

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

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CELULARES
À BASE DE RESÍDUO DE SBR PROVENIENTE DA INDÚSTRIA
CALÇADISTA

MARINES MASSAROTTO

CAXIAS DO SUL
2007

MARINES MASSAROTTO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CELULARES
À BASE DE RESÍDUO DE SBR PROVENIENTE DA INDÚSTRIA
CALÇADISTA**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de
Mestre em Engenharia e Ciências s Materiais.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mara Zeni Andrade
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva
Crespo**

Caxias do Sul

2007

“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CELULARES À BASE DE RESÍDUO DE SBR PROVENIENTE DA INDÚSTRIA CALÇADISTA”

Marines Massarotto

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 Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Reciclagem de Materiais Poliméricos.

Caxias do Sul, 13 de dezembro de 2007.

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Mara Zeni Andrade (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo (Co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof^o. Dr. Paulo Jansem de Oliveira
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof^o. Dr. Ademir José Zattera
Universidade de Caxias do Sul

Prof^o. Carlos Alberto Costa, Ph.D.
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHO APRESENTADO

Congresso: 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais –
CBECIMAT – Foz do Iguaçu- PR, 2006

Título: Characterization of Ground SBR-R Scraps from Shoe Industry

Autores: Marines Massarotto, Janaina. da Silva Crespo, Ademir. José Zattera, Mara
Zeni

ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

Periódico: Materials Research (em 22/09/2006)

Título: Characterization of Ground SBR-R Scraps from Shoe Industry

Autores: Marines Massarotto, Janaina da Silva Crespo, Ademir José Zattera, Mara
Zeni

DEDICATÓRIA

Ao meu querido filho Bruno

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e pela presença em todos os momentos;

Ao meu filho e a minha família pelo incentivo e por aceitar minhas “ausências”;

Ao Prof^o. Enestor Dallegrave pela grande ajuda para a realização deste projeto e principalmente por entender que a qualificação não pode ser pensada exclusivamente a partir dos atributos dos cargos, pois estes são específicos a uma dada situação de trabalho;

Á Prof^a. Dr^a Mara Zeni Andrade por sua valiosa orientação, por confiar em minhas possibilidades e conduzir-me na realização deste projeto;

Á Prof^a. Dr^a Janaina da Silva Crespo pela orientação, amizade e dedicação na elaboração desse trabalho;

Ao Professor Dr^o. Israel Jacob Rabim Baumvol pela dedicação e competência na coordenação do Programa de Mestrado em Materiais;

Á Prof^a Dr^a. Regina Célia Reis Nunes pelos seus valiosos ensinamentos;

Ao Prof^o. Dr. Ademir José Zattera pela sua contribuição nas análises de microscopia eletrônica de varredura;

Aos professores e funcionários do LPOL pelas contribuições nos ensaios realizados para o desenvolvimento desse projeto;

Aos bolsistas, Aline Zanchet, Renan Demori e Rosiana Boniatti pelo inestimável apoio na execução das misturas e dos ensaios realizados;

A empresa Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda pela borracha fornecida;

A Central de Resíduos de Três Coroas pela doação do resíduo utilizado no desenvolvimento dessa dissertação;

Ao Supervisor Miguel Ângelo Frizzo e a todos os colegas do setor de compras da Universidade de Caxias do Sul pelo apoio, incentivo e paciência;

Aos meus amigos pelo incentivo e pelos momentos de descontração sempre tão importantes;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização desta dissertação.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS.....	3
2.1.1 Mecanismo de formação de espumas.....	4
2.1.1.1 Formação (nucleação) da bolha.....	5
2.1.1.2 Crescimento da bolha.....	6
2.1.1.3 Estabilização da bolha.....	7
2.1.2 Agentes expansores.....	8
2.1.2.1 Azodicarbonamida (ACA).....	8
2.2 PROCESSO DE EXPANSÃO DE BORRACHAS.....	10
2.3 COPOLI(BUTADIENO-ESTIRENO) (SBR).....	14
2.4 A TECNOLOGIA DA BORRACHA.....	16
2.5. RECICLAGEM DE BORRACHAS.....	20
2.5.1 Processamento de resíduos de borracha.....	21
2.5.3 Recuperação dos resíduos de borracha.....	22
2.5.4 Reutilização dos resíduos de borracha.....	24
2.6 BORRACHA COMO MATERIAL NA INDÚSTRIA CALÇADISTA.....	25
3 OBJETIVOS.....	28

3.1 Objetivo geral.....	28
3.2 Objetivos específicos.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 MATERIAIS.....	29
4.2 EQUIPAMENTOS.....	30
4.3 MÉTODOS.....	31
4.3.1 Moagem do SBR-r.....	31
4.3.2 Caracterização do SBR-r.....	31
4.3.2.1 Análise granulométrica.....	31
4.3.2.2 Análise térmica.....	32
4.3.2.3 – Análise morfológica.....	32
4.3.2.4 Teor de gel.....	32
4.3.3. Preparação dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r.....	33
4.3.4 Preparação dos corpos de prova.....	34
4.3.5 Caracterização dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r.....	34
4.3.5.1 Reometria.....	34
4.3.5.2 Densidade.....	35
4.3.5.3 Dureza.....	35
4.3.5.4 Resistência à tração na ruptura e ao rasgamento.....	35
4.3.5.5 Análise Morfológica.....	36
4.3.5.6 Determinação da densidade de ligações cruzadas.....	36
4.4 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS CELULARES DE SBR/SBR-r.....	38
4.4.1 Caracterização dos compósitos celulares de SBR/SBR-r.....	41
4.4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	41
4.4.1.2 Densidade aparente.....	41

4.4.1.3	Análise morfológica.....	42
4.4.1.4	Determinação da densidade de ligações cruzadas.....	42
4.4.1.5	Calorimetria diferencial por varredura (DSC).....	42
4.4.1.6	Deformação permanente à compressão (DPC).....	43
4.4.1.7	Resistência à compressão.....	43
4.4.1.8	Resistência ao rasgamento.....	44
4.4.1.9	Envelhecimento acelerado.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SBR-r.....	45
5.1.1	Análise granulométrica.....	45
5.1.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	46
5.1.3	Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	47
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
5.1.5	Teor de gel.....	50
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS SÓLIDOS DE SBR/SBR-r.....	50
5.2.1	Propriedades reométricas.....	50
5.2.2	Densidade e dureza.....	54
5.2.3	Propriedades mecânicas.....	55
5.2.4	Determinação da densidade de ligações cruzadas.....	58
5.2.5	Análise morfológica.....	59
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CELULARES DE SBR/SBR-r.....	63
5.3.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	63
5.3.2	Densidade aparente.....	65
5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
5.3.4	Densidade de ligações cruzadas.....	68

5.3.5	Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	69
5.3.6	Deformação permanente à compressão (DPC).....	74
5.3.7	Resistência à compressão.....	75
5.3.8	Resistência ao rasgamento.....	76
5.3.9	Envelhecimento acelerado.....	77
6	CONCLUSÕES.....	81
7	SUGESTÕES.....	83
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
9	ANEXOS.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografia (MEV): (a) espuma de poliestireno com célula fechada; (b) espuma de poliestireno com célula aberta.....	4
Figura 2 – Mecanismo de formação das espumas: (a) nucleação da bolha; (b), (c), (d) crescimento da bolha; (e), (f) estabilização da bolha.....	5
Figura 3 – Estrutura química da azodicarbonamida (ACA).....	9
Figura 4 – Relação entre plasticidade versus temperatura/tempo vulcanização de espumas de borrachas.....	11
Figura 5 – Síntese do SBR por emulsão.....	15
Figura 6 - Consumo mundial das borrachas sintéticas de 2005 a 2012.....	16
Figura 7 - Consumo nacional das borrachas sintéticas de 2005 a 2012.....	16
Figura 8 – Relação entre as propriedades das borrachas vulcanizadas em função da densidade de ligações cruzadas.....	17
Figura 9 – Rede de ligações cruzadas em borrachas vulcanizadas com o uso do enxofre como acelerador.....	18
Figura 10 – Evolução dos materiais nos solados de calçados de 2001 a 2004..	26
Figura 11 – Porcentagem de material polimérico nos resíduos da indústria calçadista.....	26
Figura 12 - Amostras de SBR-r: (a) SBR-r retalhos; (b) SBR-r moído (24-100 mesh).....	31
Figura 13 – Etapas de obtenção dos compósitos celulares de SBR/SBR-r.....	39
Figura 14 – Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r moído.....	46
Figura 15 – Análise termogravimétrica do SBR-r (taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ ; atmosfera de N ₂ , fluxo de 50 mL.min ⁻¹).....	47
Figura 16 – Análise de DSC: (a) SBR-r, (b) SBR-virgem (fluxo de N ₂ , taxa de aquecimento de 30 °C.min ⁻¹).....	48
Figura 17 – Micrografias (MEV) do SBR-r: (a) aumento de 25 x; (b) aumento de 100 x e (c) aumento de 500 x (com metalização Au).....	49
Figura 18 – Curvas reométricas (torque x tempo) dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r com várias composições.....	51

Figura 19 – Variação do torque com a adição de SBR-r (M_L torque mínimo; M_H torque máximo).....	52
Figura 20 – Diferença entre torques com a adição de SBR-r (M_L torque mínimo; M_H torque máximo)	53
Figura 21 – Variação do tempo de pré-cura e de cura dos compósitos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo	53
Figura 22 – Variação da taxa de cura (CRI) dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo.....	54
Figura 23 – Resultados da resistência ao rasgamento dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo.....	58
Figura 24 – Resultados da densidade de ligações cruzadas dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo.....	59
Figura 25 – Micrografias (MEV) das superfícies dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem óleo em aumento de 100 x: (a) 100/0/0; (b) 90/10/0; (c) 80/20/0; (d) 70/30/0.....	60
Figura 26 – Micrografias (MEV) das superfícies dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r com 10 phr de óleo em aumento de 100 x: (a) 100/0/10; (b) 90/10/10; (c) 80/20/10; (d) 70/30/10.....	61
Figura 27 – Micrografias (MEV) das superfícies dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem óleo em aumento de 500 x: (a) 100/0/0; (b) 90/10/0; (c) 80/20/0; (d) 70/30/0.....	62
Figura 28 – Micrografias (MEV) das superfícies dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r com 10 phr de óleo em aumento de 500 x: (a) 100/0/10; (b) 90/10/10; (c) 80/20/10; (d) 70/30/10.....	63
Figura 29 – Análise da derivada de decomposição térmica (DTG) do agente expansor azodicarbonamida (taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; atmosfera de N_2 , fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).....	64
Figura 30 – Análise da derivada de decomposição térmica (DTG) do compósito 100/0 com 2 phr de agente expansor azodicarbonamida (taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; atmosfera de N_2 , fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).....	65
Figura 31 – Micrografias (MEV) dos compósitos celulares de SBR/SBR-r, com aumento de 20x: (a) 100/0; (b) 90/10; (c) 80/20; (d) 70/30 (fraturados com N_2 líquido e recobertos por uma camada de Au)...	67
Figura 32 – Resultados do diâmetro das células dos compósitos de SBR/SBR-r com 2 phr de azodicarbonamida.....	68

Figura 33 – Resultados da densidade de ligações cruzadas dos compósitos sólidos e celulares de SBR/SBR-r.....	69
Figura 34 - Termogramas de DSC (primeira e segunda corridas) do compósito celular 100/0, (fluxo de 50 mL·min ⁻¹ de N ₂ e taxa de aquecimento de 30 °C·min ⁻¹).....	70
Figura 35 - Termogramas de DSC (primeira e segunda corridas) do compósito celular 90/10 (fluxo de 50 mL·min ⁻¹ de N ₂ e taxa aquecimento de 30 °C·min ⁻¹).....	71
Figura 36 - Termogramas de DSC (primeira e segunda corridas) do compósito celular 80/20 (fluxo de 50 mL·min ⁻¹ de N ₂ e taxa aquecimento de 30 °C·min ⁻¹).....	72
Figura 37 - Termogramas de DSC (primeira e segunda corridas) do compósito celular 70/30 (fluxo de 50 mL·min ⁻¹ de N ₂ e taxa aquecimento de 30 °C·min ⁻¹).....	73
Figura 38 – Resultados da deformação permanente à compressão, a 23 °C e a 70 °C, dos compósitos celulares de SBR desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r	75
Figura 39 – Resultados da resistência à compressão, com deformação de 50 e 75 %, dos compósitos celulares de SBR desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r.....	75
Figura 40 – Resultados da resistência ao rasgamento dos compósitos celulares de SBR desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r..	76
Figura 41 – Resultados da resistência ao rasgamento dos compósitos sólidos e celulares de SBR desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r.....	77
Figura 42 – Resultados da densidade de ligações cruzadas após o envelhecimento, a 70 °C por 96 h, dos compósitos sólidos, celulares e celulares envelhecidos, desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r	78
Figura 43 – Resultados entre a retenção da resistência ao rasgamento dos compósitos celulares de SBR após o envelhecimento a 70 °C por 96 h e o teor de SBR-r.....	79
Figura 44 – Resultados entre a retenção da resistência à compressão dos compósitos celulares de SBR, após o envelhecimento a 70 °C por 96 h, e o teor de SBR-r.....	79
Figura 45 – Resultados entre a retenção da deformação permanente à compressão a 23 °C dos compósitos celulares de SBR, após o envelhecimento a 70 °C por 96 h, e o teor de SBR-r.....	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do pó de borracha reciclada (Fang e Colaboradores)	22
Tabela 2 – Propriedades do SBR 1502 da Petroflex Ind. Com. Ltda.....	29
Tabela 3 – Formulação usada nos compósitos de SBR/SBR-r.....	33
Tabela 4 – Seleção e granulometria do SBR-r moído.....	45
Tabela 5 – Parâmetros reométricos dos compósitos de SBR/SBR-r.....	51
Tabela 6 – Densidade e dureza dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo.....	55
Tabela 7 – Propriedades mecânicas dos compósitos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo.....	56
Tabela 8 – Energia de ruptura dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo.....	57
Tabela 9 - Densidade aparente dos compósitos celulares de SBR/SBR-r.....	66
Tabela 10 – Energias nas transições térmicas dos compósitos celulares de SBR/SBR-r.....	74
Tabela 11 – Dados obtidos após o envelhecimento acelerado dos compósitos celulares de SBR/SBR-r.....	77

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACA: azodicarbonamida
ACM: poliacrilato
ASTM: American Society for Testing and Materials Standards
CR: policloropreno
CRI: índice de velocidade de cura
DPC: deformação permanente à compressão
DSC: análise de calorimetria exploratória diferencial
DTG: derivada da curva de decomposição térmica
EDS: espectro de energia dispersada
EPDM: copoli(etileno-propileno-dieno)
EVA: copoli (etileno-acetato de vinila)
MEV: microscopia eletrônica de varredura
M_H: torque máximo
M_L: torque mínimo
NR: borracha natural
NBR: copoli (butadieno-acrilonitrila)
PE: polietileno
phr: partes por cem de resina
PS: poli(estireno-butadieno)
PVC: poli(cloreto de vinila)
SBR: copoli(estireno-butadieno)
SBR-r: resíduo de copoli(estireno-butadieno)
TBBS: N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida
T_g: temperatura de transição vítrea
TGA: análise termogravimétrica
TR: borracha termoplástica
ts₁: tempo de pré-vulcanização
t₉₀: tempo ótimo de vulcanização
ZnO: óxido de zinco

RESUMO

Compósitos sólidos de borracha de copoli(butadieno-estireno) (SBR) com resíduos de SBR expandidos (SBR-r), oriundos da indústria calçadista, foram desenvolvidos para posterior obtenção de compósitos celulares, buscando viabilizar a utilização desses resíduos. O teor incorporado de SBR-r variou de 0 a 30 phr. O resíduo recebido na forma de aparas foi transformado em um pó fino e caracterizado quanto a sua composição química, granulometria, propriedades térmicas, morfologia e teor de gel. Os compósitos sólidos e celulares foram preparados em misturador de cilindro, prensados e analisados quanto às propriedades reométricas, físicas, térmicas, mecânicas e morfológicas. Algumas propriedades dos compósitos celulares foram estudadas antes e após o envelhecimento acelerado. Verificou-se que as propriedades dos compósitos sólidos com até 20 phr melhoraram com a incorporação do resíduo, sendo esse o limite máximo a ser adicionado sem perdas significativas de propriedades. Os resultados obtidos para os compósitos celulares permitiram concluir que o gás gerado pela decomposição do agente expensor (azodicarbonamida) alterou a estrutura do elastômero, rompendo algumas ligações cruzadas. As propriedades finais dos compósitos celulares foram dependentes da quantidade de elastômero presente na formulação, da quantidade de agente expensor, do controle dos parâmetros de processo e do teor de SBR-r adicionado. Os compósitos celulares apresentaram estrutura de células fechadas, distribuição do tamanho médio dos poros inferiores a $10\ \mu$ e uma densidade média de $0,5\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Palavras Chaves: pó de borracha reciclado, compósitos celulares, SBR, reciclagem, espumas.

ABSTRACT

Rubber compositions of copoly(butadiene-styrene) (SBR) with incorporation of an expanded residue from shoe industry (SBR scraps) were developed aiming later application to obtain cellular composites. The amounts of the incorporated SBR-r varied from 0 to 30 phr. The SBR scraps were ground and the obtained powder (SBR-r) was characterized by chemical composition, granulometry, thermal properties, morphology and gel content. Solids and cellular compositions were prepared on a two roll mill, manufactured using compression molding and were evaluated as for their rheometric, physical, chemical, mechanical, thermal and morphology characteristics. Some of these properties were evaluated before and after accelerated ageing, for the cellular compositions. It was observed that properties are improved on the incorporation of SBR-r content up to 20 phr, for the solids compositions. The results obtained for the cellular compositions showed that the decomposition of foaming chemical agent (azodicarbonamide) affect the elastomer structure because occurring the cross-link destruction. Properties obtained with cellular composite are the result of quantity of elastomeric compound, amount of foaming chemical agent, parameters control process and SBR-r content. The cellular composites samples exhibited closed cell, smaller cell size (less 10 μ) and medium density of 0,50 g·cm⁻³.

Keywords: SBR residue, cellular composites, SBR, recycling, foam

1 INTRODUÇÃO

As espumas poliméricas foram desenvolvidas comercialmente entre os anos de 1940 a 1950. Atualmente existe uma grande variedade de polímeros na forma de espumas, em diferentes estruturas. As espumas possuem muitas vantagens sobre o material não expandido tais como: baixa densidade, amortecimento, boas propriedades de isolamento térmica e acústica e alta resistência, considerando-se a baixa densidade. Em função dessas características esses materiais possuem inúmeras aplicações nos setores de construção, embalagem, recreação, esporte, indústria automotiva e calçadista. O consumo mundial de produtos expandidos foi estimado em 10,4 milhões de toneladas até o início do século XXI [1].

Inicialmente a formulação de elastômeros celulares foi considerada mais como uma arte do que uma ciência. Porém, paralelamente aos avanços tecnológicos desenvolvidos para os materiais sólidos, houve o desenvolvimento dos expandidos que passaram a serem cientificamente projetados, pois a seleção de um material expandido para uma determinada aplicação está diretamente relacionada à natureza química do polímero sólido [2].

O estado do Rio Grande do Sul (RS) é um dos principais fabricantes de calçados do Brasil e a região do Vale do Rio dos Sinos é considerada um dos maiores arranjos produtivos do setor do país [3]. Por isso, a indústria calçadista contribui com grande parcela no desempenho econômico do RS, porém, segundo dados da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) [4], também é responsável por 23 % dos resíduos sólidos gerados, dentre os quais estão os resíduos de poli(estireno-co-butadieno) (SBR) sob a forma de retalhos de palmilhas.

A disposição dos resíduos de borracha causa grandes problemas ambientais, pois a sua degradação natural ocorre após um tempo muito longo devido não somente à presença de ligações cruzadas em sua estrutura, como também de estabilizantes e de outros aditivos [5].

Com o progresso tecnológico na área de reciclagem, o resíduo de borracha vem sendo visto como uma matéria prima de valor com algumas aplicações, tais como: cargas de reforço/enchimento; incorporação em asfalto; pisos para áreas de lazer e recreação entre outros usos.

Nesse contexto, o objetivo dessa dissertação é o estudo do reaproveitamento de um resíduo da indústria calçadista, mais especificamente o resíduo de SBR expandido através do desenvolvimento de compósitos celulares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS

Entre os anos de 1910 e 1920 surgiu o primeiro polímero celular obtido através da borracha natural. Em 1930 teve início o desenvolvimento das espumas rígidas de poliuretano. A partir de 1950, com a introdução comercial das espumas flexíveis de poliuretano, houve grandes inovações na tecnologia das espumas e, até hoje, seu mercado está em constante crescimento, sendo considerada um material de engenharia devido a sua larga faixa de densidades com excelentes propriedades como elevada capacidade de amortecimento, de isolamento térmica e acústica [2,6,7].

Polímeros expandidos ou espumas poliméricas são materiais formados por células constituídas de duas fases, uma matriz sólida na qual está dispersa uma matriz fluída. Se houver mais que uma fase sólida, são consideradas como blendas poliméricas. As espumas são classificadas de acordo com sua estrutura celular, comportamento mecânico, natureza química e densidade [8].

As espumas de células abertas são obtidas por processo de expansão livre, formando células individuais interconectadas de modo que a fase sólida e a fase fluída são contínuas e com capacidade de absorverem líquidos. Apresentam excelente capacidade de absorção de energia e liberação de ondas sonoras, por exemplo: nas espumas de poliuretano a energia sonora é absorvida, principalmente, pela fricção do ar em movimento nos poros interconectados, apresentando maior resistência ao fluxo de ar, e então, melhor absorção acústica [6]. Nas espumas de células fechadas, a fase gasosa está envolvida pela fase sólida, não havendo comunicação entre as células, resultando em uma estrutura mais rígida e com baixa condutividade térmica e são obtidas por processo que mantêm pressão durante a formação da célula (Figura 1) [8].

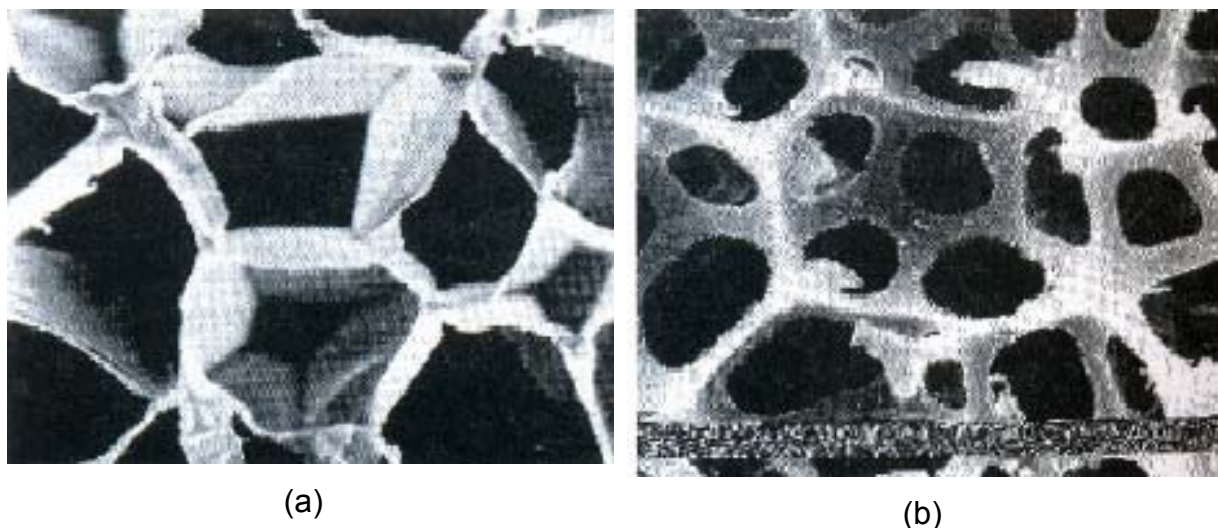


Figura 1 – Micrografia (MEV): (a) espuma de poliestireno com célula fechada;
(b) espuma de poliestireno com célula aberta [9]

As espumas podem ser classificadas como termoplásticas e termorrígidas e suas propriedades físicas, mecânicas, termofísicas e elétricas estão diretamente relacionadas com a densidade, a qual pode variar entre $0,0016$ a $0,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [8]. Espumas produzidas com tamanho de células menores do que 10μ são consideradas microcelulares [10].

2.1.1 Mecanismo de formação de espumas

O mecanismo de formação de espumas é basicamente controlado pela difusão da molécula de um gás no polímero, através de fenômenos físicos ou químicos, os quais ocorrem em três etapas: formação (nucleação) da bolha, crescimento da bolha e estabilização da bolha (Figura 2) [11,12].

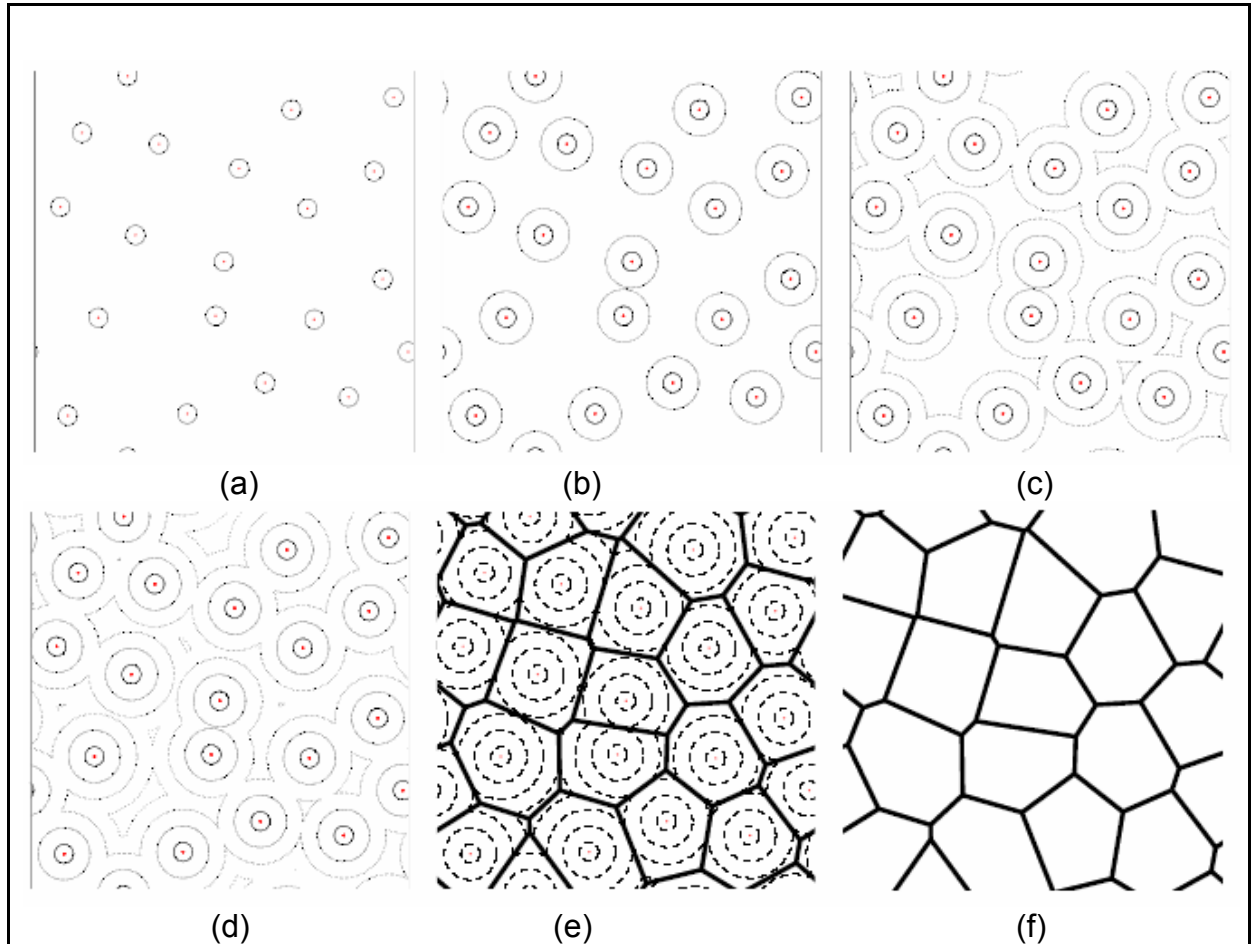


Figura 2 – Mecanismo de formação das espumas: (a) nucleação da bolha; (b), (c), (d) crescimento da bolha; (e), (f) estabilização da bolha [12]

2.1.1.1 Formação (nucleação) da bolha

A primeira etapa na produção de uma espuma é a formação das bolhas de gás no interior da fase líquida, originadas pela ação de agentes de expansão. Quando a bolha é formada em um líquido homogêneo e em uma única fase, é chamada de autonucleação. Se uma segunda fase estiver presente, na forma de um pó fino (agentes expansores, carbonato de cálcio, talco, dióxido de silício, por exemplo) a bolha é gerada na superfície de contato da partícula sólida. Essa partícula sólida é chamada de agente nucleante, a qual possibilita a redução da tensão superficial na interface facilitando a absorção do gás, promovendo assim a formação de microbolhas (Figura 1a) [8].

A quantidade máxima de gás necessária para formação das bolhas é definida como solubilidade. A Lei de Henry (Equação 1) descreve que o volume de gás dissolvido (solubilidade) é dependente da pressão do gás a uma dada temperatura [11]:

$$C_g = K_H \times p \quad \text{equação 1}$$

Onde:

C_g = solubilidade do gás no líquido ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

K_H = constante de equilíbrio ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

p = pressão do gás sobre o líquido (Pa).

