

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 ARTEFATOS PRODUZIDOS COM RESÍDUOS
ELASTOMÉRICOS VULCANIZADOS

LARISSA NARDINI CARLI

CAXIAS DO SUL, 2008

LARISSA NARDINI CARLI

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARTEFATOS PRODUZIDOS COM RESÍDUOS
ELASTOMÉRICOS VULCANIZADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Cláudia Echevengúá Teixeira.

CAXIAS DO SUL, 2008

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARTEFATOS PRODUZIDOS COM RESÍDUOS
ELASTOMÉRICOS VULCANIZADOS

Larissa Nardini Carli

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 Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 16 de dezembro de 2008.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo (Orientadora)

Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Cláudia Echevengúá Teixeira (Co-orientadora)

Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Alexandra Rodrigues Finotti

Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Irajá do Nascimento Filho

Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS

Congresso: 2nd French-Brazilian Meeting on Polymer (FBPOL), 2008, Florianópolis, Brasil

Título: Development and characterization of composites filled with elastomeric vulcanized ground scraps

Autores: Larissa Nardini Carli, Rosiana Boniatti, Cláudia Echevengúá Teixeira e Janaina da Silva Crespo

Congresso: Polymer Processing Society 24th Annual Meeting (PPS-24), 2008, Salerno, Itália

Título: Characterization of composites with addition of elastomeric vulcanized ground scraps

Autores: Larissa Nardini Carli, Rosiana Boniatti, Cláudia Echevengúá Teixeira e Janaina da Silva Crespo

Congresso: IX International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering (SIDISA), 2008, Florença, Itália

Título: Avaliação técnica e ambiental da recuperação de resíduos em uma indústria de artefatos de borracha

Autores: Larissa Nardini Carli, Cláudia Echevengúá Teixeira, Rosiana Boniatti e Janaina da Silva Crespo

Congresso: 18^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), 2008, Porto de Galinhas, Brasil

Título: Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados (Apresentação oral).

Autores: Larissa Nardini Carli, Rosiana Boniatti, Regina Célia Reis Nunes, Cláudia Echevengúá Teixeira e Janaina da Silva Crespo

ARTIGO PUBLICADO

Periódico: Materials Science and Engineering C; doi:10.1016/j.msec.2008.07.025

Título: Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler

Autores: Larissa Nardini Carli, Rosiana Boniatti, Cláudia Echevengúá Teixeira, Regina Célia Reis Nunes e Janaina da Silva Crespo

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

À minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Janaina da Silva Crespo, pelos ensinamentos, dedicação, amizade e confiança em mim depositada para elaboração deste trabalho, e à minha co-orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Cláudia Echevengúá Teixeira, por todo aprendizado.

Ao Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol, pela competência na coordenação do Programa de Pós-Graduação em Materiais, pela confiança, amizade e incentivo de sempre.

À CAPES e CNPq (Processo n^o 481748/2007-5) pela bolsa e auxílio financeiro.

À Prof^ª. Dr^ª. Regina Célia Reis Nunes, pelas valiosas contribuições neste trabalho.

À Margarida Henz Borges, pelo carinho, atenção e ajuda em todos os momentos.

Às bolsistas Rosiana Boniatti e Aline Zanchet, pela inestimável ajuda na realização das misturas e ensaios mecânicos, e também aos técnicos do Laboratório de Polímeros da UCS.

À Prof^ª. Dr^ª. Raquel Santos Mauler e ao amigo Otávio Bianchi, pelos ensaios de DSC e DMA realizados na UFRGS, que muito enriqueceram este trabalho.

Aos amigos Alan P. Kauling, Arthur Susin Neto, Carina S. Quissini, Cesar Aguzzoli, Eduardo Portolan, Luciana M. Somavilla, Luciane Calabria, Raquel Milani, Sérgio G. Echeverrigaray e Tatiana Weber, pela companhia nos estudos e pelos inesquecíveis momentos de descontração.

À Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda., em especial ao seu Diretor Técnico João Lanzarin, pela doação dos resíduos e materiais de consumo utilizados neste trabalho.

Aos meus pais, Antonio Carlos Carli e Helena Lucia Nardini Carli, pelo amor, paciência e apoio incondicional.

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

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xii
SIGLAS E ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Indústria da borracha	3
2.2 Processo de vulcanização	4
2.3 Copolímero de butadieno e estireno – SBR.....	6
2.4 Formulações elastoméricas.....	8
2.5 Alternativas para aproveitamento de resíduos de borracha.....	10
2.5.1 Aproveitamento para geração de energia	11
2.5.2 Reutilização da borracha	12
2.5.3 Regeneração	12
2.5.4 Recuperação	14
2.6 Borracha em pó.....	16
2.7 Efeito do envelhecimento	19
2.8 Aspectos ambientais da recuperação da borracha	20
2.8.1 Metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida – ACV.....	21
2.8.2 ACV para materiais elastoméricos.....	24
3 MÉTODOS E TÉCNICAS.....	26
3.1 Coletas dos resíduos de SBR	26
3.2 Moagem dos resíduos de SBR.....	27
3.3 Caracterização do pó obtido	27
3.3.1 Análise granulométrica	28
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	28
3.3.3 Análise termogravimétrica	28
3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial.....	29
3.3.5 Densidade de ligações cruzadas.....	29

3.4	Desenvolvimento das misturas de SBR-r.....	31
3.5	Caracterização das misturas de SBR-r.....	32
3.5.1	<i>Calorimetria exploratória diferencial</i>	32
3.5.2	<i>Reometria</i>	34
3.6	Confecção dos corpos de prova.....	36
3.7	Caracterização dos compósitos de SBR-r.....	36
3.7.1	<i>Densidade</i>	37
3.7.2	<i>Dureza</i>	37
3.7.3	<i>Resistência à tração</i>	37
3.7.4	<i>Resistência ao rasgamento</i>	38
3.7.5	<i>Deformação permanente à compressão</i>	38
3.7.6	<i>Resistência à abrasão</i>	39
3.7.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	39
3.7.8	<i>Análise térmica dinâmico-mecânica</i>	40
3.7.9	<i>Envelhecimento acelerado em estufa</i>	40
3.7.10	<i>Densidade de ligações cruzadas</i>	41
3.8	Avaliação do desempenho ambiental do processo de recuperação de resíduos.....	41
3.8.1	<i>Caracterização do processo produtivo</i>	42
3.8.2	<i>Balanço de massa e energia</i>	42
3.8.3	<i>Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)</i>	43
3.9	Avaliação econômica do processo de recuperação de resíduos	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1	Caracterização do pó obtido	46
4.1.1	<i>Análise granulométrica</i>	46
4.1.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	47
4.1.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	48
4.1.4	<i>Calorimetria exploratória diferencial</i>	51
4.1.5	<i>Densidade de ligações cruzadas</i>	52
4.2	Caracterização das misturas de SBR-r.....	52
4.2.1	<i>Calorimetria exploratória diferencial</i>	52
4.2.2	<i>Reometria</i>	57
4.3	Caracterização dos compósitos de SBR-r.....	59
4.3.1	<i>Densidade</i>	59
4.3.2	<i>Dureza</i>	60

