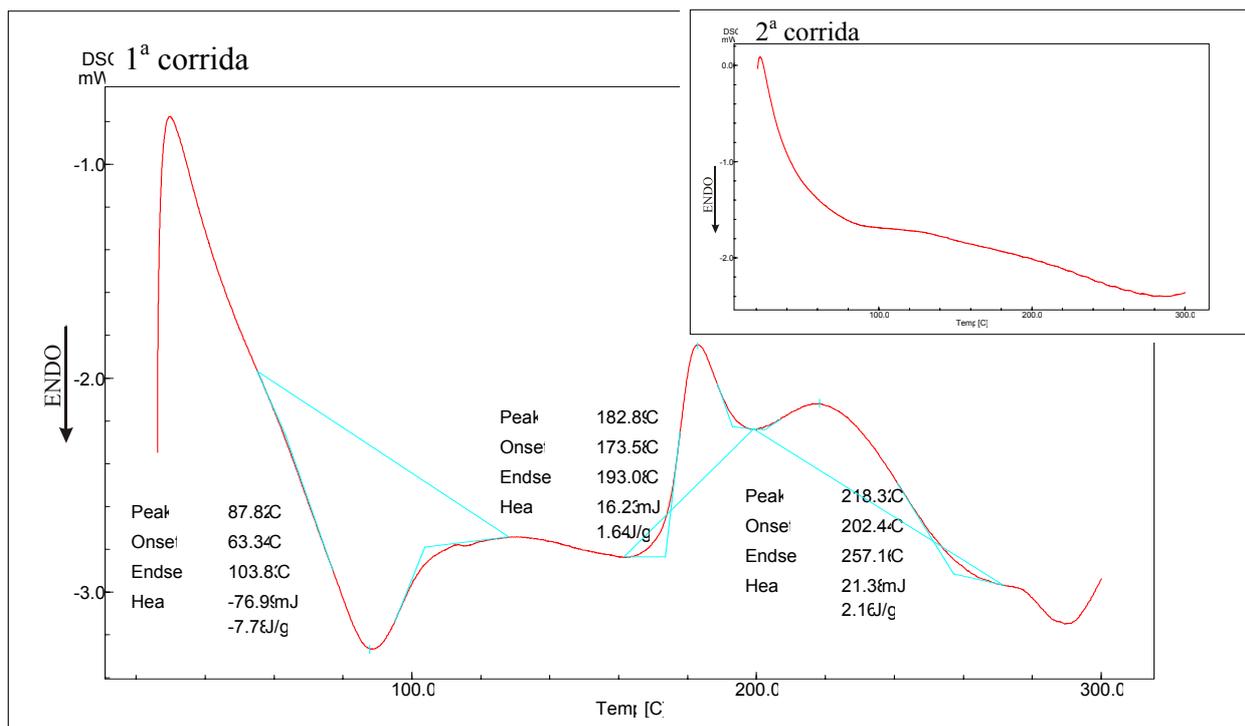


Figura 25 – Termograma de DSC da composição TW33S, obtido sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹..

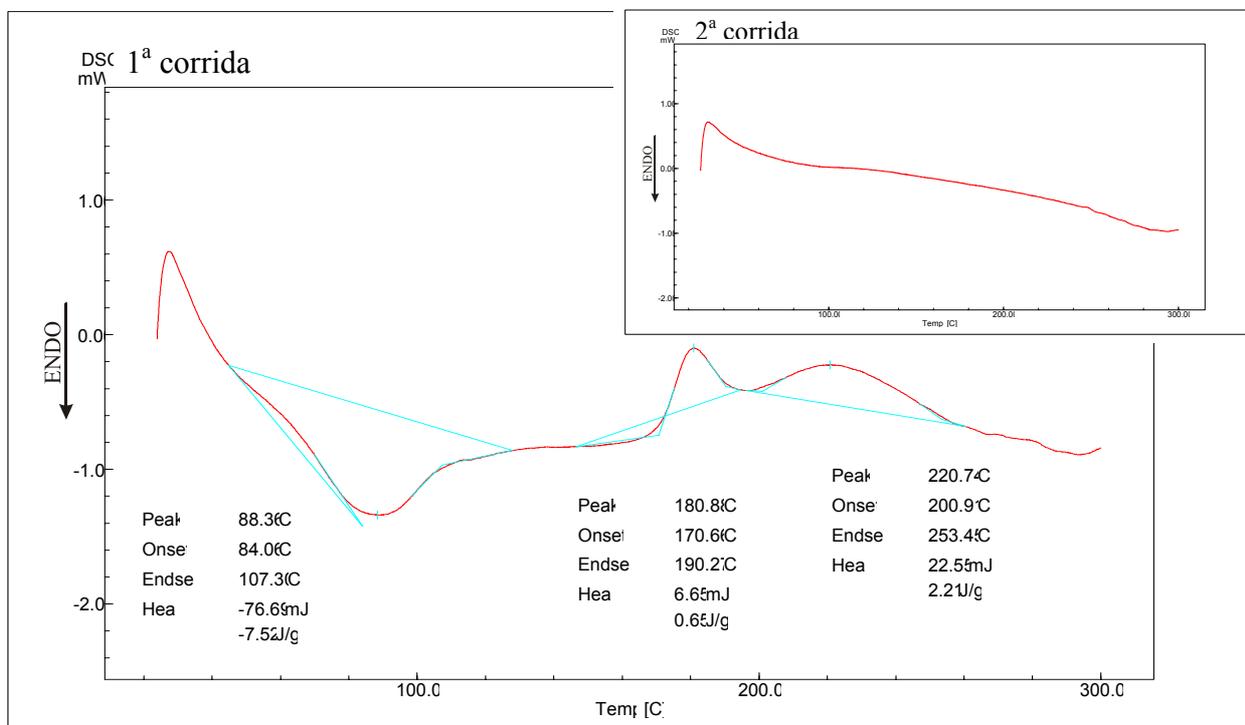


Figura 26 – Termograma de DSC da composição TW33C, obtido sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂ e taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹..

Tabela 6 – Energias observadas, por DSC, nas transições térmicas das composições desenvolvidas.

AMOSTRA	PICO ENDOTÉRMICO		PICO EXOTÉRMICO	
	Temperatura (°C)	Energia (J g ⁻¹)	Temperatura (°C)	Energia (J g ⁻¹)
SBR-r	105,5	3,4	-	-
TW17S	95,2	6,7	195,4	7,3
TW17C	95,5	7,1	196,8	8,9
TW26S	94,0	8,4	194,7	3,7
TW26C	92,8	7,8	191,1	5,1
TW33S	87,8	7,8	182,9/218,3	1,6/2,2
TW33C	88,4	7,5	180,9/220,7	0,6/2,2

4.2.2 Reometria de torque

As Figuras 27 a 29 apresentam os resultados do processamento, representado pelas curvas de torque *versus* tempo obtidas em reômetro de torque Haake a 40, 50 e 60°C, respectivamente. Nas tabelas 7 a 9 estão relacionados os principais dados obtidos a partir dessas curvas, que são o torque estabilizado, que pode ser relacionado à viscosidade da amostra, o torque totalizado (TTQ), que é o trabalho realizado para misturar os componentes, a energia mecânica necessária para realizar a mistura e a energia específica, para todas as composições e para a amostra controle.

Pode-se observar que, em todas as temperaturas, as amostras com adição de óleo possuem valores menores de torque estabilizado, de TTQ, e energias mecânica e específica, em relação às amostras sem adição de óleo. Esses resultados eram esperados, pois a viscosidade das composições com adição de óleo deve ser menor, resultando também em trabalho e energia menores para essas composições. O aumento da temperatura facilita o

processamento, resultando em valores melhores (mais baixos) na maior temperatura estudada (60°C).

Os resultados obtidos nas diferentes temperaturas permitem afirmar que não há diferenças significativas entre as composições nas temperaturas estudadas. Esse resultado era esperado, pois as composições foram analisadas antes da cura e as diferenças entre as formulações foram somente no sistema de cura.

Um outro resultado interessante é que todas as três formulações com óleo (formulações C) possuem características de processabilidade (torque estabilizado e energia específica) semelhantes ou melhores (menores) que a amostra controle.

Os dados obtidos no reômetro a diferentes temperaturas foram utilizados para a determinação da energia de ativação durante o processamento, com base na equação de Arrhenius (Equação 4). Os resultados estão mostrados na Figura 30, representados pelas curvas de $\log M$ versus $1/T$. Observa-se que esse tipo de procedimento foi adequado, pelo coeficiente de correlação (R) das retas obtidas, sendo a maior precisão para as composições TW33.

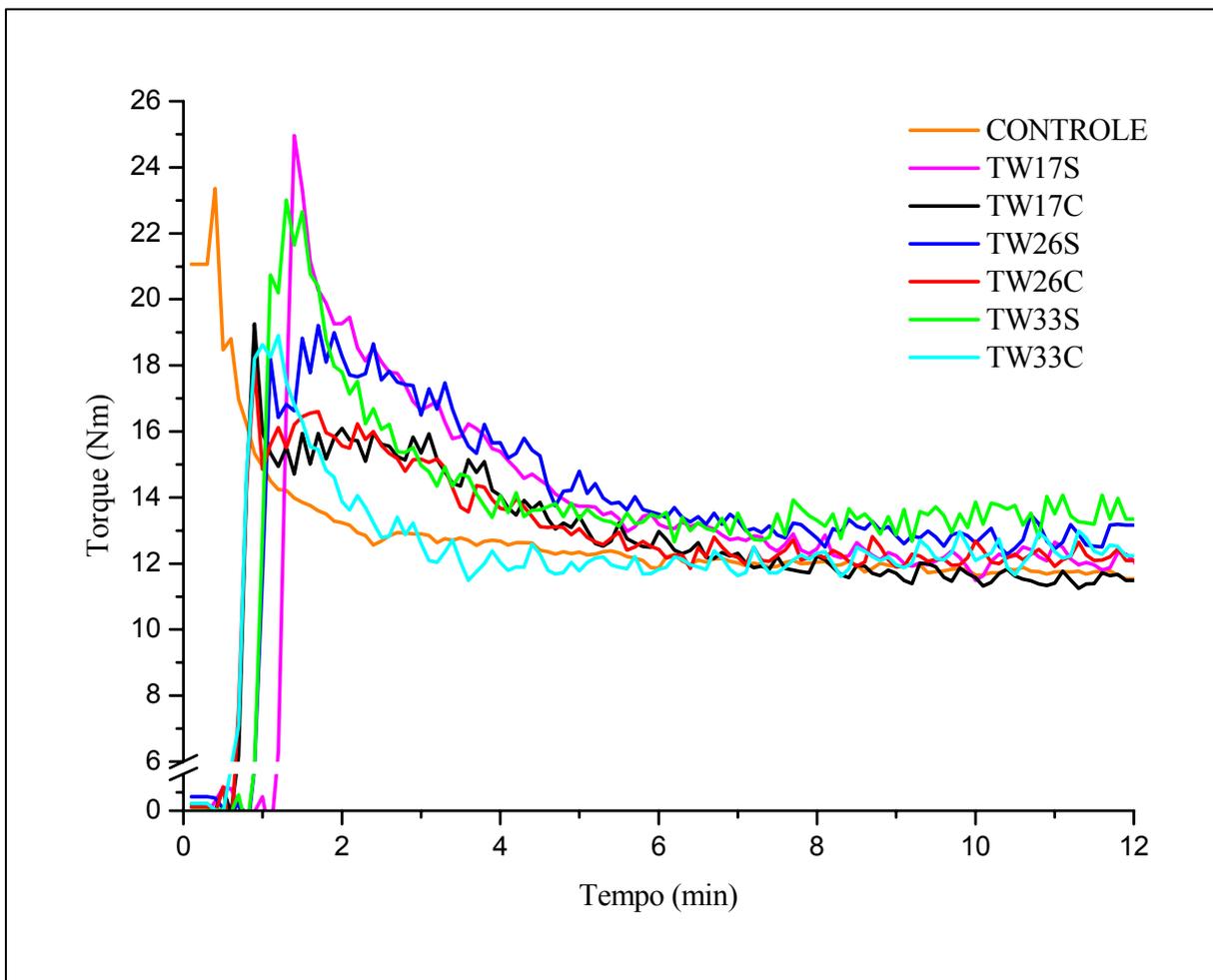


Figura 27 – Comportamento das composições desenvolvidas e da amostra controle durante a mistura no reômetro de torque Haake a 40°C.

Tabela 7 – Resultados de processabilidade obtidos no reômetro de torque Haake a 40°C.