Em polímeros amorfos a nucleação celular ocorre homogeneamente, induzindo a uma expansão uniforme, enquanto que em polímeros semi-cristalinos a absorção e difusão ocorre nas regiões amorfas, pois o gás não se dissolve nos cristais. Dessa forma a estrutura celular também é afetada pela morfologia cristalina dos polímeros [11,13].

A concentração de gás na solução saturada determina o volume total de bolhas formadas e conseqüentemente determina a densidade da espuma. A queda de pressão durante a nucleação celular influencia na quantidade de células formadas e no tamanho dos poros. Segundo Zhijuan e colaboradores [13] o controle da temperatura e da velocidade da rosca é importante porque está diretamente relacionado com a formação e difusão dos gases, mantendo assim a pressão necessária para a formação das espumas.

2.1.1.2 Crescimento da bolha

O crescimento das bolhas de uma espuma ocorre pela difusão do gás na fase líquida e é controlado pelo sincronismo entre a geração do gás e a capacidade da deformação da mistura (Figura 1 b, c e d). No início da expansão, quando o volume de gás é pequeno, as bolhas são esféricas. Com o aumento do volume de bolhas a

forma muda para poliedro devido à interação entre as bolhas, o que leva a diminuição da espessura de parede. O tamanho da bolha é dependente da temperatura, da pressão interna do gás e da tensão superficial. Quanto maior for a temperatura, menor será o tamanho da bolha, pois a viscosidade diminui, aumentando a difusão do gás no polímero, o que pode causar o colapso de algumas bolhas e reduzir a densidade celular das espumas [11-13].

2.1.1.3 Estabilização da bolha

O processo de solidificação (estabilização) das bolhas ocorre quando a fase muda de líquido-gás para sólido-gás. Nessa fase a temperatura diminui, reduzindo a difusão do gás, não mantendo assim a pressão de dilatação, impossibilitando o crescimento das células pelo rápido aumento da viscosidade ou pela formação de ligações cruzadas [11-13].

Himanshu e Chen [14] descreveram as diferenças durante o crescimento das bolhas em polímeros com e sem aditivos (sistemas homogêneos e heterogêneos). O estudo foi realizado com polietileno de alta densidade, usando como aditivo nucleante o talco. Verificaram que ocorre acúmulo de gás na interface do polímero aditivado, gerando bolhas maiores, concluindo que em sistemas aditivados podem ser usadas quantidades menores de gás.

O efeito da plastificação durante o crescimento da bolha foi estudado por Chen e colaboradores [15], realizando a expansão do PS com CO₂. Os pesquisadores demonstraram que, mesmo em concentrações baixas de gás, a plastificação aumenta a difusividade do agente de expansão no polímero e com isto aumenta a taxa de crescimento das bolhas.

2.1.2 Agentes expansores

Agentes expansores são compostos que liberam gases quando submetidos a determinadas temperaturas e ou pressões. São classificados como agentes de expansão físicos ou químicos [8,16].

Os agentes expansores físicos podem ser gases aplicados diretamente no polímero fundido, não interferindo em suas propriedades físicas e químicas, permitindo um controle mais preciso do processo. Os gases mais usados são: dióxido de carbono; nitrogênio; hélio; cloro-fluor-carbono; butano e hidrogênio. Em alguns casos, apresentam restrições como riscos de explosões e incêndios. Líquidos de baixo ponto de ebulição, como a água, que volatilizam durante o processamento, também podem ser usados como agentes físicos de expansão [9,16].

Os agentes expansores químicos são classificados como orgânicos e inorgânicos. Os agentes orgânicos conferem poros mais uniformes, em geral produzem espumas de células fechadas, com temperatura de decomposição entre 160 a 200 °C. Compostos de azo e derivados de nitroaminas, hidrazinas, ácidos carboxílicos e sulfônicos, hidrazina, tetrazolas e de uréias são exemplos de agentes expansores químicos orgânicos. Os agentes expansores inorgânicos são mais utilizados para artigos de células abertas e tendem a formar poros com estrutura não uniforme e com temperatura de decomposição entre 100 a 130 °C. Carbonato de amônia, bicarbonato de sódio são exemplos de agentes expansores químicos inorgânicos [17-18].

Os agentes expansores químicos permitem um maior controle da geração de gás do que agentes expansores físicos, através da seleção adequada do tempo e da temperatura de decomposição [17].

2.1.2.1 Azodicarbonamida (ACA)

A 1,1 azobisformamida, também denominada de azodicarbonamida (ACA) (Figura 3) é um pó fino amarelo, não mantém a combustão e seus resíduos de decomposição são brancos, inodoros e não tóxicos. Durante a decomposição, que

ocorre entre 190 a 240 °C, gera um volume de gases de aproximadamente 220 mL·g⁻¹ composto de 33 % de fase gasosa (62 % N₂; 35 % CO₂; 3% NH₃ e CO₂) e 67 % resíduos sólidos [8,17].

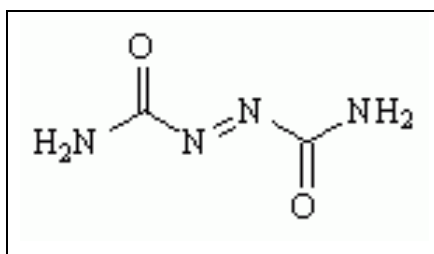


Figura 3 – Estrutura química da azodicarbonamida (ACA) [17]

A temperatura de decomposição da ACA pode ser reduzida com o uso de ativadores, tais como: ácidos; bases; metais orgânicos óxidos; aminas e uréia. O efeito da ativação sobre a taxa de decomposição depende das concentrações e das temperaturas. Os ativadores são classificados em muito fortes, fortes, moderados e fracos. Óxido e estearato de zinco são considerados ativadores muito fortes; a uréia é considerada forte; estearato de bário, estearato de cálcio, ácido cítrico e trietanolamina são considerados moderados; ácido adípico, benzóico, salicílico e óxido de cálcio são fracos [17].

O tamanho da partícula do agente expensor é um fator importante a ser considerado na taxa de decomposição da ACA. Partículas finas se decompõem rapidamente, pois a área superficial é maior, a transferência de calor é mais efetiva e o número de partículas do agente de expansão em contato com o ativador é maior, aumentando sua ação [17].

Reyes-Labarta e colaboradores [19] estudaram as reações e as energias de transições de uma mistura binária de polietileno (PE) e copoli(etileno-acetato de vinila) (EVA) com diferentes concentrações de ACA e de óxido de zinco (ZnO), usando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os autores verificaram que o mecanismo de decomposição do ACA foi diferente para cada matriz polimérica usada (PE ou EVA), sendo que no EVA o efeito foi mais significativo, pois a densidade aparente foi menor. Foi observado que os picos de temperatura nas misturas de PE-ACA e EVA-ACA decrescem com o aumento da

concentração do agente expensor, devido ao efeito de auto-aceleração causado pela sua decomposição. Nesse estudo também foi verificada a influência do ZnO como ativador na temperatura de decomposição do agente expensor, a qual foi reduzida em aproximadamente 25 °C.

Sombatsompop e Lertkamolsin [16] pesquisaram a influência da ACA e do oxibenzeno-sulfonil-hidrazina sobre as propriedades físicas e sobre a densidade de ligações cruzadas da borracha natural. Observaram que a densidade, tamanho médio da célula, resistência à tração, resistência ao rasgamento e dureza diminuem com o aumento da concentração do agente expensor, sendo que os efeitos são menores com o uso da ACA. O valor médio da densidade de ligações cruzadas obtido foi maior com o uso do ACA, fato esse associado às diferenças de decomposição entre os dois agentes de expansão.

El-Lawindy [20] estudou a influência de diferentes concentrações da ACA na propriedade de inchamento na borracha copoli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) com negro de fumo em querosene e benzeno. O autor verificou que as propriedades mecânicas e elétricas diminuíram, pois a incorporação do gás dentro das células da borracha alterou a estrutura do negro de fumo e também a densidade de ligações cruzadas. Com o acréscimo do agente de expansão houve a quebra de algumas ligações cruzadas devido à pressão extra exercida pelo gás nas células.

2.2 PROCESSO DE EXPANSÃO DE BORRACHAS

As espumas de borracha são produzidas geralmente por dois tipos de processos. O processo contínuo que inclui microondas, ar quente, método de cura líquido e cama fluidizada e o processo descontínuo que envolve a vulcanização contendo agente de expansão em molde, sobre pressão e temperatura elevada [1].

O processo descontínuo de obtenção de espumas requer controle da cura e da expansão, o qual depende do balanço de duas reações que ocorrem simultaneamente: a vulcanização da borracha e a decomposição do agente de cura [1].

A relação entre o grau de vulcanização e a formação de espumas está relacionada com a plasticidade que o material atinge durante o processamento. Na

figura 4 pode-se observar o grau de plasticidade e o grau de vulcanização pelo tempo / temperatura e as características do processo [21].

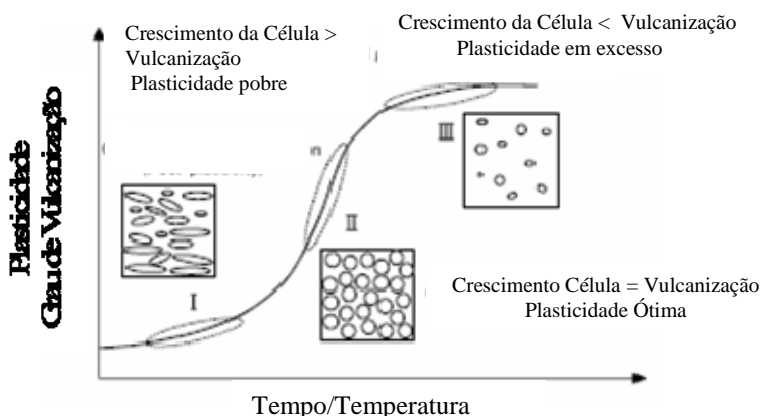


Figura 4 – Relação entre plasticidade versus temperatura/tempo vulcanização de espumas de borrachas [21]

Segundo Shimbo e colaboradores [21], na região *I* (Figura 4) ocorrem maior formação de bolhas, porém a vulcanização é incompleta e, conseqüentemente, ocorre baixa plasticidade. Na região *III* há baixa formação de bolhas devido à elevada progressão da vulcanização e a plasticidade não permite a formação das bolhas. Na região *II* ocorre a formação de bolhas, simultaneamente, com a vulcanização, sendo este o estágio ideal a ser atingido.

De acordo com Wang e colaboradores [1], em alguns casos, a pré-cura da mistura aumenta o módulo impedindo assim o escape do gás antes da formação das bolhas. Por isso é importante um balanço entre a taxa de formação das ligações cruzadas com a taxa de expansão do agente de cura, para que as células geradas não sejam pobres e colapsadas, interferindo, principalmente, nas propriedades de densidade e resistência à compressão.

Xu e colaboradores [23] estudaram os fenômenos de crescimento e colapso de bolha em LDPE com o uso de agente de expansão químico, sob pressão atmosférica, através de um modelo matemático que esclarece os efeitos da difusão e tensão de superfície, viscosidade e elasticidade. Os autores verificaram que a difusão e a concentração do gás gerado têm efeito dominante sobre a formação das bolhas. O diâmetro das bolhas é maior em temperaturas mais baixas, em função da

difusividade do gás ser baixa, sendo então necessário maior quantidade de gás, o que pode levar ao colapso da bolha. Por outro lado, em temperaturas mais altas, mais bolhas são nucleadas e menos gás é usado para o seu crescimento, tendendo ao encolhimento da bolha.

As propriedades das espumas de células fechadas de borracha nitrílica e butílica foram estudadas por Galezewski e Willusz [18]. Os autores verificaram que as propriedades físicas obtidas são em função da quantidade de agente expensor e de elastômeros presentes no material. A excelente resistência à abrasão da borracha nitrílica aumentou em proporção à redução da densidade. Quando comparada com a borracha butílica expandida, a borracha nitrílica de célula fechada apresentou maior resistência à abrasão. A borracha nitrílica expandida apresentou boa resistência à compressão com e sem negro de fumo e a borracha butílica expandida apresentou excelente dissipação de energia e flexibilidade a baixas temperaturas.

Em geral os processos de fabricação das espumas são iguais aos usados na vulcanização convencional e a formulação é a mesma para a borracha sólida, exceto pela adição do agente expensor [16,18,20].

Os estudos das propriedades das espumas poliméricas, em função da sua composição, têm sido realizados com processos por prensagem, por injeção e por extrusão.

Nos processos por prensagem com baixas pressões o composto polimérico é previamente preparado em misturadores de rolos onde é feita a mistura de todos os componentes e a pré-forma do material. Após, a cavidade do molde é parcialmente preenchida com o composto polimérico, sendo que uma mínima força de fechamento do molde é suficiente para manter a pressão criada pela decomposição do agente de expansão, sob temperaturas elevadas [18].

Muitos autores utilizaram esse processo em seus estudos como, por exemplo, Guriya e Trypathi [24] que determinaram as propriedades da borracha de copoli(etileno-propileno-dieno) (EPDM), de célula fechada, aditivada com sílica. Lawindy [25] dedicou-se ao estudo das propriedades físicas, mecânicas e elétricas da borracha expandida de EPDM; Sombatsompop e Lertkamolsin [16] estudaram o efeito do agente de expansão químico sobre a propriedade de inchamento de elastômeros expandidos.

Na moldagem por injeção são produzidas espumas estruturais, com o uso de agentes de expansão físicos ou químicos. O agente físico é introduzido no molde após a plastificação do polímero, enquanto que o agente químico é adicionado juntamente com o polímero e se decompõe no cilindro de injeção. A quantidade de material a ser injetada deve ser menor do que a necessária para permitir a expansão e o preenchimento total do molde. O processo é realizado a baixas pressões, pois a pressão resultante é apenas a gerada pelo agente expensor, com velocidade de injeção alta. A espuma obtida apresenta uma camada superficial sólida (pele) e o núcleo expandido. A distribuição e o tamanho das células são controlados pela temperatura e velocidade de injeção, pela temperatura e pressão do molde [9,26-27].

Sampaio [28] em sua dissertação de mestrado estudou a influência dos parâmetros de injeção sobre as propriedades das espumas obtidas. Verificou que a qualidade de uma espuma estrutural é dependente das condições de processamento utilizadas.

O processo de extrusão para obtenção de espumas pode ser realizado com agentes de expansão químicos e físicos. Com o uso de agentes expansores químicos o processo é semelhante ao convencional, pois a expansão do material ocorre na saída da matriz. Nesse processo é necessário um controle rigoroso da temperatura, pois a decomposição do agente expensor ocorre na zona de plastificação.

Para o processamento com o uso de agentes físicos é necessário injetar o gás em um ponto do cilindro da extrusora onde o polímero já esteja fundido. Nesse momento ocorre redução drástica da viscosidade do fundido o que leva à formação de espumas de células abertas. Para obter espumas de células fechadas é necessário controlar o processo para que a temperatura seja mantida, aumentando assim a viscosidade da massa [6, 29].

Xu e colaboradores [30] obtiveram espumas de polipropileno através do processo de extrusão com rosca simples e o uso de agente de expansão químico, para estudar os efeitos da formulação e parâmetros de processos, tais como: viscosidade da matriz polimérica; uso de diferentes agentes expansores; auxiliares de processo e agentes reticulantes; velocidade da rosca; temperatura e forma da matriz. Verificaram que as espumas obtidas com PP de menor índice de fluidez apresentaram melhor qualidade, que o agente de expansão azodicarbonamida

produz maiores volumes de expansão e que o uso de agentes reticulantes e auxiliares de processos diminuem o efeito da viscosidade da matriz polimérica sobre o processo de expansão. A extrusão com temperatura de aproximadamente 155 °C, velocidade da rosca entre 16 a 48 rpm e otimização do formato da matriz, também contribuíram para a obtenção de espumas de melhor qualidade.

2.3 COPOLI(BUTADIENO-ESTIRENO) (SBR)

As borrachas de butadieno estireno começaram a ser produzidas na Alemanha em 1929, com o objetivo de substituir a borracha natural (NR), porém suas propriedades não eram alcançadas e sua produção só começou a partir da Segunda Guerra Mundial, principalmente devido às restrições às fontes de NR. Nessa época o material foi introduzido como Buna-S, na Alemanha e GR-S nos Estados Unidos. Em 1950 foi denominada, com aceitação universal, de copoli(butadieno-estireno) (SBR). O produto desenvolvido era facilmente vulcanizável e acabou se transformando num produto líder do mercado mundial, por apresentar um bom balanço de propriedades a baixo custo [31].

A produção de SBR começou na Alemanha, através da polimerização por emulsão a 50 °C, contendo aproximadamente 70% de butadieno e 30 % de estireno. Em 1950 a polimerização passou a ser realizada a frio (abaixo de 5°C), através do uso de um sistema de oxi-redução. Por volta de 1960, o SBR passou a ser produzido também pela polimerização em solução [31].

As propriedades do SBR são dependentes do tipo de polimerização; da configuração da cadeia polimérica; da variação do teor de butadieno/estireno; dos aditivos utilizados como óleo extensor e antioxidantes. A obtenção por polimerização em emulsão confere maior resistência à flexão dinâmica e ao atrito. Os SBR produzidos com alto teor de insaturações têm baixa resistência ao rolamento e alto coeficiente de atrito [31-32].

O SBR obtido por emulsão (Figura 5) geralmente possui 23% de estireno disperso ao acaso com butadieno nas cadeias principais. Os SBR em solução contêm a mesma quantidade de estireno, mas ocorrem formações de copolímeros em distribuição ao acaso e em bloco [31,33].

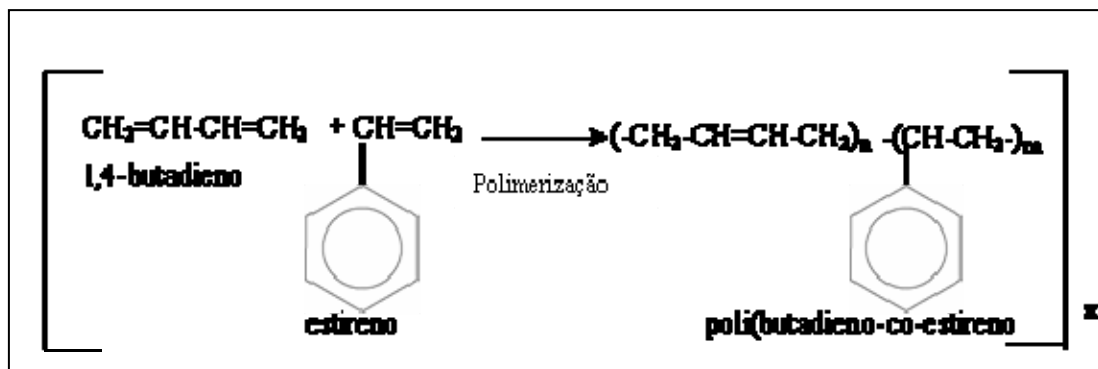


Figura 5 – Síntese do SBR por emulsão [33]

Em relação à borracha natural o SBR apresenta maior resistência à abrasão; à flexão; ao calor; ao envelhecimento e melhor retenção e uniformidade de cor. Porém apresenta menor resiliência, menor resistência ao ozônio e a solventes [31,33]. Essas diferenças são devido à estrutura química da NR que permite a formação de maior número de ligações cruzadas [34].

O SBR quando comparado às borrachas insaturadas como copoli(etileno-propileno-dieno) (EPDM), os poli(acrilatos) (ACM), policloropreno (CR) e às borrachas nitrílicas (NBR) apresenta menor resistência a solventes, hidrocarbonetos e óleos e baixa resistência ao ozônio [31].

O SBR obtido na forma de compósitos com negro de fumo (25 a 50 phr) e hidróxido de alumínio (acima de 125 phr) adquire elevadas propriedades mecânicas, resistência térmica a um baixo custo [35].

Aproximadamente 70% dos SBRs produzidos são usados na indústria de pneus e o restante divide-se em aplicações generalizadas na indústria como: solados; tapetes; correias; mangueiras; adesivos; revestimentos de cilindros e auto-peças [31-32].

A produção nacional e mundial de SBR está em constante crescimento (Figuras 6 e 7). As estatísticas e estimativas projetadas para 2005 a 2012 mostram que o SBR é o que mais apresenta crescimento entre as borrachas sintéticas. Este fato está diretamente ligado ao aumento o consumo de borracha para a fabricação de pneus [36].

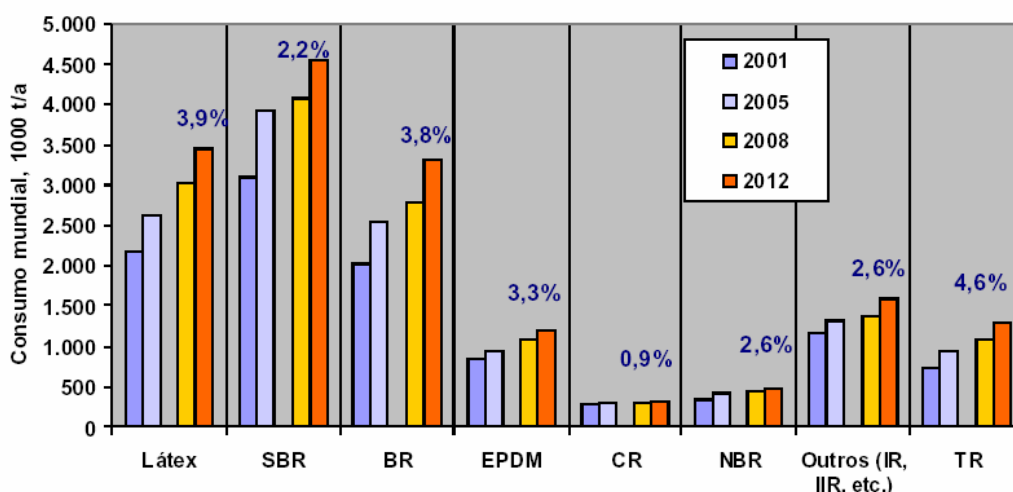


Figura 6 - Consumo mundial das borrachas sintéticas de 2005 a 2012 [36]

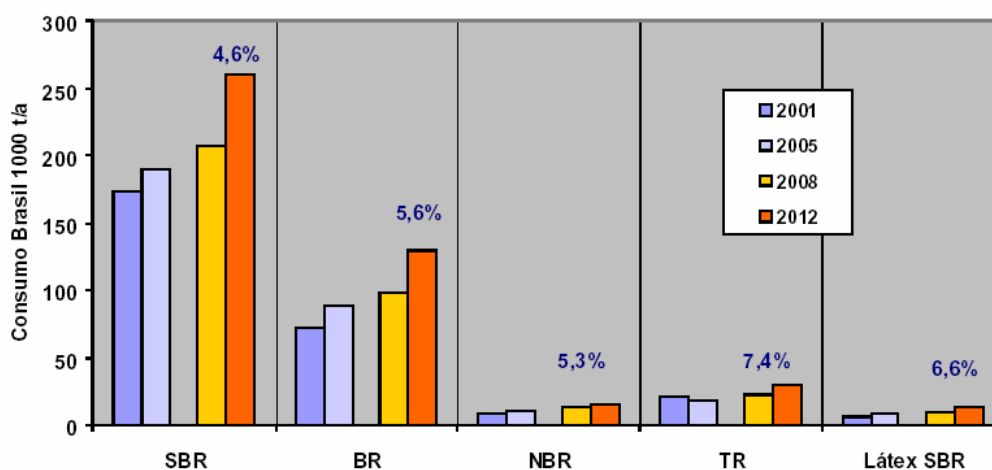


Figura 7 - Consumo nacional das borrachas sintéticas de 2005 a 2012 [36]

2.4 A TECNOLOGIA DA BORRACHA

As borrachas natural e sintética, não vulcanizada, são moles e pegajosas, não mantêm a forma após sofrerem deformação e possuem baixa resistência à abrasão, portanto não podem ser usadas na obtenção de artefatos antes da vulcanização [37].

A vulcanização é um processo de formação de ligações cruzadas nas moléculas do polímero, desenvolvendo uma estrutura tridimensional rígida com

resistência proporcional à quantidade dessas ligações, através de métodos químicos. O termo vulcanização está ligado ao processo em que ocorre reticulação a base de enxofre enquanto que o termo cura refere-se à reticulação de forma genérica sem enxofre [38-39].

A formação dessa rede tridimensional da borracha vulcanizada confere novas propriedades ao material como: aumento do módulo de elasticidade; aumento da força de retração; diminuição da plasticidade; aumento da rigidez e da resistência à tração; aumento da resistência à degradação por oxidação; maior resistência ao calor e ao frio, tornando o material insolúvel e infusível. Porém essas propriedades não se desenvolvem a uma mesma razão como pode ser observado na figura 8 [37]. Essas propriedades também estão relacionadas à capacidade de controle do processo de vulcanização, o qual é um mecanismo complexo e ainda não completamente entendido, pois desenvolve reações simultâneas e consecutivas [38].

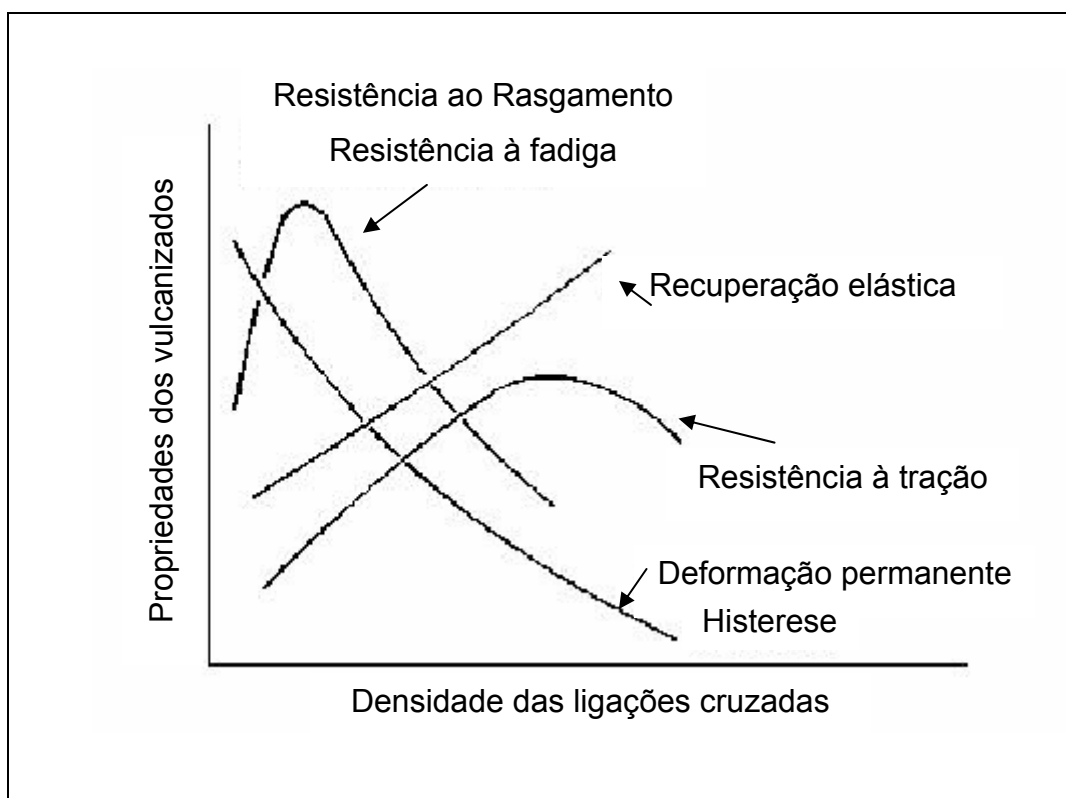


Figura 8 – Relação entre as propriedades das borrachas vulcanizadas em função da densidade de ligações cruzadas [37]

Antes de serem vulcanizadas as borrachas precisam ser misturadas a alguns ingredientes para atingir as propriedades desejadas, o que vai interferir no sistema de vulcanização [38,40]. Em geral um sistema de vulcanização com enxofre é composto por:

- agente de vulcanização: enxofre elementar ou doadores de enxofre;
- aceleradores: sulfenamidas, benzotiazóis, guanidinas, ácido diotiocarbâmico;
- ativadores: óxidos metálicos e ácidos graxos;
- retardadores: anidrido ftálico, ácido salicílico e ácido benzóico;
- inibidores da pré-vulcanização: N-ciclohexiltioftalmida.

As borrachas pré-polimerizadas reagem com o enxofre, formando uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias moleculares (Figura 9) [37]. O uso do acelerador permite que o processo ocorra em temperaturas mais baixas, impedindo a degradação da borracha, em tempos menores de cura e uso de baixos teores de enxofre, podendo ser usado isoladamente ou em sistema de dois ou mais aceleradores. Os ativadores são imprescindíveis na formulação da borracha, pois exercem a função de ativar o efeito dos aceleradores, aumentando o número de ligações cruzadas e melhorando as propriedades finais do vulcanizado. Para impedir a vulcanização prematura os inibidores são usados, permitindo assim o controle do tempo de pré-cura [37-38,40].