4.3.3 Resistência à tração	61
4.3.4 Resistência ao rasgamento	63
4.3.5 Deformação permanente à compressão	64
4.3.6 Resistência à abrasão	65
4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	66
4.3.8 Análise térmica dinâmico-mecânica	68
4.3.9 Efeito do envelhecimento nas propriedades dos compósitos	73
4.3.10 Densidade de ligações cruzadas	77
4.4 Avaliação ambiental comparativa entre o processo produtivo convencional e o processo de recuperação de resíduos	78
4.5 Avaliação econômica do processo de recuperação de resíduos de borracha.....	84
5 CONCLUSÕES	85
6 REFERÊNCIAS	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Formação de ligações cruzadas	4
Figura 2: Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas	6
Figura 3: Copolímero de butadieno e estireno (SBR).	7
Figura 4: Classificação das cargas de acordo com o tamanho de partícula.	10
Figura 5: Mecanismos de reações de envelhecimento	19
Figura 6: Estrutura da Avaliação do Ciclo de Vida – ACV	22
Figura 7: Aparas de perfis expandidos de SBR.	26
Figura 8: (a) Aparas de borracha cortadas em serra-fita e (b) pó de borracha obtido.	27
Figura 9: Incorporação do SBR-r e aceleração das misturas no misturador de rolos.	31
Figura 10: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque <i>versus</i> tempo	35
Figura 11: Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.	46
Figura 12: Micrografias do SBR-r – ampliação de 25x (a) e 500x (b).	48
Figura 13: Curva de TGA do SBR-r, sob fluxo de N ₂	49
Figura 14: Curva de TGA do SBR-r, sob fluxo de ar.	50
Figura 15: Curvas de DSC do SBR-r: 1 ^a e 2 ^a corridas.	51
Figura 16: Curvas de DSC para amostras com 0, 40 e 90 phr de SBR-r (1 ^a corrida).	52
Figura 17: Curva de conversão em função da temperatura para os resultados experimentais (símbolos) e simulados (Modelo Equação 6), para amostras com 0, 50 e 90 phr de SBR-r.	55
Figura 18: Curva de conversão em função do tempo para os resultados experimentais (símbolos) e simulados (Modelo Equações 3 e 6), para amostras com 0, 50 e 90 phr de SBR-r.	56
Figura 19: Curvas reométricas dos compósitos desenvolvidos.	58
Figura 20: Tensão e alongamento na ruptura dos compósitos desenvolvidos.	62
Figura 21: Módulo a 100% e 300% de alongamento e energia na ruptura dos compósitos desenvolvidos.	63
Figura 22: Resistência ao rasgamento dos compósitos desenvolvidos.	64
Figura 23: Perda por abrasão dos compósitos desenvolvidos.	65
Figura 24: Micrografias dos compósitos com 0 phr (a), 50 phr (b) e 70 phr (c) de SBR-r.	67
Figura 25: Módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos desenvolvidos com 0, 30, 50, 70 e 90 phr de SBR-r.	69

Figura 26: Módulo de perda em função da temperatura para os compósitos desenvolvidos com 0, 30, 50, 70 e 90 phr de SBR-r.	71
Figura 27: Fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para os compósitos desenvolvidos com 0, 30, 50, 70 e 90 phr de SBR-r.	72
Figura 28: Retenção percentual das propriedades mecânicas dos compósitos desenvolvidos após envelhecimento.....	74
Figura 29: Efeito do envelhecimento no fator de perda em função da temperatura para compósitos desenvolvidos com 0, 50 e 90 phr de SBR-r.	76
Figura 30: Efeito do envelhecimento no módulo de armazenamento em função da temperatura para compósitos desenvolvidos com 0, 50 e 90 phr de SBR-r.	77
Figura 31: Densidade de ligações cruzadas dos compósitos desenvolvidos, antes e após envelhecimento.	78
Figura 32: Fronteiras do sistema.	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as características do ESBR e SSBR .	7
Tabela 2: Classificação do pó de borracha .	18
Tabela 3: Bases de dados utilizadas no Inventário do Ciclo de Vida.	44
Tabela 4: Categorias de impacto avaliadas pelo <i>Eco-indicator 99</i> .	44
Tabela 5: Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.	46
Tabela 6: Composição parcial do SBR-r obtida por análise termogravimétrica.	50
Tabela 7: Temperatura de início, pico exotérmico e fim das reações e entalpia de reação dos compósitos desenvolvidos.	53
Tabela 8: Parâmetros cinéticos para a vulcanização dos compósitos desenvolvidos.	57
Tabela 9: Características de cura dos compósitos desenvolvidos.	58
Tabela 10: Densidade dos compósitos desenvolvidos, antes e após a vulcanização.	60
Tabela 11: Dureza dos compósitos desenvolvidos.	61
Tabela 12: Deformação permanente à compressão (DPC) dos compósitos desenvolvidos.	65
Tabela 13: Fator de perda ($\tan \delta$) e temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos desenvolvidos.	72
Tabela 14: Dureza, deformação permanente à compressão (DPC) e perda por abrasão dos compósitos desenvolvidos, antes e após o envelhecimento.	75
Tabela 15: Entradas de matérias-primas e energia para a produção de 1 kg de formulação base de SBR.	80
Tabela 16: Entradas de matérias-primas e energia para a produção de 1 kg de SBR-r.	80
Tabela 17: Comparativo em termos de pontos de impacto para matérias-primas e insumos utilizados no processo produtivo convencional e no processo de recuperação de resíduos.	81
Tabela 18: Comparativo entre as categorias de impacto para o processo produtivo convencional e o processo de recuperação de resíduos.	83
Tabela 19: Estimativa de custos para os compósitos desenvolvidos.	84

SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACV: Avaliação do Ciclo de Vida

ASTM: *American Society for Testing and Materials Standards*

DALY: *disability adjusted life years*

DIN: *Deutsches Institut für Normung*

DMA: análise térmica dinâmico-mecânica

DPC: deformação permanente à compressão

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DTG: derivada da curva da análise termogravimétrica