AMOSTRA	TORQUE ESTABILIZADO (Nm)	TTQ (Nm min)	ENERGIA MECANICA (kJ)	ENERGIA ESPECÍFICA (J g ⁻¹)
CONTROLE	11,81	146,28	53,28	746,23
TW17S	12,16	153,84	56,03	784,80
TW17C	11,69	146,27	53,28	746,18
TW26S	12,86	157,48	57,36	803,37
TW26C	12,25	147,8	53,83	753,99
TW33S	13,43	157,28	57,29	802,35
TW33C	12,33	143,39	52,23	731,49

S: amostras sem óleo; C: amostras com óleo

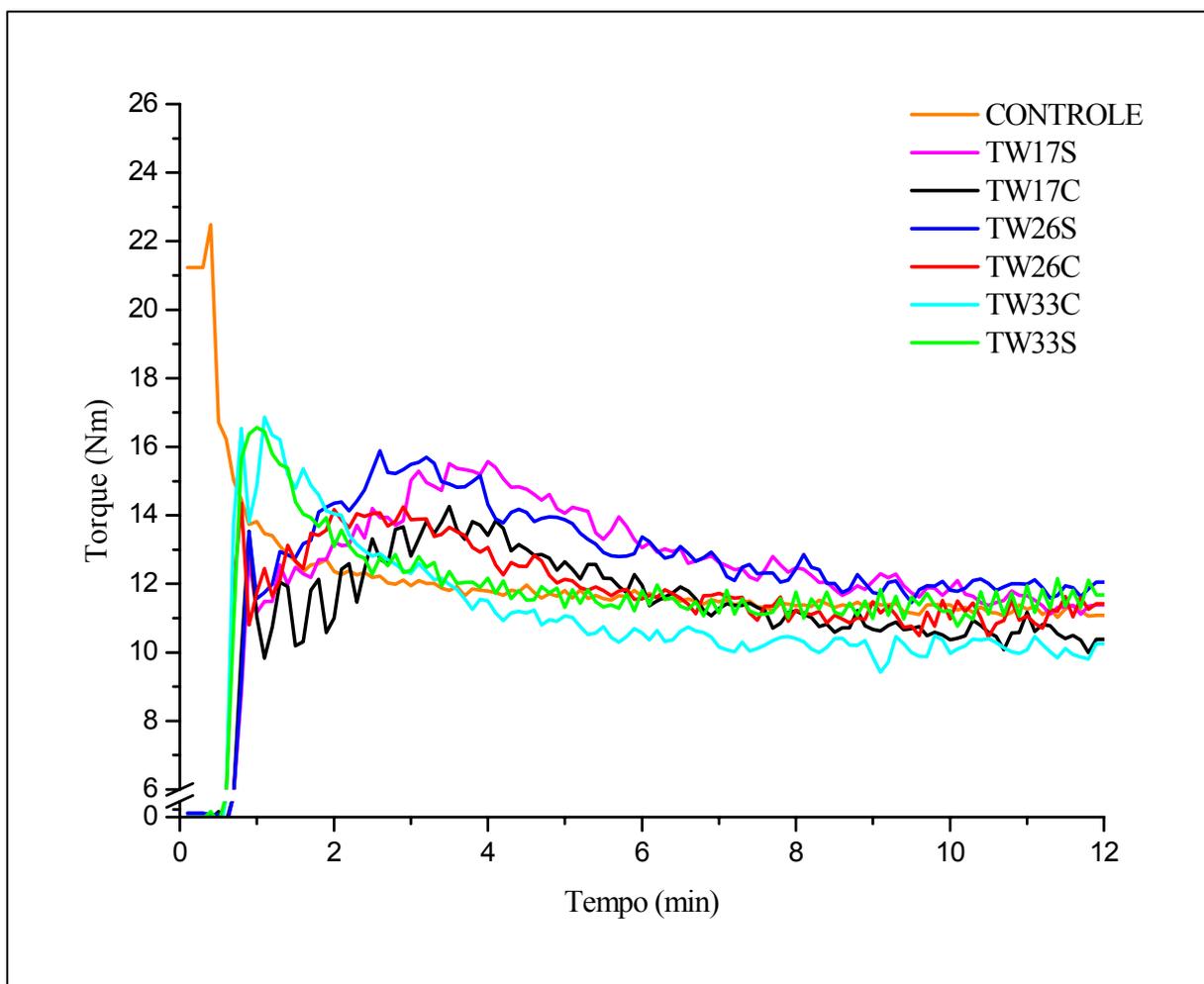


Figura 28 – Comportamento das composições desenvolvidas e da amostra controle durante a misturas no reômetro de torque Haake a 50°C.

Tabela 8 – Resultados de processabilidade obtidos no reômetro de torque Haake a 50°C.

AMOSTRA	TORQUE ESTABILIZADO (Nm)	TTQ (Nm min)	ENERGIA MECANICA (kJ)	ENERGIA ESPECÍFICA (J g ⁻¹)
CONTROLE	11,34	140,38	51,13	716,13
TW17S	11,81	143,72	52,35	733,17
TW17C	10,66	129,88	47,31	662,57
TW26S	11,94	145,53	53,01	742,41
TW26C	11,09	133,99	48,80	683,54
TW33S	11,38	136,84	49,84	698,08
TW33C	10,17	126,15	45,95	643,54

S: composições sem óleo; C: composições com óleo

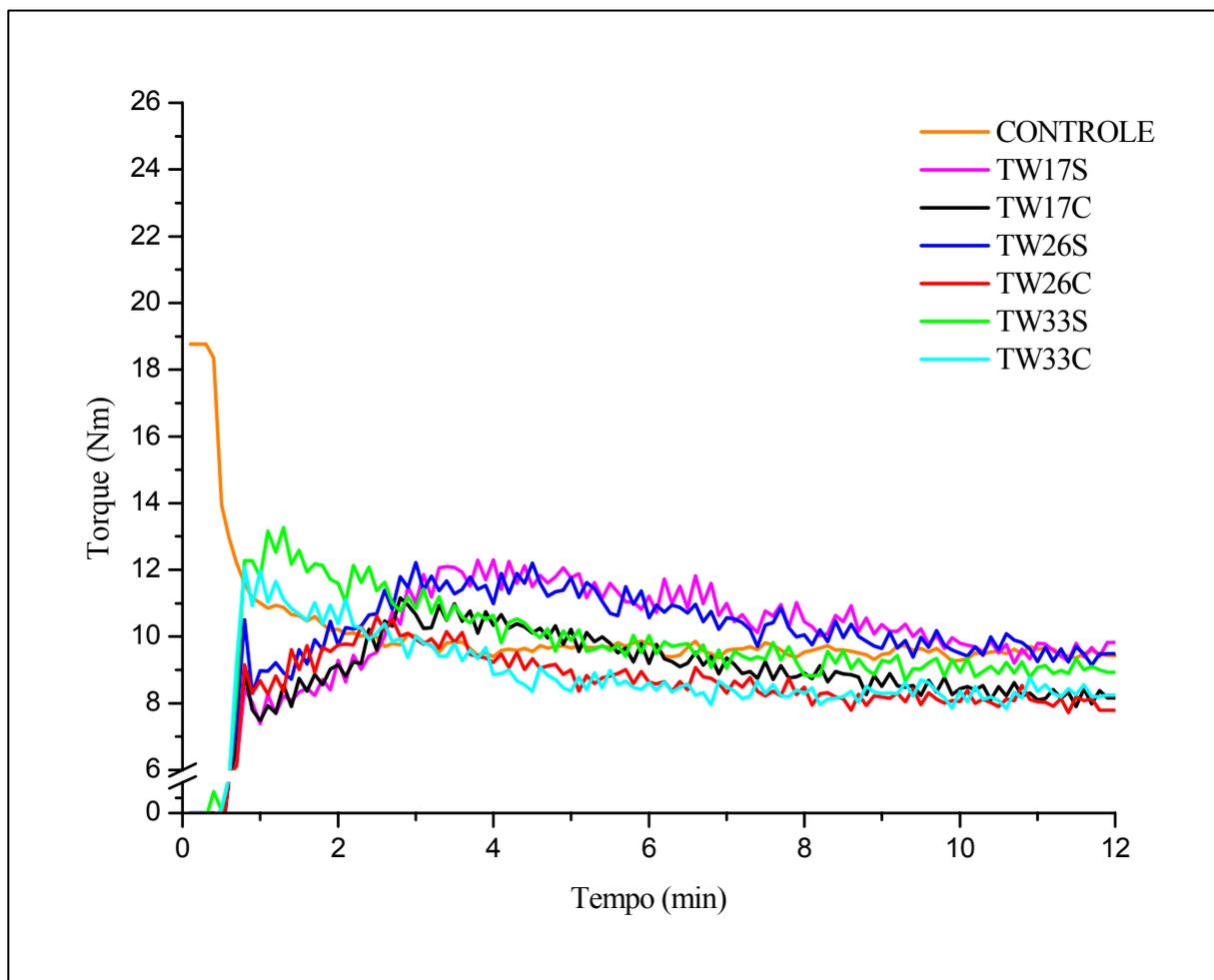


Figura 29 – Comportamento das composições desenvolvidas e da amostra controle durante a mistura no reômetro de torque Haake a 60°C.

Tabela 9 – Resultados de processabilidade obtidos no reômetro de torque Haake a 60°C.

AMOSTRA	TORQUE ESTABILIZADO (Nm)	TTQ (Nm min)	ENERGIA MECANICA (kJ)	ENERGIA ESPECÍFICA (J g ⁻¹)
CONTROLE	9,54	116,86	42,57	596,15
TW17S	9,78	115,87	42,20	591,10
TW17C	8,30	102,93	37,49	525,09
TW26S	9,66	116,4	42,40	593,80
TW26C	8,01	98,66	35,94	503,30
TW33S	9,03	112,93	41,13	576,10
TW33C	8,32	101,23	36,87	516,41

S: composições sem óleo; C: composições com óleo

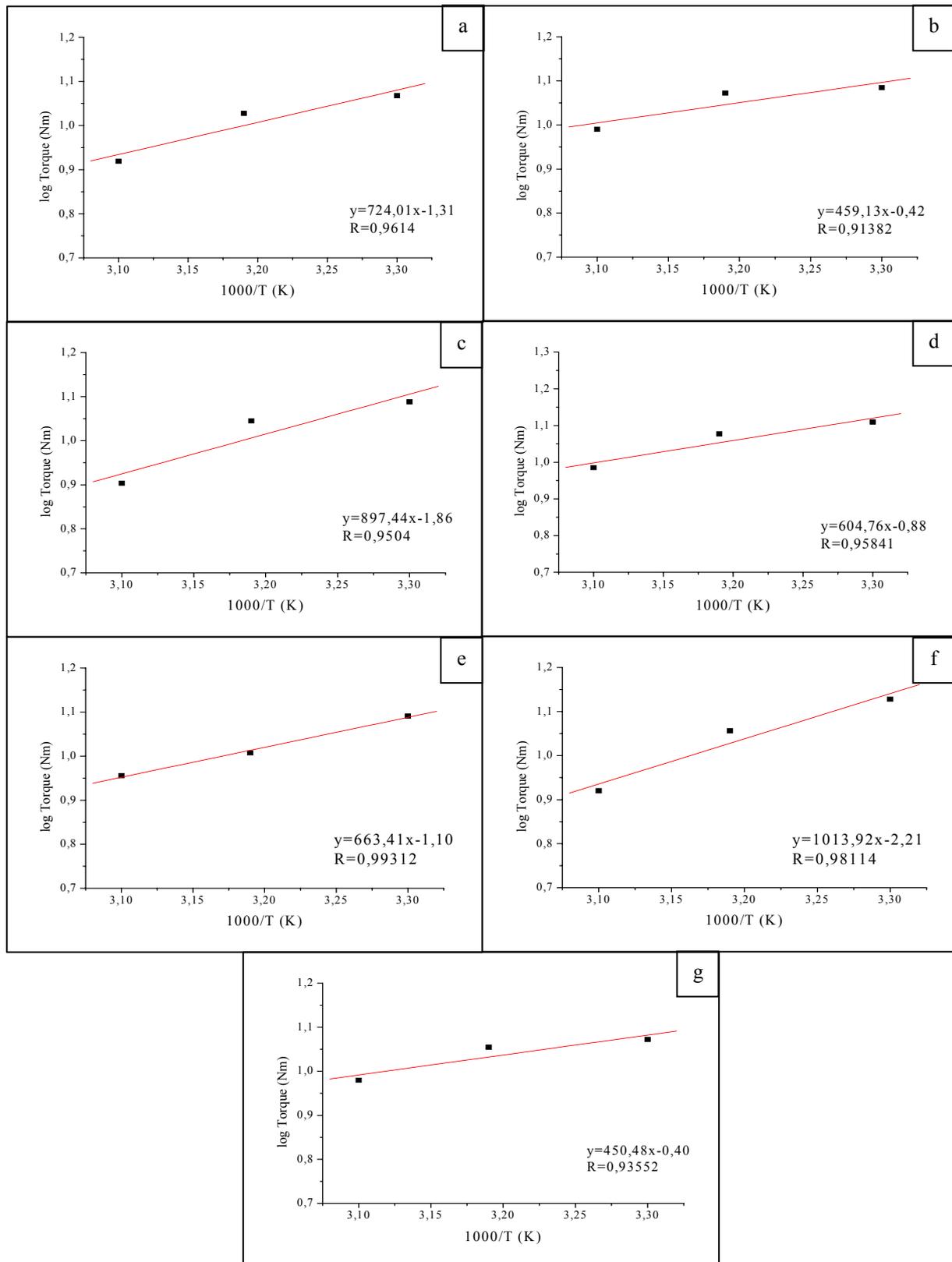


Figura 30 – Determinação da energia de ativação no reômetro de torque durante a mistura das composições desenvolvidas e da amostra controle:

a)TW17S; b)TW17C; c)TW26S; d)TW26C; e)TW33S; f)TW33C e g)CONTROLE

Os valores de energia de ativação calculados para todas as misturas estão relacionados na Tabela 10.

Como a energia de ativação está relacionada à mobilidade molecular, a mesma é maior para as composições com óleo em relação às sem óleo, devido à maior mobilidade molecular dessas composições. Dentre as amostras com óleo, o maior valor foi encontrado para a TW26C.

Tabela 10 – Energia de ativação calculada, a partir dos dados de processabilidade obtidos no reômetro de torque do tipo Haake, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

Amostra	Ea (kJ mol⁻¹)
CONTROLE	3,75
TW17S	3,82
TW17C	6,02
TW26S	5,03
TW26C	7,46
TW33S	8,43
TW33C	5,52

4.2.3 Propriedades viscoelásticas (RPA)

O RPA permite a determinação das propriedades viscoelásticas pela variação da deformação, da frequência ou da temperatura.