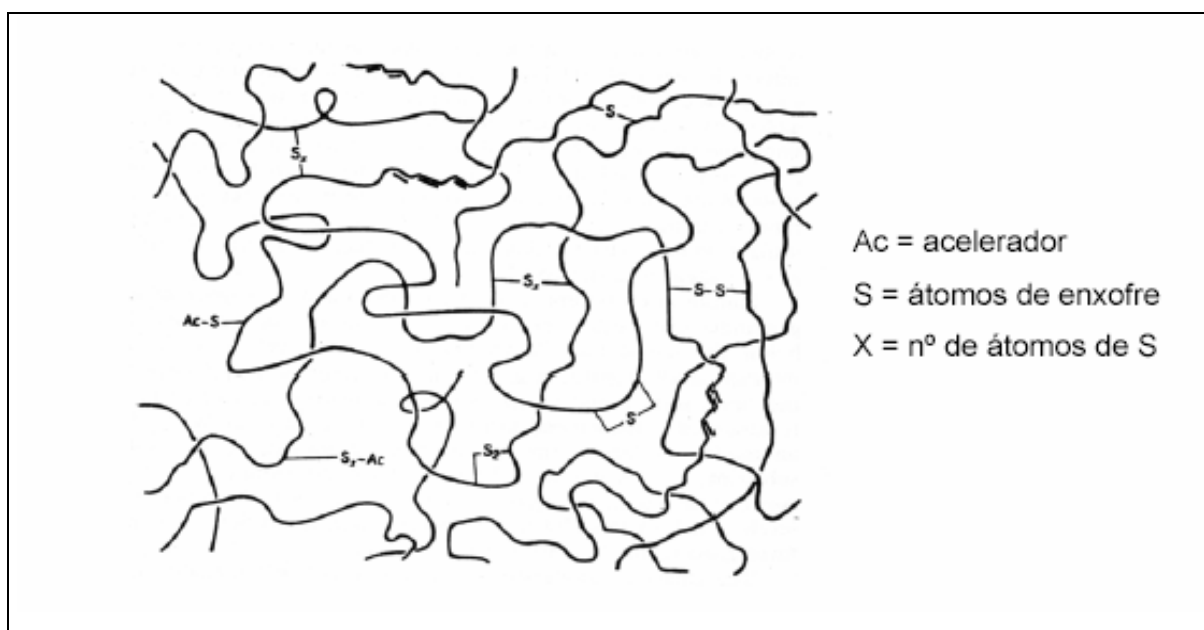


Figura 9 – Rede de ligações cruzadas em borrachas vulcanizadas com o uso do enxofre como acelerador [37]

Além dos sistemas de vulcanização, aditivos e cargas podem ser adicionados às borrachas para modificar as propriedades finais e reduzir custos. Os antioxidantes e antiozonantes protegem a borracha contra o envelhecimento, à ação da luz solar e ao ozônio; os óleos extensores e auxiliares de processamento reduzem a viscosidade do composto, modificam a característica física da composição, melhorando o processamento; os agentes de expansão utilizados para obter borracha esponjosa ou microporosa; pigmentos para obter coloração desejada; retardadores de chama; odorantes usados como mascaradores de cheiros; dispersantes auxiliam a dispersão dos componentes. As cargas são usadas para conferir propriedades ao produto final, como aumento do módulo elástico, resistência à tração, à abrasão e ao rasgamento, sendo compatível ou não com os componentes e também para baratear o artefato final [31].

As cargas mais utilizadas em composições de borracha são: negro de fumo e as sílicas. Porém muitas outras são usadas como carbonato de cálcio, talcos, mica, alumina, dependendo da propriedade final a ser obtida. Devido ao baixo custo, facilidade de processamento e excelentes propriedades que confere ao material, o negro de fumo é a carga de reforço mais usada [31]. Isso foi descrito por Martins e colaboradores [41] no estudo sobre a influência do negro de fumo nas composições da borracha de cloropreno, podendo ser usado em grandes quantidades (até 40 phr).

Escócio e colaboradores [42] estudaram a influência da mica na borracha natural quanto às propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas. Os resultados mostraram que as propriedades foram modificadas significativamente, aumentando o módulo, a dureza, a densidade de ligações cruzadas e a deformação permanente à compressão, porém diminuindo a resiliência e a resistência à abrasão, atuando como carga semi-reforçadora, além de facilitar o processamento e aumentar a velocidade de vulcanização.

A temperatura é um fator importante a ser considerado no processamento das borrachas. Loo [43] verificou que vulcanizações com temperatura elevada (180 a 200 ° C) resultam em produtos com baixas propriedades físicas devido às cisões da cadeia molecular. Temperatura de cura entre 140 °C a 200°C causaram a redução da densidade de ligações cruzadas, diminuindo a resistência à tração, ao rasgamento e a resiliência.

O processo de moldagem consiste em introduzir um composto no molde e submetê-lo a temperaturas e pressões elevadas, promovendo a reação de vulcanização, de modo a preencher o molde e deixar as peças no formato e/ ou nas dimensões desejadas. Antes do processamento é necessário preparar a composição, a mastigação e a mistura. Os métodos de moldagem mais usados são: compressão, calandragem, injeção, extrusão e compressão por transferência [33,44-45].

O processo de mastigação tem por finalidade plastificar a borracha permitindo assim as demais fases de processamento e a incorporação dos ingredientes da formulação. Na fase da mistura é feita a incorporação e a dispersão uniforme de todos dos ingredientes, seguindo a ordem, conforme tempo e temperatura pré - determinados. A mastigação e ou a mistura podem ser feitas em misturadores abertos ou fechados [33,44].

O misturador aberto, também conhecido como misturador de cilindros, é constituído basicamente de dois cilindros metálicos, disposto paralela e horizontalmente, que giram em sentido contrários e com velocidades diferentes. O misturador fechado, também denominado de *Banbury*, consiste em uma câmara fechada, dentro da qual giram dois rotores, em sentidos opostos, velocidades diferentes e temperaturas controladas [33].

2.5. RECICLAGEM DE BORRACHAS

Segundo estatísticas do *International Rubber Study Group* [46], o consumo mundial de borrachas em 2006 foi de aproximadamente 21,5 milhões de toneladas (12,6 milhões de toneladas de borracha sintética e 8,9 milhões de toneladas de borracha natural).

Resíduos de borrachas são gerados no processo produtivo e no pós-consumo. Com o crescente desenvolvimento da indústria da borracha, aproximadamente 10 milhões de t de resíduos são produzidos diariamente no mundo inteiro, além dos pneus, peças técnicas para o setor automobilístico, indústria de calçados, entre outros. Ao longo desses anos várias técnicas vêm sendo desenvolvidas para

aproveitamento desses resíduos considerando a importância da proteção do meio ambiente e a conservação de energia [47].

A destinação de resíduos de materiais vulcanizados tem sido um dos principais problemas enfrentados pela humanidade, pois a sua degradação natural ocorre após um tempo muito longo devido à presença de ligações cruzadas, estabilizantes e outros aditivos em sua estrutura, causando danos ao meio ambiente [5].

Pó de borracha reciclado tem sido reconhecido como um material de valor e que pode ser reutilizado no processamento de muitos materiais. A mistura desse pó em borracha virgem e sua subsequente vulcanização têm expandido as aplicações da borracha reciclada na produção de novos produtos [48].

2.5.1 Processamento de resíduos de borracha

Os resíduos de borracha vulcanizada primeiramente passam por um processo de trituração até se transformarem em pó. Nessa fase também ocorre a separação de possíveis contaminantes como metais, tecidos e fibras. Os processos de moagem mais usados são: granulação mecânica à temperatura ambiente, granulação criogênica e granulação úmida [5,49].

A moagem mecânica, à temperatura ambiente, é uma técnica simples, onde o maior custo é o da energia gasta durante o processo. O tamanho e a distribuição da partícula dependem do número de vezes que a partícula é moída e do tipo de moinho usado. Em geral a primeira moagem resulta em partícula entre 10 - 40 mesh, enquanto que a moagem secundária pode reduzir o tamanho da partícula até 80 mesh [5,49].

A moagem criogênica utiliza o nitrogênio para arrefecer a borracha a temperaturas extremamente baixas, obtendo partículas entre 30 - 100 mesh, dependendo do tempo de imersão no nitrogênio. A importância desta técnica está na sua capacidade de controlar a uniformidade, o tamanho e o formato destas partículas. Em geral o custo aumenta quanto menor for o tamanho da partícula [5,50]. A moagem à temperatura ambiente combinada com a moagem criogênica resulta em partículas finas e com propriedades bem diferentes, pois a área

superficial, o tamanho e distribuição das partículas são diferentes resultando em propriedades físicas superiores no produto final [5,49].

A redução do tamanho da partícula da borracha reciclada é importante, pois tem grande influência no desempenho mecânico dos materiais elastoméricos [50]. Fang e colaboradores [47] classificaram o pó de borracha reciclado conforme dados da Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação do pó de borracha reciclada (Fang e Colaboradores [47])

Classificação	Tamanho da Partícula	
	μm	mesh
Pó de borracha grosso	1400 - 500	12 - 30
Pó de Borracha minúsculo	500 - 300	30 – 47
Pó de borracha fino	300 - 75	47 – 200
Pó de borracha ultrafino	> 75	< 200

Quanto maior for o tamanho da partícula do resíduo de borracha, maior será a resistência à tração, menor o alongamento e maior será a viscosidade [5].

O uso do pó de borracha reciclada na produção de novos compósitos requer partículas menores que 600 μm e com grande área superficial para que o produto gerado seja mais uniforme e com mais interação entre o resíduo e cadeia polimérica [51].

2.5.3 Recuperação dos resíduos de borracha

Os processos de recuperação de borracha são classificados em: físicos, químicos e químicos-mecânicos. A recuperação por processo físico consiste na transformação dos resíduos de borracha em um pó fino, através de energia externa, onde a estrutura macromolecular é transformada em pequenos fragmentos. Os processos físicos são classificados em: mecânicos; termos-mecânicos; crio-mecânicos, microondas e ultrasônicos. Nos processos químicos a borracha é colocada na presença de um produto químico até que ocorra a quebra das ligações

cruzadas. Nos processos químicos-mecânicos a desvulcanização é feita com a ajuda de produtos químicos e de equipamentos, geralmente a baixas temperaturas [5,49].

Os principais fatores que influenciam nas propriedades do resíduo recuperado são: composição química; tempo de duração de quebra das ligações e a razão entre a quebra mecânica e a térmica. Esses fatores alteram principalmente a viscosidade e a resistência à tração na ruptura do composto obtido [52].

A borracha contida nos resíduos, na forma vulcanizada, que não sofre modificação na composição química e não é separada dos demais compostos, normalmente é usada como carga de enchimento e não como carga de reforço em borrachas virgens. Possui preço reduzido quando comparado a outras cargas minerais comuns, apresentando a vantagem de ter baixo peso específico. Em geral, não é possível usar mais que 10 % sem que ocorra perda das propriedades, pois a interação borracha vulcanizada, borracha virgem é fraca [5,49,53].

A ativação da superfície dos resíduos de borracha permite incorporar maiores quantidades de resíduos na borracha virgem, sem perda significativa de suas propriedades. A ativação da superfície baseia-se em duas etapas: moagem dos resíduos para 45 mesh, com grande área superficial, e uso de um aditivo que irá modificar a superfície química do pó, melhorando a interação entre a borracha virgem e a borracha recuperada [52].

Vários pesquisadores têm estudado os efeitos da adição de borracha recuperada nas propriedades dos compostos.

Farahani e colaboradores [54], verificaram que a viscosidade da borracha recuperada é menor que a borracha virgem, pois durante o processo de recuperação ocorreram cisões na cadeia molecular. Nos compósitos obtidos com borracha recuperada, a viscosidade também foi menor, uma vez que a morfologia e a interação entre as fases não foram homogêneas e completamente compatíveis. Devido à presença de enxofre livre nos resíduos, o tempo de pré-cura e o tempo de cura diminuíram, enquanto que a taxa de cura aumentou com a adição de até 50 phr de borracha recuperada. De 50 a 100 phr a taxa de cura diminuiu, o tempo de pré-cura aumentou, mas o tempo de cura ficou inalterado. Com a adição de 100 a 200 phr os resultados foram semelhantes. As propriedades mecânicas também sofreram influências com o aumento da quantidade de resíduos adicionados: a dureza, o

módulo e a resistência à compressão aumentaram, enquanto que a tensão na ruptura, o alongamento na ruptura e a resiliência diminuíram.

Sobhy e colaboradores [48] realizaram um estudo sobre a influência do pó de borracha recuperada em formulações de SBR virgem na propriedade de inchamento, com o uso de diferentes solventes orgânicos. O estudo considerou o tamanho de partículas, a quantidade de resíduo adicionado e o tipo de solvente. Observaram que o coeficiente de difusão foi menor com o aumento do tamanho da partícula da borracha recuperada e a densidade das ligações cruzadas diminuiu, atingindo um pico com aproximadamente 50 phr de partículas maiores.

Scuracchio e colaboradores [55] estudaram a desvulcanização de resíduos de pneus por microondas, o qual foi moldado de forma semelhante à borracha virgem. O material obtido apresentou propriedades diferentes da borracha vulcanizada original, como por exemplo, menor rigidez, devido à quebra das ligações da cadeia principal do polímero. Constataram que durante a desvulcanização ocorreu envelhecimento do polímero e, nas condições utilizadas, descreveram a impossibilidade de obter 100% de material desvulcanizado.

A pirólise tem sido considerada como uma alternativa promissora a ser usada na recuperação de resíduos de borracha. Nessa técnica, o polímero é decomposto, sob aquecimento com oxigênio, em produtos de baixo peso molecular, líquido ou gases, que podem ser usados como combustíveis ou fontes químicas. Os componentes inorgânicos, como o negro de fumo, transformam-se em um pó praticamente inalterado [56].

2.5.4 Reutilização dos resíduos de borracha

A reutilização dos resíduos de borracha pode ser feita através da disposição em aterros, da incineração, na incorporação em asfaltos e em superfícies de quadra esportivas ou *playground* [47].

Os aterros foram um dos primeiros meios de dispor resíduos de borracha, porém é uma técnica cara e envolve custos elevados de transportes deste material até o local e a manutenção do aterro em condições adequadas. Deve-se considerar também que, durante a decomposição da borracha, os aditivos irão se decompor

antes e migrar para a superfície do aterro, causando sérios problemas ao meio ambiente [5].

A borracha é composta de 90% de material orgânico o que confere capacidade calorífica de $32,6 \text{ mJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, superior ao carvão que é de $18,6$ a $27,9 \text{ mJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, sendo considerado uma excelente fonte alternativa de energia. Porém durante a queima ocorre grande emissão de gases poluentes e o tratamento desses gases é um processo complexo e caro [5].

2.6 BORRACHA COMO MATERIAL NA INDÚSTRIA CALÇADISTA

Tradicionalmente os sapatos foram manufaturados em couro, com solados em couro ou de borracha natural. Com o desenvolvimento da indústria petroquímica e o surgimento de materiais sintéticos, os fabricantes de calçados começaram a utilizar matérias-primas alternativas [57], refletindo num aumento de geração de resíduos de difícil degradação no processo produtivo e pós-consumo, gerando grandes impactos ambientais.

Atualmente os materiais mais usados na fabricação de calçados são: couro; materiais têxteis; laminados sintéticos (PVC ou PU); injetado (PVC, PU, TR, PS, ABS) e os materiais vulcanizados (NR, borracha sintética, EVA) [58].

Basicamente, o sapato é constituído de uma parte superior, o cabedal e de uma parte inferior, o solado. Todavia, cada parte se subdivide em uma série de outras, com características e funções bem específicas. O solado é o conjunto de partes e peças que formam a parte inferior do calçado e que se interpõe entre o pé e o solo. De maneira geral, a borracha sintética apresenta boa propriedade de flexão e elasticidade, resistência ao desgaste e ao rasgamento, adere bem ao solo e seu custo é acessível [57].

Uma pesquisa realizada pela Associação Brasileira de Empresas de Componentes para Couros, Calçados e Artefatos (Assintecal) mostrou a evolução quantitativa de materiais usados na composição de solados de 2001 a 2004 (Figura 10) [59].

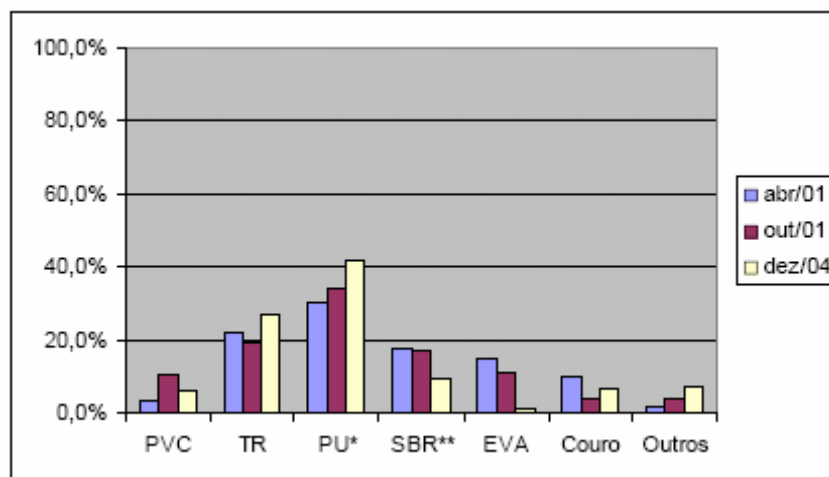


Figura 10 – Evolução dos materiais nos solados de calçados de 2001 a 2004 [59]

Estudos realizados, em 2001, por Serrano e colaboradores [4], demonstraram que o setor Calçadista da região do Vale do Rio dos Sinos-RS gerou uma quantidade de resíduos poliméricos superior a 180 t/mês. Na Figura 11 podem ser identificados os principais tipos de polímeros encontrados nos resíduos provenientes da indústria calçadista, sendo que as aparas de SBR compacto, Látex de SBR e EVA estão em maior quantidade.

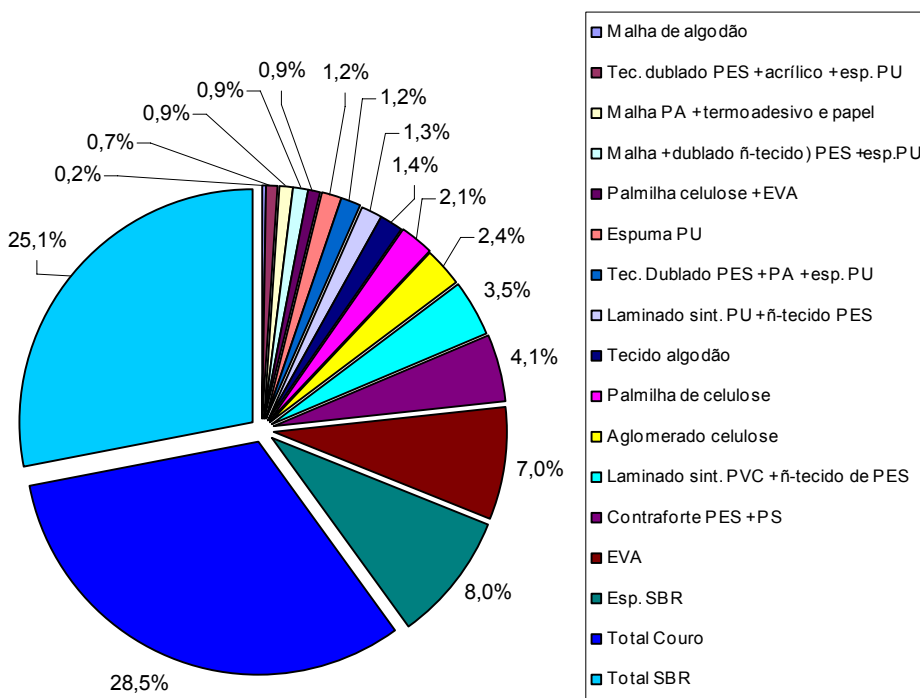


Figura 11 – Porcentagem de material polimérico nos resíduos da indústria calçadista [4]

O resíduo de SBR usado neste estudo é proveniente da Central de Triagem de Resíduos Sólidos Industriais do município de Três Coroas (RS). A empresa em parceria com a Central de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP) de Porto Alegre tem a responsabilidade de coleta, triagem e destinação final de 250 t/m dos resíduos industriais gerados no processo produtivo de empresas da região de Três Coroas [60].

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo verificar a possibilidade de reaproveitamento de um resíduo da indústria calçadista, mais especificamente o resíduo de SBR expandido, através do desenvolvimento de compósitos celulares.

3.2 Objetivos específicos

- Obter e caracterizar o pó de resíduos de SBR-r para incorporação no SBR-virgem e posterior desenvolvimento dos compósitos celulares;
- desenvolver e caracterizar compósitos de SBR-virgem com teores variados de SBR-r quanto às propriedades reométricas, físicas, mecânicas e morfológicas antes da expansão;
- desenvolver e caracterizar os compósitos celulares quanto às propriedades físicas, térmicas, mecânicas e morfológicas;
- comparar as propriedades dos compósitos sólidos com os celulares a fim de verificar a influência da decomposição do agente expensor sobre a estrutura do elastômero;
- analisar os compósitos celulares quanto ao envelhecimento acelerado, comparando-os com as composições não envelhecidas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

- sobras de corte de palmilhas a base de SBR expandido: procedência: Central de Resíduos do Sindicato das Indústrias Calçadistas de Três Coroas, RS;
- SBR virgem tipo 1502: procedência Petroflex Indústria e Comércio Ltda; com grau de pureza industrial. As principais características estão identificadas na tabela 2;
- óxido de zinco (ZnO): procedência Agro Zinco Indústria e Comércio Ltda; com grau de pureza industrial;
- enxofre (S): procedência Intercuf Indústria e Comércio Ltda; com grau de pureza industrial;
- ácido esteárico (C₁₈H₃₆O₂): procedência Proquitech Indústria de Produtos Químicos S.A.; com grau de pureza comercial;
- (N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida) (TBBS): procedência Bayer do Brasil S.A.; com grau de pureza comercial;
- azodicarbonamida (H₂NC(=O)N=NC(=O)NH₂): procedência Bayer do Brasil S.A.; com grau de pureza comercial;
- óleo aromático (C_nH_{2n-6}): procedência Ipiranga Química S.A.; com grau de pureza comercial;
- n-heptano, Merck – de grau de pureza P.A;
- acetona, Vetec, de grau de pureza P.A.
- tolueno, Vetec, de grau de pureza P.A.

Tabela 2 – Propriedades do SBR 1502 da Petroflex Ind. Com. Ltda*

Propriedade	Especificação	Método
Estireno combinado, %	23,5 ± 1,0	ASTM D 5775
Material Volátil, % em peso	0,75 máximo	ASTM D 5668
Viscosidade Mooney, laminado ML (1+ 4), 100 °C	51,00	ASTM D 1646

*Certificado de Análise, 2006

4.2 EQUIPAMENTOS

- aglutinador Seibt, modelo AS/30/500 ^(a);
- peneirador Produtest e um conjunto de peneiras normalizadas pela associação brasileira de normas técnicas (ABNT) por meio do EB-22 ^(a);
- termobalança, Shimadzu, modelo TGA-50^(a);
- calorímetro exploratório diferencial, Shimadzu, modelo DSC-50 ^(a);
- microscópio eletrônico de varredura, modelo XL 30, Philips ^(b);
- microscópio eletrônico de varredura, Jeol, modelo JSM 6060 ^(c);
- misturador aberto de rolos, MH, modelo MH-600 ^(a);
- reômetro de disco oscilatório, Tech Pro, modelo PHS 15 T^(a);
- estufa à vácuo Nuve Inc., modelo EV 018 ^(a);
- estufa de secagem e esterilização, Erzinger; ^(a);
- durômetro Shore A, Teclok, modelo GS 709 ^(a);
- paquímetro digital Mitutoyo ^(a);
- máquina universal de ensaios, Emic, modelo DL 3000 ^(a).

^(a) Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

^(b) Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

^(c) Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Moagem do SBR-r

O resíduo de SBR expandido foi recebido na forma de retalhos (Figura 12 a), gerados na operação de corte de palmilhas na indústria calçadista. A moagem foi realizada em um aglutinador, à temperatura ambiente, e o resíduo foi homogeneizado por tamboreamento (Figura 12 b). Foram moídos e estocados 25 kg de resíduo para o desenvolvimento deste estudo.



Figura 12 - Amostras de SBR-r: (a) SBR-r retalhos; (b) SBR-moído (24-100 mesh)

4.3.2 Caracterização do SBR-r

4.3.2.1 Análise granulométrica

O tamanho da partícula foi determinado segundo norma American Society for Testing Materials (ASTM) D 5644-96 [61], utilizando-se peneirador e um conjunto de peneiras de 24, 28, 35, 48, 65 e 100 mesh.

4.3.2.2 Análise térmica

A estabilidade térmica do SBR-r foi avaliada através da análise termogravimétrica (TGA), nas seguintes condições: temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹; atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL·min⁻¹ e através da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram mantidos: fluxo de N₂, a partir de - 100°C até 250 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C·min⁻¹.

4.3.2.3 Análise morfológica

A morfologia do SBR-r foi determinada através da microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Philips, modelo XL 30, no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras foram metalizadas em um metalizador modelo P-S₂ DIODE Sputtering System. As micrografias foram feitas com aumento de 25x, 100x e 500x e tensão de aceleração do feixe de elétrons de 20 Kv. A análise das cargas presentes no SBR-r foi determinada por espectro de energia dispersada (EDS), associado ao MEV.

4.3.2.4 Teor de gel

A determinação do teor de gel foi realizada em triplicata, por extração em Soxhlet, com 1 g de amostra, em tolueno, por 24 horas à pressão atmosférica. O resíduo removido foi submetido à secagem a 60 °C, sob vácuo, durante 6 h. A análise determinou a porção solúvel (não reticulada) e a insolúvel (reticulada) do SBR-r, através da diferença de peso da amostra antes e depois da extração. O cálculo do teor de gel foi determinado através das equações 2 e 3 [51].

$$\% \text{ de material polimérico} = \frac{\% M_{\text{extraída}}}{100 - \% M_{\text{residual}}} \times 100 \quad \text{equação 2}$$

onde :

M_{extraída} é a massa percentual extraída do ensaio de determinação do gel;

M_{residual} é a massa percentual residual obtida na análise de TGA

$$\text{Teor de gel} = [100 - (\% \text{ de extração de material polimérico})] \quad \text{equação 3}$$

4.3.3 Preparação dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r

Os compósitos elastoméricos foram preparados em moinho de rolos e formulados segundo norma ASTM D 3185-99 – método A [62], na temperatura de 50 °C, por aproximadamente 30 min, com razão de fricção de 1:1,25, conforme composições identificadas no Tabela 3. Para efeito comparativo, compósitos sem a adição de resíduo foram preparados, sendo denominados simplesmente por SBR. O teor do SBR-r estudado variou de 0 a 30 phr. Testes anteriores mostraram que composições com teores superiores a 30 phr de SBR-r dificultaram a expansão dos compósitos. Buscando reduzir a viscosidade das misturas e facilitar o processamento das espumas, foram adicionados 10 phr de óleo aromático, que é compatível com o SBR, podendo ser facilmente extraído em testes de imersão em solventes [63].

Tabela 3 – Formulação usada nos compósitos de SBR/SBR-r

Componentes da mistura	Teor (phr)
SBR1502	100
SBR-r	(0, 10, 20, 30)
Óxido de zinco	3
Ácido esteárico	1
Enxofre	1,75
TBBS *	1
Óleo aromático	10

* n-butil-2-benzotiazol-sulfenamida

4.3.4 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios de caracterização dos compósitos sólidos foram extraídos de placas vulcanizadas, moldadas por compressão em prensa hidráulica aquecida a 160 °C, sob pressão de 7,4 MPa, de acordo com a norma ASTM D 3182-89 [64], a partir dos valores do tempo ótimo de cura pré-determinado na análise reométrica.

Os corpos de provas foram preparados conforme o método de ensaio usado.

4.3.5 Caracterização dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r

4.3.5.1 Reometria

Os compósitos nas diversas composições foram mantidos em laboratório durante 24 h a 23 ± 3 °C, com umidade relativa do ar menor que 55 %, antes de serem submetidos à análise reométrica.

Os parâmetros reométricos foram determinados em reômetro de disco oscilatório, com frequência de 10 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, amplitude de deformação de 1° e temperatura de 160 °C, segundo a Norma ASTM D-2084-95 [65]. Os parâmetros avaliados foram: tempo de pré-vulcanização (t_{s1}); tempo ótimo de vulcanização (t_{90}); torque mínimo (M_L) e torque máximo (M_H) e índice de velocidade de cura (CRI) [37].

Os valores de t_{s1} , M_L , M_H , M_{90} foram obtidos da curva registrada no reômetro de torque *versus* tempo. O t_{90} foi calculado a partir do torque a 90 % de vulcanização, através da equação 4:

$$M_{90} = M_L + [(M_H - M_L) \times 0,9] \quad \text{equação 4}$$

O CRI foi calculado a partir da equação 5

$$\text{CRI} = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}} \quad \text{equação 5}$$

4.3.5.2 Densidade

A densidade dos compósitos sólidos foi obtida segundo norma ASTM D 297-93 [66], que considera as massas das amostras no ar e na acetona. As massas medidas foram aplicadas na equação 6.

$$\rho = \frac{\rho_{acetona} \times m_a}{m_a - m_b} \quad \text{equação 6}$$

onde:

ρ = densidade da amostra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

$\rho_{acetona}$ = densidade da acetona 23 ± 3 °C, ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

m_a = massa da amostra no ar (g)

m_b = massa da amostra no líquido (g)

4.3.5.3 Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados em durômetro Shore A, segundo norma ASTM D 2240-97 [67]. Foram realizadas 10 medidas para cada composição e os resultados foram as médias dos valores parciais.