E': módulo de armazenamento

E'': módulo de perda

EPDM: terpolímero de etileno-propileno-dieno

ESBR: SBR produzido por polimerização em emulsão

EVA: copolímero de etileno e acetato de vinila

ISO: *International Organization for Standardization*

LCA: *Life Cycle Assessment*

LCI: *Life Cycle Inventory*

LCIA: *Life Cycle Impact Assessment*

LPOL: Laboratório de Polímeros

M_H: torque máximo

M_L: torque mínimo

NBR: Norma Brasileira

NBR: copolímero de butadieno e acrilonitrila

NR: borracha natural

ODR: reômetro de disco oscilatório

PDF: *potentially disappears fraction of plant species*

phr: partes por cem de borracha

Pt: pontos de impacto

SBR: copolímero de butadieno e estireno

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

SEM: microscopia eletrônica de varredura

SSBR: SBR produzido por polimerização em solução

t_{90} : tempo de vulcanização

T_i : temperatura de início da reação

T_f : temperatura de fim da reação

T_g : temperatura de transição vítrea

T_p : temperatura do pico exotérmico

$\tan \delta$: fator de perda

TGA: análise termogravimétrica

t_{s1} : tempo de pré-vulcanização

UCS: Universidade de Caxias do Sul

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi verificar a viabilidade técnica e ambiental da incorporação de resíduos elastoméricos vulcanizados de SBR (copolímero de butadieno e estireno) em uma formulação base de idêntica composição, visando o desenvolvimento de artefatos com aplicação tecnológica. Os resíduos, caracterizados por aparas de perfis expandidos, foram coletados e moídos através de moagem mecânica à temperatura ambiente. O pó obtido, denominado SBR-r, foi caracterizado quanto a suas propriedades físicas, térmicas e químicas. Nove compósitos com diferentes teores de SBR-r, variando de 10 a 90 phr (partes por cem de borracha), foram desenvolvidos. Para efeito comparativo, foi preparada e analisada uma amostra controle sem a adição de resíduos (formulação base com 0 phr). Os compósitos obtidos foram caracterizados quanto a suas características térmicas, reométricas, físicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas e químicas, antes e após o envelhecimento acelerado em estufa. O desempenho ambiental do processo de recuperação de resíduos foi analisado através da técnica de Avaliação do Ciclo de Vida. Os resultados indicaram que o pó obtido possui distribuição de tamanho de partículas na faixa ideal para incorporação em novas formulações. As características térmicas das misturas sugeriram o aparecimento de ligações cruzadas na interface partícula-matriz, enquanto que as propriedades reométricas não foram significativamente alteradas pela presença de resíduos. As propriedades mecânicas, tais como tensão e alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento indicaram que é possível incorporar até 50 phr de SBR-r sem afetar adversamente estas propriedades. As propriedades dinâmico-mecânicas e as micrografias dos compósitos corroboraram os resultados das propriedades mecânicas, indicando a homogeneidade dos compósitos e a boa adesão entre os resíduos e a matriz elastomérica até este teor. Quando submetidos ao envelhecimento, todos os compósitos apresentaram uma perda de propriedades, em função do aumento da rigidez molecular provocado pelo aumento da densidade de ligações cruzadas. A avaliação do desempenho ambiental do processo proposto indicou uma redução dos impactos ambientais totais, comparativamente ao processo produtivo convencional, principalmente em função da redução do consumo de matérias-primas provenientes de recursos não-renováveis.

ABSTRACT

The aim of this study was to incorporate styrene-butadiene rubber (SBR) industrial scraps into a base formulation of identical composition used in the fabrication process of extruded profiles. Technical and environmental performance of the developed composites was evaluated. The scraps were collected and ground under ambient conditions. The powder obtained, SBR-r, was physically, thermally and chemically characterized. Nine composites with different proportions, varying from 10 to 90 phr (parts for hundred of rubber) of SBR-r were prepared and the results were compared with the control sample (base formulation with 0 phr of SBR-r). Thermal, rheometric, physical, mechanical, dynamic-mechanical and chemical properties of the SBR-r composites were evaluated before and after accelerated ageing. The environmental performance of the recycling process was determined by Life Cycle Assessment (LCA). The results indicated that the powder obtained was suitable for incorporation in new formulations. The thermal analysis of the compounds suggested that an interfacial particle-matrix interaction occurred. Rheometric properties were not significantly affected with the addition of SBR-r. The mechanical properties, such as tensile and tear strength, showed that up to 50 phr of SBR-r can be added without adversely affecting these properties. Dynamic-mechanical properties and the micrographs corroborated the mechanical results, indicating the homogeneity and a good adhesion between the scraps and the elastomeric matrix. The ageing effect led to a decrease in the mechanical properties, as a result of the increase in the stiffness of the material, related to the increase in the crosslink density. LCA results indicated a reduction in the life cycle impacts of the fabrication process with the recycling of scrap rubber, mainly due to the decrease in the consumption of raw materials from non-renewable resources.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de pesquisas no campo da valorização de resíduos sólidos industriais é uma realidade no contexto brasileiro e mundial. A crescente demanda por sistemas de gerenciamento de resíduos sólidos tem estimulado o estudo de alternativas tecnológicas e econômicas para que resíduos possam ser introduzidos como matéria-prima, carga ou agregados aos ciclos de produção.

Uma grande quantidade de resíduos de borracha, tanto industriais quanto pós-consumo, é gerada diariamente. Diferentemente dos polímeros termoplásticos, estes materiais não podem ser fundidos e remoldados, o que dificulta o seu reaproveitamento. Também, em função de sua estrutura termorrígida, os resíduos elastoméricos não se degradam facilmente [1,2]. Isto implica na dificuldade destes materiais serem transformados por processos biológicos, acarretando impactos ambientais e problemas de destinação final.

Dentre as borrachas sintéticas mais consumidas pela indústria, destaca-se o copolímero de butadieno e estireno (SBR). O SBR é amplamente utilizado, entre outras aplicações, na indústria de artefatos de borracha para a produção de componentes para autopeças (perfis expandidos e maciços) [3]. A utilização desses materiais tem como consequência a grande geração de resíduos, tanto provenientes do processo produtivo, como resíduos pós-consumo descartados pela sociedade. No Estado do Rio Grande do Sul, a indústria da borracha gera, anualmente, cerca de 11.800 toneladas de resíduos, sendo que 87% correspondem a resíduos industriais Classe II – Não Perigosos [4].

Muitas tentativas para a valorização destes resíduos têm sido feitas e consistem no aproveitamento para geração de energia, utilização na construção civil, regeneração física ou química e recuperação [1,2,5,6]. Quando a origem e a formulação dos resíduos são conhecidas, sua incorporação no processo produtivo torna-se atraente no desenvolvimento de

composições com propriedades de interesse tecnológico, que podem acarretar também em economia para a empresa [7].

A recuperação de resíduos elastoméricos vulcanizados consiste na utilização dos resíduos na forma de pó como carga em composições com elastômero virgem, através de sua incorporação e subsequente vulcanização. É um processo que utiliza unicamente processos mecânicos, sem alterar a composição química do material [8]. Embora ocorra uma perda de propriedades mecânicas durante o processo, uma vez que a interação entre a borracha vulcanizada e a borracha virgem é fraca, a sua recuperação pode ser vantajosa quando incorporado em novas formulações, considerando-se a redução no custo do produto final, menor consumo de energia e matérias-primas, e a não geração de resíduos perigosos [1,2,5].