A variação do torque elástico com a deformação a 100°C e 1 Hz (Figura 31) permite identificar o regime linear do não-linear. Há um aumento no torque elástico para todas as composições desenvolvidas até uma deformação próxima a 10-15° (140 a 210%), seguida de decréscimo dessa propriedade, que caracteriza o início do regime não-linear. Com base nesses resultados, decidiu-se usar 2 graus de deformação no estudo da influência da frequência nos

parâmetros reológicos, pois nessa condição as amostras estão no regime de comportamento linear.

Observou-se que as composições sem óleo têm valor de torque maior, o que era esperado, porém todos os resultados são superiores ao da amostra controle. Dentre as composições desenvolvidas, o maior torque foi registrado para a composição TW17S, e o menor para a TW33C.

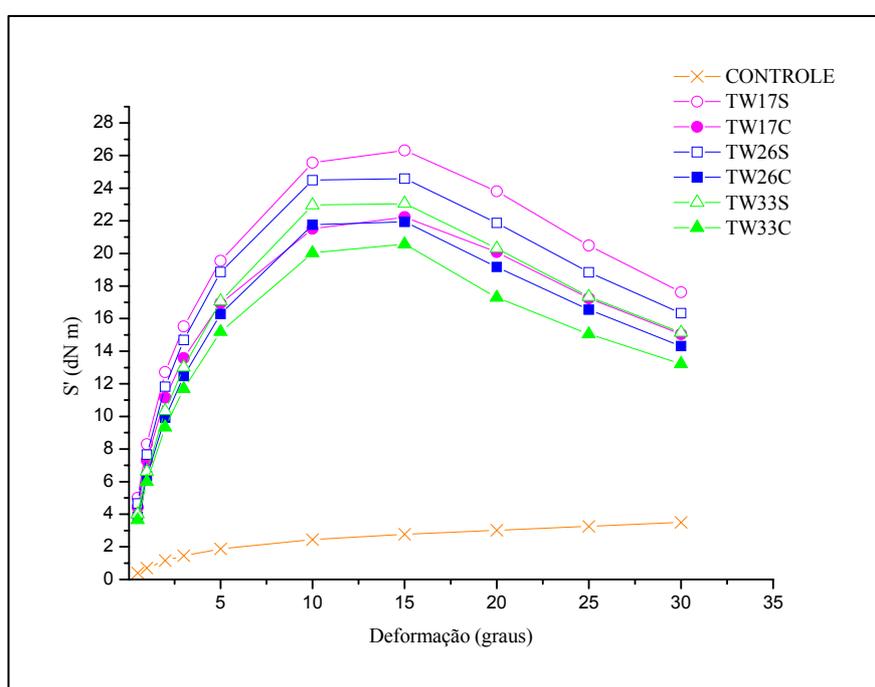


Figura 31 – Resultados de torque elástico em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, com frequência de 1 Hz e temperatura de 100°C, obtidos em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).

Na Figura 32 estão apresentados os resultados do módulo de armazenamento em função da deformação. Há um decréscimo desse parâmetro como um indicativo da quebra dos aglomerados de carga durante a deformação, que pode ser estimado pela razão entre o módulo inicial (0,5 graus) e o módulo a 5 graus (detalhe na Figura 33)^[47]. Esses valores estão relacionados na Tabela 11.

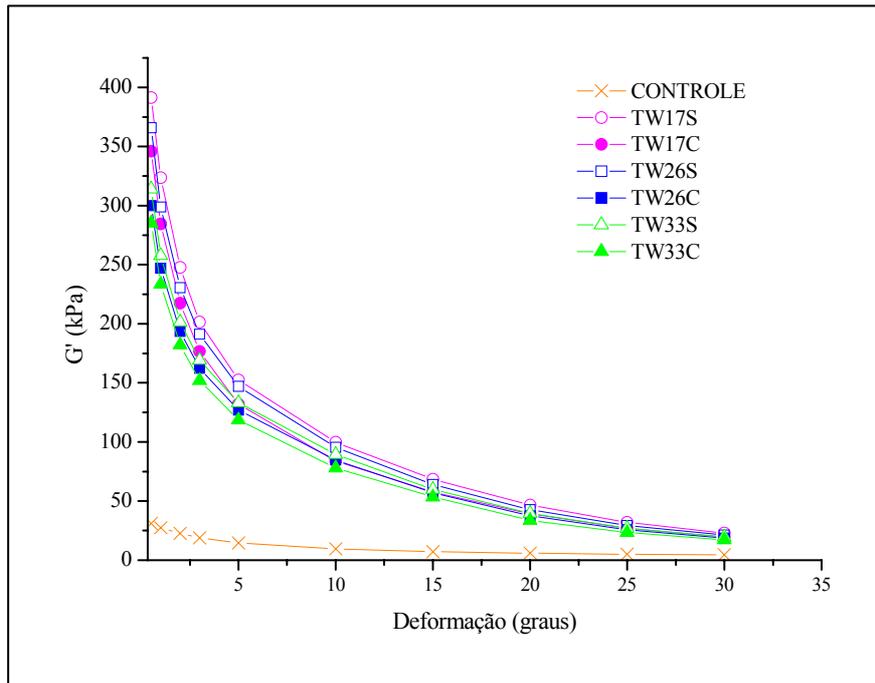


Figura 32 – Resultados de módulo de armazenamento em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, com frequência de 1 Hz e temperatura de 100°C, obtidos em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).

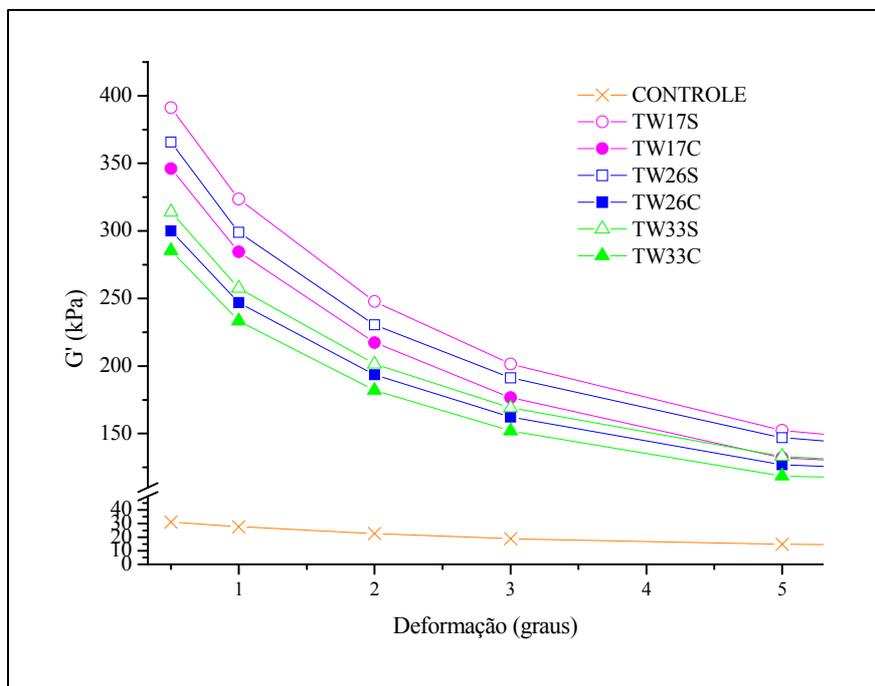


Figura 33 – Detalhe (deformação de 0,5 a 5 graus) dos resultados de módulo de armazenamento em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, com frequência de 1 Hz e temperatura de 100 °C, obtidos em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).

Tabela 11 – Efeito da quebra dos aglomerados de carga no módulo de armazenamento em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, em Analisador de Processamento de Borracha (RPA), com frequência de 1 Hz e temperatura de 100 °C.

AMOSTRA	RAZÃO ENTRE MÓDULOS DE ARMAZENAMENTO EM DIFERENTES DEFORMAÇÕES (G'0,5°/G'5°)
CONTROLE	0,47
TW17S	0,39
TW17C	0,38
TW26S	0,40
TW26C	0,42
TW33S	0,42
TW33C	0,42

Uma vez que as composições possuem a mesma quantidade de carga, pode-se verificar que os valores relacionados na Tabela 11 são similares entre si, porém menores do que o da amostra controle, mostrando maior desagregação dos aglomerados de carga nas composições desenvolvidas.

Na Figura 34 é plotada a $\tan \delta$ (G''/G' ou S''/S') em função da deformação. Sabe-se da literatura que, quanto maior a $\tan \delta$, melhor o processamento do material^[81]. Pode-se verificar que os valores de $\tan \delta$ são semelhantes para todas as composições desenvolvidas, na faixa de deformação estudada (0,5 a 30°, ou 7 a 420%) e são menores que o da amostra controle. Os resultados obtidos corroboram os encontrados no estudo de processabilidade por Haake, onde todas as composições possuem valores semelhantes de torque estabilizado (Tabelas 7, 8 e 9).

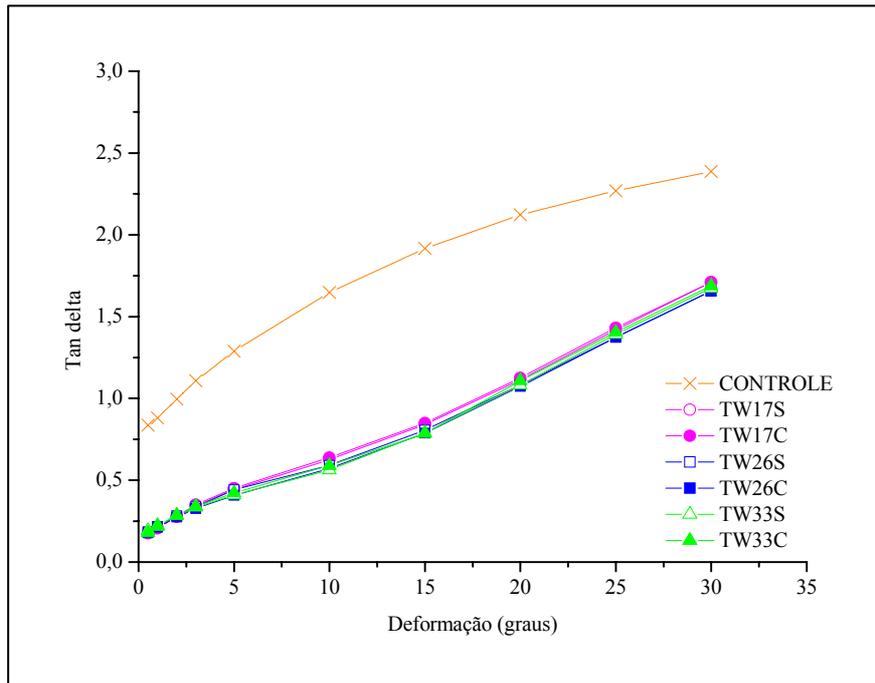


Figura 34 – Resultados de $\tan \delta$ em função da deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle, com frequência de 1 Hz e temperatura de 100 °C, obtidos em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).

Na Figura 35 encontram-se os valores de viscosidade dinâmica em função da taxa de cisalhamento, obtidos a partir do ensaio de variação de frequência. As taxas de cisalhamento utilizadas são baixas, equivalentes às do processo de moldagem por compressão. [82] A partir das curvas obtidas, conclui-se que as amostras são pseudoplásticas, pois há uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Também é possível verificar que a inclinação das curvas é mais acentuada para as composições desenvolvidas do que para a amostra controle, indicando uma menor estabilidade dessas no processamento.

Um detalhamento desse comportamento é mostrado na Figura 36, onde é possível observar as diferenças entre as composições desenvolvidas.

De maneira geral, as composições sem óleo são mais viscosas e a maior viscosidade encontrada foi para a composição TW17S e a menor, para a composição TW33C, como discutido anteriormente para o módulo de armazenamento (Figuras 32 e 33).

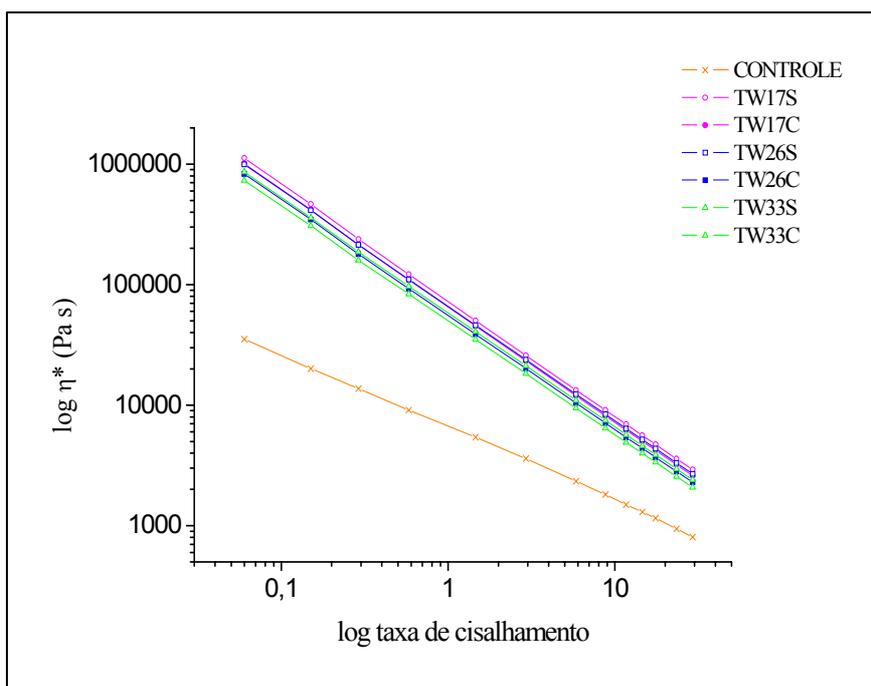


Figura 35 – Resultados de viscosidade dinâmica complexa *versus* taxa de cisalhamento das composições desenvolvidas e da amostra controle, obtidos a partir do ensaio de variação de frequência com deformação de 2 graus e temperatura de 100 °C em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).