4.3.5.4 Resistência à tração na ruptura e ao rasgamento

Os ensaios de resistência à tração na ruptura e ao rasgamento foram realizados segundo norma ASTM D 412-98 [68] e D 624-98 [69], respectivamente, em uma máquina de ensaio Universal, numa velocidade de separação das garras $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e célula de carga de 20 kN. O modelo do corpo de prova usado foi do tipo alteres para resistência à tração e tipo C para resistência ao rasgamento. Foram realizados cinco ensaios para amostra e os resultados foram determinados por média dos valores obtidos.

4.3.5.5 Análise Morfológica

A morfologia dos compósitos sólidos foi determinada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliações de 100x e 500x e tensão de aceleração do feixe de elétrons de 10 Kv. As amostras foram obtidas a partir da fratura criogênica em nitrogênio líquido de corpos de prova prensados. Antes das análises as amostras foram recobertas por uma camada de ouro. As micrografias foram obtidas em um equipamento Jeol JSM 6060 do Centro de Microscopia da UFRGS.

4.3.5.6 Determinação da densidade de ligações cruzadas

O grau de ligações cruzadas dos compósitos sólidos foi determinado através da técnica de inchamento em solventes orgânicos. A correlação entre o inchamento no equilíbrio e o número de ligações cruzadas é determinada pela equação de Flory-Rehner (equação 7) [70].

Os corpos de prova obtidos de placas vulcanizadas com dimensões de 2,0 x 2,0 x 0,2 cm foram pesados e imersos em n-heptano, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. O equilíbrio foi atingido em 3 dias. Após a determinação da massa, as amostras foram secas em estufa à vácuo a 60 °C, até atingir peso constante e pesadas novamente. Os resultados obtidos das diferentes composições foram aplicados na equação 7 e as cargas presentes no SBR-r foram consideradas nos cálculos [70].

As amostras com óleo, antes do inchamento, foram submetidas à extração em Soxhlet, com acetona, e secas em estufa à vácuo a 60 °C até atingir o equilíbrio.

$$\nu = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_o (V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad \text{equação 7}$$

onde:

ν = densidade de ligações cruzadas ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)

V_r = fração de volume de borracha inchada

χ = parâmetro de interação polímero-solvente

V_0 = volume molar do solvente ($\text{cm}^3\cdot\text{gmol}^{-1}$)

A fração de volume de borracha inchada (V_r) dos compósitos sólidos vulcanizados foi determinada através das equações 8-12:

$$V_1 = \frac{M_2 - M_3}{\rho_1} \quad \text{equação 8}$$

$$V_2 = \frac{M_1}{\rho_2} \quad \text{equação 9}$$

$$V_4 = V_2 - V_3 \quad \text{equação 10}$$

$$V_5 = V_4 + V_1 \quad \text{equação 11}$$

$$V_r = \frac{V_4}{V_5} \quad \text{equação 12}$$

Onde:

M_1 = peso da amostra antes do inchamento (g);

M_2 = peso da amostra após o inchamento (g);

M_3 = peso da amostra seca após o inchamento (g);

ρ_1 = densidade do solvente;

ρ_2 = densidade das amostras das misturas;

V_1 = volume do solvente retido;

V_2 = volume das amostras das misturas;

V_3 = volume da carga na amostra;

V_4 = volume da borracha pura;

V_5 = volume da borracha inchada.

Os parâmetros de interação entre polímero-solvente (χ), volume molar (V_0) e densidade do solvente (ρ_1) foram obtidos da literatura [71] e estão listados abaixo:

$$\chi = 0,59$$

$$V_0 = 147,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{gmol}^{-1}$$

$$\rho_1 = 0,68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

A determinação do número de ligações cruzadas das misturas foi feita em triplicata e o resultado dado pela média entre os três valores.

4.4 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS CELULARES DE SBR/SBR-r

O desenvolvimento dos compósitos celulares iniciou através da adaptação de métodos desenvolvidos por vários autores, como por exemplo, Galezewski e Wilusz [18,72] que produziram as espumas em condições de processamento iguais as utilizadas para os sólidos, com exceção da adição do agente de expensor e do preenchimento parcial da cavidade do molde. El Lawindy e colaboradores [20,25,73], obtiveram as espumas usando agente de expensor químico e, após várias experiências, fixaram tempo e temperatura para obter amostras não colapsadas.

Para o desenvolvimento desse trabalho os compósitos celulares foram obtidos utilizando-se as composições de SBR/SBR-r, preparadas previamente conforme descrição no item 4.3.3.

Numa segunda etapa foi adicionado o agente expensor nos compósitos sólidos. A dispersão do agente expensor foi realizada em misturador de rolos, a 50°C, durante aproximadamente 10 min, obtendo-se então uma pré-forma do material a ser expandido. A pré-forma foi colocada nos moldes vazados, parcialmente preenchidos, e a expansão realizada em prensa a quente. Não houve resfriamento do molde antes da extração das amostras.

A pressão e a temperatura foram as mesmas utilizadas para a vulcanização dos corpos de prova sólidos, segundo ASTM D 3182-89 [64], 7,4 MPa e 160 °C, respectivamente. Após vários testes realizados concluiu-se que para obter corpos de

prova não colapsados os melhores tempos de processo foram: para corpos de prova de até 2 mm de espessura valores do tempo ótimo de cura pré-determinado na análise reométrica; para espessuras maiores, fixou-se o tempo em 30 mim.

O agente de expansão utilizado foi a azodicarbonamida. A escolha se deve a ao fato de ser um composto orgânico utilizado para obtenção de espumas de células fechadas, com boas propriedades e com temperatura de decomposição, desde que ativado, próxima da temperatura de vulcanização do elastômero usado [16-17].

O teor de agente de expansão químico utilizado por vários autores em seus trabalhos leva em consideração as propriedades finais desejadas, variando entre 1,5 a 6 phr [13,16-17,24,72-73]. Após vários testes realizados, optou-se por fixar em 2 phr de azodicarbonamida, pois abaixo desse teor a expansão não foi satisfatória e em teores superiores a 2 phr as peças colapsavam facilmente.

Durante o desenvolvimento dos parâmetros de processo, não foi observado vantagens do uso do óleo aromático para a obtenção dos compósitos celulares. Considerando também que os resultados obtidos na caracterização dos compósitos sólidos com óleo foram inferiores quando comparadas com os sem óleo, optou-se por obter os compósitos celulares sem o uso do óleo aromático.

As etapas de obtenção dos compósitos celulares estão identificadas na Figura 13.



(a) preparação das composições



(b) dispersão do agente expensor e obtenção da pré-forma

Figura 13 – Etapas de obtenção dos compósitos celulares de SBR/SBR-r



(c) pré-forma



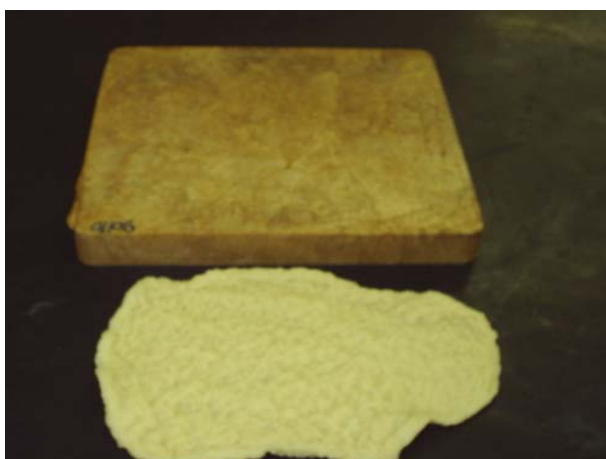
(d) preenchimento parcial do molde



(e) prensagem a quente



(f) extração do compósito celular do molde



(g) pré-forma e compósito celular



(h) compósito celular

Figura 13 – Etapas de obtenção dos compósitos celulares de SBR/SBR-r

4.4.1 – Caracterização dos compósitos celulares de SBR/SBR-r

4.4.1.1 – Análise termogravimétrica – TGA

A temperatura de decomposição do agente expansor ACA puro e na composição de SBR100/0/0 foi determinada através da análise termogravimétrica, nas seguintes condições: temperatura 30 °C a 800 °C; taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹; atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL·min⁻¹.

4.4.1.2 Densidade Aparente

A densidade aparente dos compósitos celulares foi determinada conforme norma ASTM 3574 - 95 [74], a qual é calculada pela razão entre a massa e o volume da amostra (equação 13). As medidas foram realizadas em triplicata e o resultado foi a média obtida.

$$d = \frac{m}{v} \quad \text{equação 13}$$

onde:

d = densidade aparente (kg·m⁻³)

m = massa da amostra (kg)

v = volume da amostra (m³)

4.4.1.3 Análise Morfológica

A morfologia dos compósitos celulares desenvolvidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 20x e tensão de aceleração do feixe de elétrons de 20 kV. As amostras foram obtidas a partir da fratura criogênica em nitrogênio líquido de corpos de prova de placas prensadas. As análises foram realizadas em equipamento Jeol JSM 6060 do Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram previamente metalizadas com ouro. As micrografias obtidas foram tratadas no software Image Tool for Windows versão 3.00 [75] com a finalidade de verificar o tamanho das células obtidas dos compósitos celulares desenvolvidos.

4.4.1.4 Determinação da densidade de ligações cruzadas

O grau de ligações cruzadas dos compósitos celulares foi determinado através da técnica de inchamento em solventes orgânicos conforme metodologia descrita no item 4.3.5.6.

4.4.1.5 Calorimetria diferencial por varredura (DSC)

As temperaturas e energias durante a vulcanização dos compósitos celulares foram determinadas por DSC, considerando que a reação de cura se dá pela presença de um pico exotérmico, o qual está relacionado pela entalpia [76-78]. As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo DSC 50 nas seguintes condições: atmosfera de N₂, a partir de 23°C até 320 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C·min⁻¹, massa das amostras de 10 mg ± 0,5 mg.

4.4.1.6 Deformação permanente à compressão (DPC)

O ensaio de DPC seguiu a norma ASTM D 3574-95 [74]. Os corpos de prova de dimensões aproximadas de 5,0 x 5,0 x 2,5 cm foram colocados em um dispositivo e receberam uma força compressiva capaz de reduzir em 50 % o valor da espessura inicial, durante 22 h. O ensaio de DPC foi realizado à temperatura ambiente (23 °C) e a 70 °C. Após o término do ensaio, os corpos de prova foram retirados do dispositivo e mantidos durante 24 h a 23 °C e 50 % de umidade relativa do ar, sendo então determinada a espessura final. O ensaio foi realizado em triplicata para cada composição.

$$DPC = \frac{ei - ef}{ei} \quad \text{equação 14}$$

onde:

DPC = deformação permanente à compressão (%)

ei = espessura inicial

ef = espessura final

4.4.1.7 Resistência à compressão

A resistência à compressão foi determinada conforme a ASTM D 695 [79] em uma máquina de ensaio Universal, numa velocidade de compressão de 1,3 mm·min⁻¹, para medir a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 75 % da sua espessura inicial. Foram realizados cinco ensaios para cada corpo de prova e os resultados foram determinados por média dos valores obtidos.

4.4.1.8 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento foi realizado segundo Norma ASTM D 624-98 [69], em uma máquina de ensaio Universal, numa velocidade de separação das garras $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e célula de carga de 20 kN. O modelo do corpo de prova para o ensaio foi o do tipo C. Foram realizados cinco ensaios para cada corpo de prova e os resultados foram determinados por média dos valores obtidos.

4.4.1.9 Envelhecimento acelerado

As amostras foram envelhecidas em estufa com circulação forçada de ar, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 96 h, segundo a norma ASTM D 573-81 [80]. Após o término do ensaio de envelhecimento foi determinada a densidade de ligações cruzadas, a resistência ao rasgamento e a resistência à compressão das composições. Os valores foram comparados com os resultados obtidos antes do envelhecimento, através da equação 25 [81]:

$$\% \textit{reten\c{c}ao} = \left(\frac{P_f}{P_0} \right) \times 100 \quad \text{equa\c{c}\~ao 15}$$

onde:

P_0 = valor da propriedade antes do envelhecimento

P_f = valor da propriedade após o envelhecimento

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SBR-r

5.1.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi determinada com o objetivo de verificar se o tamanho das partículas do SBR-r é adequado para incorporação em borracha virgem visando a obtenção de novos artefatos. Na Tabela 4 e na Figura 14 estão os dados obtidos nas análises. O SBR-r apresentou tamanho médio de partículas entre 35 a 48 mesh (0,425 a 0,30 mm). Segundo a literatura, o tamanho de partícula do pó de borracha a ser adicionado na borracha virgem deve ser menor que 0,6 mm para melhor incorporação [51]. Dessa forma a moagem foi efetiva e o pó obtido é adequado para incorporação em borracha virgem.

Tabela 4 – Seleção e granulometria do SBR-r moído

Tamanho da Peneira		
(mesh)	[mm]	% Retido
>24	>0,71	6,10 ± 0,30
28	0,60	11,40 ± 0,66
35	0,43	34,70 ± 0,40
48	0,30	20,37 ± 0,61
65	0,21	14,20 ± 0,44
100	0,15	6,70 ± 0,46
<100	<0,15	3,33 ± 1,29

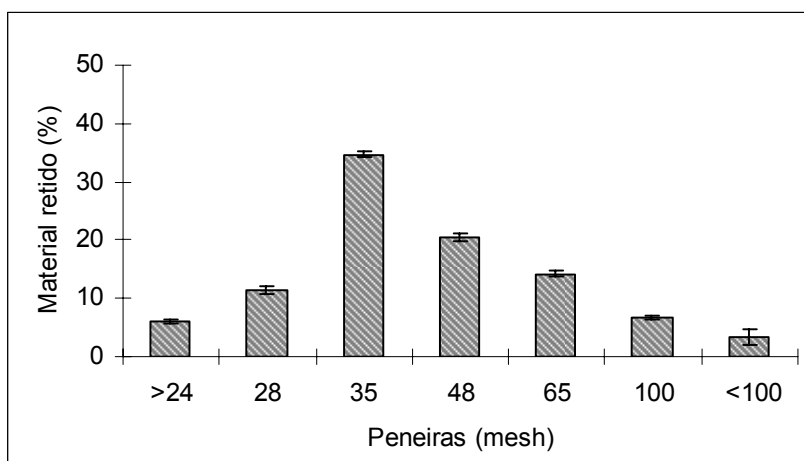


Figura 14 – Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r moído

5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A composição química do SBR-r foi determinada por TGA, através da perda de massa da amostra em função da temperatura, em atmosfera controlada de N_2 . No TGA do SBR-r verificou-se três estágios de perda de massa (Figura 15). A primeira e a segunda perda de massa em 399,2 e 443,8 °C correspondendo a 22,2 % da massa do material polimérico (SBR). A terceira perda de massa de 30,1 % a 725,8 °C, correspondente a perda de CO_2 devido a decomposição térmica do $CaCO_3$. A massa residual a 800 °C foi de 47,7%.

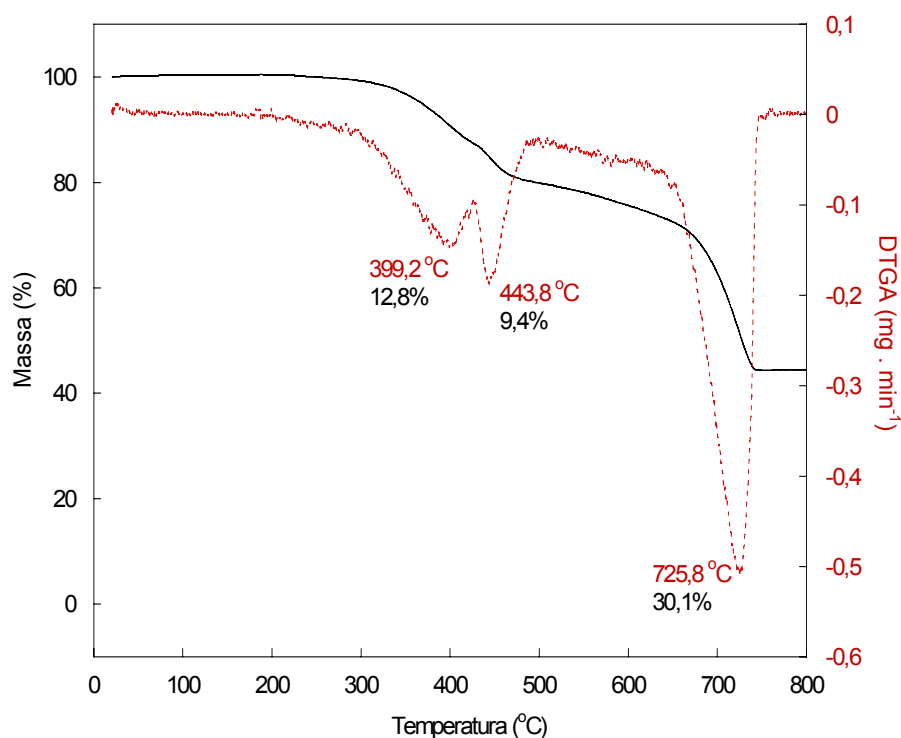
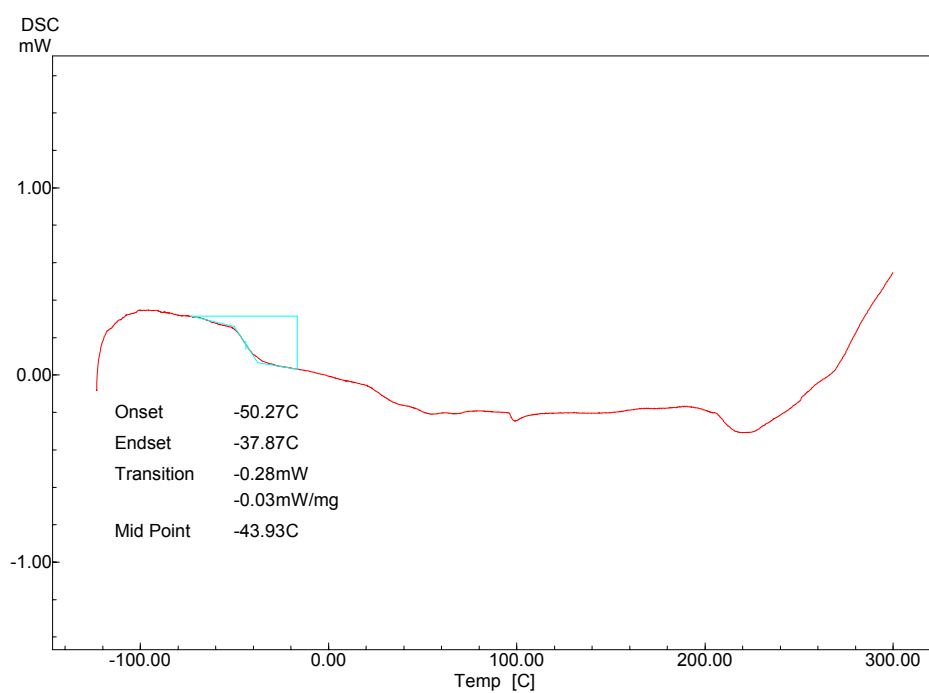


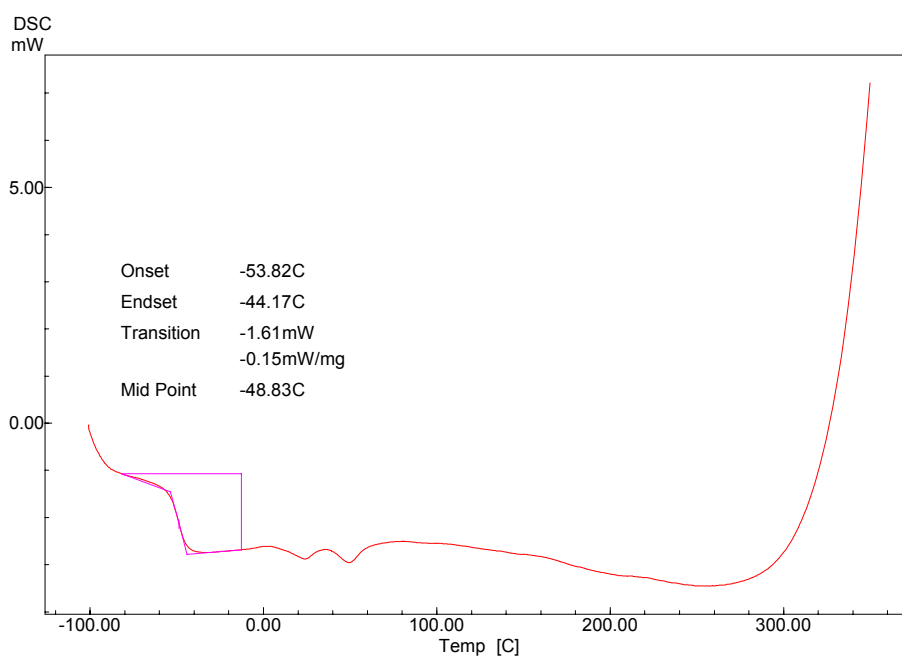
Figura 15 – Análise termogravimétrica do SBR-r (taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; atmosfera de N_2 , fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

5.1.3 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O termograma de DSC do SBR-r indicou a temperatura de transição vítrea (T_g) do material em $-43,93\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 16a). É possível verificar na Figura 16 (a), que o valor da T_g do SBR-r está bem próximo do valor da T_g do SBR virgem que é de $-48,83\text{ }^{\circ}\text{C}$, considerando que o aumento de ligações cruzadas eleva a temperatura de transição vítrea, pois reduz a mobilidade de segmentos da cadeia [82].



(a)



(b)

Figura 16 – Análise de DSC: (a) SBR-r, (b) SBR-virgem (fluxo de N₂, taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹)

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV é usada para análise morfológica do SBR-r e as micrografias obtidas estão apresentadas nas Figura 17. As micrografias indicam uma granulometria heterogênea do resíduo, o que foi observado anteriormente na análise granulométrica do mesmo. Também é possível verificar a presença de cargas sobre o pó de borracha, corroborando a análise da TGA. A análise qualitativa das cargas por EDS indicou a presença de cálcio (CaCO_3), sílica (SiO_2) e magnésio (talco) $\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$, as quais são usuais nesse tipo de material.

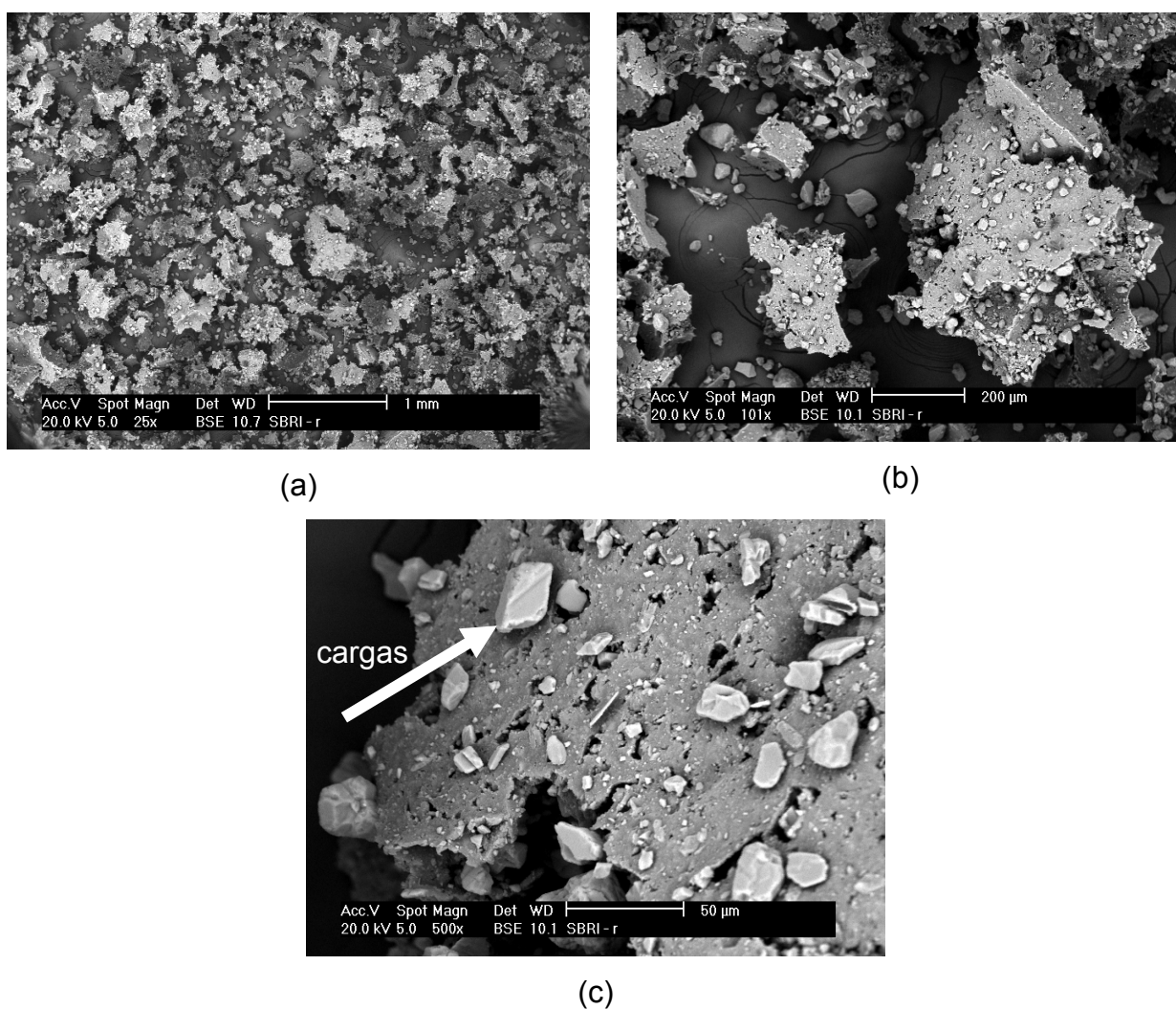


Figura 17 – Micrografias (MEV) do SBR-r: (a) aumento de 25 x; (b) aumento de 100 x e (c) aumento de 500 x (com metalização Au)

5.1.5 Teor de gel

O teor de gel do SBR-r foi calculado pelas equações 2 e 3 considerando que a análise de TGA (Figura 15) identificou 22,2 % de borracha no SBR-r.

Assim, o SBR-r possui 71,4 % de material reticulado e 28,6 % de material solúvel (referente aos 22,2 % de borracha presente no SBR-r, determinados no TGA).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS SÓLIDOS DE SBR/SBR-r

5.2.1 Propriedades reométricas

A análise reométrica foi realizada com o objetivo de determinar os parâmetros de cura dos compósitos sólidos desenvolvidos. Os parâmetros reométricos determinados foram: tempo de pré-vulcanização (t_{s1}), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 1 lb. In e indica o tempo necessário para que ocorra a vulcanização (tempo de segurança do processo); torque mínimo (M_L), e que determina a viscosidade da mistura na temperatura de vulcanização que foi de 160°C; torque máximo (M_H), o qual está relacionado com a rigidez da mistura; tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), que é o tempo necessário para atingir 90 % do torque máximo e a cinética de vulcanização foi estimada através do índice de velocidade de cura (CRI) [83], os quais foram obtidos em reômetro de disco oscilatório e estão apresentados na Tabela 5 e Figura 18.