Alguns aspectos referentes à introdução destes resíduos precisam ser observados, para que a quantidade adicionada seja tecnicamente viável e o produto final produzido com matéria-prima secundária possa ter um desempenho técnico semelhante ao virgem. O aproveitamento de resíduos de borracha envolve alterações no processo produtivo convencional e, portanto, o impacto ambiental da reciclagem necessita ser avaliado, e a recuperação de resíduos deve ser comparada a outras estratégias de gerenciamento. A Avaliação do Ciclo de Vida – ACV constitui-se numa ferramenta de gestão ambiental, normalizada pela série de normas NBR ISO 14040 [9-12], utilizada para avaliar os impactos ambientais atribuídos ao ciclo de vida de um produto ou processo [13,14]. Quando utilizada para analisar processos que envolvem a reciclagem de materiais, duas variáveis principais devem ser consideradas: consumo energético e uso de matérias-primas virgens [15].

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é verificar a viabilidade técnica e ambiental da incorporação de resíduos elastoméricos vulcanizados em pó em uma formulação base de idêntica composição, visando o desenvolvimento de artefatos com aplicação tecnológica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria da borracha

Os materiais elastoméricos são amplamente utilizados nas mais diferentes aplicações, em função de suas propriedades únicas, como elasticidade, flexibilidade, impermeabilidade, resistência à abrasão e resistência à corrosão, que os distinguem dos outros materiais. A indústria da borracha compreende três sub-setores: matérias-primas, indústria pesada – composta pelos pneumáticos, e indústria leve, que inclui os artefatos de borracha. A matéria-prima utilizada pode ter origem sintética ou natural.

Em 2006, a produção mundial de borracha foi de 22,4 milhões de toneladas, sendo 43,3% de borracha natural. O consumo de borracha, por sua vez, foi de 21,6 milhões de toneladas. Destes, 42,7% corresponderam ao consumo de borracha natural [16]. O Brasil produziu cerca de 445 mil toneladas e consumiu 400 mil toneladas de borracha sintética. Em relação à borracha natural, o Brasil produziu cerca de 110 mil toneladas e consumiu 314 mil toneladas [17].

A escolha entre os diversos elastômeros para determinada aplicação se concentra nas propriedades oferecidas e, além disso, no processamento, custo e disponibilidade. As propriedades finais da composição dependem, de uma forma geral, da formulação escolhida, do grau de vulcanização, do tipo e da quantidade de carga.

Quando se consideram as condições reais de trabalho de materiais elastoméricos, propriedades mecânicas como resistência à tração, módulo, alongamento na ruptura, resistência ao impacto e resistência à abrasão se fazem necessárias. O processo de otimizar um número apreciável de variáveis, de modo a obter o melhor ajuste de uma faixa de propriedades para uma aplicação em particular, é uma prática normal e faz parte do desenvolvimento de uma formulação para um determinado artefato [18].

2.2 Processo de vulcanização

A estabilidade de materiais elastoméricos resulta do processo de vulcanização, através do qual a borracha reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (Figura 1). A formação das ligações cruzadas é uma das condições essenciais para as propriedades elásticas das borrachas [19].

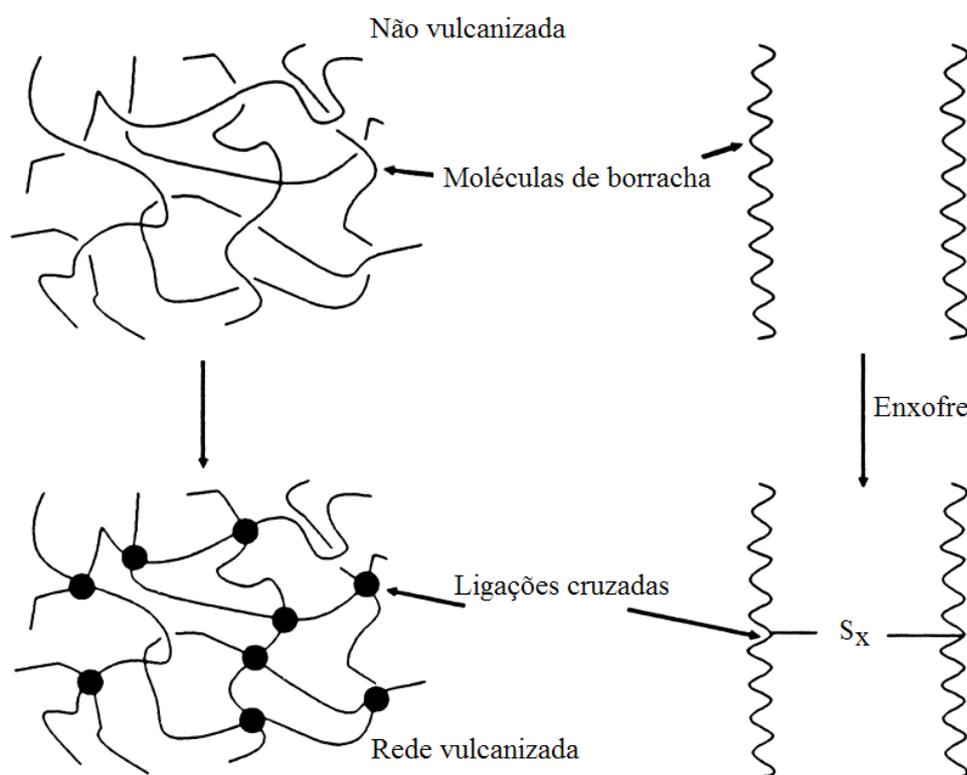


Figura 1: Formação de ligações cruzadas [20].

A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram patentes em 1840. A vulcanização da borracha provoca uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado, evitando que os materiais tornem-se moles e pegajosos

quando submetidos ao calor ou duros e rígidos em contato com o frio, além de torná-los mais resistentes quimicamente [19,20].

Embora a vulcanização tenha sido descoberta há mais de 150 anos, o mecanismo de formação de ligações cruzadas ainda não está completamente entendido, pois envolve reações simultâneas e consecutivas. O processo de vulcanização atualmente desenvolvido resulta de uma combinação de uma série de reagentes, de modo a tornar o processo seguro e rápido, garantindo a qualidade do artefato final. Em geral, o sistema de vulcanização por enxofre é composto por agentes de vulcanização (enxofre elementar ou doadores de enxofre); aceleradores (sulfenamidas, benzotiazóis, guanidinas e ditiocarbamatos); ativadores (óxidos metálicos e ácidos graxos); retardadores (anidrido ftálico, ácido salicílico e ácido benzóico) e inibidores de pré-vulcanização (N-ciclohexiltioftalimida – CTP) [21].