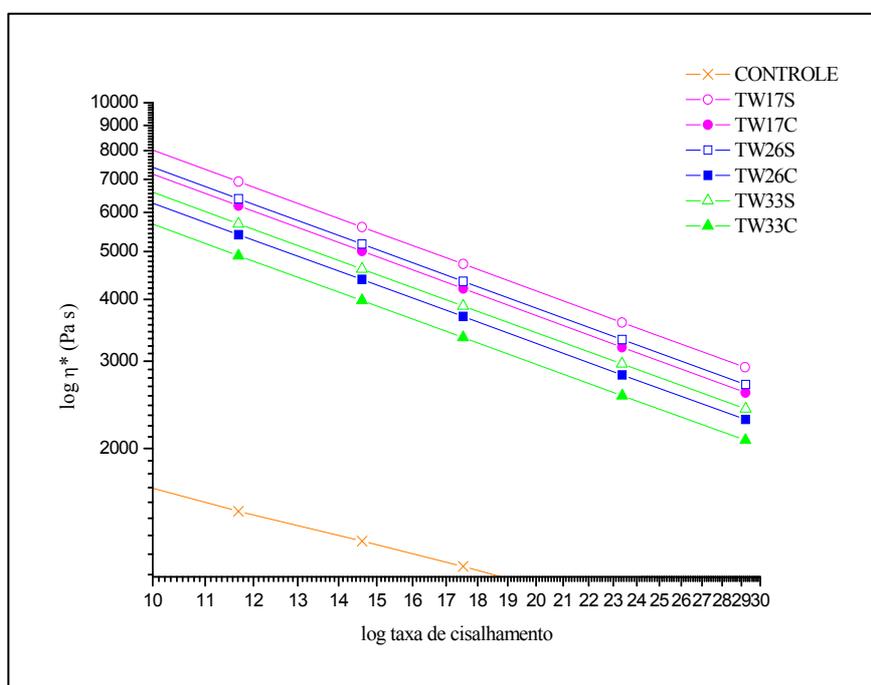


Figura 36 – Detalhe dos resultados de viscosidade dinâmica complexa *versus* taxa de cisalhamento das composições desenvolvidas e da amostra controle, obtidos a partir do ensaio de variação de frequência com deformação de 2 graus e temperatura de 100 °C em Analisador de Processamento de Borracha (RPA).

4.3 Vulcanização das amostras

4.3.1 Reômetro de disco oscilatório (ODR)

As curvas reométricas das composições e da amostra controle encontram-se na Figura 37. Pode-se verificar que todas as curvas das composições desenvolvidas possuem dois platôs. Esse comportamento não é usual, mas foi relatado por Loo, Porter e Tidd ^[83] como sendo devido à formação de um inibidor durante a vulcanização em formulações que possuem alta concentração de aceleradores. Segundo os autores, certos tipos de sistemas de vulcanização eficientes (EV) apresentam dois platôs na vulcanização, sendo que o fenômeno ocorre com diferentes tipos de elastômeros e aceleradores, mas, principalmente, sulfenamidas.

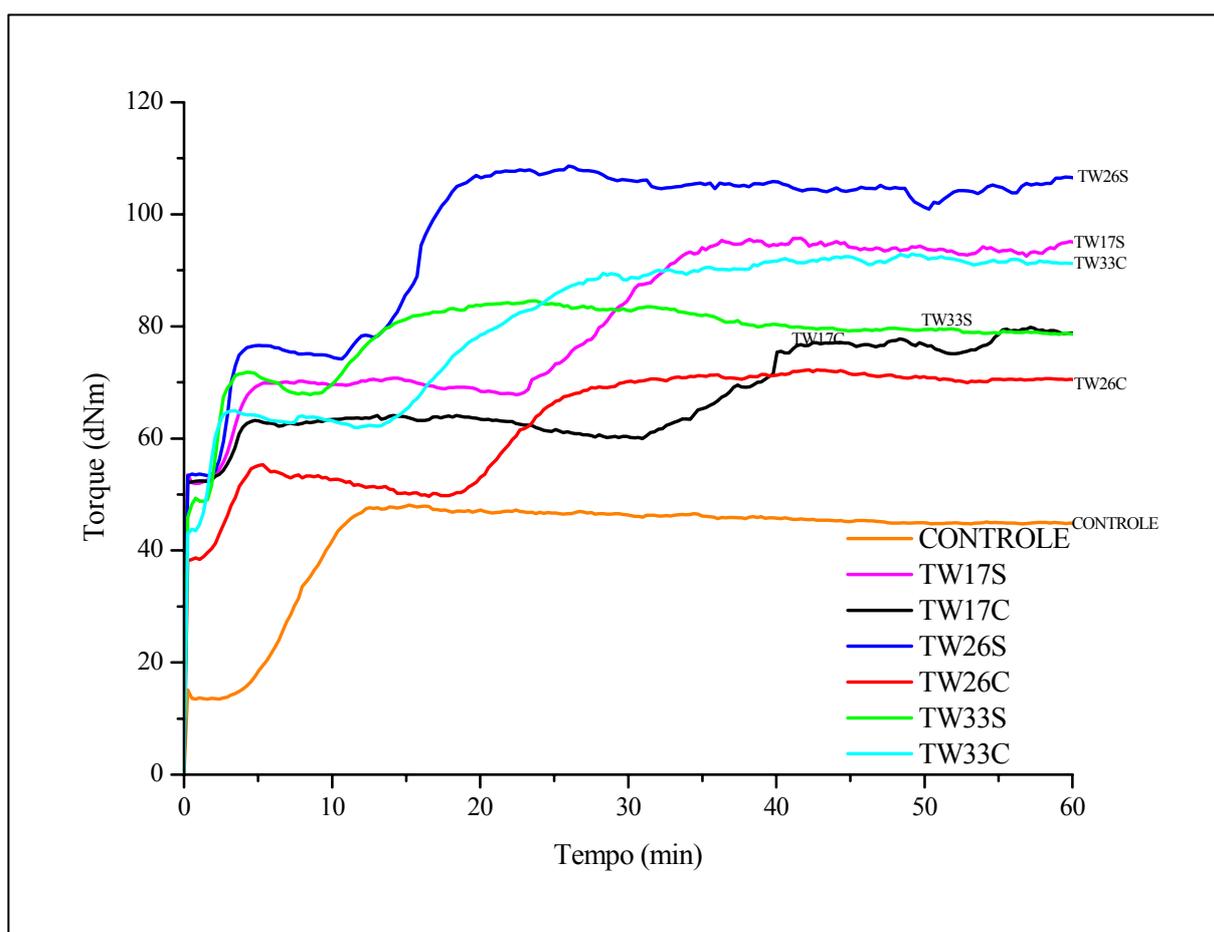


Figura 37 – Curvas reométricas das composições desenvolvidas e da amostra controle, obtidas em reômetro de disco oscilatório (ODR), com 1° de oscilação do rotor e temperatura de 160 °C.

Dependendo da pureza do acelerador, da razão acelerador/enxofre, da temperatura de cura, do tipo de borracha sendo utilizada e da presença de outros aditivos, dois períodos distintos de vulcanização são evidenciados, separados por um platô. Este platô será maior e mais distinto se o acelerador for puro e se sua razão com enxofre for alta.

Segundo os estudos de Loo e colaboradores, esse comportamento mostrou ser devido à formação de um inibidor de vulcanização durante o primeiro período de cura. As possíveis estruturas desse inibidor estão representadas na Figura 38.

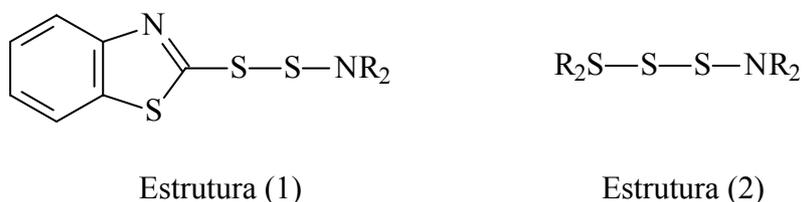


Figura 38 – Possíveis estruturas para o inibidor de vulcanização formado durante a vulcanização^[83].

Os parâmetros de vulcanização para todas as composições encontram-se nas Figuras 39 a 43. Na Figura 39 tem-se o torque mínimo (M_L) das amostras. De maneira geral, as composições com óleo têm valores mais baixos que suas correspondentes sem óleo, pois esse parâmetro está relacionado com a viscosidade nas condições do teste. Estes resultados podem ser comparados com os do reômetro de torque Haake, onde esse comportamento também foi observado.

A amostra TW26C possui o menor valor de torque mínimo, que é o valor mais próximo da amostra controle. O comportamento do torque mínimo das amostras no ODR é semelhante ao da viscosidade dinâmica complexa, com as amostras TW33C e TW26C, também possuindo os menores valores.

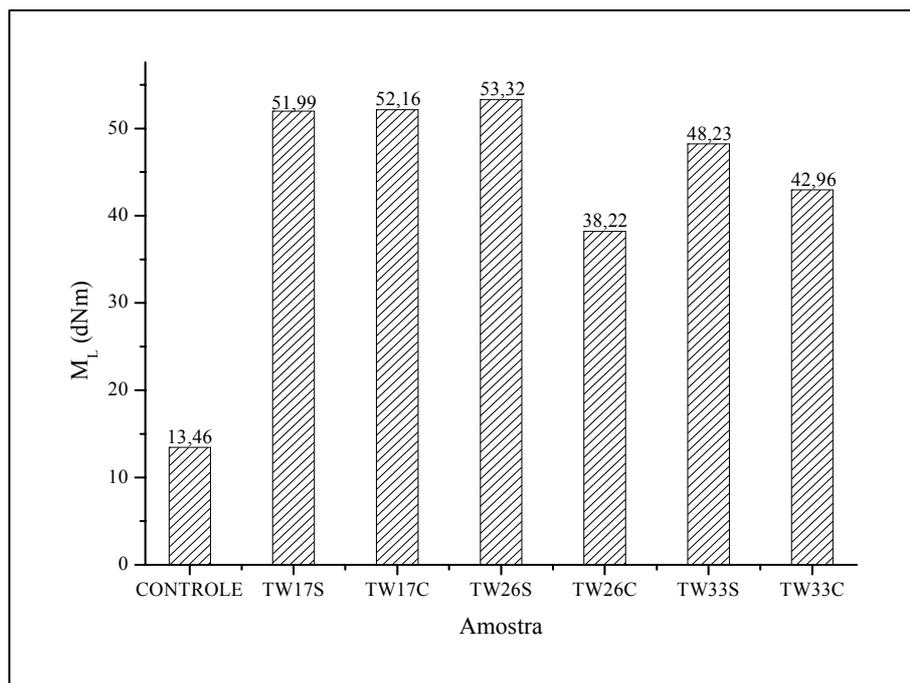


Figura 39 – Resultados de torque mínimo (M_L) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em Reômetro de Disco Oscilatório (ODR).

Os resultados de torque máximo (M_H) encontram-se na Figura 40. Novamente, o valor mais próximo ao da amostra controle é da amostra TW26C, que possui o menor valor de torque máximo. A partir dos valores de torque máximo, observou-se que as amostras TW 26S e TW17S possuem elevada rigidez molecular, podendo ser causado pelo grande número de ligações cruzadas, ocasionando elevados valores de módulo a 50% e dureza.

Em relação ao tempo de segurança de processo (t_{s1}) (Figura 41), é possível observar que todos os valores são muito pequenos, como consequência da quantidade total de aceleradores presentes nas composições. Entretanto, os mesmos são adequados para moldagem por compressão. As composições TW33S e TW33C possuem valores inferiores a 1 minuto, o que dificultará um controle de qualidade.

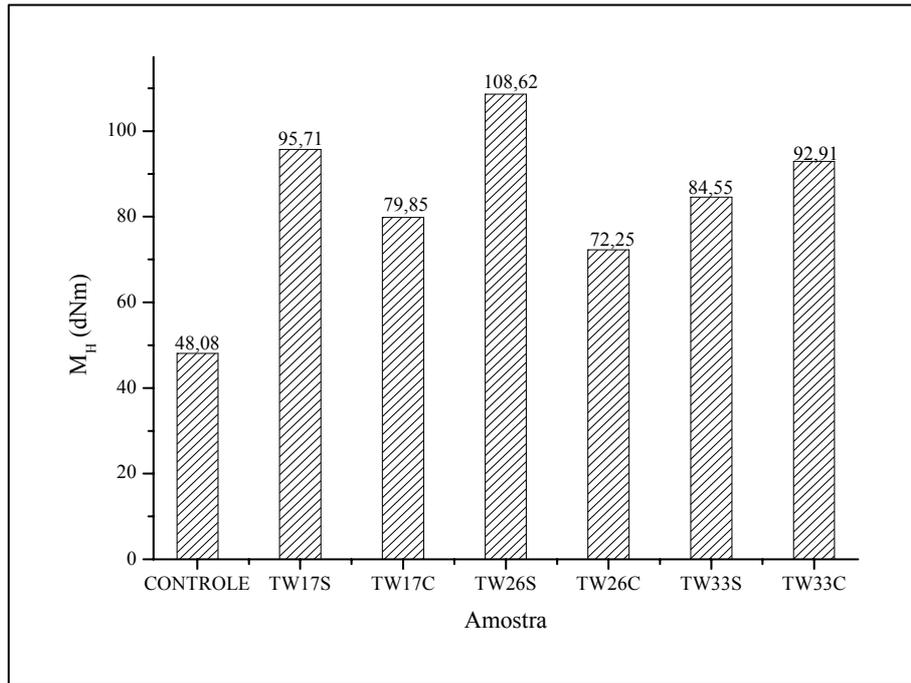


Figura 40 – Resultados de torque máximo (M_H) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em Reômetro de Disco Oscilatório (ODR).