Tabela 5 – Parâmetros reométricos dos compostos de SBR/SBR-r

Compósitos sólidos	M_L (dN·m)	M_H (dN.m)	ΔH $M_H - M_L$ (dN.m)	t_{S1} (min)	t_{90} (min)	CRI (min^{-1})
SBR/SBR-r/óleo (phr)						
100/0/0	5,35	20,52	15,17	10,93	21,90	9,11
100/0/10	4,00	16,30	12,30	9,19	21,50	8,12
90/10/0	5,40	22,30	16,90	8,16	17,40	10,82
90/10/10	4,13	18,32	14,13	7,73	15,25	13,36
80/20/0	6,36	22,72	16,36	7,59	16,32	11,45
80/ 20/10	4,20	18,23	14,03	7,57	14,68	14,00
70/30/0	6,98	19,23	12,25	6,23	10,40	23,98
70/30/10	4,90	18,03	13,13	6,92	13,06	16,28

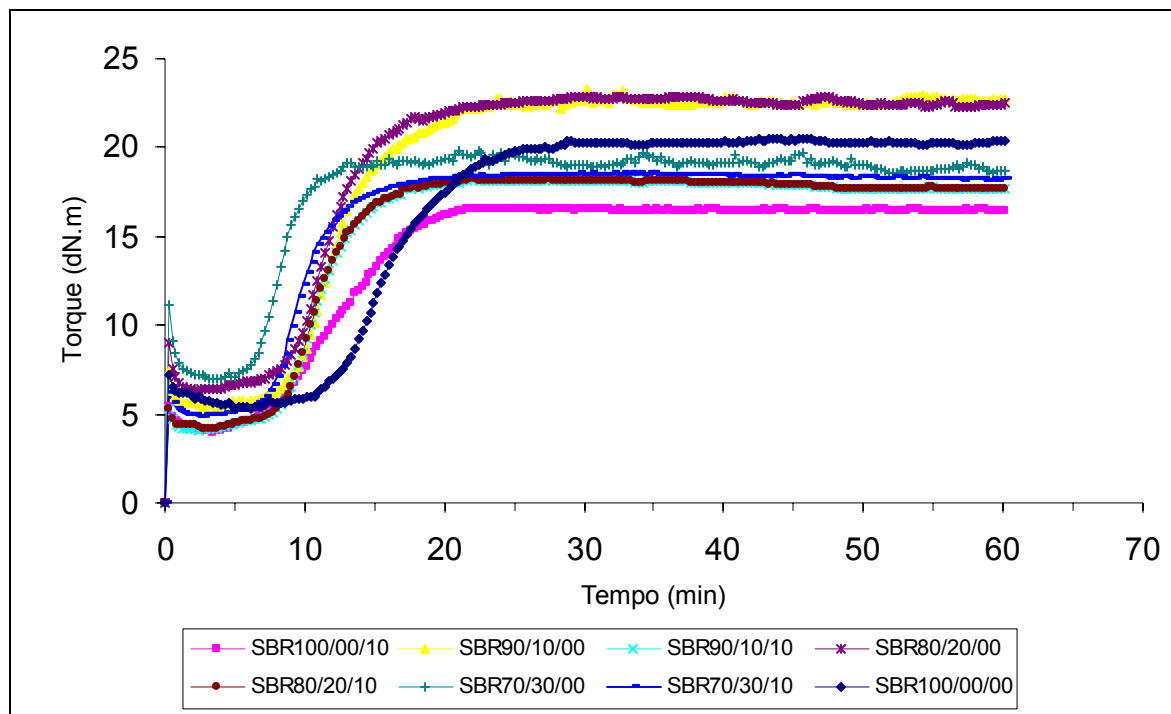


Figura 18 – Curvas reométricas (torque x tempo) dos compostos sólidos de SBR/SBR-r com várias composições

Na Figura 19 pode-se verificar a variação do torque mínimo (M_L) e máximo (M_H) com a adição de SBR-r na borracha virgem. O M_L aumentou com o teor de resíduo, pois está relacionado com a viscosidade da mistura. Nos compósitos sólidos com 10 phr de óleo o M_L tem o menor valor do que quando comparado aos respectivos compósitos sem óleo. Esse comportamento já era esperado uma vez o óleo reduz a viscosidade das composições, [63,81]. O valor do M_H aumentou com a adição do SBR-r. Sabe-se pela análise termogravimétrica (Figura 15) que o SBR-r possui 47,7 % de cargas, as quais podem aumentar a rigidez da matriz elastomérica após a vulcanização, bem como pode ocorrer aumento das ligações cruzadas devido ao excesso de aceleradores presentes no resíduo. Resultados semelhantes foram descritos por Escócio e colaboradores sobre a influência da adição de mica em borracha natural [42].

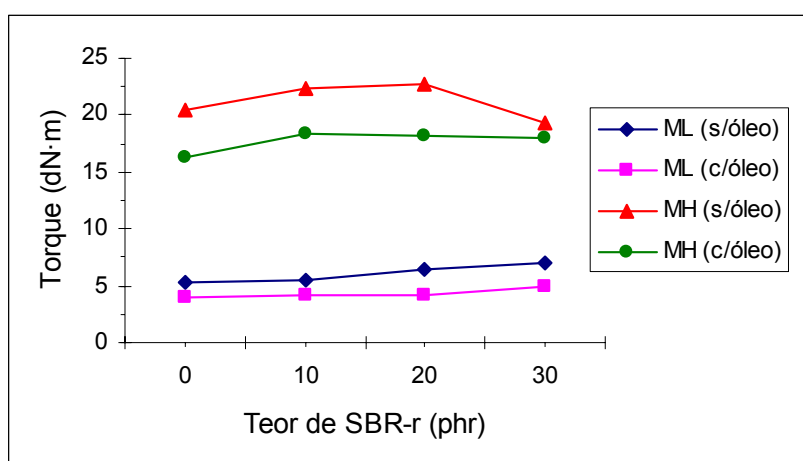


Figura 19 – Variação do torque com a adição de SBR-r (M_L torque mínimo; M_H torque máximo)

A diferença entre os torques ΔH ($M_H - M_L$), mostrado na figura 20, está diretamente ligada à influência do SBR-r nas composições. O valor aumenta para as composições sem óleo até 20 phr e para as composições com óleo até 10 phr, o qual pode estar indicando teores limites de SBR-r que pode ser adicionado nas composições, sem alteração da processabilidade das misturas.

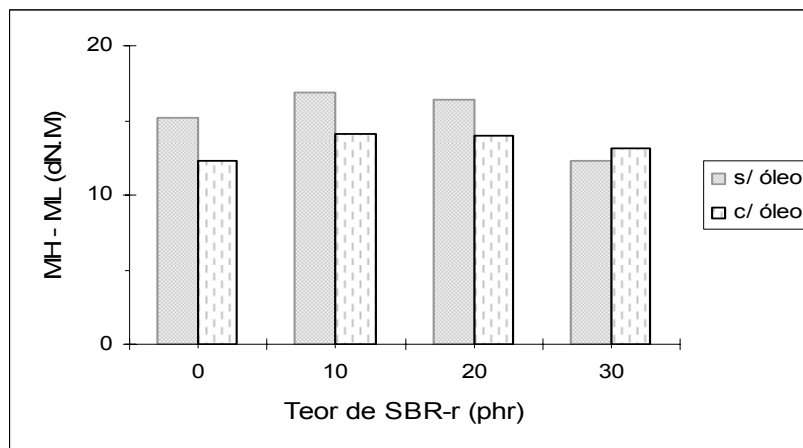


Figura 20 – Diferença entre torques com a adição de SBR-r (M_L torque mínimo; M_H torque máximo)

Na Figura 21 pode-se observar que a adição de SBR-r provocou uma redução no tempo de pré-vulcanização (ts_1) e no tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). A adição do SBR-r contribui para uma reação mais rápida quando comparado ao SBR virgem, o que pode ser comprovado também pelos maiores valores do índice de velocidade de cura (CRI) identificados na Figura 22. Nos compósitos com óleo o t_{90} diminuiu provavelmente pelo menor número de ligações cruzadas formadas devido ao afastamento das cadeias e pela redução da viscosidade o que facilita o processamento. Resultados semelhantes já foram obtidos em diversos estudos [85-88], pois são decorrentes da presença de sistemas de aceleração residual em resíduos reticulados.

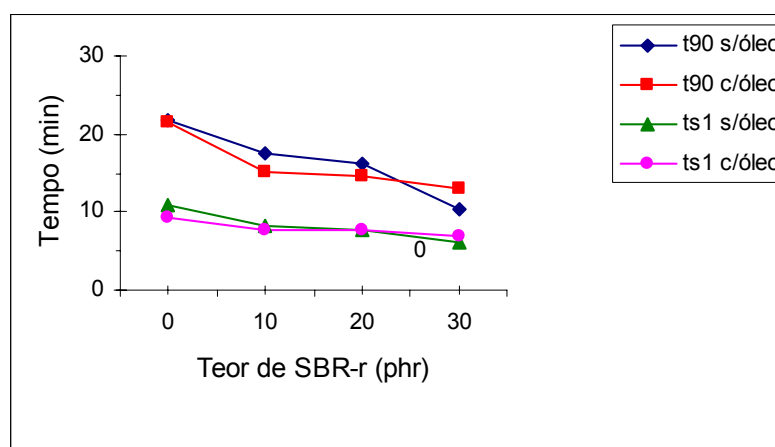


Figura 21 – Variação do tempo de pré-cura e de cura dos compósitos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr óleo

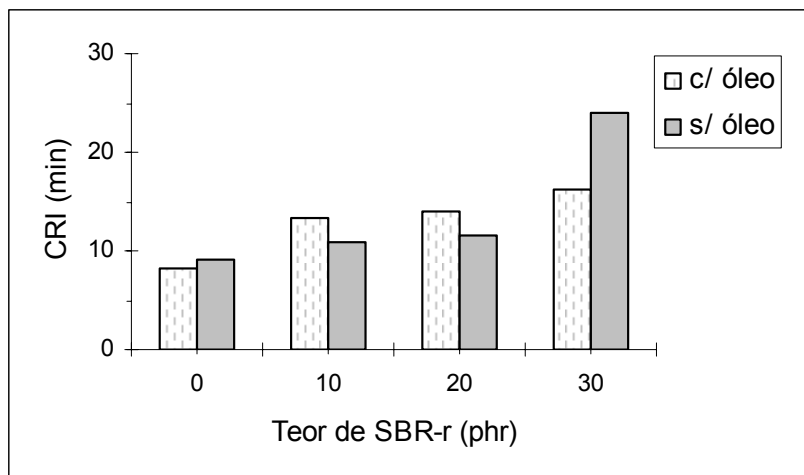


Figura 22 – Variação da taxa de cura (CRI) dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr óleo

5.2.2 Densidade e dureza

Na tabela 6 são apresentados os valores de densidade e dureza (Shore A) dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r, sem e com 10 phr de óleo. A densidade e a dureza aumentaram com a adição de SBR-r, devido a carga (47,7%) presente no resíduo, tornando a matriz elastomérica mais rígida. Os compósitos com óleo apresentaram dureza e densidade menor do que os compósitos sem óleo. Martins e colaboradores [41] estudaram a influência do negro de fumo como carga nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas do policloropreno. Verificaram que o aumento do teor do negro de fumo aumentou a rigidez das composições, quando comparado às composições sem carga.

Tabela 6 – Densidade e dureza dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo

Compósitos sólidos SBR/SBR-r/óleo (phr)	Densidade (g·cm ⁻³)	Dureza (Shore A)
100/0/0	0,96 ± 0,01	45 ± 0,87
100/0/10	0,97 ± 0,00	45 ± 0,90
90/10/0	1,01 ± 0,02	49 ± 0,83
90/10/10	1,03 ± 0,03	43 ± 1,04
80/20/0	1,04 ± 0,00	50 ± 0,50
80/ 20/10	1,52 ± 0,03	47 ± 0,90
70/30/0	1,57 ± 0,05	52 ± 0,49
70/30/10	1,43 ± 0,04	49 ± 0,60

5.2.3 Propriedades mecânicas

Os resultados de resistência à tração na ruptura, módulo a 300 % e alongamento na ruptura estão apresentados na Tabela 7. Com a adição de até 20 phr do SBR-r, houve um aumento da resistência à tração nas composições sem óleo e este valor pode ser o indicativo de limite de resíduos nestes compósitos. Nos compósitos com óleo o limite indicativo foi de 10 phr de SBR-r. O módulo está relacionado com a rigidez da composição elastomérica e apresenta o mesmo comportamento observado para a dureza e torque máximo. Em geral, o alongamento na ruptura diminui com o aumento do teor de resíduos em consequência da redução da elasticidade. O alongamento na ruptura foi maior para os compósitos com óleo. Segundo a literatura, a massa polimérica quando submetida a um esforço ordena as macromoléculas. Desse modo, o plastificante introduzido entre elas permite maior deslizamento por lubrificação superficial ou pela redução das atrações intermoleculares ou ainda pela diluição, aumentando os espaços entre as cadeias poliméricas, caracterizando assim a maior flexibilidade obtida dos compósitos de SBR/SBR-r com óleo [9].

Tabela 7 – Propriedades mecânicas dos compósitos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr óleo

Compósitos sólidos SBR/SBR-r/óleo (phr)	Tração na ruptura (MPa)	Módulo 300% (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
100/0/0	2,02 ± 0,45	1,75 ± 0,37	344,8 ± 36,01
100/0/10	1,59 ± 0,15	1,17 ± 0,07	410,3 ± 32,44
90/10/0	2,54 ± 0,26	1,85 ± 0,17	402,2 ± 28,35
90/10/10	2,05 ± 0,32	1,35 ± 0,12	446,9 ± 67,79
80/20/0	2,64 ± 0,29	2,25 ± 0,29	348,0 ± 44,74
80/ 20/10	1,83 ± 0,24	1,32 ± 0,24	349,2 ± 49,96
70/30/0	2,24 ± 0,88	1,42 ± 0,49	447,3 ± 23,95
70/30/10	1,54 ± 0,18	0,99 ± 0,08	462,4 ± 63,68

A adição de até 20 phr de SBR-r para os compósitos sem óleo e de 10 phr para os compósitos com óleo aumentou os valores de energia de ruptura, indicando que os compósitos mais resistentes são 80/20/00 e 90/10/10, conforme dados da Tabela 8. Devido ao afastamento das cadeias provocado pelo plastificante a energia de ruptura tende a ser menor para composições com óleo, quando submetidas a um esforço [9].

Tabela 8 – Energia de ruptura dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo

Compósitos sólidos SBR/SBR-r/óleo (phr)	Energia ruptura (J)
100/0/0	1,13 ± 0,32
100/0/10	1,13 ± 0,17
90/10/00	1,69 ± 0,27
90/10/10	1,44 ± 0,29
80/20/00	1,76 ± 0,18
80/ 20/10	1,14 ± 0,19
70/30/00	1,60 ± 0,05
70/30/10	1,07 ± 0,22

Zanchet e colaboradores [86] determinaram a resistência ao rasgamento dos compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados, por considerar uma propriedade importante na determinação do melhor desempenho mecânico de formulações elastoméricas. A resistência ao rasgamento dos compósitos sólidos em função do teor de SBR-r incorporado é mostrada na Figura 23. Esses valores aumentaram com a adição de até 20 phr de SBR-r nos compósitos sólidos sem óleo e até 10 phr para os compósitos sólidos com óleo, o que está de acordo com os resultados anteriores, indicando que a quantidade de resíduo é de 20 phr para os compósitos sem óleo e de 10 phr para os compósitos com óleo, sem perda de propriedades.

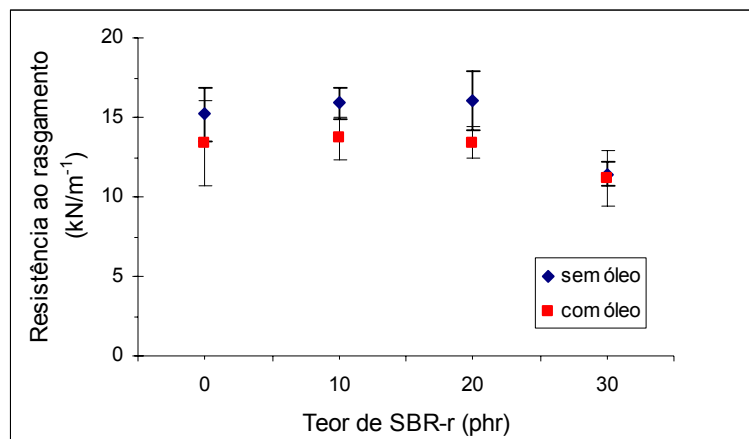


Figura 23 – Resultados da resistência ao rasgamento dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo

5.2.4 Determinação da densidade de ligações cruzadas

Na Figura 24 são mostrados os valores de densidade de ligações cruzadas dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r, com e sem óleo. Houve aumento com a adição de SBR-r devido à presença de aceleradores no resíduo. Nos compósitos com óleo houve maior formação de “agregados” e menores formações de ligações cruzadas. Isso pode ser atribuído ao óleo que poderia estar proporcionando a formação de uma fase e também afastando as cadeias dificultando assim, a formação das ligações cruzadas. Resultados semelhantes foram obtidos por Weber em sua dissertação de mestrado [89].

A densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para suportar esforços e apresentar recuperação após a deformação. Porém não deve ser tão elevada para evitar a imobilização das cadeias poliméricas, reduzindo a capacidade de suportar esforços, tornando o material duro e quebradiço (Figura 8). O compósito sólido com 30 phr de SBR-r é o que apresenta maior número de ligações cruzadas, conforme resultados apresentados na Figura 24, porém suas propriedades mecânicas decaem indicando, que a quantidade máxima de resíduo que pode ser adicionado é de 20 phr nos compósitos sem óleo.. Observa-se que há uma combinação de fatores como tamanho, quantidade, dispersão e número de ligações cruzadas que podem influenciar as propriedades finais dos compósitos.

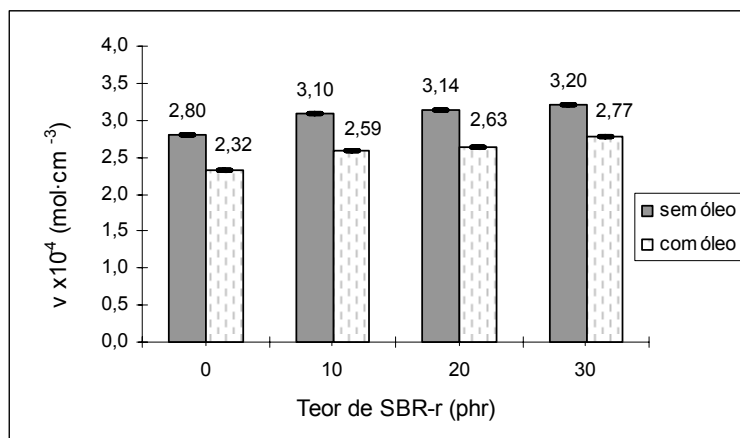


Figura 24 – Resultados da densidade de ligações cruzadas dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem e com 10 phr de óleo

5.2.5 – Análise morfológica

Nas Figuras 25-28 são apresentadas as micrografias (MEV) dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r com e sem óleo. Os compósitos desenvolvidos mostram pelo menos duas fases, apresentando heterogeneidade na dispersão e distribuição das partículas. À medida que o SBR-r é adicionado, a superfície se torna mais rugosa, sugerindo uma baixa adesão do SBR-r na matriz elastomérica, o que pode estar confirmando a perda de propriedades acima de 20 phr para os compósitos sem óleo e 10 phr para os compósitos com óleo, devido à presença de aglomerados (o óleo está formando fase com as cargas). As micrografias com maior aumento confirmam a existência de estrias de diferentes intensidades e as cargas minerais podem ser facilmente identificadas. Apesar das micrografias mostrarem pouca adesão do SBR-r no SBR, para teores de até 20 phr, houve uma contribuição para o aumento das propriedades mecânicas, conforme análises anteriores.

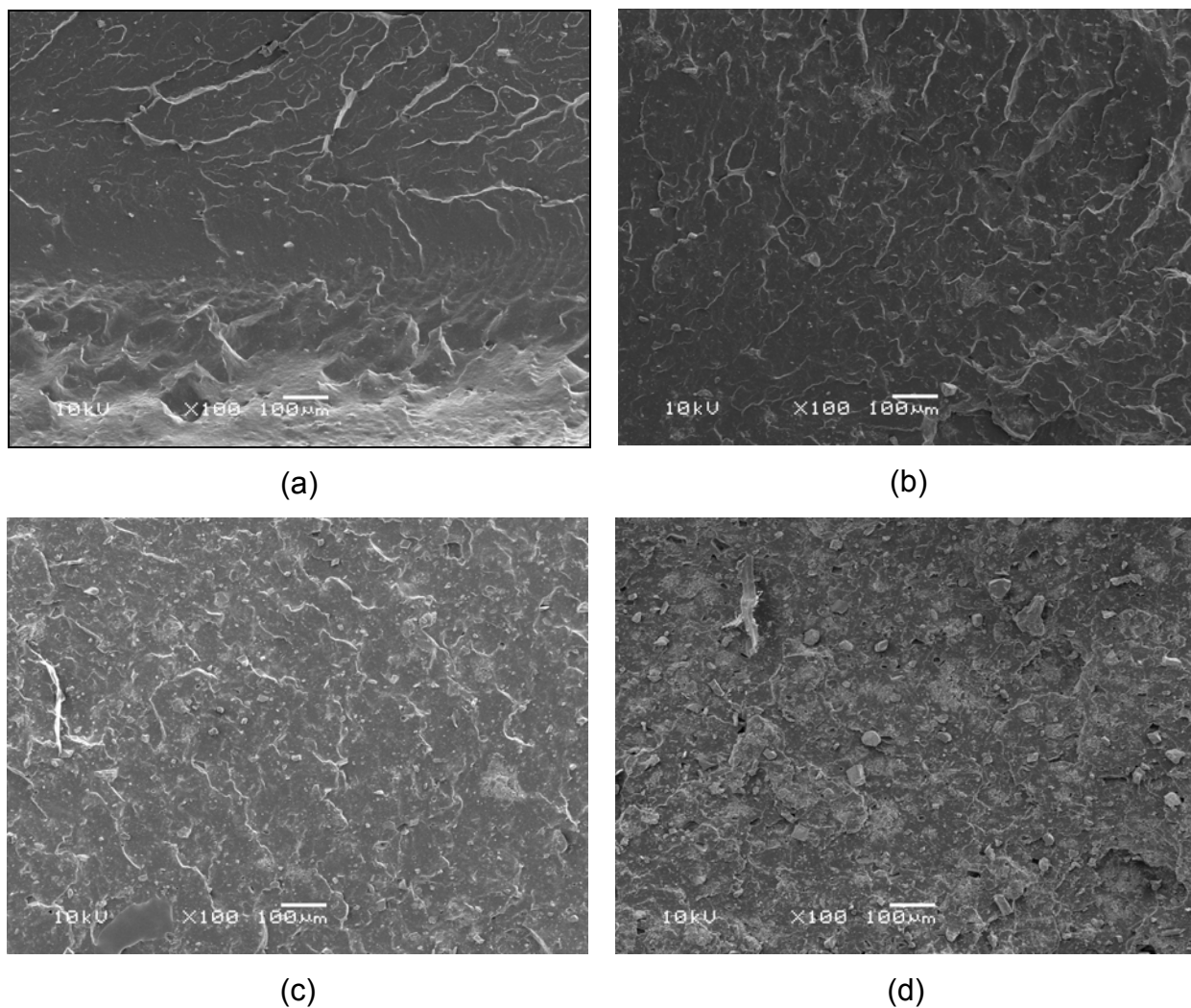


Figura 25 – Micrografias (MEV) das superfícies dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r sem óleo em aumento de 100 x: (a) 100/0/0; (b) 90/10/0; (c) 80/20/0; (d) 70/30/0

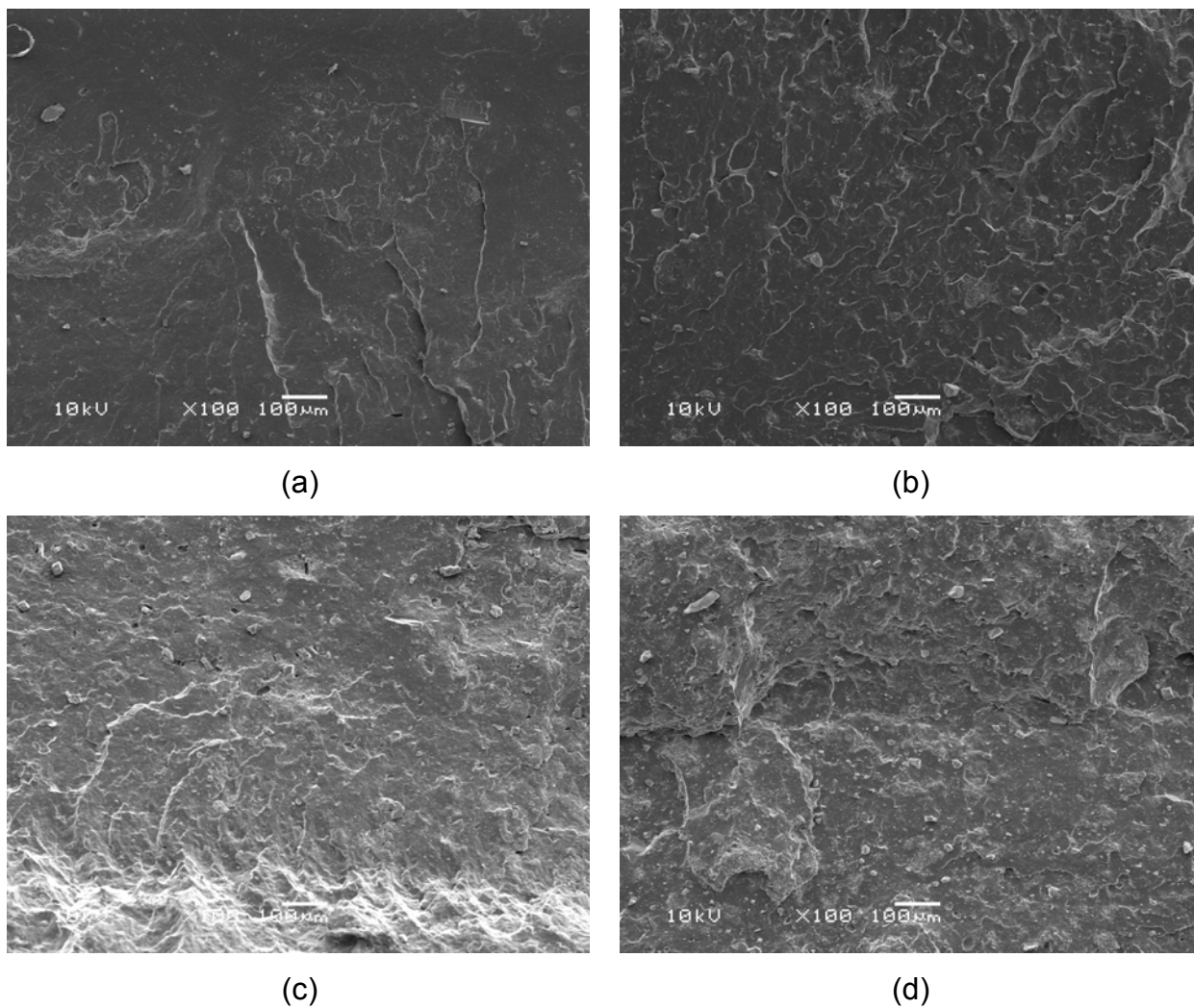


Figura 26 – Micrografias (MEV) das superfícies dos compostos sólidos de SBR/SBR-r com 10 phr de óleo em aumento de 100 x: (a) 100/0/10; (b) 90/10/10; (c) 80/20/10; (d) 70/30/10

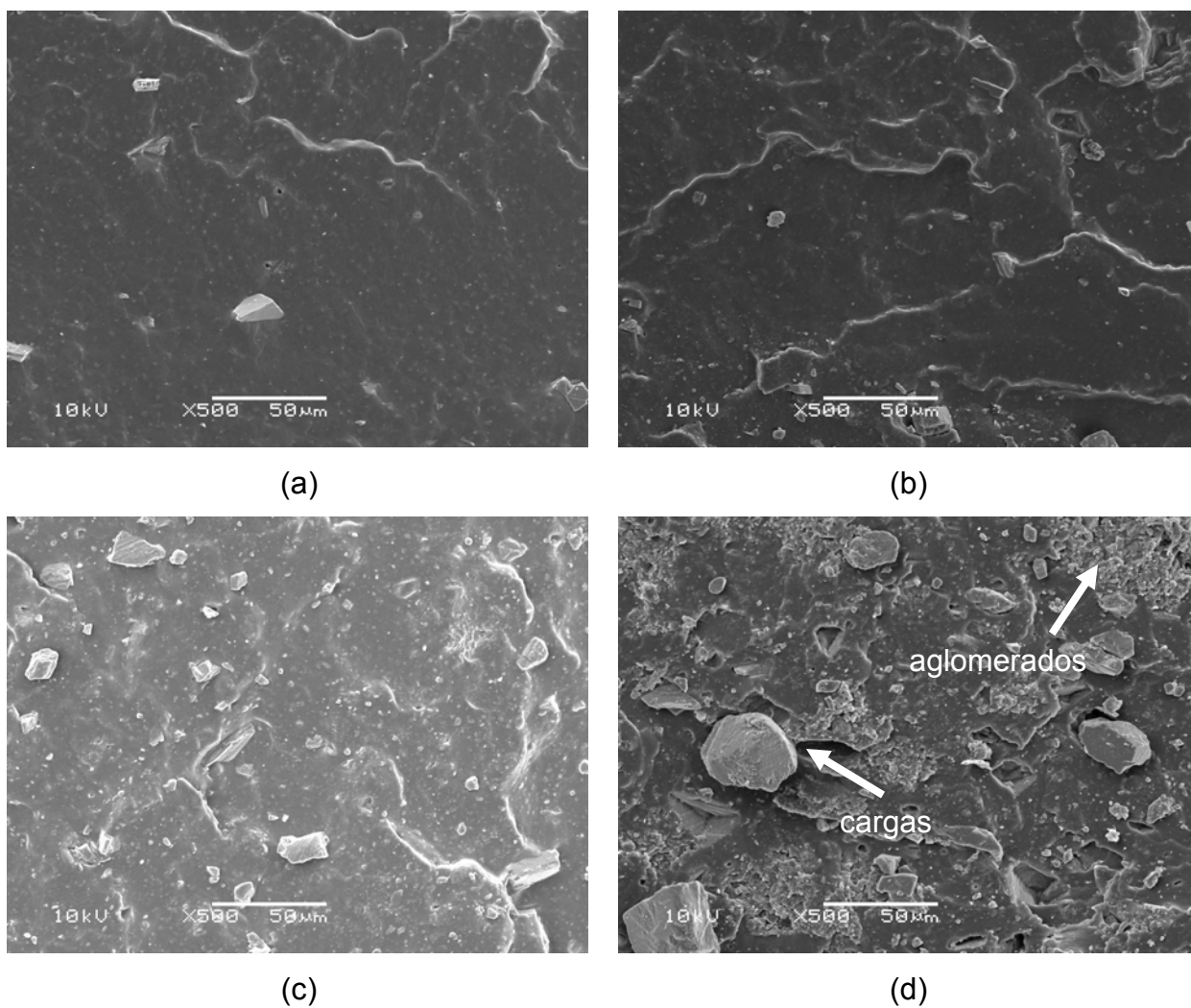


Figura 27 – Micrografias (MEV) das superfícies dos compostos sólidos de SBR/SBR-r sem óleo em aumento de 500 x: (a) 100/0/0; (b) 90/10/0; (c) 80/20/0; (d) 70/30/0