As formulações de borracha podem conter um ou a combinação de dois ou mais tipos de aceleradores, atuando sinergicamente. Quando combinados em proporções adequadas, sistemas binários podem melhorar significativamente o processo de cura e as propriedades mecânicas. A escolha dos aceleradores (tipo e combinação) depende de fatores como a natureza do elastômero, as propriedades finais e as condições de processamento [22].

As propriedades do vulcanizado são dependentes da densidade de ligações cruzadas (Figura 2). Se um número suficiente de ligações cruzadas é formado, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. Se, no entanto, muitas ligações cruzadas são formadas, o elastômero é convertido em um sólido rígido.

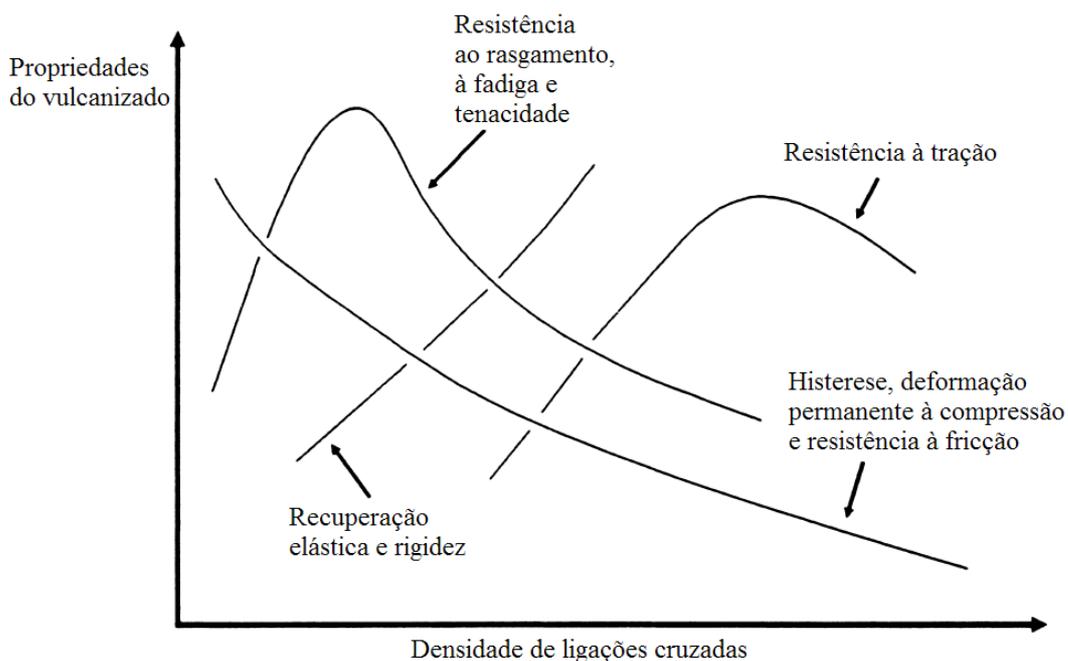


Figura 2: Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas [20].

A resistência ao rasgamento e resistência à fadiga, relacionados à energia na ruptura, aumentam com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas até um limite, a partir do qual estas propriedades são reduzidas devido à formação de ligações cruzadas adicionais. Isto porque a energia na ruptura é uma propriedade relacionada à histerese, a qual diminui com o aumento da densidade de ligações cruzadas [20,22].

2.3 Copolímero de butadieno e estireno – SBR

O SBR (Figura 3) é um copolímero constituído por unidades de estireno e butadieno, obtido através da polimerização em emulsão – ESBR, ou através da polimerização em solução – SSBR [3].

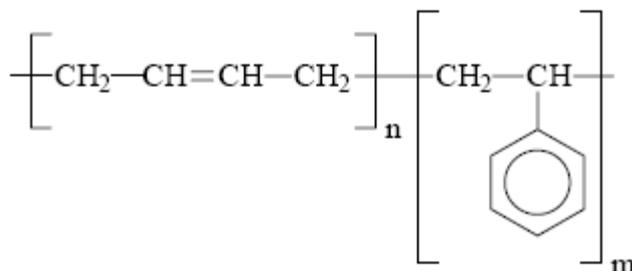


Figura 3: Copolímero de butadieno e estireno (SBR).

A polimerização em emulsão pode ocorrer a quente ou a frio. A polimerização em emulsão a quente ocorre em uma temperatura em torno de 50 °C, utilizando iniciadores solúveis em água em um sistema de emulsificação à base de sabões graxos ou resinosos, coagulados em sistema sal-ácido. A polimerização em emulsão a frio ocorre em uma temperatura em torno de 5 °C, com a utilização de iniciadores redox. A polimerização em solução ocorre em meio de solventes não polares, com iniciadores estereoespecíficos, do tipo alquil-lítio [23]. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as principais características do ESBR e do SSBR.

Tabela 1: Comparação entre as características do ESBR e SSBR [23].

Característica	ESBR	SSBR
% estireno	23-40	18-25
% 1,2-vinil-butadieno	16	10
% 1,4-cis-butadieno	12	38
% 1,4-trans-butadieno	72	52
Distribuição de estireno	Aleatória	Bloco e aleatória
Distribuição de peso molecular	Larga	Estreita
Temperatura de transição vítrea (°C)	-35 a -50	-65 a -75
Flexibilidade a baixas temperaturas	Menor	Maior
Ramificações	Muitas	Poucas

Existem diversos tipos de SBR, os quais se diferenciam de acordo com o processo de polimerização, proporção de estireno e butadieno em sua composição e dos tipos e quantidades de aditivos utilizados [24]. Os tipos mais utilizados na produção de pneus e artefatos técnicos são obtidos através de polimerização por emulsão. No Brasil, os mais utilizados são: SBR 1500, SBR 1502, SBR 1712 e SBR 1778 [3].

O teor de estireno comercialmente disponível varia de 10% a 40%, sendo o teor mais comum de 23,5%. Quanto maior for o teor de estireno, maior a dureza, resistência à tração, temperatura de transição vítrea (T_g), rigidez e resistência à abrasão. Quanto menor, melhores propriedades dinâmicas e resiliência [23].

As propriedades mecânicas de compostos de SBR dependem, em grande parte, do tipo e da quantidade de carga utilizada. Composições vulcanizadas sem carga (tipo goma pura) possuem resistência à tração baixa e, portanto, são de pouco interesse tecnológico. Composições de SBR com cargas de reforço apresentam diversas vantagens em relação à borracha natural, como maior resistência à abrasão, maior resistência à flexão, maior resistência ao calor, melhor retenção e uniformidade de cor e menor odor, maior estabilidade de plasticidade, menor tendência à pré-vulcanização, ciclos de mistura mais curtos e melhores características de extrusão [3]. Suas principais aplicações são em pneus e bandas, calçados, adesivos e selantes, autopeças, alimentos e artigos técnicos [23,24].