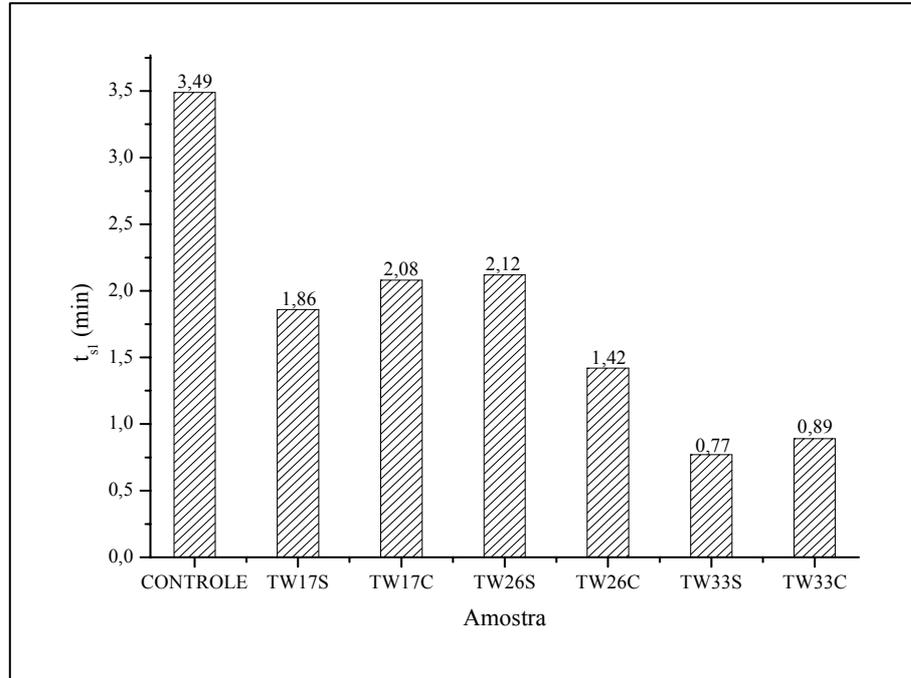


Figura 41 – Resultados de tempo de segurança de processo (t_{s1}) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em reômetro de disco oscilatório (ODR).

Nos resultados de tempo de vulcanização (t_{90}), que estão apresentados na Figura 42, observou-se uma diferença entre os valores das composições com óleo e das sem óleo, corroborando os valores maiores para a energia de ativação das composições com óleo, obtidos em reometria de torque. Comparando entre si as composições TW17, TW26 e TW33, foi observada uma diminuição no tempo de vulcanização com o aumento do teor de aceleradores presentes na formulação.

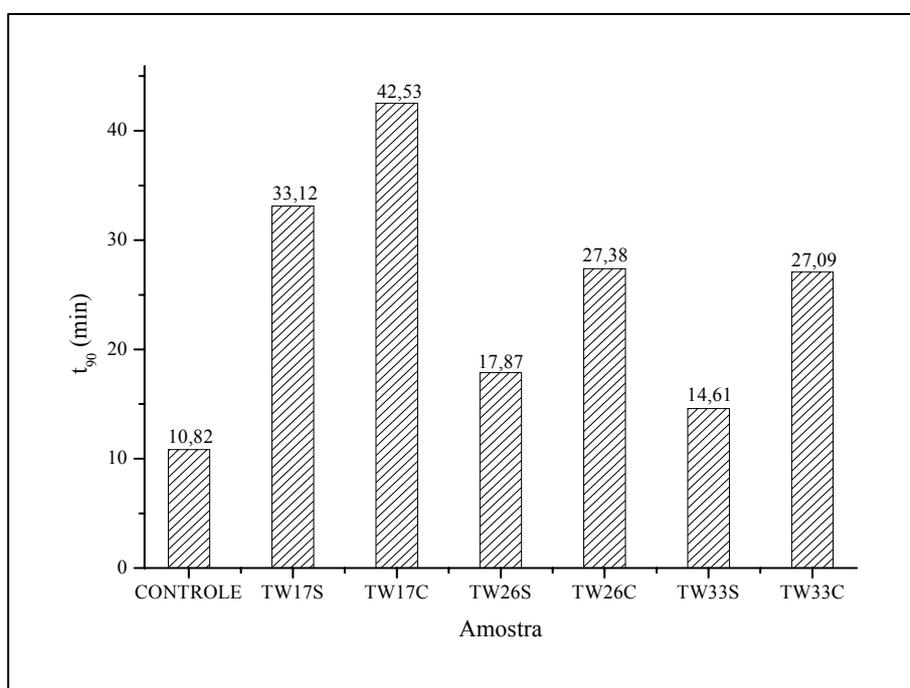


Figura 42 – Resultados de tempo de vulcanização (t_{90}) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em Reômetro de Disco Oscilatório (ODR).

Em relação à taxa de vulcanização (CRI) (Figura 43), a da amostra controle tem o valor mais alto que o das composições, o que pode ser justificado pela presença de quantidade maior do sistema de cura nas composições e adição de óleo, resultando também em maior energia de ativação. Dos compostos estudados, o que possui maior quantidade de aceleradores possui maior taxa de vulcanização (TW33).

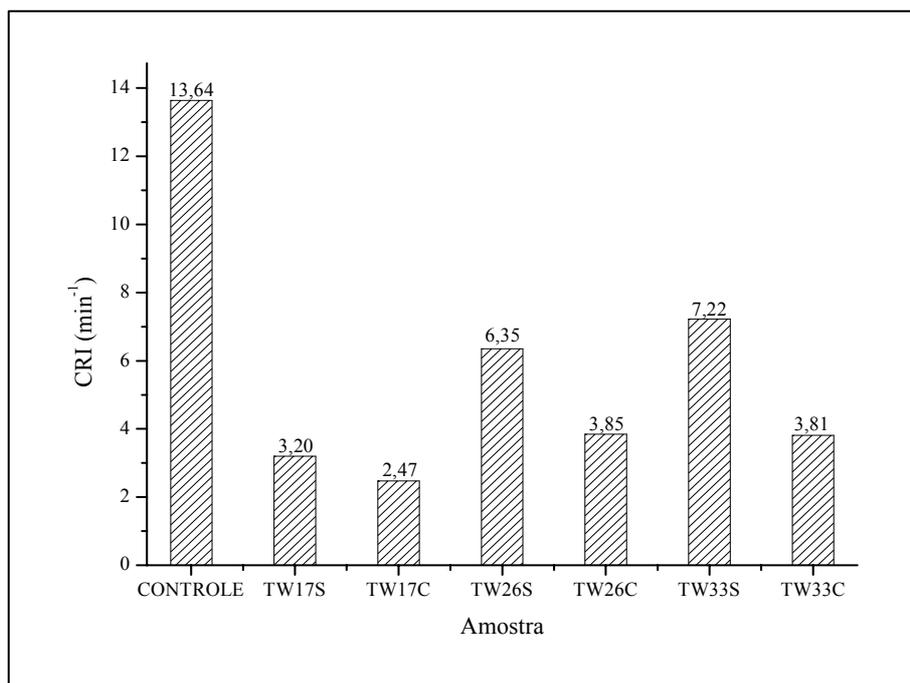


Figura 43 - Resultados de taxa de vulcanização (CRI) das composições desenvolvidas e da amostra controle determinados em Reômetro de Disco Oscilatório (ODR).

4.4 Caracterização dos vulcanizados

4.4.1 Densidade de ligações cruzadas

Os valores de densidade de ligações cruzadas das amostras estão relacionados na Figura 44. Os valores são maiores para as composições do que para a amostra controle, já que as mesmas possuem maior quantidade de enxofre e aceleradores, que ocasionam a formação de mais ligações cruzadas. Além disso, como seria esperado, há um aumento na densidade de ligações cruzadas como consequência da quantidade de aceleradores presentes nas composições. Observou-se, também, que as amostras com adição de óleo (C) possuem menor densidade de ligação cruzada do que as sem adição de óleo (S). Isso ocorre pelo fato do óleo causar um afastamento das cadeias, dificultando a formação de ligações cruzadas em relação às amostras sem adição de óleo. Esses valores estão em concordância com os obtidos para

energia de vulcanização, obtida por DSC (Tabela 6), onde foi verificado que, pelo mesmo motivo, as amostras com adição de óleo necessitam maior energia para que ocorra a vulcanização.

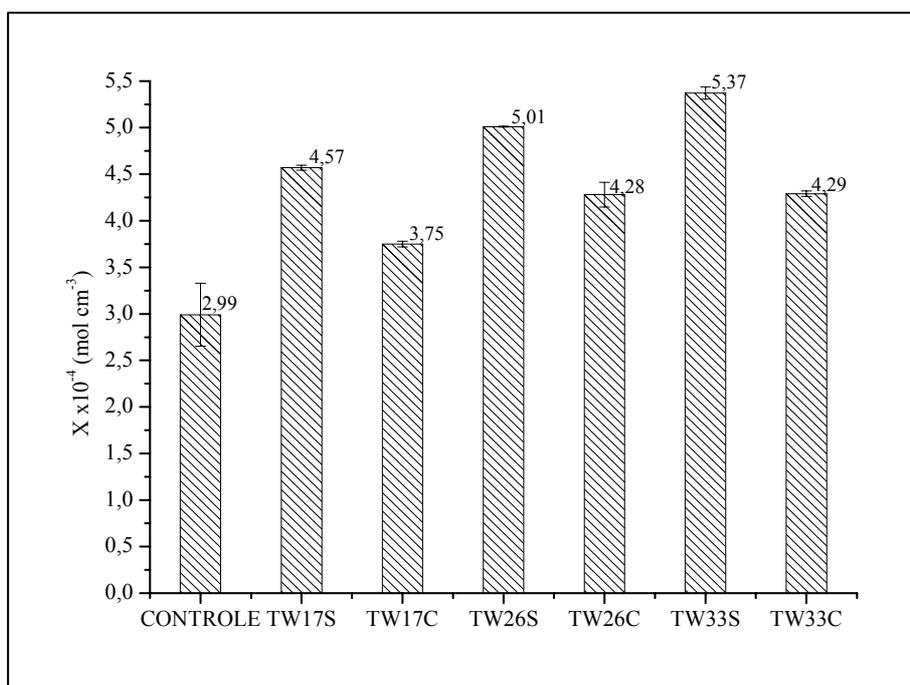


Figura 44 – Densidade de ligações cruzadas [X] das composições desenvolvidas e da amostra controle calculada pela equação de Flory-Rehner.

4.4.2. Caracterização físico-mecânica

4.4.2.1 Densidade

Como controle de qualidade, o valor da densidade das amostras foi determinado. Os valores estão apresentados na Tabela 12. Observou-se que as densidades das composições são maiores que a da amostra controle, devido à adição de diversos aditivos que possuem densidade mais elevada. Já as densidades das composições apresentaram valores próximos, devido à semelhança entre as suas formulações. Não foi observada diferença significativa

entre os valores de densidade das amostras com e sem adição de óleo, provavelmente devido à pequena quantidade desse presente nas formulações (5 phr).

Tabela 12 – Densidade das composições desenvolvidas e da amostra controle.

Amostra	Densidade (g cm⁻³)
CONTROLE	1,21±0,01
TW17S	1,33±0,02
TW17C	1,33±0,02
TW26S	1,37±0,01
TW26C	1,39±0,02
TW33S	1,40±0,04
TW33C	1,35±0,01

4.4.2.2 Resistência à tração

Sabe-se que as propriedades que estão relacionadas à energia de ruptura aumentam com uma pequena quantidade de ligações cruzadas até um valor ótimo, a partir do qual reduzem com a formação de mais ligações cruzadas. ^[10] Nos resultados de tração na ruptura (Figura 45) esse efeito foi verificado, pois há um aumento no valor das amostras TW17 para as TW26, e uma redução dessas para as TW33, podendo-se concluir que as últimas possuem excesso de ligações cruzadas (Figura 44). Também pode-se observar que a adição de óleo tem pouco efeito sobre essa propriedade pois, com exceção das amostras TW33, não há diferenças significativas entre as amostra com e sem adição de óleo, embora a densidade de ligações cruzadas para cada amostra tenha sido diferente. Provavelmente essa diferença não é suficiente para ocasionar mudanças significativas na propriedade de tração na ruptura.

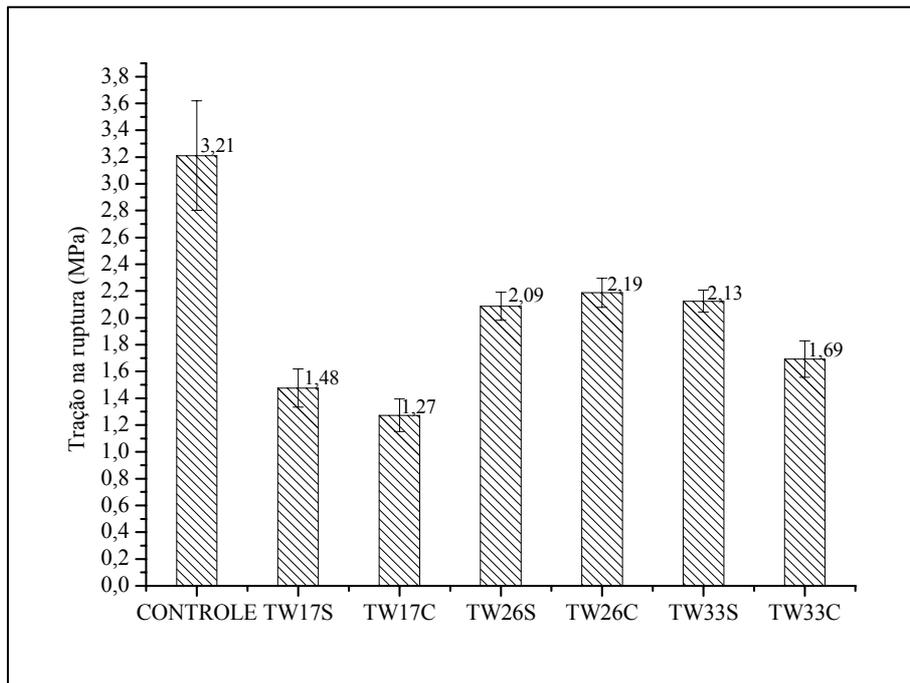


Figura 45 – Resultados de tração na ruptura das composições desenvolvidas e da amostra controle.