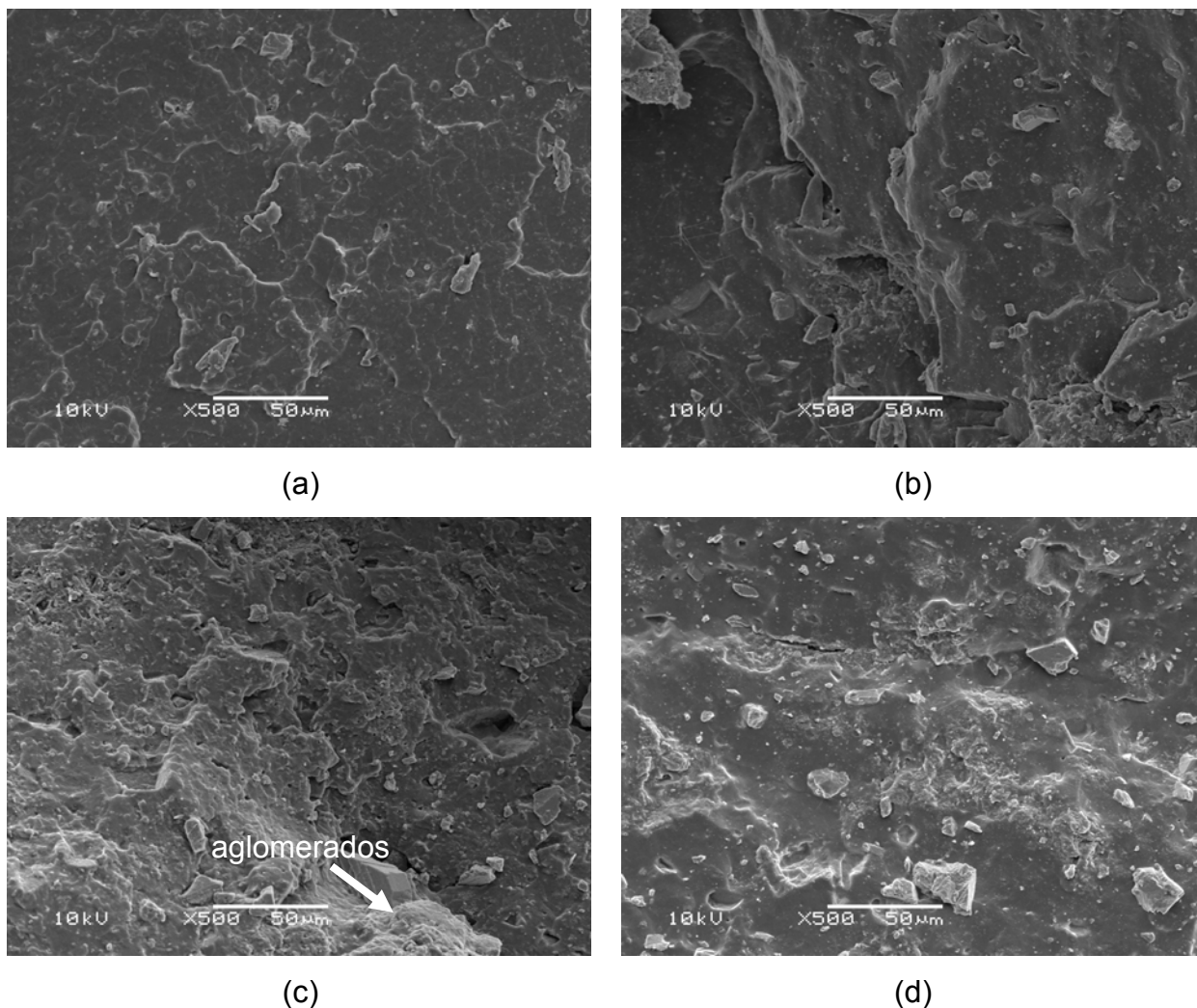


Figura 28 – Micrografias (MEV) das superfícies dos compósitos sólidos de SBR/SBR-r com 10 phr óleo em aumento de 500 x: (a) 100/0/10; (b) 90/10/10; (c) 80/20/10; (d) 70/30/10

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CELULARES DE SBR/SBR-r

5.3.1 Análise termogravimétrica

A variação de perda de massa em função da temperatura dos compósitos celulares com o agente expensor azodicarbonamida foi determinada através da

análise termogravimétrica realizada em temperaturas entre 30 °C a 800°C. As curvas de decomposição térmica (TGA) e de derivada de decomposição térmica (DTG) são mostradas na Figura 29. Observa-se que a temperatura de decomposição da amostra é de 228 °C.

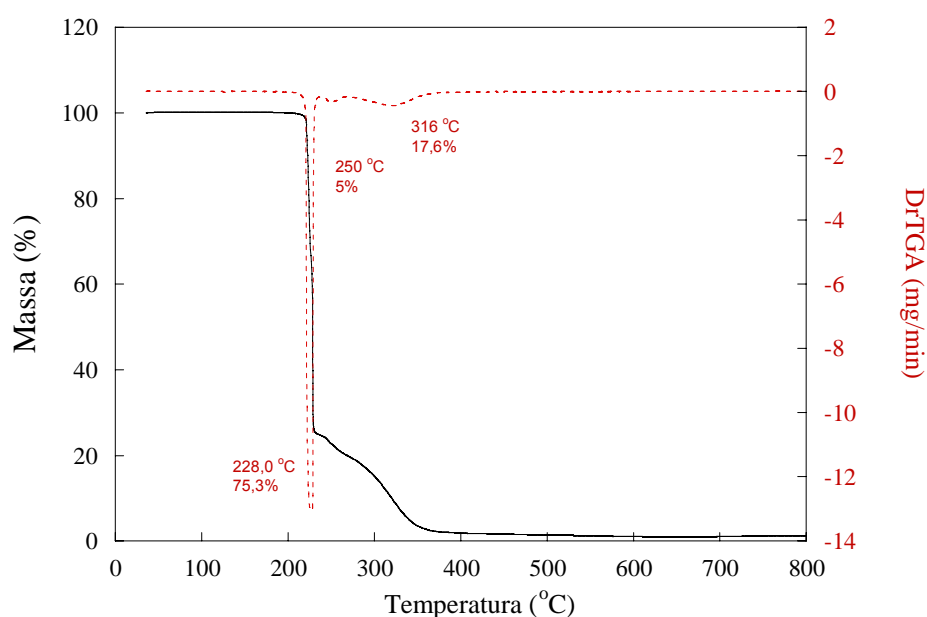


Figura 29 – Análise da derivada de decomposição térmica (DTG) do agente expansor azodicarbonamida (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; atmosfera de N₂, fluxo de 50 mL.min⁻¹)

A curva de decomposição térmica e a derivada da decomposição térmica obtidas para o compósito celular 100/0 com a adição de 2 phr de agente expansor são mostradas na Figura 30. A temperatura de decomposição do agente expansor azodicarbonamida nos compósitos celulares foi de 185 °C. Essa redução de temperatura se deve ao óxido de zinco presente na formulação do SBR, o qual atua como ativador da temperatura de decomposição do agente expansor. Resultados semelhantes foram obtidos por Reys-Labarta e colaboradores [19], descrito no item 2.1.2.1.

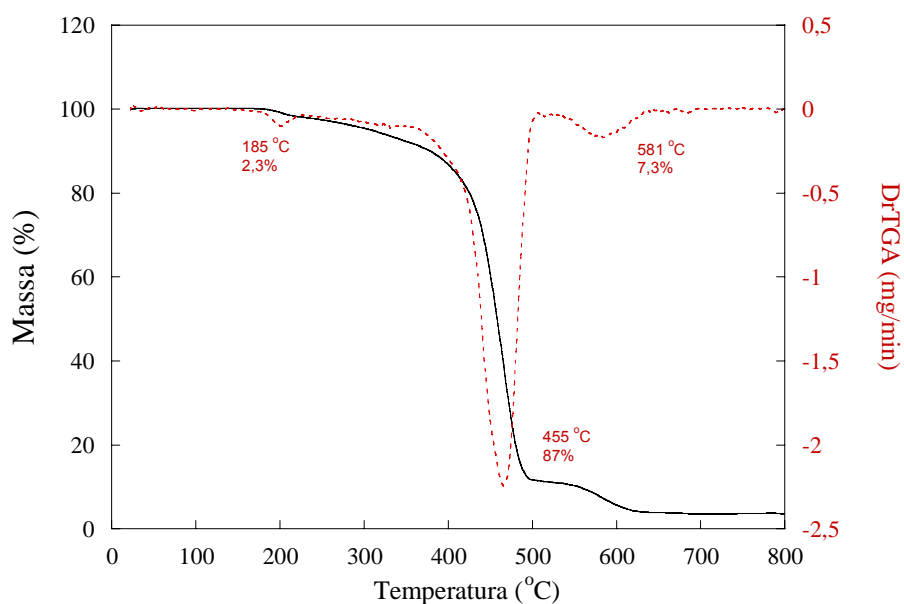


Figura 30 – Análise da derivada de decomposição térmica (DTG) do compósito 100/0 com 2 phr de agente expensor azodicarbonamida (taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; atmosfera de N_2 , fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

5.3.2 Densidade aparente

A massa de material utilizada para a obtenção dos compósitos celulares foi determinada para atingir uma densidade aproximada de $0,5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, considerando-se as medidas dos moldes usados. Na Tabela 9 estão contidos os valores da densidade aparente para as diferentes composições usadas.

Tabela 9 - Densidade aparente dos compósitos celulares de SBR/SBR-r

Compósitos celulares SBR/SBR-r (phr)	Densidade aparente (g·cm ⁻³)
100/0	0,47 ± 0,014
90/10	0,48 ± 0,044
80/20	0,51 ± 0,004
70/30	0,52 ± 0,006

A densidade aparente obtidas para os compósitos do SBR/SBR-r sólidos foi de de 0,96 a 1,57 g·cm⁻³, conforme dados da Tabela 6. Com a introdução do agente expensor, os compósitos celulares apresentaram densidade menor do que os compostos sólidos. Embora a quantidade de agente expensor e a quantidade calculada de material para o preenchimento do molde tenham sido iguais para todas as composições, observa-se, na Tabela 9, que houve aumento da densidade com o teor de SBR-r adicionado. Na análise reométrica (Tabela 5) foi possível verificar que a viscosidade das composições (M_L) aumentou com o teor de SBR-r e esse aumento da viscosidade pode ter influenciado a evolução do gás gerado pela decomposição do agente expensor, afetando assim as propriedades das espumas, principalmente sua densidade [19]. Galezewski e Wilusz [72] analisaram as propriedades reométricas da borracha nitrílica e butílica contendo agente de expansão químico. Descreveram que o torque mínimo é proporcional ao composto sem agente de expansão e que a rigidez aumenta com a formação das ligações cruzadas, porém o torque máximo é menor.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 31 são apresentadas as micrografias (MEV) das composições das espumas obtidas. Observa-se distribuição uniforme das células na matriz polimérica,

porém com diferentes tamanhos. Verifica-se também o predomínio de células com estruturas fechadas.

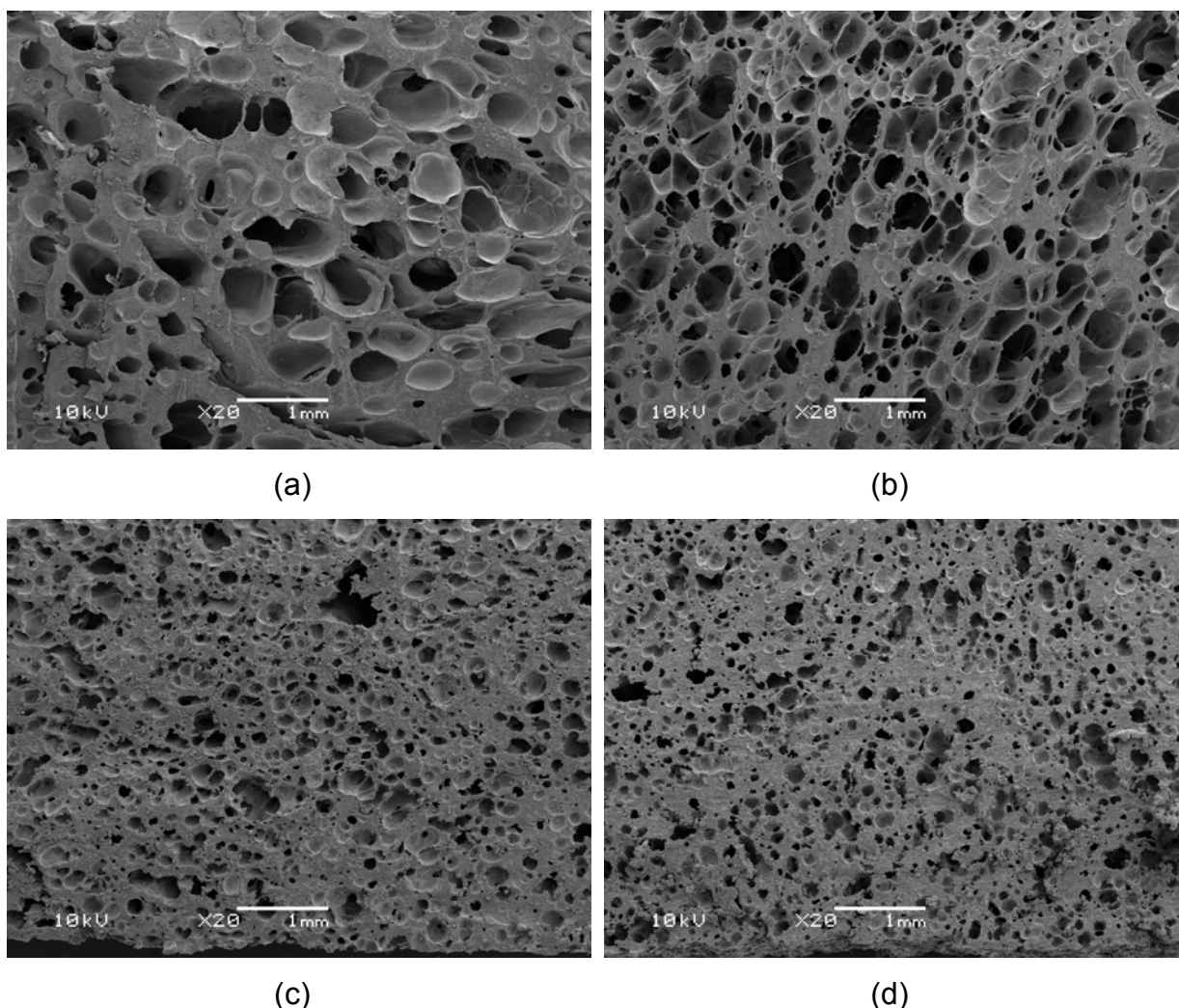


Figura 31 – Micrografias (MEV) dos compósitos celulares de SBR/SBR-r, com aumento de 20x: (a) 100/0; (b) 90/10; (c) 80/20; (d) 70/30 (fraturados com N₂ líquido e recobertos por uma camada de Au)

Com o auxílio do software Image Tool for Windows foi possível determinar o tamanho do diâmetro das células dos compósitos celulares desenvolvidos. Os dados obtidos estão representados na Figura 32. Há o predomínio de células inferiores a 10 μ para todas as composições estudadas. Com a incorporação do SBR-r as células diminuíram de tamanho, o que pode ser justificado pelo aumento na viscosidade gerada pelo acréscimo de SBR-r que é composto de 47,7 % de cargas, dessa forma, o aumento da viscosidade dificulta a formação das células. Além disso, as cargas funcionam também como pontos de nucleação das

microbolhas, aumentando o número de bolhas menores. Resultados semelhantes foram obtidos por diversos autores como Zhang e colaboradores [84] no estudo da caracterização do polietileno de alta densidade com diferentes pesos moleculares. Verificaram que viscosidades elevadas implicam em resistência a expansão e viscosidades baixas favorecem a formação de bolhas maiores e colapsadas. Concluíram que o crescimento das células é dependente das propriedades viscoelásticas do polímero, da quantidade de agente expensor e de parâmetros de processo como temperatura e pressão [21].

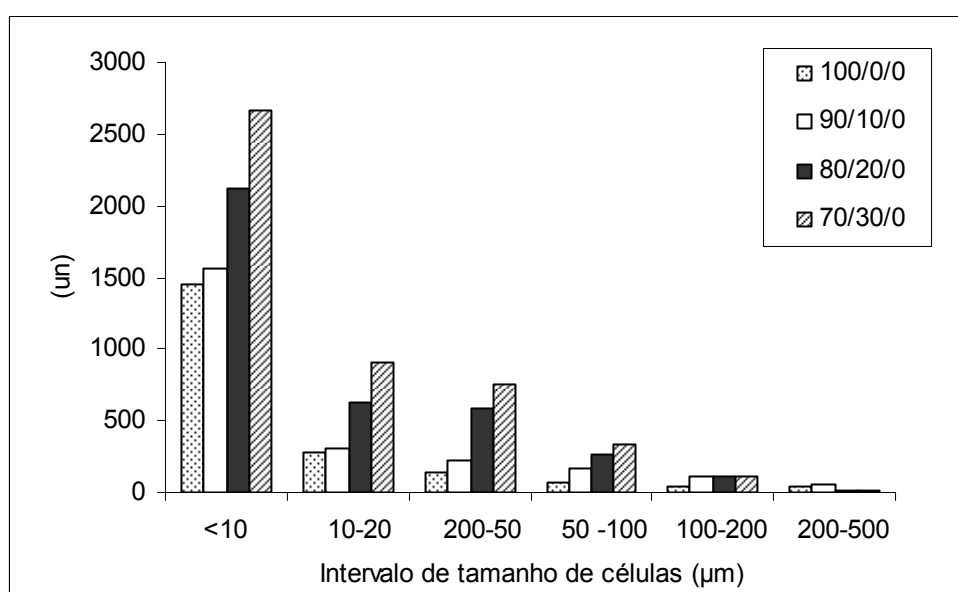


Figura 32 – Resultados do diâmetro das células dos compósitos de SBR/SBR-r com 2 phr de azodicarbonamida

5.3.4 Densidade de ligações cruzadas

Analisando-se a densidade de ligações cruzadas dos compósitos celulares, conforme dados da Figura 33, verifica-se que os valores são menores, embora o teor de agente de reticulação (enxofre) tenha sido o mesmo em todas as composições desenvolvidas. Resultados semelhantes foram obtidos por Sombatsomop e Lertkamolsin [16] no estudo do efeito do agente de expansão químico nas propriedades de inchamento de elastômeros expandidos. Segundo os

autores, a decomposição do agente expensor e a formação do gás pode causar a ruptura de algumas ligações cruzadas.

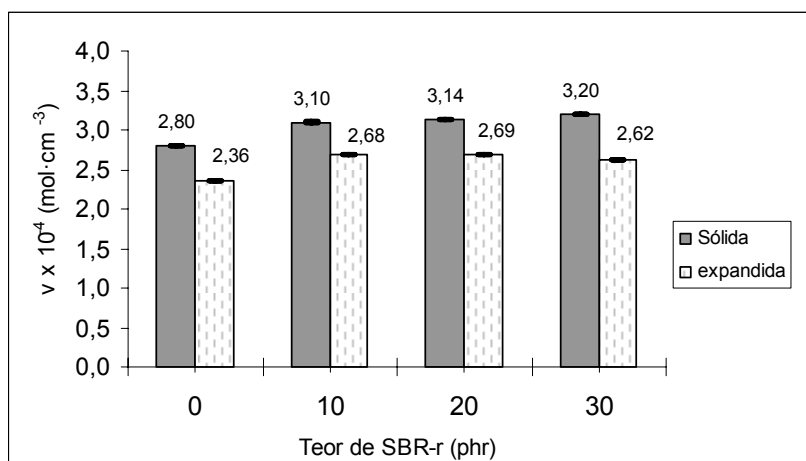


Figura 33 – Resultados da densidade de ligações cruzadas dos compósitos sólidos e celulares de SBR/SBR-r

5.3.5 Análise de calorimetria diferencial de varredura - DSC

Os termogramas de DSC (primeira e segunda corridas) dos compósitos de SBR/SBR-r estudados são mostrados nas Figuras 34-36. Na primeira corrida pode-se observar a presença de um pico exotérmico a aproximadamente 200 °C que está relacionado à vulcanização das amostras. Na segunda corrida, para todas as composições ensaiadas, não são verificados picos exotérmicos e/ou endotérmicos, confirmando a vulcanização e a completa decomposição do agente expensor.

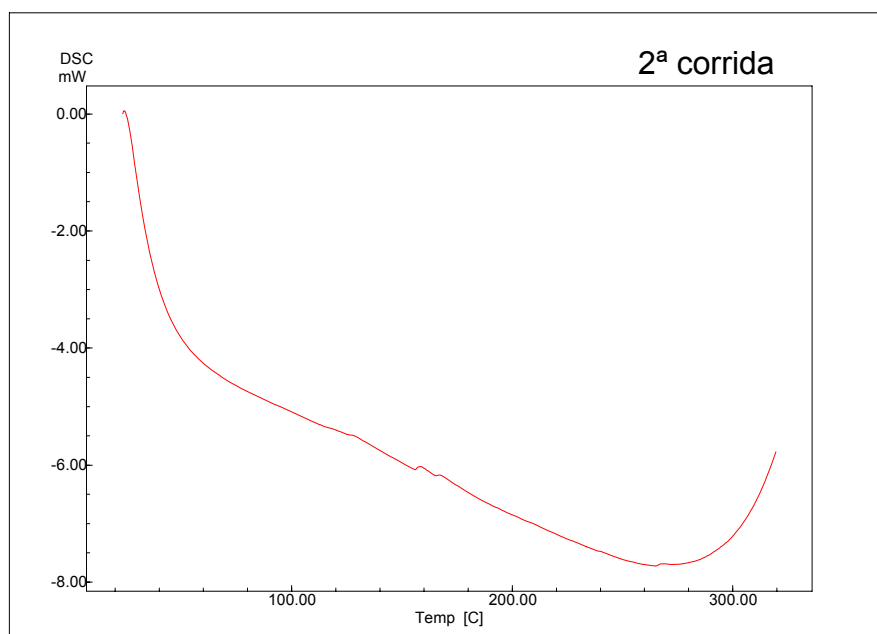
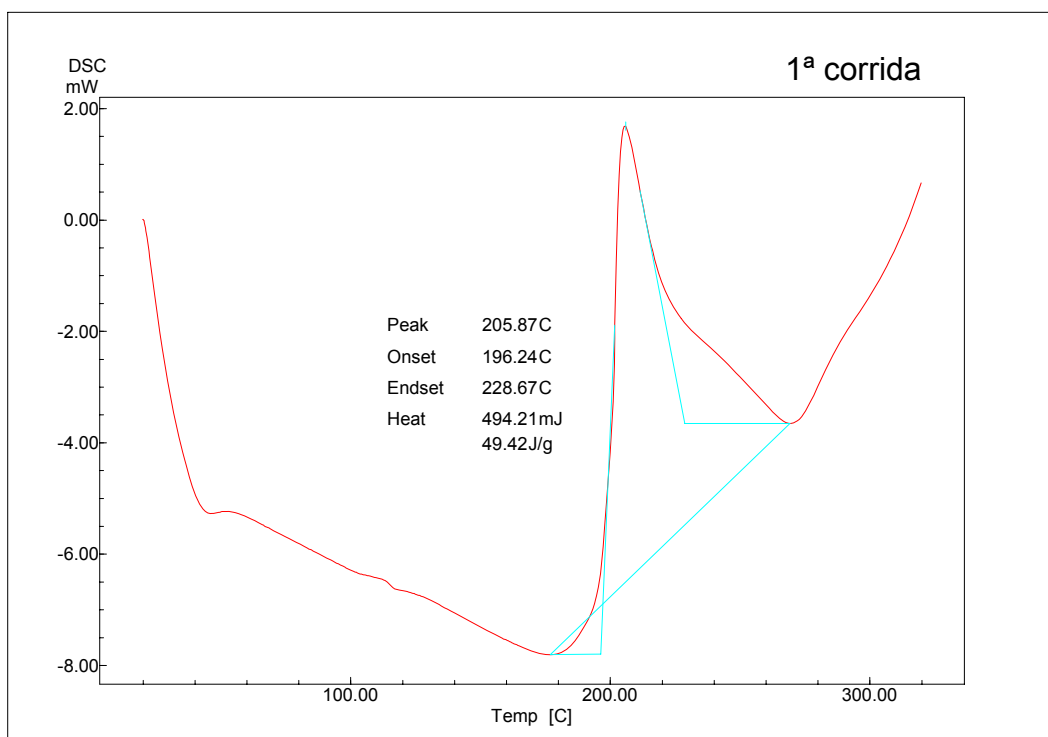


Figura 34 - Termogramas de DSC (primeira e segunda corridas) do compósito celular 100/0, (fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 e taxa de aquecimento de $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

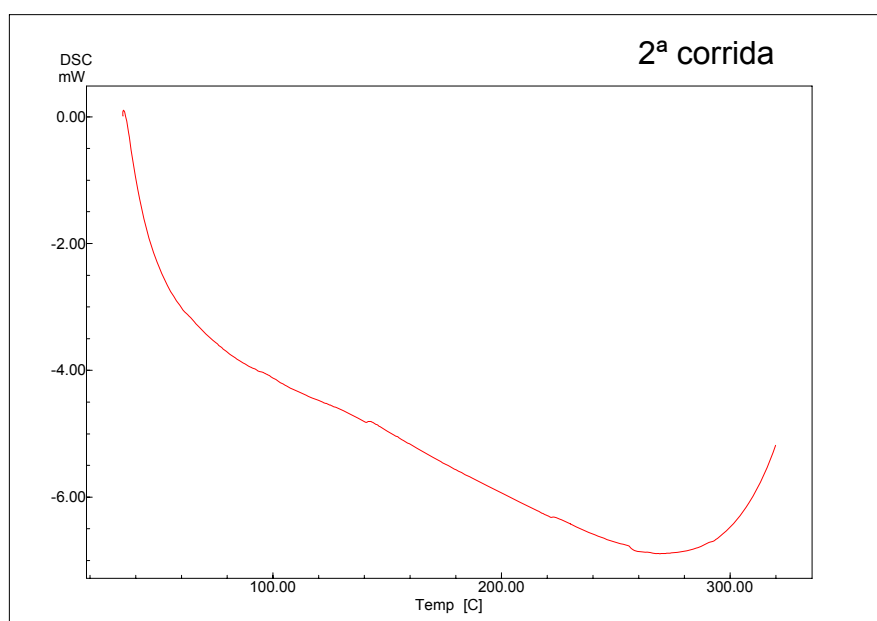
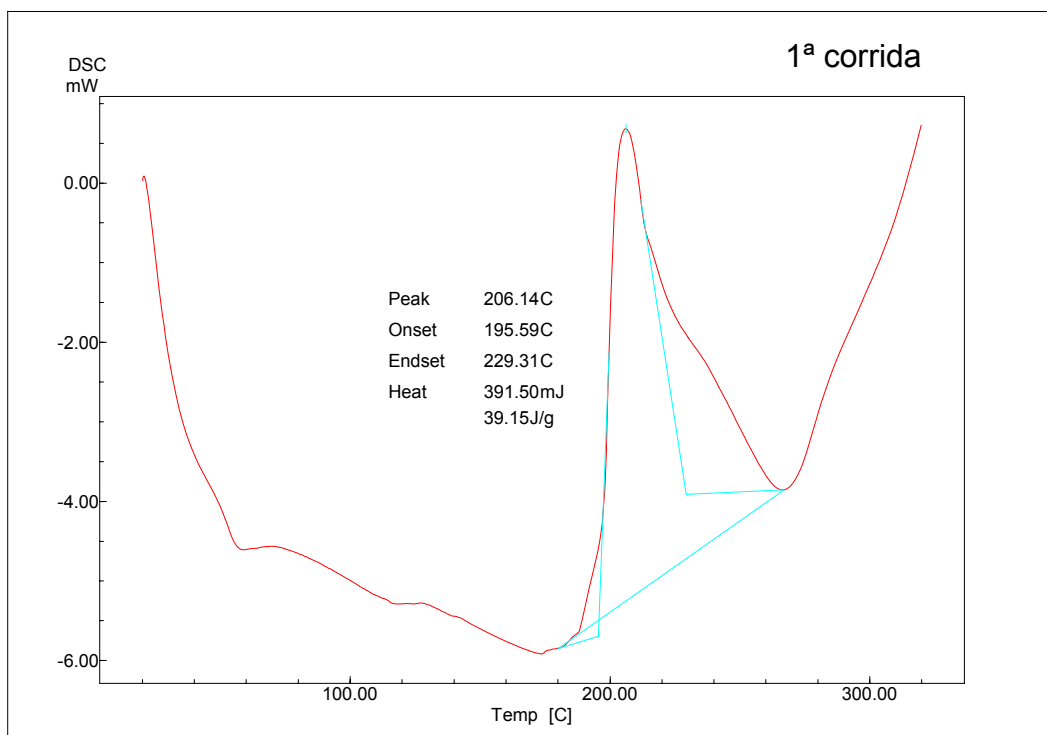


Figura 35 - Termogramas de DSC (primeira e segunda corridas) do compósito celular 90/10, (fluxo de 50 mL.min⁻¹ de N₂ e taxa aquecimento de 30 °C.min⁻¹)