2.4 Formulações elastoméricas

As borrachas raramente são utilizadas na forma pura. Para que possam ter aplicação prática, vários são os ingredientes introduzidos, cuja escolha é baseada no conjunto de propriedades desejadas [18,19]. Durante a formulação de um composto de borracha, é adicionada uma variedade de outros materiais, como cargas e plastificantes. Além das cargas, outros aditivos podem ser adicionados às formulações para melhoria do seu processamento,

obtenção das propriedades finais desejadas e/ou redução do custo do artefato final. Dentre esses aditivos podem ser citados os antioxidantes, os antiozonantes, os agentes de expansão, os pigmentos e os retardantes de chama [25].

Para melhorar o desempenho mecânico e baratear o produto, a escolha de cargas é de grande relevância, principalmente no caso de elastômeros que têm baixo módulo. Muitos dos usos dos elastômeros não seriam possíveis sem o caráter de reforço de certas cargas. O efeito de reforço das cargas implica em um aumento na resistência à abrasão, ao rasgamento e tensão na ruptura, na rigidez e dureza de compósitos vulcanizados com a incorporação de partículas minerais finamente divididas.

Um grande número de minerais na forma de pó pode ser incorporado a elastômeros, porém nem todos possuem capacidade de reforço. Essencialmente duas classes de minerais em pó oferecem esta característica: negro de fumo e sílica, os quais possuem complexa estrutura tri-dimensional, grande área superficial e superfície ativa que favorece a interação com a matriz. As demais cargas, denominadas cargas de enchimento, não afetam as propriedades mecânicas do artefato e são utilizadas, principalmente, para reduzir custos. Exemplos de cargas de enchimento são: talco, carbonato de cálcio, caulim, mica e alumina [26].

Um dos parâmetros mais importantes nos efeitos da carga em composições de borracha é o tamanho médio das partículas (Figura 4). Partículas maiores que 10^3 nm não possuem capacidade de reforço e aumentam a viscosidade da mistura, podendo prejudicar o processamento. O reforço é obtido com tamanhos de partícula inferiores a 100 nm. O reforço diz respeito ao artefato final de borracha, ou seja, elastômeros vulcanizados. Porém, sua influência já é notada durante o processamento. Cargas de reforço promovem modificações nas propriedades reológicas do material, relacionadas à forte interação entre o elastômero e as partículas. Portanto, existe uma correlação entre as propriedades reológicas do material

durante o seu processamento e as suas propriedades finais após a vulcanização [26]. Dentre os efeitos das cargas observados durante o processamento, estão o desaparecimento de regiões de viscoelasticidade linear e redução do inchamento do extrusado com o aumento do teor de cargas. No artefato vulcanizado, tem-se o efeito anisotrópico, no qual o compósito apresenta melhores propriedades mecânicas na direção do processamento [26].

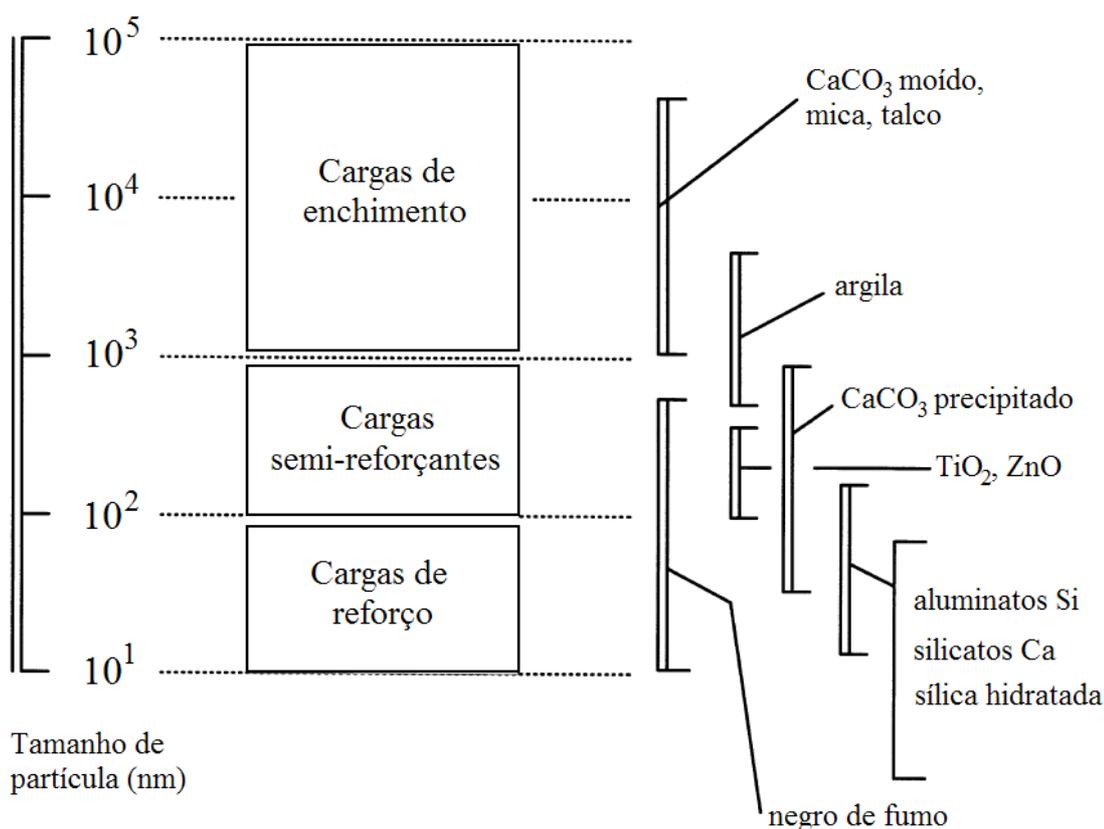


Figura 4: Classificação das cargas de acordo com o tamanho de partícula. Adaptado de [26].

2.5 Alternativas para aproveitamento de resíduos de borracha

Em função da estrutura termorrígida, os resíduos elastoméricos não se degradam facilmente. Isto implica na dificuldade destes materiais serem transformados por processos biológicos, acarretando impactos ambientais e problemas de destinação final.

A disposição de borrachas em aterro é a prática mais antiga de destinação final de resíduos. Trata-se de uma abordagem passiva, na qual nenhum valor é agregado ao material. É utilizada apenas para conter os efeitos dos resíduos, mantendo-os sob controle em locais monitorados. Além de ocupar um grande volume em aterros, estes materiais constituem-se em focos de proliferação de vetores, especialmente no caso dos pneus, e apresentam elevado risco de incêndio. Também, há um grande risco de contaminação dos solos e das águas superficiais e subterrâneas, em função da lixiviação dos compostos de baixo peso molecular presentes na composição da borracha [1,6,27].