Comparando os valores das composições com a amostra controle, verificou-se que as amostras TW26C, TW33S e TW26S apresentaram os melhores valores de tração na ruptura, sem diferenças significativas entre si. Essas amostras alcançaram 68, 66 e 65% da propriedade da amostra controle, respectivamente. Considerando que não houve adição de borracha virgem, esses resultados são considerados bons, já que, na literatura ^[32], regenerados com 30% das propriedades originais são considerados aceitáveis.

Em relação ao alongamento na ruptura (Figura 46), há uma diferença muito grande entre os valores obtidos para as composições, comparados ao da amostra controle. Para a amostra TW26C, que possui o melhor desempenho sob tração, o alongamento na ruptura foi de 22% em relação à amostra controle. Nas composições TW26 e TW17, a adição do óleo ocasionou um pequeno aumento no alongamento.

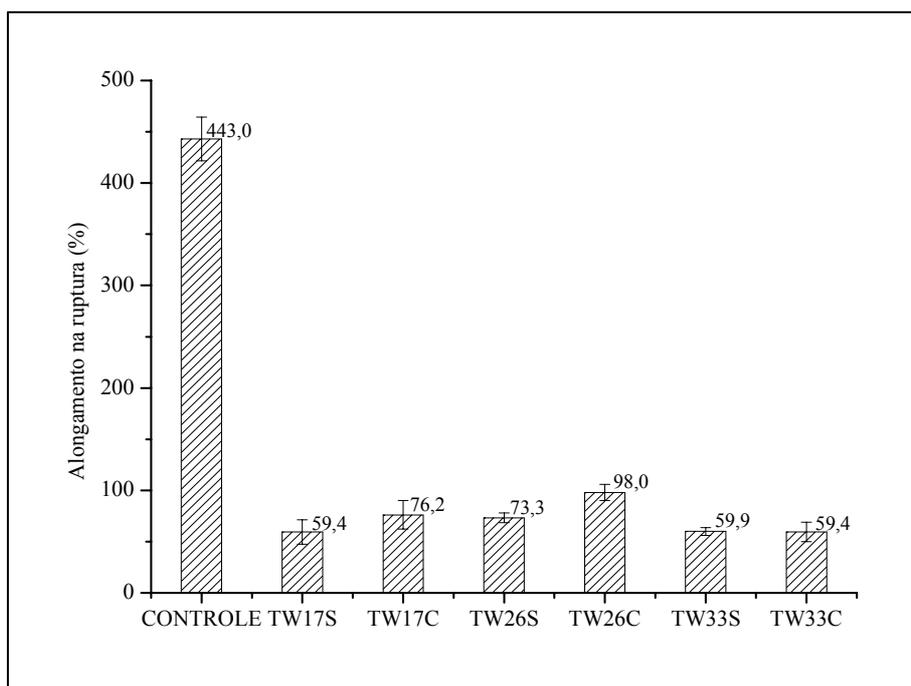


Figura 46 – Resultados de alongamento na ruptura das composições desenvolvidas e da amostra controle.

Na Figura 47 estão apresentados os resultados de módulo a 50% de deformação das amostras. Há uma concordância entre o comportamento dessa propriedade e a densidade de ligações cruzadas: o módulo a 50% aumenta à medida que aumenta a densidade de ligações cruzadas, devido ao aumento da rigidez molecular.

Ainda na Figura 47, observou-se um aumento considerável comparando o módulo a 50% das composições com o da amostra controle, indicando um provável excesso de ligações cruzadas nessas composições, o que justifica os resultados de tração e alongamento na ruptura.

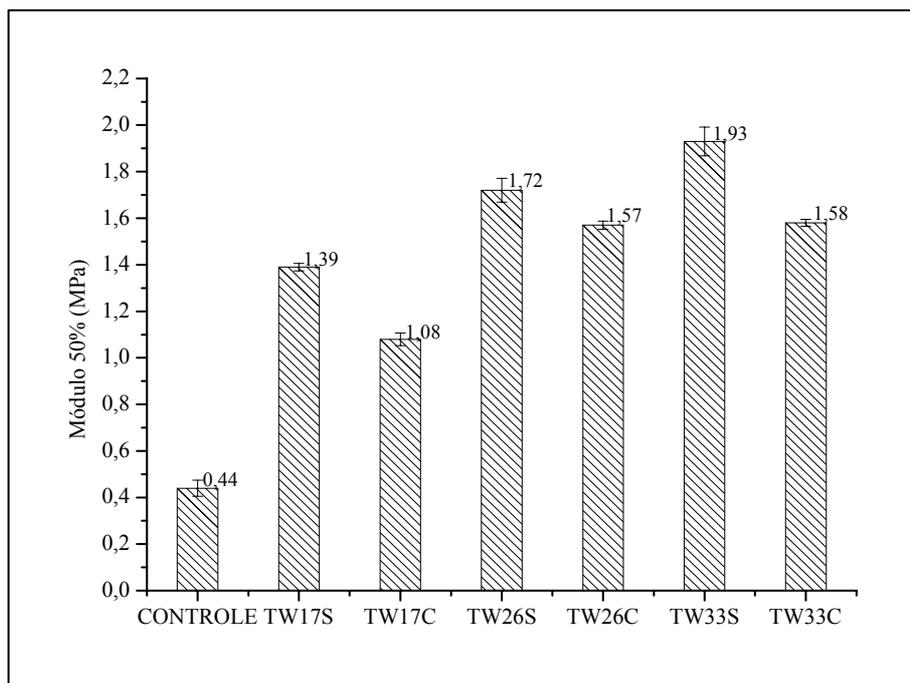


Figura 47 – Resultados de módulo a 50% de deformação das composições desenvolvidas e da amostra controle.

4.4.2.3 Resistência ao rasgamento

Na Tabela 13 estão relacionados os resultados para o ensaio de resistência ao rasgamento das amostras. Pode-se afirmar que não há diferença significativa entre os resultados obtidos para todas as composições. Já comparando os valores das composições com o da amostra controle, observou-se uma recuperação da propriedade variando de 40 a 50%. Como a resistência ao rasgamento também é uma propriedade relacionada à energia de ruptura, esses dados corroboram a constatação de que há excessiva densidade de ligações cruzadas.

Tabela 13 – Resistência ao rasgamento das composições desenvolvidas e da amostra controle.

Amostra	Resistência ao rasgamento (kN m⁻¹)
CONTROLE	16,22±2,30
TW17S	6,36±0,43
TW17C	6,55±0,94
TW26S	7,50±0,85
TW26C	8,10±0,88
TW33S	8,55±0,63
TW33C	7,77±0,85

4.4.2.4 Dureza

A partir dos valores de dureza das amostras, apresentados na Tabela 14, pode-se afirmar que o método utilizado não apresentou sensibilidade suficiente para diferenciar os valores das composições, pois não há diferenças significativas entre eles.

Tabela 14 – Resultados de dureza das composições desenvolvidas e da amostra controle.

Amostra	Dureza (Shore A)
CONTROLE	41±0,82
TW17S	64±1,27
TW17C	61±0,74
TW26S	62±1,10
TW26C	62±2,53
TW33S	64±2,33
TW33C	63±2,16

Já o aumento do valor, relacionando as composições com a amostra controle, corrobora o resultado de módulo a 50%, pois o aumento de dureza também é consequência de excessiva densidade de ligações cruzadas.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Micrografias das composições criofaturadas, observadas em pequeno aumento, estão apresentadas na Figura 48. Verificou-se que as superfícies de fratura mostram aspectos microscópicos bastante semelhantes, com pequena rugosidade superficial, caracterizando um material de menor plasticidade, o que pode ser, também, evidenciado pela existência de trincas e de pequenas inclusões, principalmente nas composições sem adição de óleo (S). Observações com maior aumento (Figura 49) confirmam que as superfícies de fratura das composições são bastante planas com estrias de diferentes intensidades. Verificou-se, assim, que as composições TW26C e TW17S apresentam, em relação às demais, maior quantidade de estrias mais grosseiras (Figuras 49b e 49d) o que indica que essas composições deveriam ter uma maior capacidade de absorção da deformação plástica. Entretanto, a existência de trincas e de inclusões, como observado nas composições sem adição de óleo, e resultantes, aparentemente, do processamento, podem ser responsáveis por uma redução na plasticidade.

As Figuras 50 e 51 mostram, respectivamente, com menores e maiores aumentos, os aspectos microscópicos de corpos-de-prova ensaiados sob tração onde podem ser observados elementos característicos da fratura. Observa-se que as composições sem adição de óleo apresentam, em relação às composições com adição de óleo, superfícies de fratura mais grosseiras. No exame com maiores aumentos (Figura 51) verifica-se que as superfícies de fratura apresentam um relevo acentuado, especialmente nas amostras TW17S e TW17C (Figura 51a e 51d), detectando-se a existência de facetas em forma de escamas (parábolas fechadas), o que indica a ocorrência de um processo descontínuo de fratura. O aspecto das

superfícies de fratura das composições TW17S e TW17C, que se apresentam menos homogêneas e mais rugosas, parece indicar que ocorre, sob tração, uma desagregação no material, o que deve reduzir a sua resistência, justificando os resultados obtidos no ensaio de resistência à tração. Este aspecto topográfico indica que, provavelmente, o material apresenta uma homogeneização deficiente que está afetando a morfologia dessas composições e, em consequência, as propriedades mecânicas.

A análise microscópica, por SEM, das superfícies de fratura das amostras está concordante com as propriedades mecânicas obtidas no ensaio de resistência à tração desse material.

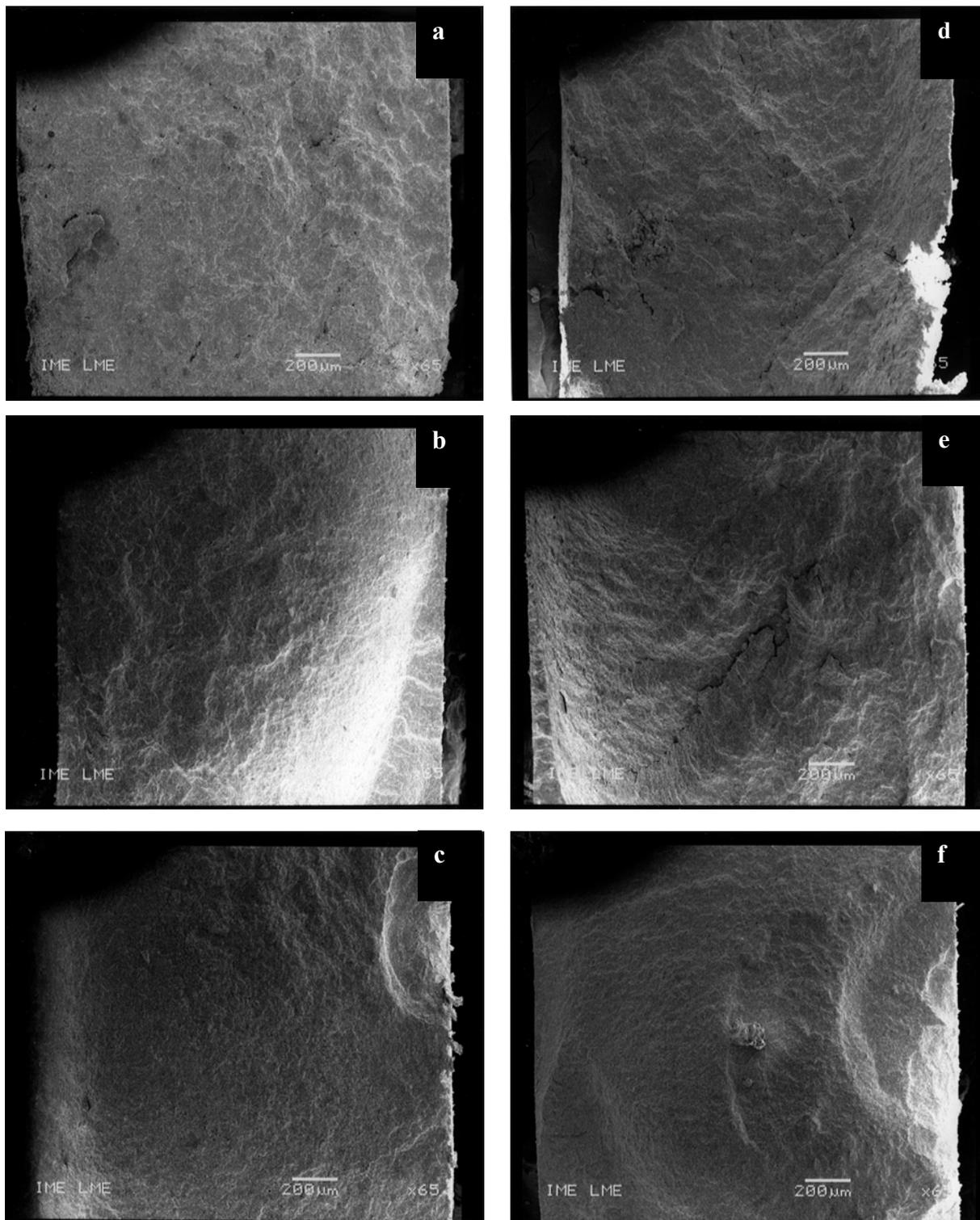


Figura 48 – Micrografias de SEM, das superfícies criofraturadas das composições desenvolvidas, em aumento de 65 vezes:
(a) TW17C; (b) TW26C; (c) TW33C; (d) TW17S; (e) TW26S; (f) TW33S.