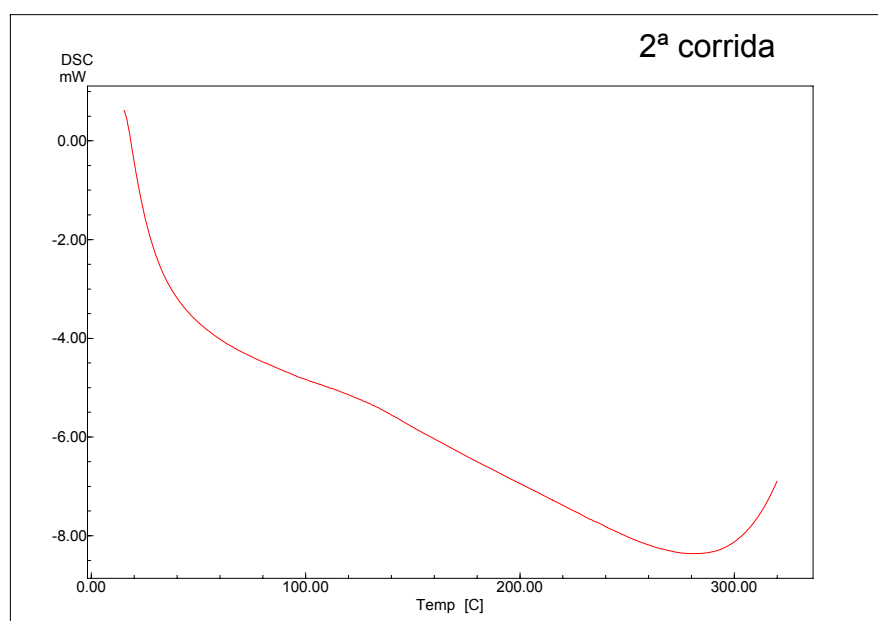
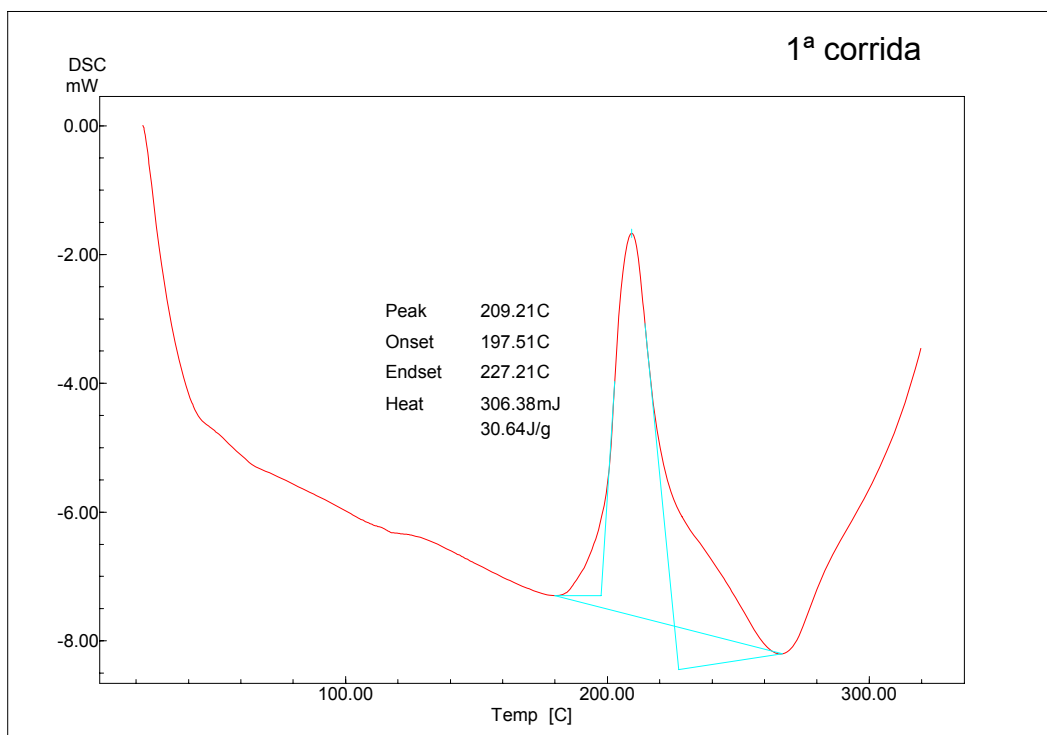


Figura 36 - Termogramas de DSC (primeira e segunda corridas) do compósito celular 80/20, (fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 e taxa aquecimento de $30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

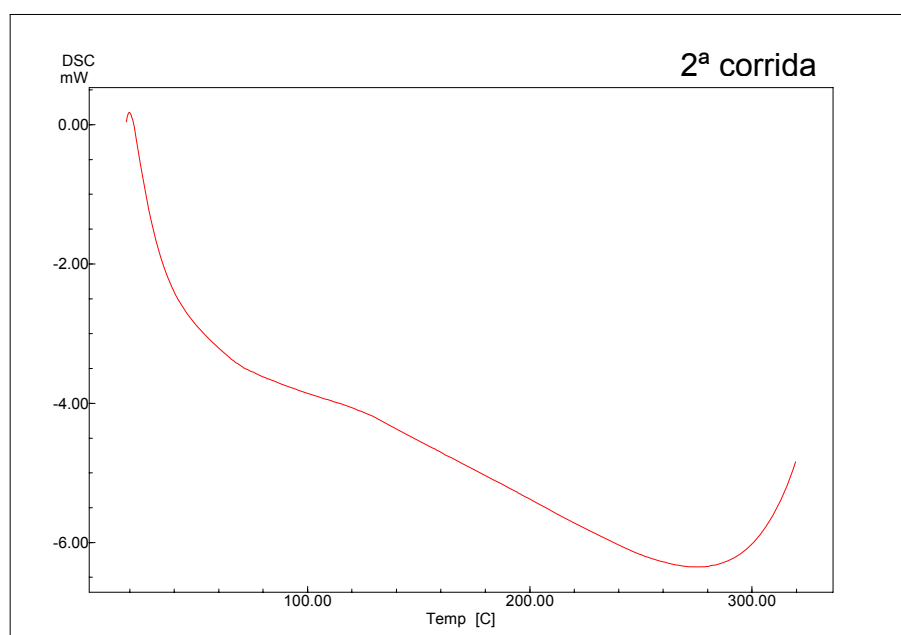
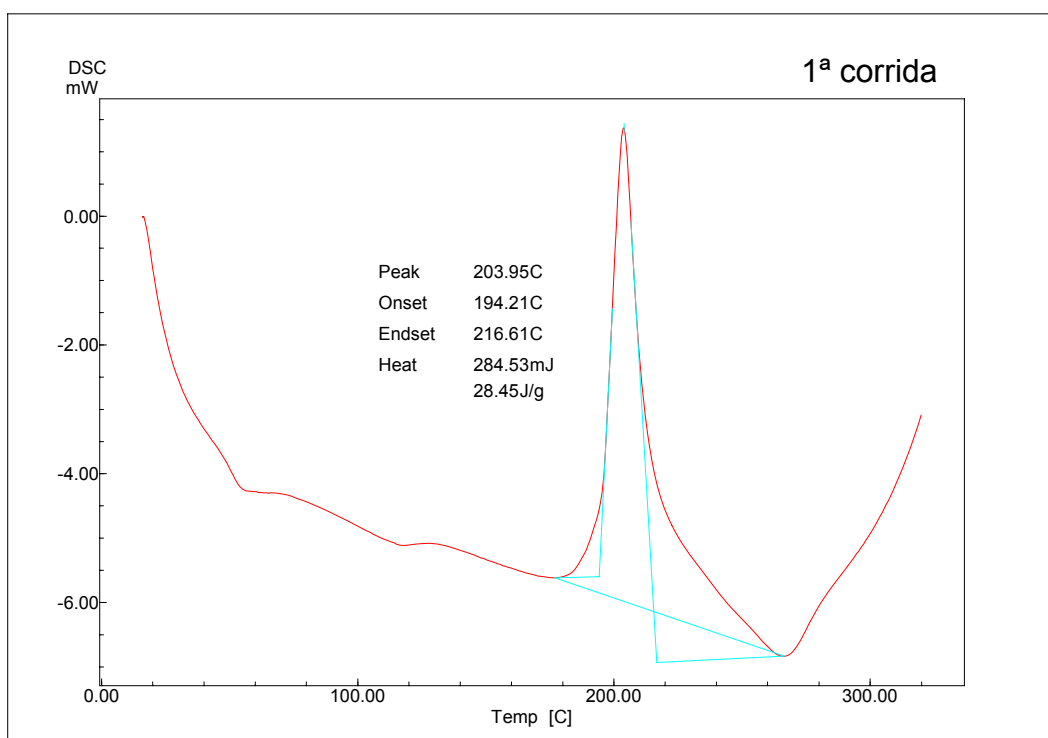


Figura 37 - Termogramas de DSC (primeira e segunda corridas) do compósito celular 70/30, (fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 e taxa aquecimento de $30 \text{ }^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Os valores das temperaturas de decomposição e das energias de transições obtidas no DSC estão identificados na Tabela 10. A incorporação do resíduo de SBR-r no compósito celular alterou o comportamento térmico das misturas,

reduzindo a energia de ativação da vulcanização e aumentando a temperatura do pico da vulcanização, com exceção da amostra 70/30, indicando um limite de 20 phr de SBR-r nos compósitos celulares. A adição de SBR-r aumenta a concentração de aceleradores presentes na reação levando a uma energia menor de vulcanização e há também um aumento da formação de microbolhas o que melhora a transferência de calor devido a área superficial e a distribuição serem maiores. Deve-se considerar também que a decomposição do agente expensor é fortemente dependente da concentração de elastômero e da viscosidade da composição, o que pode alterar a velocidade da reação devido à evolução do gás na matriz polimérica. [72,84].

Tabela 10 – Energias nas transições térmicas dos compósitos celulares de SBR/ SBR-r

Compósitos celulares SBR/SBR-r (phr)	Pico exotérmico	
	Temperatura (°C)	Energia (J·g ⁻¹)
100/0	205,87	49,42
90/10	206,14	39,15
80/20	209,21	30,64
70/30	203,95	28,45

5.3.6 Deformação permanente à compressão (DPC)

Pode ser observado na Figura 38, que a adição crescente de SBR-r reduz as propriedades elásticas dos compósitos celulares e confere valores maiores de DPC. O comportamento foi o mesmo para os ensaios a 23 °C e a 70 °C, porém os valores para o ensaio a 70 °C foram superiores quando comparados aos resultados obtidos a 23 °C, possivelmente pelo excesso de calor que pode causar cisões moleculares, resultando em cadeias menores e / ou excesso de ligações cruzadas [90]. Giusti e colaboradores [92] obtiveram resultados semelhantes em seus estudos sobre as propriedades mecânicas de compressão em espumas obtidas com a adição de resíduos de polietileno pós-consumo.

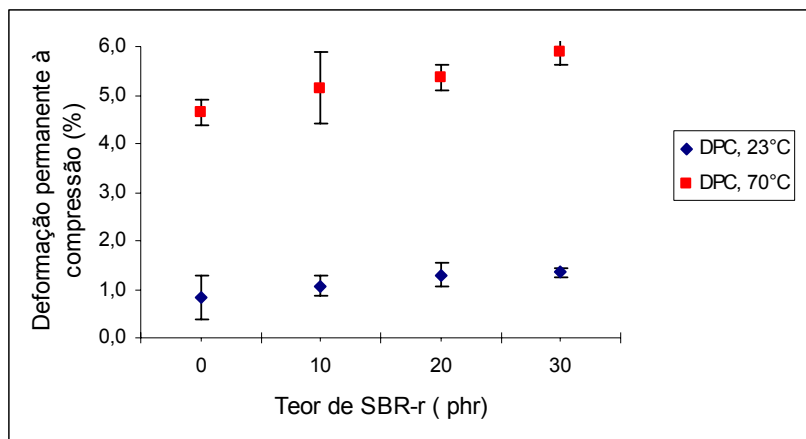


Figura 38 – Resultados da deformação permanente à compressão, a 23 °C e a 70 °C, dos compósitos celulares de SBR desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r

5.3.7 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão são realizados para reduzir a espessura das amostras em 50 e 75 % da espessura inicial. Analisando-se os dados obtidos na Figura 39, verifica-se que são necessárias tensões maiores para reduzir a espessura inicial obtendo-se valores maiores de resistência à compressão pela adição do SBR-r até 20 phr.

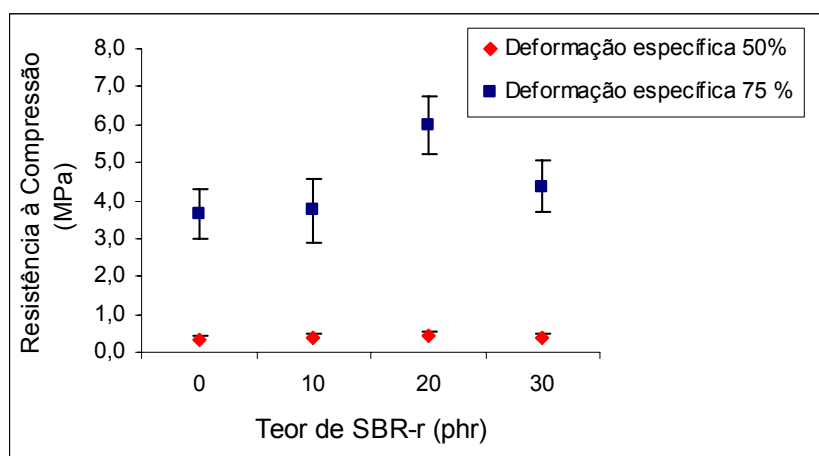


Figura 39 – Resultados da resistência à compressão, com deformação de 50 e 75 %, dos compósitos celulares de SBR desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r

5.3.8 Resistência ao rasgamento

Como pode ser verificado, na Figura 40, a resistência ao rasgamento dos compósitos celulares aumentou com a adição do SBR-r, porém os valores obtidos são próximos, assim como a influência do teor de SBR-r foi semelhante às composições sólidas (Figura 23), indicando o limite de 20 phr de SBR-r sem decréscimo significativo de propriedades.

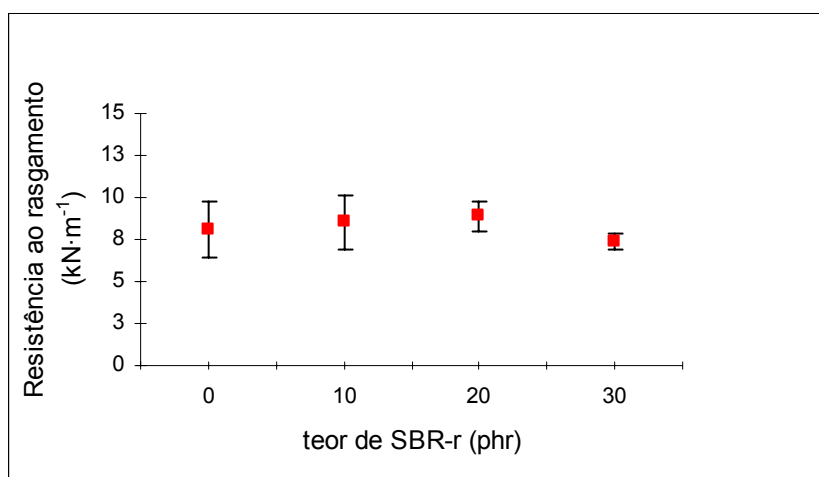


Figura 40 – Resultados da resistência ao rasgamento dos compósitos celulares de SBR desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r

Comparando esses resultados com as composições sólidas (Figura 41), pode-se verificar que houve um decréscimo de aproximadamente 50 % nessa propriedade. Estudos anteriores mostram que as propriedades das espumas normalmente são inferiores quando comparadas aos sólidos vulcanizados, pois com a introdução do agente expensor a densidade diminui e consequentemente o volume percentual de elastômero no material também é menor [18] e a incorporação de gás na matriz da borracha afeta sua estrutura, alterando suas propriedades finais [20,25].

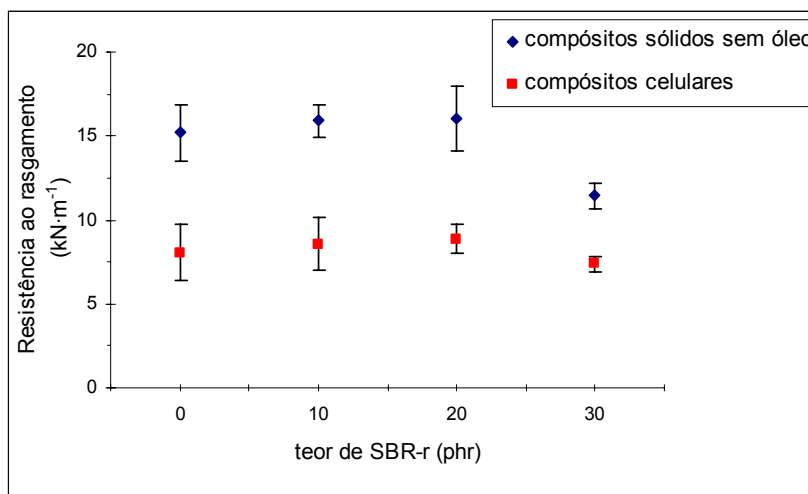


Figura 41 – Resultados da resistência ao rasgamento dos compósitos sólidos e celulares de SBR desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r

5.3.9 Envelhecimento acelerado

Os compósitos celulares de SBR/SBR-r foram submetidos ao envelhecimento acelerado e avaliados quanto à resistência ao rasgamento; resistência à compressão; deformação permanente à compressão a 23 °C e densidade de ligações cruzadas. Os resultados foram comparados com os compósitos celulares não envelhecidos e estão demonstrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados obtidos após o envelhecimento acelerado dos compósitos celulares de SBR/SBR-r.

Compósitos celulares SBR/SBR-r	Resistência ao rasgamento (kN·m ⁻¹)	Resistência à compressão (MPa)	Deformação Permanente à Compressão, 23 °C (%)	Densidade de ligações cruzadas $\nu \times 10^{-4}$ (g·mol ⁻³)
100/0	7,59 ± 0,69	6,08 ± 0,20	1,16 ± 0,16	2,24 ± 3,30 ⁻⁶
90/10	7,81 ± 1,00	6,22 ± 0,14	1,41 ± 0,25	2,56 ± 2,00 ⁻⁶
80/20	7,52 ± 1,17	6,25 ± 0,09	1,55 ± 0,19	2,61 ± 5,60 ⁻⁶
70/30	6,89 ± 1,94	6,27 ± 0,04	1,69 ± 0,17	2,23 ± 2,28 ⁻⁵

Os dados para a densidade de ligações cruzadas dos compósitos sólidos e celulares, antes e depois do envelhecimento, são mostrados na Figura 42. A densidade de ligações cruzadas diminuiu no processo de expansão e após o envelhecimento em todas as composições estudadas, a qual pode estar relacionada à cisão molecular, tornando as cadeias menores sob a influência do calor [91].

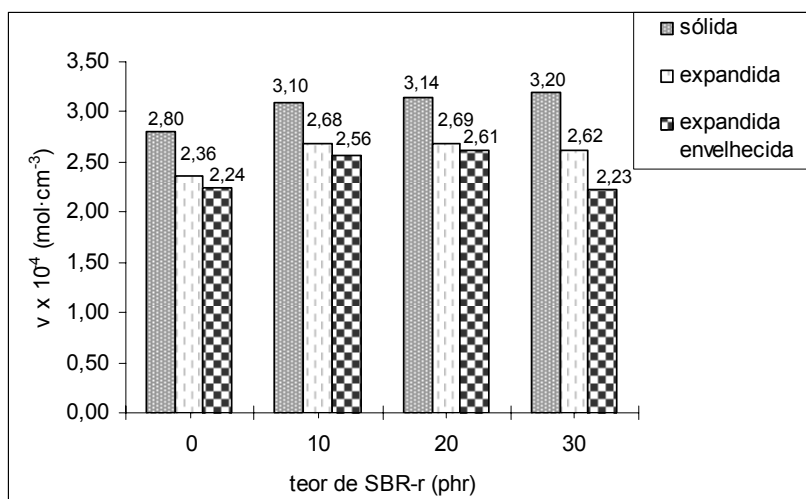


Figura 42 – Resultados da densidade de ligações cruzadas após o envelhecimento, a 70 °C por 96 h, dos compósitos sólidos, celulares e celulares envelhecidos, desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r

A retenção das propriedades de resistência ao rasgamento, resistência à compressão e deformação permanente à compressão após o envelhecimento dos compósitos celulares de SBR/SBR-r são mostradas nas Figuras 43, 44 e 45, respectivamente. Houve uma redução dessas propriedades com o envelhecimento que pode ser atribuído ao decréscimo da densidade de ligações cruzadas após o aquecimento [43].

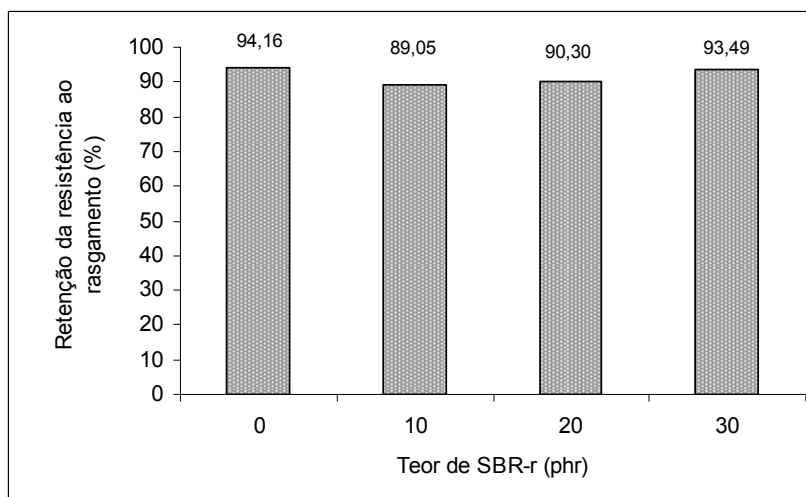


Figura 43 – Resultados entre a retenção da resistência ao rasgamento dos compósitos celulares de SBR, após o envelhecimento a 70 °C por 96 h, e o teor de SBR-r

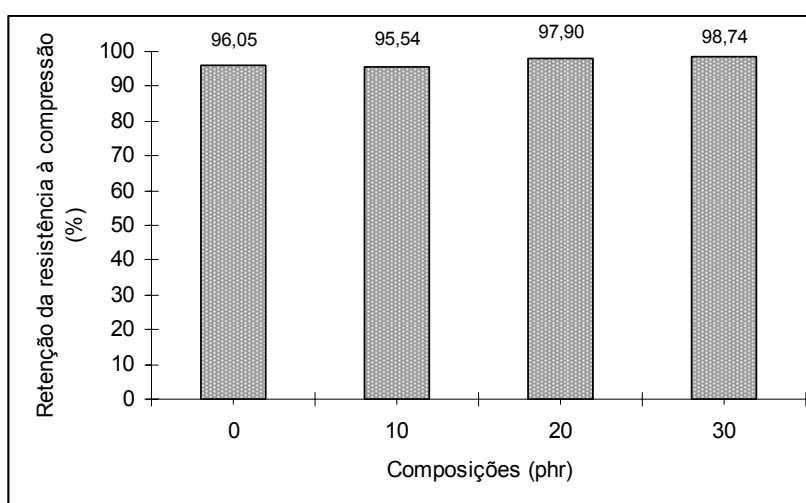


Figura 44 – Resultados entre a retenção da resistência à compressão dos compósitos celulares de SBR após o envelhecimento, a 70 °C por 96 h, e o teor de SBR-r

A resistência à deformação permanente à compressão (DPC) dos compósitos de SBR/SBR-r após o envelhecimento acelerado foi menor, o que confirma a hipótese de quebra de cadeias pela redução da capacidade de recuperação elástica dos compostos elastoméricos [38].

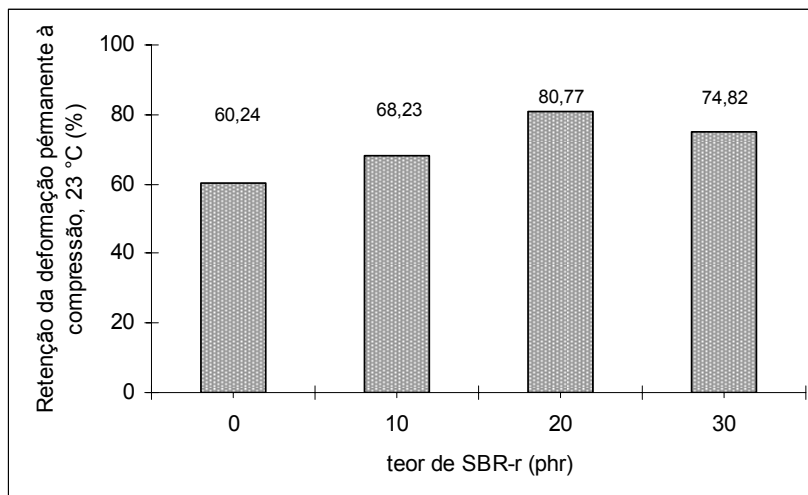


Figura 45 – Resultados entre a retenção da deformação permanente à compressão a 23 °C dos compósitos celulares de SBR, após o envelhecimento a 70 °C por 96 h, e o teor de SBR-r

O envelhecimento dos elastômeros é um processo químico que modifica as propriedades do material ao longo do tempo pela cisão das cadeias moleculares. Porém aditivos podem ser adicionados para minimizarem esses efeitos. Carmo e colaboradores [93] realizaram estudos sobre o uso do agente compatibilizante copoli(etileno-acetato de vinila) modificado com ácido tioglicólico, sobre misturas de borracha natural com mica. Verificaram que houve maior interação entre as fases da mistura e que durante o envelhecimento acelerado o agente compatibilizante também atuou como um agente antioxidante, diminuindo a degradação térmica das misturas.

6 CONCLUSÕES

- A metodologia para transformar o resíduo recebido na forma de aparas em um pó fino foi adequada, permitindo a incorporação em composições vulcanizáveis.
- foi possível obter compósitos celulares de SBR com a incorporação de SBR-r em várias concentrações usando a mesma formulação e parâmetros de processo do compósito sólido vulcanizado, exceto pela adição do agente de expansão e do preenchimento parcial do molde;
- com o aumento do teor de SBR-r incorporado o compósito de SBR/SBR-r se tornou mais reativo e o material mais reticulado devido o excesso de aceleradores presente no resíduo, o que não implicou em melhores propriedades mecânicas, pois os resultados mostraram que o teor máximo de resíduo que pode ser adicionado sem perdas significativas de propriedades foi de 20 phr;
- a temperatura de decomposição do agente de expansão foi reduzida com a ação do óxido de zinco, que além de exercer a função de ativar os aceleradores do sistema de vulcanização da borracha, atuou como ativador do agente de expansão;
- a análise dos compósitos sólidos permitiu verificar que o gás gerado pela decomposição térmica do agente expensor modificou a estrutura interna do elastômero, modificando algumas ligações cruzadas;
- o tamanho das células foi dependente da viscosidade das composições, quanto maior a viscosidade, maior é a resistência do crescimento das bolhas, resultando em células menores e com menor possibilidade de colapsarem;
- as propriedades finais dos compósitos celulares obtidos foram em função das quantidades de elastômeros presentes nas formulações e do teor de SBR-r adicionado;

- o envelhecimento acelerado possivelmente causou a cisão de algumas ligações cruzadas tornando o compósito celular mais flexível e com menor capacidade de recuperação elástica;
- os compósitos celulares apresentaram estrutura de células fechadas e flexíveis, distribuição do tamanho médio dos poros inferiores a $10\ \mu$ e uma densidade média de $0,5\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

7 SUGESTÕES

- Caracterizar os compósitos celulares obtidos quanto às propriedades de isolamento térmico;
- Estudar as propriedades dos compósitos celulares de SBR/SBR-r obtidos com diferentes concentrações do agente expensor;
- Modificar a formulação para obter compósitos de SBR/SBR-r com menor densidade;
- Estudar a viabilidade de utilizar o SBR-r no próprio processo produtivo das palmilhas, por exemplo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WANG, B.; PENG, Z.; NHANG, Y.; ZHANG, Y. Rheological properties and foam processibility of precured EPDM. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3387-3394, 2006.
2. STRECKER, L. A.; WELLS, V. W. Expanded flexible closed cell elastomeric materials. **Journal Elastoplastics**, v. 2, p. 88-102, 1970.
3. MARTINS A. L. J.; SOUZA C. S. As exportações do setor calçadista brasileiro: Rio Grande do Sul e principais estados produtores. **Centro de Pesquisa em extensão em Economia e Administração da Universidade Federal de Pelotas**. Disponível em: <http://ich.ufpel.edu.br/economia/cepea/ensaios/texto-004-2006.pdf> acesso em 01 de junho de 2007.
4. SERRANO, C. L. R.; DA SILVA, I. F. Mapeamento dos resíduos poliméricos produzidos pela indústria calçadista na região do Vale do Rio dos Sinos. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Gramado – RS, p.1796-1799, 2001.
5. ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 909-948, 2000.
6. VILAR, W. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/> acesso em 01 de junho de 2007.
7. BUREAU, M.; GENDRON, R. Mechanical-morphology relationship of PS foams. **Journal of Cellular Plastics**, v. 39, p. 353-367, 2003.
8. KLEMPNER, D.; FRISCH, C. "Introduction" In: **"Handbook of polymeric foams and foam technology"**. New York: Hanser Publishers, 1991, cap. 1, 1-4 p.
 _____ "Fundamentals of foam formation" In: **"Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology"**. New York: Hanser Publishers, 1991, cap. 2, 5-15 p.
 _____ "Cellular structure and properties of foamed polymers" In: **"Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology"**. New York: Hanser Publishers, 1991, cap. 3, 17-46 p.
 _____ "Blowing agents for polymer foams" In: **"Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology"**. New York: Hanser Publishers, 1991, cap. 17, 375-408 p.
9. RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.
10. WONG, C. M.; LIANG, W. C. Porous polystyrene foam produced at supercritical conditions. **Journal of Cellular Plastics**, v. 40, p. 421-429, 2004.
11. HANSEN, L. D.; MACCARLIE, V. W. From foam rubber to volcanoes: the physical chemistry of foam formation. **Journal of Chemical Education**, v. 81, n° 11, p. 1581-1584, 2004.