A reciclagem de resíduos elastoméricos vulcanizados é um processo complexo. Diferentemente dos polímeros termoplásticos, a reciclagem de resíduos de borracha envolve a quebra da rede tridimensional pelo rompimento das ligações cruzadas de enxofre existentes (desvulcanização) ou pela cisão da cadeia polimérica (despolimerização). Assim, muitas tentativas para a valorização destes resíduos têm sido feitas, e consistem no aproveitamento para geração de energia, reutilização, regeneração ou recuperação da borracha [1,2,5,6].

2.5.1 Aproveitamento para geração de energia

Existem basicamente três tipos possíveis de reaproveitamento de resíduos de borracha para recuperação de energia: pirólise, incineração e co-processamento [1,2,5,6,27].

A pirólise de resíduos de borracha consiste na decomposição térmica dos mesmos em matérias-primas de menor peso molecular, tais como óleo, gás, negro de fumo, cinzas, carbonatos e silicatos, através de processos a elevadas temperaturas em atmosfera inerte. O óleo e o gás possuem conteúdo de energia similar aos produtos originais. No entanto, o negro de fumo produzido é de baixa qualidade, não podendo ser reutilizado em novas composições de borracha [1,2,27,28].

A incineração de resíduos de borracha consiste na combustão em instalações específicas dedicadas à geração de eletricidade, enquanto que o co-processamento consiste no uso dos resíduos de borracha em substituição parcial ao combustível em fornos rotativos para produção de cimento. Esta pode ser uma opção vantajosa em função do elevado poder calorífico da borracha (32,6 mJ/kg, comparado ao do carvão, que varia de 18,6 a 27,9 mJ/kg) [1].

2.5.2 Reutilização da borracha

A reutilização da borracha consiste no seu uso em aplicações de construção civil ou na sua incorporação ao asfalto para a construção de rodovias. Na construção civil, os resíduos podem ser utilizados como enchimento em aplicações como pisos, amortecedores, superfícies, gramados sintéticos, em compósitos com concreto, entre outros [1,2,5,6,8,27].

A borracha moída como ingrediente de mistura com asfalto para construção de rodovias pode trazer diversos benefícios, como o aumento do desempenho e a durabilidade do asfalto, aumento da resistência à oxidação e ao envelhecimento, redução do ruído e aumento da maciez da pista [2,6].

2.5.3 Regeneração

A regeneração de produtos de borracha consiste na conversão de um polímero termorrígido tridimensional, insolúvel e infusível, para um produto essencialmente termoplástico, processável e vulcanizável, mantendo muitas das propriedades do material virgem [1,2,5].

O processo de regeneração de borrachas pode ser classificado em dois grupos: processos de regeneração física e processos de regeneração química. No processo de

regeneração física, a quebra da rede tridimensional da borracha vulcanizada ocorre através da aplicação de energia. Exemplos de processos de regeneração física incluem a regeneração mecânica, termo-mecânica, crio-mecânica, por microondas e por ultrassom [1,2,29].

A regeneração química compreende o uso de agentes químicos de regeneração, como por exemplo, dissulfetos orgânicos e mercaptanas, a elevadas temperaturas. Além destes, alguns compostos inorgânicos também têm sido testados como agentes de regeneração, em meio a um solvente aromático para inchamento da borracha e posterior tratamento com agente redutor [1,2,30,31].

Técnicas mais recentes incluem a utilização de bactérias para regeneração de borracha natural, além de outros produtos patenteados, tais como o *De-Link*, e produtos provenientes de fontes renováveis (RRM – *renewable resource material*). Tais processos consistem na utilização de reagentes misturados ao pó de borracha vulcanizada a baixas temperaturas, em equipamentos usuais da indústria da borracha, com posterior revulcanização do composto obtido [1,2].

Nenhum destes métodos é dominante na reciclagem da borracha devido à aplicabilidade de cada tratamento para borrachas específicas, elevado consumo de energia e, mais importante, a severa degradação da borracha durante a desvulcanização [32]. As propriedades relativamente inferiores da borracha regenerada são originadas praticamente em função das mudanças estruturais do polímero que ocorrem durante o processo de regeneração. Estes processos causam quebras na cadeia principal reduzindo o peso molecular da cadeia polimérica, o que resulta em segmentos de cadeia altamente ramificados que diferem da borracha virgem. Este é um processo no qual os materiais de menor peso molecular obtidos não correspondem aos monômeros originais da composição [2].

2.5.4 Recuperação

Enquanto que a regeneração da borracha envolve processos mecânicos, físicos e químicos que modificam a composição do material, a recuperação é um processo que utiliza unicamente processos mecânicos, de modo a não alterar significativamente as características químicas desses materiais [5,8,33]. A recuperação do resíduo de borracha vulcanizada é realizada pela simples moagem em grânulos ou refinando-se o material até obter o pó bem fino. A borracha que se encontra vulcanizada não se separa dos outros ingredientes e a composição não sofre nenhuma alteração em sua estrutura [8].

A recuperação da borracha consiste na utilização dos resíduos na forma de pó como carga em composições com elastômeros virgens, através de sua incorporação e subsequente vulcanização [8,33]. Embora ocorra uma perda de propriedades mecânicas durante o processo, uma vez que a interação entre a borracha vulcanizada e a borracha virgem é fraca, a recuperação do pó pode ser vantajosa, considerando-se a redução no custo do produto final, menor consumo de energia e matérias-primas, e a não geração de resíduos perigosos [1,2,5].

A incorporação de borracha em pó em composições com borracha virgem em qualquer quantidade apreciável quase sempre resulta em alguma redução nas propriedades, tais como menor resistência à tração e ao rasgamento. Ainda, os artefatos podem ter sua aparência prejudicada pela rugosidade motivada pelas partículas do material recuperado no composto. O fato do resíduo de borracha possuir composição química diferente da matriz de borracha pode levar a uma redução nas propriedades finais do artefato. Também, o pó de borracha no compósito pode ser local de iniciação de falhas ou propagação de fraturas. As características de cura da composição podem ser alteradas pela migração de enxofre da fase virgem no pó e a migração de aceleradores do pó para a fase virgem, podendo reduzir o tempo de segurança do processo [2,34].

Portanto, a recuperação deve ser aplicada preferencialmente em artigos prensados e em aplicações nas quais elevadas resistências mecânicas e desempenho dinâmico não são necessários [8]. O pó de borracha também pode ser misturado com polímeros termoplásticos na elaboração de elastômeros termoplásticos, de modo a melhorar a resistência ao impacto destas composições [2].

Diversos estudos vêm sendo realizados sobre a incorporação de resíduos elastoméricos vulcanizados em pó em composições com elastômeros virgens e posterior vulcanização. No caso de pneus, que correspondem a cerca de 70% da produção mundial de borracha, foi constatado que é tecnicamente inviável a incorporação de teores superiores a 10 phr de borracha em pó em borracha virgem, em função do conjunto de propriedades mecânicas requeridas [2,35].