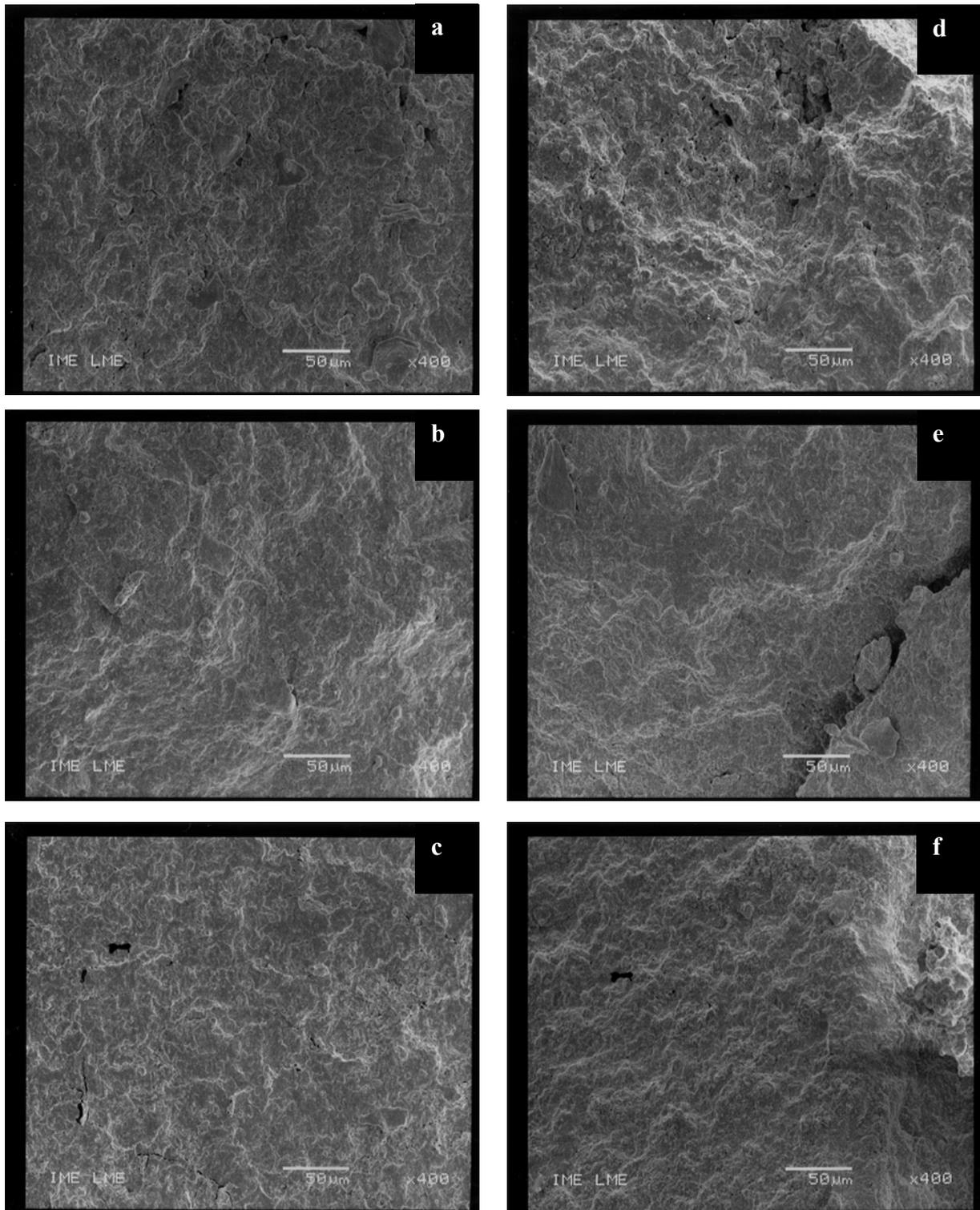


Figura 49 – Micrografias de SEM, das superfícies criofraturadas das composições desenvolvidas, em aumento de 400 vezes:
(a) TW17C; (b) TW26C; (c) TW33C; (d) TW17S; (e) TW26S; (f) TW33S.

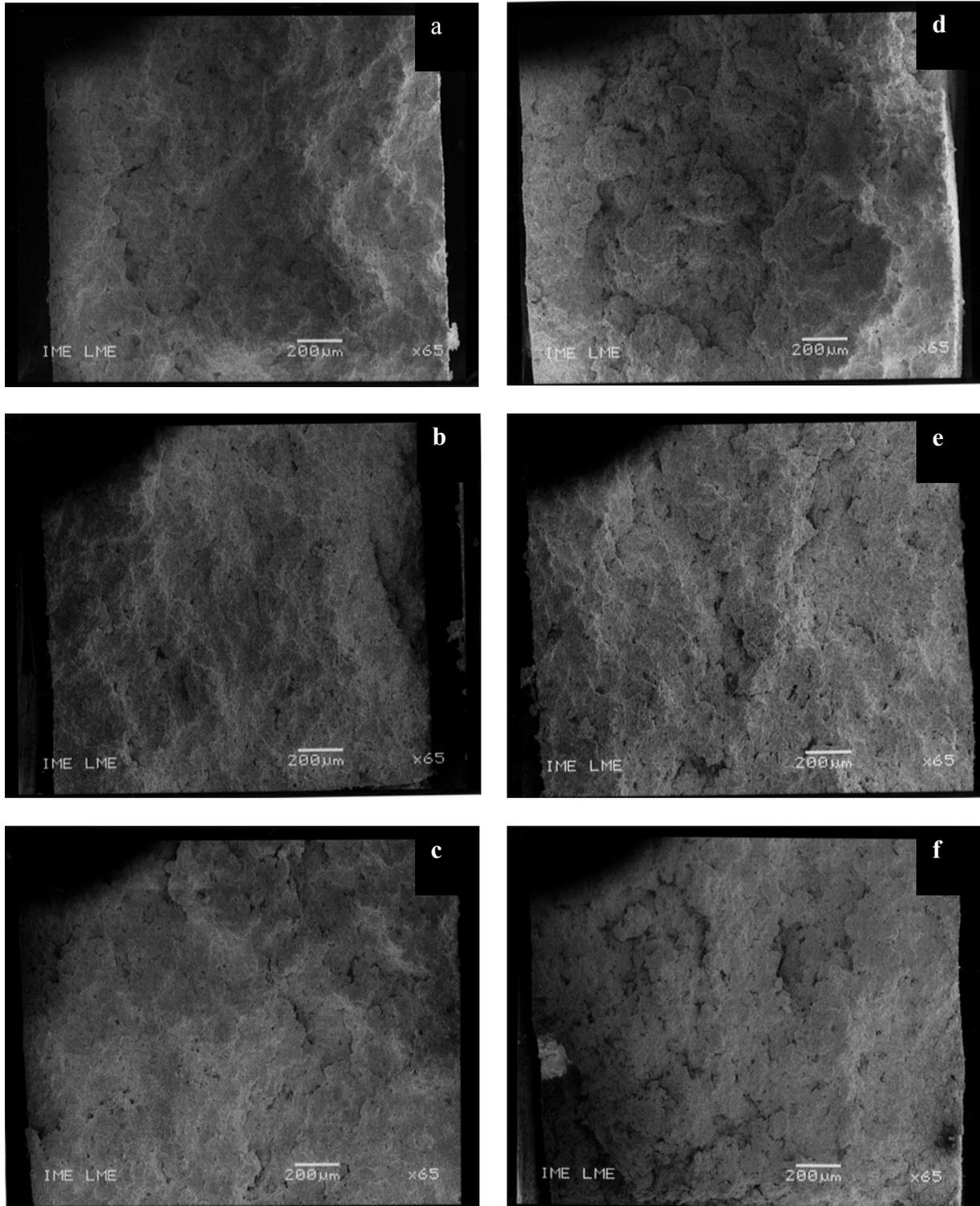


Figura 50 – Micrografias de SEM, das superfícies de fratura de corpos-de-prova das composições desenvolvidas ensaiados em tração, em aumento de 65 vezes: (a) TW17C; (b) TW26C; (c) TW33C; (d) TW17S; (e) TW26S; (f) TW33S.

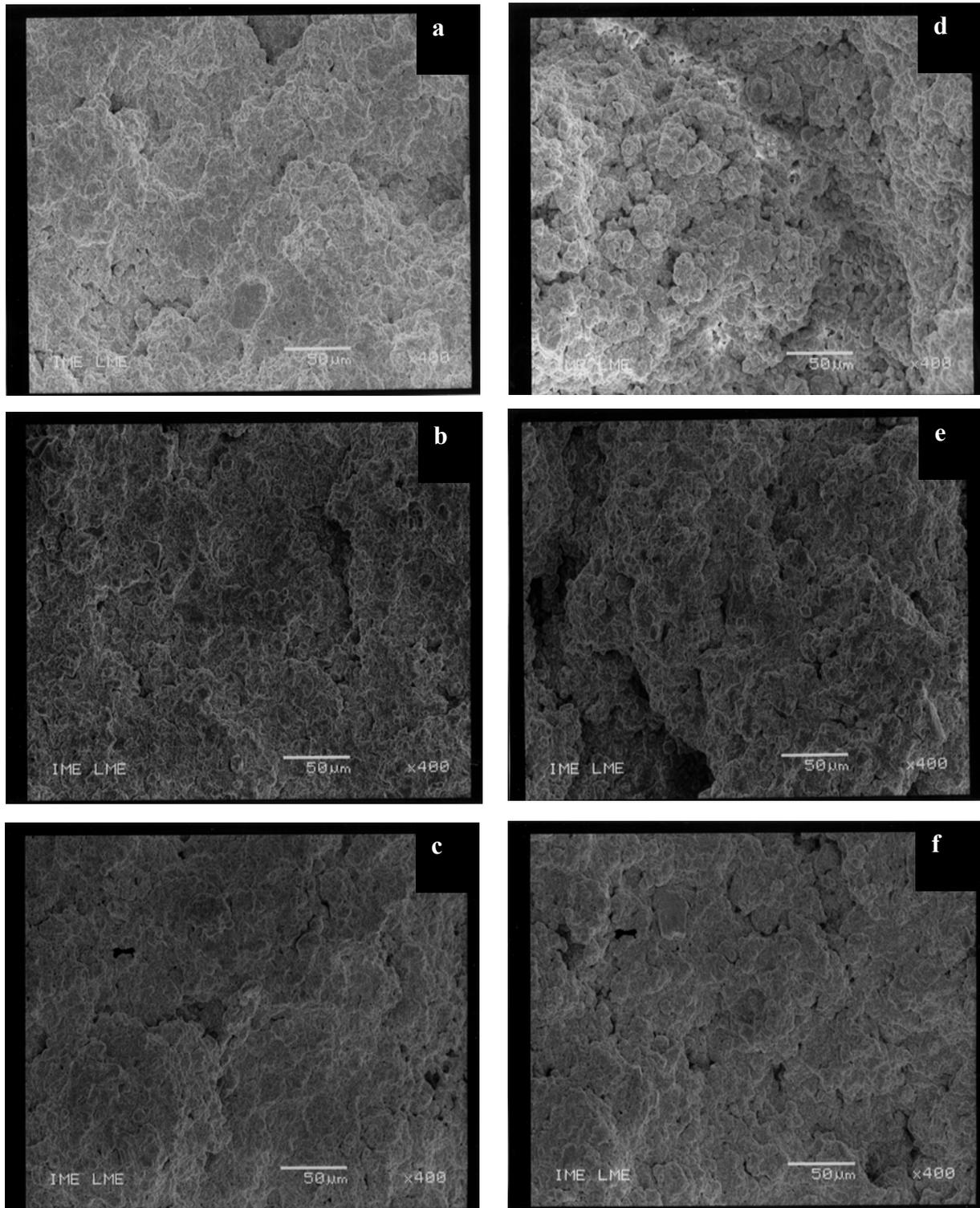


Figura 51 – Micrografias de SEM, das superfícies de fratura de corpos-de-prova das composições desenvolvidas ensaiados em tração, em aumento de 400 vezes: (a) TW17C; (b) TW26C; (c) TW33C; (d) TW17S; (e) TW26S; (f) TW33S.