12. RIBEIRO, S. A. Finite element modelling of the mechanics of solid foam materials. *Aeronautical and Vehicle Engineering Sciences*, Kungliga Tekniska Hogskolan. 2005. Disponível em: [< www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_kth_diva-154-2_fulltext.pdf >](http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_kth_diva-154-2_fulltext.pdf) acesso em 05 de junho de 2007.
13. ZHIJUAN, X.; PING X. FUHUA Z.; JIMIN H. Effects of formulations and processing parameters on foam single-screw extruder morphologies in the direct extrusion foaming of polypropylene using a effects of formulations and processing parameters on Foam. **Journal of Cellular Plastics**, v. 41, p. 169-185, 2005.
14. HIMANSHU, S.; CHEN, L. Initial Stages of Bubbles Growth During Foaming Process. 2001. Disponível em: [<http://www.trexel.com/techpp/bubblegr.html >](http://www.trexel.com/techpp/bubblegr.html) acesso em 09 de julho de 2007.
15. CHEN, X.; FENG, J.; BERTELO, C. A. Plasticization effects on Bubble Growth During Polymer Foaming. *Polymer Engineering and Science*, v. 46, p. 97-107, 2006.
16. SOMBATSOMPOP, N.; LERTKAMOLSIN, P. Effects of chemical blowing agents on swelling properties of expanded elastomers. **Journal of Elastomers and Plastics**. V. 32, p. 311-328, 2000.
17. ROWLAND, D. G. Practical chemical blowing agents for expanding rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, p. 463-475, 1993.
18. GALEZEWSKI, A.; WILUSZ, E. Properties of closed-cell butyl and nitrile materials. **Journal of Cellular Plastics**, v.35, p. 210–220, 1999.
19. REYES-LABARTA, J. A.; OLAYA, M. M.; MARCILLA, A. DSC study of transitions involved in thermal treatment of foamable mixtures of PE and EVA copolymer with azodicarbonamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 2015-2025, 2006.
20. EL-LAWINDY, A. M. Y. Physico-mechanical and electrical properties for NBR structure foams. **Egyptian Journal of Solids**. v. 25, p. 295-306, 2002.
21. SHIMBO, M.; MURATANI, K.; NOMURA, T.; FUKUMURA, K. On foaming process of vulcanized rubber using physical blowing agent. **The Third International Conference on Axiomatic Design**, p. 21-24, 2004.
22. MCCRACKEN, W. J. Nitrile/PVC and other polymer/resin closed cell. **Journal of Cellular Plastics**, v. 20, p. 150-156, 1984.
23. XU, D.; POP-ILIEV, R.; PARK, B. C. Fundamental Study of CBA-blown bubble growth and collapse under atmospheric pressure. **Journal of Cellular Plastics**, v. 41, p.519-538, 2005.
24. GURIYA, K. C.; TRIPATHI, D. K. Dynamic viscoelastic properties of sílica-filled closed-cell microcellular ethylene propylene diene rubber vulcanizates: effect of

- blowing agent, temperature and strain. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 27, p. 305-328, 1995.
25. EL-LAWINDY, A. M. Y. Studies of electrical and physico-mechanical properties of EPDM structure foams. **Egyptian Journal of Solids**. v. 1, p. 97-107, 2005.
26. CHIEN, R. D.; CHEN, S. C.; LEE, P. H.; HUANG, J. S. Study on the Molding Characteristics and Mechanical Properties of Injection-molded Foaming Polypropylene Parts. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 23, nº 4, p. 429-444, 2004.
27. PORNCHAI, R.; SELKE, S. E. M. Strategy to Produce High-Void Fraction in Microcellular Foamed Polyolefins. **Chiang Mai University Journal**, v. 5, nº 1, p. 15-32, 2006
28. SAMPAIO, M. C. R. R. **Influência nas Condições de Processamento na Estrutura e Comportamento Mecânico de Espumas Estruturais Injectadas com Agentes Expansores Químicos**. 2004. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Polímeros) – Universidade do Minho, 2004. Orientador: António Cunha.
29. NAGUIB, H. E.; PARK, C. B.; LEE, P.C. Effect of talc content on the volume expansion ratio of extruded PP foams. **Journal of Cellular Plastics**, v. 39, p. 499-511, 2003.
30. XU, Z.; XUE, P.; ZHU, F.; HE, J. Effects of formulations and processing parameters on foam morphologies in the direct extrusion foaming of polypropylene using a single-screw extruder. **Journal of Cellular Plastics**, v. 41, p. 169-185, 2005.
31. BRYDSON, J. A. “Styrene-butadiene rubbers (SBR)” In: **“Rubbery Materials and their compounds”**. New York: Elsevier Applied Science, 1988, cap. 5, 99-123 p.
- _____ “Rubber Additives III: plasticizers and fillers” In: **“Rubbery Materials and Their Compounds”**. New York: Elsevier Applied Science, 1988, cap. 20, 391-414 p.
- _____ “Rubber Additives IV: miscellaneous” In: **“Rubbery Materials and Their Compounds”**. New York: Elsevier Applied Science, 1988, cap. 21, 415-426 p.
32. PETROFLEX. Aplicações do SBR. Disponível em <http://flexglobal.petroflex.com.br/web/pt/aplicacoes>. Acesso em: 14. Mar. 2007.
33. NAGDI, K. “Fundamentals of compounding, forming, vulcanizing and finishing of elastomeric products” In: **“Rubber as engineering material: Guideline for Users”**. Munich: Hanser Publishers, 1993, cap. 8, 98-170 p.
- _____ “Types of crude rubbers – chemistry, compounding vulcanizate properties and applications” In: **“Rubber as engineering material: Guideline for Users”**. Munich: Hanser Publishers, 1993, cap. 8, 98-170 p.

34. VISCONTE, L. L. Y.; MARTINS, A. F.; NUNES, R. C. R; SUAREZ, J. C. M. Misturas NR/SBR: modos de preparação e propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol 11, n° 2, p. 76-81, 2001.
35. SIQUEIRA, B. G.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R; SIQUEIRA F°, A. S.; GALLO, J. Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/hidróxido de alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, n°2, p. 88-93, 2001.
36. PETROFLEX. Mercado de Elastômeros – Cenário Atual e Projeções, Disponível em:
<http://ri.petroflex.com.br/pt/apresentacoes/20060331_analistas_investidores.pdf>, acesso em 02. Mai. 2007.
37. 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.
38. AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.
39. SAVILLE, B.; WATSON, A. Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks. **Rubber Chemistry and Technology**, v.40, p.100-104, 1967.
40. COSTA, H. 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.
41. MARTINS, A. F.; NAPOLITANO, B. A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, n°3, p.147-152, 2002.
42. ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; COSTA D. M. R. Influência da mica nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n° 2, p.130-134.
43. LOO, C. T. Hight temperature vulcanization of elastomers: 2. network structures in conventional sulphenamide-sulphur natural rubber vulcanizates. **Polymer**, v. 15, p. 357-365, 1974.
44. EVANS, C. W. "Mixing techniques" In "**Practical Rubber Compounding and Processing**" London and New Jersey: Applied Science Publisher, 1981, cap.3, 45-74 p.
- _____ "General processing plant and equipment" In "**Practical Rubber Compounding and Processing**". London and New Jersey: Applied Science Publisher, 1981, cap.4, 75-109 p.
45. WHITE, J. L. "**Rubber processing: technology – materials – principles**". Munich, Vienna e New York: Hanser Gardner, 1995.

46. INTERNACIONAL RUBBER STUDY GROUP. Statistical summary of world rubber situation. Disponível em: <www.rubberstudy.com>, acesso em abril de 2007.
47. FANG, Y.; ZHAN, M.; WANG, Y. The status of recycling of waste rubber. **Materials & Design**, v. 22, p.123-127, 2001.
48. SOBHY, M. S.; MAHDY, M. M. M.; EL-FAYOMI; ABDEL-BARY. Effect of waste rubber powder in SBR formulations on the swelling of different organic solvents. **Polymer Testing**, n° 16, P. 349-362, 1997.
49. MYHRE, M.; MACKILLOP, D. A. Rubber recycling. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 75, p. 429-474, 2002.
50. NAPOLITANO, B. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; SUAREZ, J., C., M. Compósitos de borracha natural ou policloropreno e celulose II: influência do tamanho de partícula. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 223-229, 2004.
51. BILGILI, E.; ARASTOOPOUR, H.; BERNESTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process – Part II. Powder characterization. **Powder Technology**, v. 115, p. 277-289, 2001.
52. DIERKES, W. Solutions to the rubber waste problem incorporating the use of recycled rubber. **Rubber World**, v. 214, n° 2, p. 25-31, 1996.
53. PAPAUTSKY, D. Borracha - recuperação e regeneração – Borracha Atual. Disponível em: <<http://www.borrachaatual.com.br>>, acesso em 26 de março de 2006.
54. FARAHANI, T.D.; BAKHSHANDEH, G. R.; ABTAHI M. Mechanical and viscoelastic properties of natural rubber/reclaimed rubber blend. **Polymer Bulletin**, v. 56, p. 495-505, 2006.
55. SCURACCHIO C. H., WAKI D. A.; BRETAS R. E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n° 1, p. 46-52, 2006.
56. FENGZHEN, C.; JIALIN, Q. Studies of the thermal degradation of waste rubber. **Waste Management**, v. 23, p. 463-437, 2003.
57. ANDRADE, J. E. P.; CORREA, A. R. Panorama da Indústria Mundial de Calçados, com Ênfase na América Latina. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, 2001.
58. ROSA, S. E. S.; CORRÊA, R. A indústria calçadista no Brasil. **Informe Setorial do Banco Nacional Econômico e Social – BNDES** – Disponível em : <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/informe-01Al.pdf>>, acesso em 23 de julho de 2007.
59. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE COMPONENTES PARA COUROS, CALÇADOS E ARTEFATOS (ASSINTECAL) Dispõe sobre a

- quantificação de uso de materiais na indústria calçadista. Disponível em: <http://www.assintecal.org.br/assintecal/web/index.asp?area=1&codmenu=570>, Acesso em 20 de julho de 2007.
60. SINDICATO DA INDÚSTRIA DE CALÇADOS DE TRÊS COROAS. Projeto amanhã mais feliz. Disponível em: <http://www.sindicatotrescoroas.com.br/ecologia>. Acesso em 23 de julho de 2007.
 61. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 5644: **Standard Test Methods for Rubber Compounding Materials – Determination of Particle Size Distribution of Vulcanized Particulate Rubber**, 1996.
 62. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3185: **Standard Test Methods for Rubber – Evaluation of SBR (Styrene-Butadiene Rubber) Including Mixtures with Oil**, 1999.
 63. GARBIM, V., J. Plastificantes para compostos de borracha. **Borracha atual**. Disponível em: <http://www.e-asphalt.com/aditivos/plastificantes.pdf>, acesso em 31 de julho de 2007.
 64. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3182: **Standard Practice for Rubber - Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets**, 1989.
 65. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2084: **Standard Test Method For Rubber Property - Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter**, 2001.
 66. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 297: **Standard Test Methods for Rubber Products - Chemical Analysis**, 1993.
 67. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2240: **Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness**, 1997.
 68. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 412: **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension**, 1998.
 69. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 624: **Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber And Thermoplastic Elastomers**, 1998.
 70. FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. New York: Cornell University, 1953, 672 p.
 71. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. 4^a ed. **Polymer Handbook**. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1999, 621-730p.
 72. GALEZEWSKI, A.; WILUSZ, E. Thermosetting cellular elastomers reinforced with carbon black and sílica nanoparticles. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 33, p. 13-33, 2001.

73. EL LAWINDY, A. M. Y.; ABDEL-KADER, K. M.; MAHMOUD, W. E.; HASSAN, H. H. Physical studies of foamed rubber composites – the mechanical properties of foamed EPDM rubber. **Egyptian Journal of Solids**, v. 24, n° 4, p.101-113, 2001.
74. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 624: **Standard Test Method for Flexible Cellular Materials-Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams -Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber And Thermoplastic Elastomers**, 1998.
75. The University of Texas Health Science Center at San Antonio (UTHSCSA). Disponível em: < <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>>, acesso em 14 de outubro de 2007.
76. COSTA, M. L.; PAIVA, J. M. F.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n° 3, p. 188-197, 2003.
77. PERES, A. C.C.; LOPES, L. M. A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Uso de DSC na determinação de parâmetro de vulcanização de látex de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n° 1, p. 61-65, 2006.
78. CHOUG, S.; CHANG, DONG-HO. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 449-454, 1996.
79. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 695: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, 2000.
80. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 573: **Standard Test Method for Rubber Deterioration in an Air Oven**, 1981.
81. 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, n° 2, p. 85-97, 2002.
82. CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004, 229-261 p.
83. GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, n° 4, p. 289-294, 2004.
84. ZHANG, Y.; RODRIGUE, D.; AIT-KADI, A. High-density polyethylene foams. I. Polymer and foam characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.90, p. 2111-2119, 2003.
85. GIBALA, D.; HAMED, G. R. Cure and mechanical behavior of rubber compounds containing ground vulcanizates. Part I – cure behavior. **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 67, p. 636-648.

86. ZANCHET, A.; DAL'ACQUA, N.; WEBER, T.; CRESPO, J. S.; BRANDALISE, R. N.; NUNES, R. C. R. Propriedade reométricas e mecânicas e morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, nº 1, p. 23-27, 2007.
87. MOREIRA, V. X.; SOARES, B. G. Avaliação da incorporação de resíduo de poli (etileno-co-acetato de vinila) em borracha acrílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, nº 1, p. 54-63, 2003.
88. 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.
89. WEBER, T. Revulcanização de Rejeito Industrial de Copolímero de Butadieno e Estireno (SBR). 2006, 107 P. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Orientador: Regina Célia Reis Nunes.
90. ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, v.14, nº 1, p.13-16, 2004.
91. HAMED, G. R.; ZHAO, J. Tensile-behavior after oxidative aging of gumand black-filled vulcanizates of SBR and NR. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 72, p. 721-730, 1999.
92. GIUSTI, M.; DEMORI, R.; ZATTERA, J.; ZENI, M. Polyethylene foams with waste polyethylene, **Polymer Bulletin**, v. 59, nº 5, p. 677-683, 2007.
93. CARMO, D. M.; SOARES, B. G.; OLIVEIRA, P. J. Compatibilização de Misturas Elastoméricas. **Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra**, v. 21, nº 1, p. 111-115, 2002.

9 ANEXOS

ANEXO A – ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

CHARACTERIZATION OF GROUND SBR-r SCRAPS FROM SHOE INDUSTRY

Marines Massarotto, Janaina. da Silva Crespo, Ademir. José Zattera, Mara Zeni
Universidade de Caxias do Sul, Departamento. de Física e Química e Departamento
Engenharia Química/ PPGMAT - C. P. 1352 – 95070-560 Caxias do Sul – RS, Brazil -
mmassaro@ucs.br*

ABSTRACT

Expanded poly(butadiene-co-styrene) (SBR), a residue of the shoe industry of Rio Grande do Sul, is a crosslinked material, which can be used in elastomeric composites. In this study, this residue was characterized and its particle size, thermal and morphological properties were evaluated. This characterization provides a better understanding of the SBR components, which may lead to economic and environmental advantages. The SBR-r powder (35-48 mesh) is composed of 22% SBR and 78% filler. The elastomeric fraction has 71.4% of crosslinked material. The results demonstrate that SBR-r can be recycled for use in microcellular composites.

Keywords: SBR residue, recycling, cellular composites.

Introduction

The recycling of residues in the form of materials for different applications has provided an alternative solution for several problems related to environmental issues, both in terms of the reduction in the volume of residues generated and their discharge hazards, and the decrease in the use of increasingly scarce natural resources.

In this context lies the shoe industry in which, with the development of petrochemistry and with the appearance of synthetic materials, alternative raw materials began to be used¹, reflected in an increase in the generation of wastes which are difficult to degrade in the production process and post consumption. According to data from *Fundação Estadual de Proteção Ambiental* (State Foundation for Environmental Protection), FEPAM, the shoe industry is responsible for 23% of the solid waste generated in the state of Rio Grande do Sul (RS)². Studies carried out in 2001 by Serrano *et al.*,³ showed that the shoe sector in the region of Vale do Rio dos Sinos, RS, generated a quantity of polymeric residues over 180 t/mth, poly(butadiene-co-styrene) (SBR) being in the greatest quantity (25.1%).

Of the types of polymeric materials, rubbers or elastomers have their own unique characteristics. They have elasticity, which is the capacity to allow great deformation under low tension and, on removing the tension, return almost immediately to the initial condition, without significant loss of shape and dimensions, in a reversible process⁴. According to statistics from the International Rubber Study Group, the world consumption of natural and synthetic rubber in 2005 was 20.7 million tonnes⁵. With technological progress in the recycling area, rubber residues are seen as a valuable raw material for other applications, such as: strengthening/filling materials; incorporation into asphalt; flooring for leisure and recreation areas; among others.

The nature of rubber residues generates great environmental problems, since its natural degradation occurs over long time periods due to the presence of cross-linking in its

structure and of stabilizers and other additives. The solution to minimize this problem is the recycling and recovery in new materials⁶⁻⁸.

Landfills were the first means of disposal of rubber residues. This alternative is expensive since it involves a high cost of transport of material to the site and the maintenance of the landfill under adequate conditions. It must also be considered that during the decomposition of rubber, many of the additives decompose quickly and migrate to the surface of the landfill, causing serious environmental problems⁹.

According to Adhikari *et al.*,⁹ in general, low quantities of residues can be added to virgin rubber without significant changes in its properties occurring. In some cases the load can act as a support material improving the properties, depending on the type of residue and the process used⁹⁻¹².

The residues used in this study are expanded SBR chips, generated during the operation of cutting insoles, which are not used in the production process. The chips are sent to the *Central de Resíduos do Sindicato das Indústrias Calçadistas de Três Coroas*, (Waste Center of the Shoe Industry Union of Tres Coroas), RS, in duly identified packs.

The objective of this study is the obtention and characterization of SBR-r powder, aiming at a later application in a mixture with virgin SBR, in order to obtain cellular composites.

Experimental

Grinding

The SBR-r was ground in a Seibt AS/30/500 agglutinator and homogenized by wheel blasting. 25 kg of SBR-r were ground and stored.

Characterization of SBR-r

The particle size determination was carried out according to the norm ASTM D 5644-96, using a Produtest sieve and a set of sieves normalized by the Brazilian Association of Technical Norms (*Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT*) by means of EB-22.

The thermal degradation was carried out by thermogravimetric analysis (TGA) in a Shimadzu TGA-50, with a nitrogen flow of 50 mL min⁻¹, from ambient temperature up to 800 °C, with a heating rate of 10 °C min⁻¹. The differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a Shimadzu DSC 50, under a nitrogen flow, from -100 °C up to 250 °C, with heating rates of 10 °C min⁻¹ and 30 °C min⁻¹.

The scanning electron microscopy (SEM) was carried out with a Philips XL 30 scanning electron microscope. The sample was metallized in a P-S2 DIODE Sputtering System metallizer. The semi-quantitative analysis of the loads was carried out by EDS.

The determination of gel content was carried out in triplicate, by extraction in Soxhlet with toluene, using 1 g of sample, for 24 hours. The residue was then removed and dried at 60 °C, under vacuum, for approximately 6 hours¹⁴.

results and discussion

Powder Characteristics

In the granulometric analysis, Table 1, it was verified that the ground residue had an average particle size between 35 and 48 mesh (0.425 and 0.30 mm). According to the literature, the particle size of the rubber powder to be added to virgin rubber must be less than 0.6 mm to achieve a better incorporation¹⁴. Thus, the grinding was effective, producing a powder adequate for incorporation into virgin material.

Table 1: Particle size of SBR-r powder

Sieve size		% Retained
(mesh)	[mm]	
24	0.71	6.1 + 0.30
28	0.60	11.4 + 0.66
35	0.43	34.7 + 0.40
48	0.30	20.37 + 0.61
65	0.21	14.2 + 0.44
100	0.15	6.70 + 0.46
<100		3.33 + 1.29

Thermogravimetric Analysis (TGA)

The TGA allowed the identification of sample mass loss as a function of temperature in a controlled atmosphere. The mass loss below 300 °C refers to the presence of volatile agents such as plasticizers and antioxidants. The mass loss between 300 and 600 °C corresponds to the polymeric content. The mass loss between 600 and 950 °C relates to inorganic additives, pigments or metal oxides¹⁴.

In the TGA of the SBR-r, two mass loss stages were observed (Figure 1). The first loss was of approximately 22% in the range of 390 to 445 °C, corresponding to the elastomer. The second loss of 30.6 % at 727 °C, corresponds to the loss of CO₂ due to the thermal decomposition of CaCO₃. The residual mass at 800 °C was 47.4%. Thus, the residue has 22% of SBR and 78% of load.

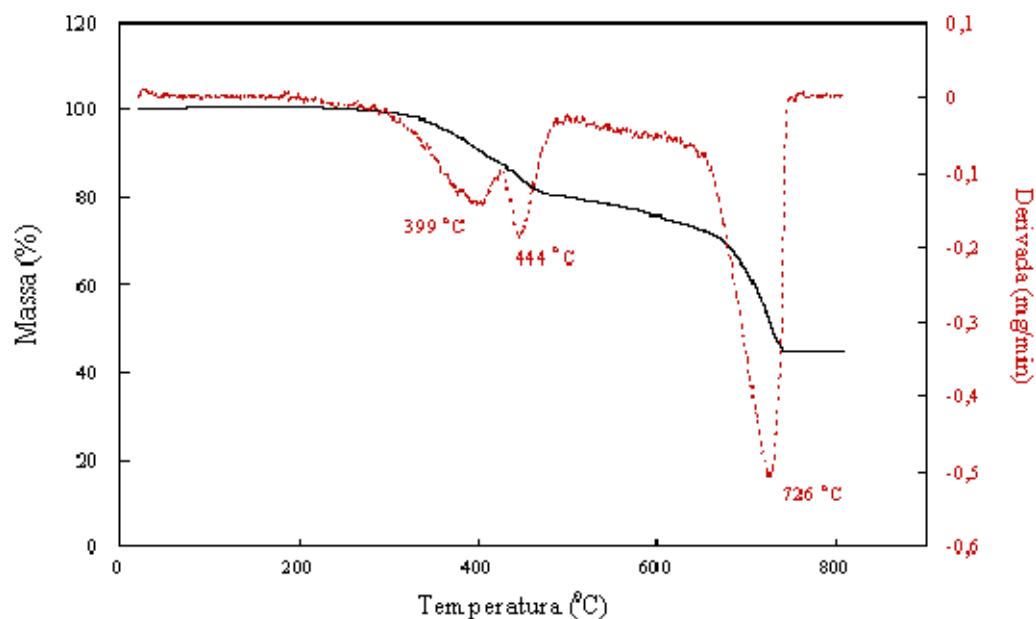


Figure 1: Thermogram characteristic of SBR-r (N_2 flow of 50 mL min^{-1} with a heating rate of 10 °C min^{-1}).

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The DSC thermogram of SBR-r showed the presence of a T_g (glass transition temperature) of the material at -43 °C , and an exothermic peak (225 °C) which corresponds to the residual vulcanization. The T_g value of SBR-r is very close to the T_g determined for virgin SBR (-48 °C)⁴.

Scanning electron microscopy (SEM)

The micrographs of SBR-r are shown in Figure 2. The micrographs indicate the heterogeneous granulometry of the residue, Figure 2(a), as observed in the granulometric analysis. The presence of loads in the power was also verified, corroborating the TGA analysis. The semi-quantitative analysis of the loads, indicated the presence of calcium (CaCO_3), silica (SiO_2) and magnesium (talc) $\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$, which are common in this type of material.

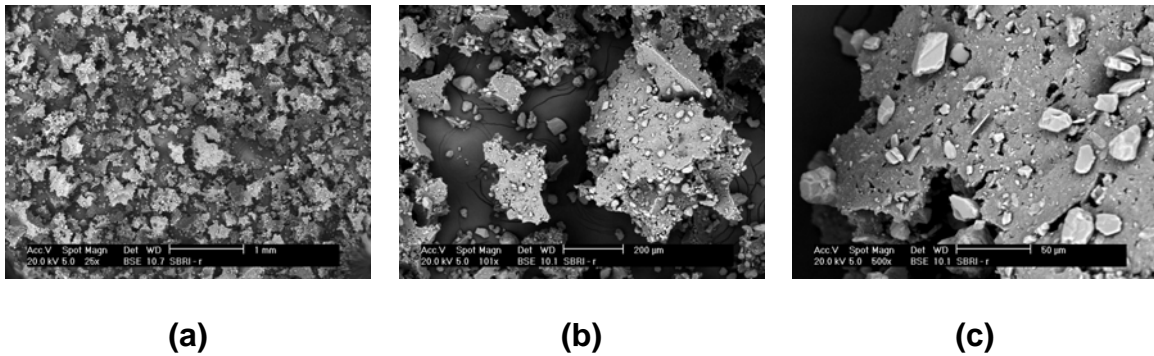


FIGURE 2: MICROGRAPHS OF THE SBR RESIDUE (A) MAGNIFICATION OF 25X; (B) MAGNIFICATION OF 100X AND (C) MAGNIFICATION OF 500X.

Gel Fraction

The gel fraction of the SBR-r was calculated based on Eqs. (1) and (2)¹⁵.

$$\% \text{ extraction of polymeric material} = \frac{\% M_{\text{extracted}}}{100 - \% M_{\text{residual}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Gel content} = [100 - (\% \text{ extraction of polymeric material})] \quad (2)$$

where,

$M_{\text{extracted}}$ is the percentage mass extracted in the gel determination test;

M_{residual} is the residual percentage mass obtained in the TGA analysis.

Thus, the SBR-r had 71.4% of reticulated material and 28.6% of soluble material (relating to the 22 % of rubber present in SBR-r, determined by TGA). The soluble material in SBR-r may suffer vulcanization, which corroborates the results obtained in the DSC analysis.

CONCLUSIONS

From the results obtained it was possible to verify that the grinding of SBR residue was effective, producing a powder adequate for use in virgin SBR mixtures, with the aim of later application in the obtention of SBR foams.

Through the thermogravimetric analysis it was possible to observe that the residue is 22% rubber and 78% load.

On evaluating the SEM micrographs, a heterogeneous granulometry of the residue was verified, with the presence of loads in the rubber powder.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the *Sindicato das Indústrias Calçadistas de Três Coroas-RS*, (Shoe Industry Union of Três Coroas-RS), CNPq and UCS for their support in the development of this study.

REFERENCES

1. Andrade, J. E. P., Correa, A. R., *Panorama da Indústria Mundial de Calçados, com Ênfase na América Latina*, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 2001.
2. Relatório sobre a Geração de Resíduos Sólidos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp.htm>, acesso em: agosto 2006.
3. Serrano, C. L. R., Da Silva, I. F., *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 1796-1799, 2001.
4. Mano E. B., Mendes L.C., *Introdução a Polímeros*. 2. ed. Rio de Janeiro, Edgar Blücher Ltda, 1999.

5. Internacional Rubber Study Group. Disponível em: www.rubberstudy.com, acesso em: maio de 2006.
6. Guerra, B. B., Furtado, C.R.G., Coutinho, F.M.B., ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v.14, n.4, p. 289-294, 2004.
7. Tripathy, A. R., Morin, J. E., Willians E., Eyles, S. J., Farris, R. J., ***Macromoléculas***, v. 35, p. 4616-4627, 2002.
8. Fang, Y., Zhan, M., Wan, Y., ***Materials and Design***, v.22, p.123-127, 2001.
9. Adhikari, B., Maiti, D. De. S., ***Progress in Polymer Science***, v.25, p. 909-948, 2000.
10. Myhre, M., Mackillop, D. A., ***Rubber Chem. And Technol.***, v.75, p. 429-474, 2002.
11. Borracha Recuperação e Regeneração. Disponível em: [http://www.borrachaatual.com.br/matériastécnicas/borracha recuperação e regeneração](http://www.borrachaatual.com.br/matériastécnicas/borracha%20recupera%C3%A7%C3%A3o%20e%20regenera%C3%A7%C3%A3o). acesso em: abril 2006.
12. Gibala, D., Hamed, G. R., ***Rubber Chem. and Technol.***, v.67, p. 636-648, 1997.
13. Bilgili E., Arastoopour, H., Bernestein, ***Powder Technology***, v.115, p.277-299, 2001.
14. Nagdi. K., ***Rubber as an Engineering Material: guideline for users***. 1. ed. Hanser Publishers, Munich; Vienna; New York; Barcelona, 1993.
15. Zattera, A. J., Bianchi, O., Zeni, M., Ferreira C. A., ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v.15, n. 1, p. 73-78, 2005.