5. CONCLUSÕES

1. A metodologia adotada na coleta de resíduos mostrou-se adequada para obtenção de um pó homogêneo, adequado para utilização como matéria-prima em composições revulcanizáveis.
2. A análise termogravimétrica foi capaz de quantificar os componentes do pó, e, através do DSC, foi possível detectar a fusão do enxofre e resíduos de aceleradores, bem como acompanhar o processo de vulcanização.
3. A processabilidade de uma composição depende da presença ou não de óleo. A adição de óleo facilita a processabilidade.
4. Através do RPA foi determinado o limite de comportamento viscoelástico de todas as composições, mostrando semelhança entre si. Também foi comprovado o comportamento pseudoplástico das composições, através da determinação da viscosidade a diferentes taxas de cisalhamento. A inclinação das curvas é mais acentuada para as composições do que para a amostra controle. A viscosidade de todas as composições foi superior à da amostra controle.
5. A determinação da densidade de ligações cruzadas foi definitiva no estudo dos sistemas de cura usados, pois justificou as propriedades mecânicas das composições.
6. No balanço de propriedades, a amostra que apresentou o melhor desempenho foi a TW26C.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FANG, Y.; ZHAN, M.; WANG, Y. The status of recycling of waste rubber **Materials & Design** v. 22, p. 123-127, 2001.
- [2] INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP www.rubberstudy.com (acesso em 15/06/2005).
- [3] SCHNECKO, H. Rubber Recycling **Macromolecular Symposia** v. 135, p. 327-332, 1998.
- [4] MYRE, M.; MACKILLOP, D. A. Rubber recycling **Rubber Chemistry and Technology**, v. 75, p. 429-474, 2002.
- [5] ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 909-948, 2000.
- [6] BRYDSON, J. A. **Rubbery materials and their compounds**. London: Elsevier, 469 p., 1988.
- [7] HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 611 p., 1989.
- [8] PEDRINHA, I. **Elastômeros Petroflex: Estrutura – Propriedades – Aplicação** disponível em: <http://www.flexglobal.com.br/web/pt/pefxvoce/apresentacoes/index.htm> (acesso em 30/06/2006).
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BORRACHA **Anuário Brasileiro da Borracha 2005** Editora Aspa Ltda, Campinas, ,2005.
- [10] CORAN, A. Y. Vulcanization In: MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and Technology of Rubber**. New York: Academic Press, 751 p., 1994.
- [11] COSTA, H. M.; HELSON, M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, p. 125-129, 2003.

- [12] **KREJSA, M. R; KOENIG J. L. A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization** *Rubber Chemistry and Technology* v.66, p.376-410, 1993.
- [13] **BARLOW F. W. Rubber compounding: principles, materials and techniques** New York: Marcel Dekker, Inc, 325 p., 1988.
- [14] **AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers** *Progress in Polymer Science*, v. 22, p. 475-521, 1997.
- [15] **SAVILLE, B.; WATSON, A. A. Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks** *Rubber Chemistry and Technology* v. 40, p. 100-104, 1967.
- [16] **MORITA E. S-N Compounds as Delayed Action Chemicals in Vulcanization** *Rubber Chemistry and Technology* v. 53, p.393-436, 1980.
- [17] **LEIB, R. I.; SULLIVAN, A. B.; TRIVETTE JR., C. D. Pre-vulcanization Inhibitor: The Chemistry of Schorch Delay** *Rubber Chemistry and Technology* v. 43, p. 1188-1193, 1970.
- [18] **KLINGENSMITH, W.; BARANWAL, K. Recycling of rubber: An overview** *Rubber World* v. 218, n.3, p. 41-46, 1998.
- [19] **TANG, Y. Recycled rubber processing and performance enhancement** US Patent 6,590,042 B1, 2003.
- [20] **JANG J. W.; TAEK-SOO, Y.; OH, J. H.; IWASAKI, I. Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea** *Resources, Conservation and Recycling* v. 22, p. 1-14, 1998.
- [21] **BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics** *Powder Technology* v. 115, p. 265-276, 2001.
- [22] **BURFORD, R. P. Cryogenic regrinding of rubber** *Conservation & Recycling* v. 4, n. 4, p. 219-233, 1981.

- [23] RAJALINGAM, P.; SHARPE, J.; BAKER, W. Ground rubber tire/thermoplastic composites: effect of different ground rubber tires **Rubber Chemistry and Technology**. v. 66, p. 664-667, 1993.
- [24] Disponível em <http://www.irwd.com/Conservation/synturf.php> (acesso em 30/10/2006).
- [25] Disponível em <http://www.epa.gov/garbage/tires/ground.htm> (acesso em 30/10/2006).
- [26] Disponível em http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/tires/civil_eng.htm (acesso em 30/10/2006).
- [27] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Special Technical Publication N184A: Glossary of Terms Relating to Rubber and Rubber Technology, v. 29, 1987.
- [28] NAH, C.; KAANG, S. Rheological and mechanical properties of styrene-butadiene rubber compounds containing rubber powder vulcanizates **Journal of Polymer Engineering** v. 17, n. 4, p. 323-338, 1997.
- [29] GIBALA, G.; HAMED, R. Cure and mechanical behavior of rubber compounds containing ground vulcanizates. Part I – Cure Behavior **Rubber Chemistry and Technology** v. 67, p. 636-648, 1994.
- [30] DIERKES, W. Solutions to the rubber waste problem incorporating the use of recycled rubber **Rubber World** v. 214, n. 2, p. 25-31, 1996.
- [31] YEHIA, A. A.; ISMAIL, M. N.; HEFNY, Y. A.; ABDEL-BARY, E. M.; MULL, M. A. Mechano-chemical reclamation of waste rubber powder and its effect on the performance of NR and SBR vulcanizates **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 36, p. 109-123, 2004.
- [32] ISHIAKU, U. S.; CHONG, C. S.; ISMAIL, H. Determination of optimum DeLink-R concentration in a recycled rubber compound **Polymer Testing** v.18, p. 621-633, 1999.

- [33] KOHLER, R.; O'NEILL, J. New technology for the devulcanization of sulfur-cured scrap elastomers **Rubber World** v. 216, n. 2, p. 32-36, 1997.
- [34] DE, D.; DAS, A.; DE, D.; DEY, B.; DEBNATH, S. C.; ROY, B. C. Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent **European Polymer Journal** v. 42, p. 917-927, 2006.
- [35] ISAYEV, A. I.; CHEN, J.; TUKACHINSKY, A. Novel ultrasonic technology for devulcanization of waste rubbers **Rubber Chemistry and Technology** v. 68, p. 267-280, 1995.
- [36] TUKACHINSKY, A.; SCHWORM, D.; ISAYEV, A. I. Devulcanization of waste tire rubber by powerful ultrasound **Rubber Chemistry and Technology** v. 69, p. 92-103, 1996.
- [37] LEVIN, V. Y.; KIM, S. H.; ISAYEV, A. I.; MASSEY, J.; VON MEERWALL, E. Ultrasound Devulcanization of sulfur vulcanized SBR: crosslink density and molecular mobility **Rubber Chemistry and Technology** v. 69, p. 104-114, 1996.
- [38] OH, J. S.; ISAYEV, A. I. Continuous ultrasonic devulcanization of unfilled butadiene rubber **Journal of Applied Polymer Science** v. 93, p. 1166-1174, 2004.
- [39] YU, V.; KIM, S. H.; ISAYEV, A. I. Effect of crosslink type on the ultrasound devulcanization of SBR vulcanizates **Rubber Chemistry and Technology** v. 70, p. 641-649, 1997.
- [40] SEKHAR, B. C.; KORMER, V. A.; SOTNIKOVA, E. N.; MORONYUK, V. P.; TRUNOVA, L. N.; NIKITINA, N. A. Reclaiming of elastomeric materials US Patent 5,770,632, 1998.
- [41] DE, D.; MAITI, S.; ADHIKARI, B. Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM). III. Evaluation of properties of NR reclaim **Journal of Applied Polymer Science** v. 75, p. 1493-1502, 2000.

- [42] BILGILI, E.; DYBEK, A.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. A new recycling technology: compression molding of pulverized rubber waste in the absence of virgin rubber **Journal of Elastomers and Plastics** v. 35, p. 335-256, 2003.
- [43] BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion process: Part II. Powder characterization **Powder Technology** v. 115, p. 277-289, 2001.
- [44] MORIN, J. E.; WILLIAMS, D. E.; FARRIS, R. J. A novel method to recycle scrap tyres: high-pressure high-temperature sintering **Rubber Chemistry and Technology** v. 75, p. 955-968, 2002.
- [45] TRIPATHY, R.; MORIN, J. E.; WILLIAMS, D. E.; EYLES, S. J.; FARRIS, R. J. A novel approach to improving the mechanical properties in recycled vulcanized NR and its mechanisms **Macromolecules** v. 35, p. 4616-4627, 2002.
- [46] BLEYIE, P. L. Influence of morphology and particle size of powdered rubber on mill processing **Rubber Chemistry and Technology** v. 48, p. 254-262, 1975.
- [47] FARAHANI, T. D.; BAKHSHANDEH, G. R.; ABTAHI, M. Mechanical and Viscoelastic Properties of Natural Rubber/Reclaimed Rubber Blends **Polymer Bulletin** v. 56, p. 495-505, 2006.
- [48] NELSON, P. A.; KUTTY, S. K. N. Cure Characteristics and Mechanical Properties of Butadiene Rubber/Whole Tyre Reclaimed Rubber Blends **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology** v. 18, p. 85-97, 2002.
- [49] ISMAIL, H.; NORDIN, R.; NOOR, A. M. Cure characteristics, tensile properties and swelling behaviour of recycled rubber powder-filled natural rubber compounds **Polymer Testing** v. 21, p. 565-569, 2002.

- [50] PHADKE, A.A.; BHATTACHARYA, A.K.; CHAKRABORTY S.K.; DE, S.K. Studies of vulcanization of reclaimed rubber, **Rubber Chemistry and Technology**, v. 56, p. 726, 1983.
- [51] PHADKE, A.A.; DE, S.K. Vulcanization of cryo-ground reclaimed rubber, **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 37, p. 776, 1984.
- [52] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de Resíduos Sólidos**. NBR 10007, 2004.
- [53] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Rubber Compounding Materials—Determination of Particle Size Distribution of Vulcanized Particulate Rubber**. ASTM D 5644-96.
- [54] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA)**. ASTM D 6370-99.
- [55] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science**, Chichester: J. Wiley & Sons, 158 p., 1994.
- [56] VILETTI, M. A.; CRESPO, J. S.; SOLDI, M. S.; PIRES, A. T. N.; BORSALI, R.; SOLDI, V. Thermal Degradation of Natural Polymers **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** v. 67, p. 295-303, 2002.
- [57] FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. New York: Cornell University, 672 p., 1953
- [58] JOSEPH, R.; GEORGE, K. E. ; FRANCIS, P. J.; THOMAS, K. T. Studies on the cure characteristics and vulcanizate properties of 50/50 NR/BR blend **International Journal of Polymeric Materials** v. 12, p. 53-64, 1987.
- [59] LOO, C. T. High temperature vulcanization of elastomers: 2. Network structures in conventional sulphenamide-sulphur NR vulcanizates **Polymer** v. 15, p. 357-365, 1974.

- [60] LOO, C. T. High temperature vulcanization of elastomers: 3. Network structure of efficiently vulcanized NR mixes **Polymer** v. 15, p. 729-737, 1974.
- [61] HAGEN, R.; SANMEN, L.; STENBERG, B. Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of NR **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics** v. 34, p. 1997-2000, 1996.
- [62] SOMBATSOMPOP, N. Analysis of cure characteristics on cross-link density and type, and viscoelastic properties of NR **Polymer-Plastics Technology and Engineering** v. 37, p. 333-349, 1998.
- [63] APREM, A. S.; MATHEW, G.; JOSEPH, K.; MATHEW G.; THOMAS, S. A new binary accelerator system for sulphur vulcanization for NR **Kautschuk Gummi Kunststoffe** v. 52, p. 576-585, 1999.
- [64] MUKHOPAHYAY, R.; DE, S. K. Effect of elevated temperature on the unaccelerated and accelerated sulfur vulcanization of NR **Rubber Chemistry and Technology** v. 51, p. 704-717, 1978.
- [65] BRANDRUP, J; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. 4. ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 1999.
- [66] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 366 p., 2001.
- [67] THOMAS, K. T.; MATHEW, N. M.; JOSEPH, R. Studies on the processability of different forms of natural rubber using torque-rheometer **International Journal of Polymeric Materials** v. 41, p. 207-214, 1998.
- [68] HAAKE MESS-TECHNIK Laboratory Information: Energy Calculation in Mixers – Torque and Specific Mechanical Energy.
- [69] PAWLOWSKI, H.; DICK, J. Viscoelastic characterization of rubber with a new dynamic mechanical tester **Rubber World** v.206, n. 3, p.35-40, 1992.

- [70] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Rubber – Measurement of unvulcanized rheological properties using rotorless shear rheometers.** ASTM D 6204-99.
- [71] SOMMER, J. G. Physical properties and their meaning (Second part) **Rubber World** v. 214, n. 3, p. 16-19, 1996.
- [72] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard Test Methods for Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter.** ASTM D 2084-01.
- [73] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Practice for Rubber – Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets.** ASTM D 3182-89.
- [74] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastics Elastomers – Tension.** ASTM D 412-98.
- [75] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard Test Methods for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastics Elastomers:** ASTM D 624-98.
- [76] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard Test Methods for Rubber Products – Chemical Analysis:** ASTM D 297-93.
- [77] Sommer, J. G. Physical properties and their meaning (Third part) **Rubber World** v. 214, n. 5, p. 15-18, 1996.
- [78] SOMMER, J. G. Physical properties and their meaning (Fifth part) **Rubber World** v. 215, n. 3, p. 18-19, 1996.
- [79] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard Test Methods for Rubber Property – Durometer Hardness** ASTM D 2240-97.

- [80] WEAST, R. C. **CRC handbook of chemistry and physics**. 60.ed. New York: CRC Press, 1980.
- [81] **DICK, J. S.; PAWLOWSKI, H. Rubber characterization by applied strain variations using the rubber process analyzer** Rubber World v. **211**, n. **4**, p. **20-26**, **1995**.
- [82] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EDUFSCAR, 2000.
- [83] LOO, C. T.; PORTER, M.; TIDD, B. K. Sulfur Vulcanization with two plateaus – Formation of an Inhibitor During Vulcanization? **Rubber Chemistry and Technology** v. **61**, p. 173-185, 1988.