O estudo realizado por Zanchet *et al* [7] determinou as propriedades reométricas, mecânicas e a morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados de SBR e EPDM em formulação ASTM específica para cada tipo de elastômero, sem negro de fumo. A incorporação do resíduo permitiu a obtenção de produtos que vulcanizam em menores tempos quando comparados a composições sem resíduo. A quantidade de resíduo para o melhor resultado obtido para resistência à tração foi de 37 e 196 phr para os compósitos de SBR e EPDM, respectivamente, indicando que os resíduos atuaram como carga de reforço até estes teores.

O trabalho desenvolvido por Gibala e Hamed [34] para compósitos de SBR com resíduos elastoméricos vulcanizados em pó de mesma composição mostrou uma redução no tempo de segurança do processo e no tempo de vulcanização com o aumento do teor de resíduo. Nelson e Kutty [36], incorporando resíduo de borracha em pó em uma matriz virgem de polibutadieno (BR), verificaram o mesmo comportamento em relação às características de cura dos compósitos desenvolvidos. Em relação às propriedades mecânicas, foi observado um

aumento na tensão e alongamento na ruptura, resistência ao rasgamento e resistência à abrasão até 50 phr, mostrando que a mistura de resíduos em pó com matriz elastomérica virgem e posterior vulcanização permitem a incorporação de elevados teores de resíduos.

Ismail *et al* [37], Ishiaku *et al* [38], Rattanasom *et al* [39] e Farahani *et al* [40] estudaram as características de cura e propriedades mecânicas de compósitos de borracha natural com resíduos de borracha em pó. Os resultados obtidos pelos quatro estudos indicaram o mesmo comportamento. O tempo de pré-vulcanização e o tempo de vulcanização apresentaram uma diminuição com o aumento no teor de resíduo incorporado. Em relação às propriedades mecânicas, foi constatado um aumento no módulo a 100% e 300% de alongamento, em função do aumento da rigidez elastomérica. Conseqüentemente, o alongamento na ruptura sofreu uma diminuição com o aumento do teor de resíduo. Em função da fraca interação entre as partículas e a matriz elastomérica, a tensão na ruptura também apresentou uma diminuição para elevados teores de resíduos.

A avaliação das propriedades dinâmicas de misturas de borracha natural com resíduos, realizada por Kumnuantip e Sombatsompop [41], mostrou que a adição de resíduos afeta a temperatura de transição vítrea dos compósitos, em função do aumento da densidade de ligações cruzadas, bem como pela redução da mobilidade da matriz pela presença de resíduos.

2.6 Borracha em pó

De modo a obter composições com propriedades mecânicas satisfatórias, é necessário que ocorra uma boa dispersão e uma forte adesão do resíduo na matriz elastomérica virgem [37]. A redução do tamanho de partícula é o primeiro passo em qualquer processo de reciclagem, porque aumenta a área superficial específica e, por sua vez, aumenta a atividade da superfície. Adicionalmente, não ocorre a degradação do material associado ao

processo de moagem [32]. Essa etapa determina o uso final do resíduo em função das características físicas obtidas [42].

A produção de borracha na forma de pó pode ser realizada por diversas formas. Dentre as principais, tem-se a moagem à temperatura ambiente e a moagem criogênica. A moagem à temperatura ambiente é um processo de baixo custo que produz partículas rugosas e irregulares [32]. O tamanho de partícula e a distribuição do tamanho de partículas da moagem à temperatura ambiente dependem do número de vezes em que o pó é processado pelo moinho e o tipo de moinho utilizado. Em geral, a primeira moagem reduz pedaços grandes de borracha para tamanhos na faixa de 10-40 mesh. A segunda moagem pode reduzir para até 80 mesh o tamanho da partícula [2]. O pó produzido é restrito a aplicações que exigem pouca resistência mecânica, devido à presença de grandes quantidades de partículas grosseiras [32].

Na moagem criogênica, os materiais elastoméricos são resfriados a temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea utilizando nitrogênio líquido, e em seguida a borracha é moída em finas partículas. Neste caso podem ser produzidas partículas angulares com um tamanho de partícula de 30-200 mesh [2,32]. Em função da pequena área específica das partículas angulares, a borracha moída criogenicamente é geralmente submetida à moagem à temperatura ambiente para aumentar sua rugosidade e, conseqüentemente, sua área superficial. O alto custo associado com o uso de cerca de 1,5 kg de nitrogênio líquido por kg de borracha faz da moagem criogênica uma opção tecnológica cara [32].

A produção de borracha em pó apresenta diversas vantagens: comparada com a borracha regenerada, evita alguns processos intermediários bem como a geração de efluentes; não provoca impactos ambientais pela geração de resíduos; reduz o custo do artefato final, pela mistura com borracha virgem; e, através da incorporação do pó, é possível obter artefatos com propriedades mecânicas similares aos artefatos compostos por materiais virgens [5].

O pó de borracha pode ser classificado de acordo com sua fonte (pneus ou outros), pelo modo de obtenção (moagem à temperatura ambiente ou moagem criogênica), de acordo com o tratamento da superfície (normal, ativada ou modificada) ou pelo tamanho de partícula (grossa, minúscula, fina e ultrafina), conforme Tabela 2 [5].

Tabela 2: Classificação do pó de borracha [5].

Classificação	Tamanho de partícula	
	μm	mesh
Grosso	1400 – 500	12 – 30
Minúsculo	500 – 300	30 – 47
Fino	300 – 75	47 – 200
Ultrafino	< 75	> 200

A utilização de pó de borracha em matriz elastomérica virgem na produção de novos materiais requer partículas menores que 600 μm e com grande área superficial. Partículas irregulares e com superfícies rugosas, obtidas por moagem à temperatura ambiente, melhoram a adesão partícula-matriz na moldagem por compressão, quando comparadas a partículas angulares com superfície lisa, obtidas por moagem criogênica [42].

Se a interação entre a carga e a matriz for melhorada, é possível uma menor perda de propriedades mecânicas, possibilitando a incorporação de uma maior quantidade de resíduos nas formulações e reduzindo o custo do artefato final [5,43]. Uma das alternativas é a modificação química da superfície do pó que será incorporado à borracha virgem, aumentando sua polaridade e formando radicais livres para a ligação com as moléculas de borracha. O objetivo da modificação da superfície do pó de borracha é torná-lo ativo e desta forma melhorar a interação entre as partículas de borracha em pó e a borracha virgem, melhorando com isso as propriedades dinâmicas e de resistência do artefato final [2,28,43].

Em função das suas vantagens, a ativação da superfície do pó vem substituindo o processo de regeneração de borracha já em alguns países [5].

2.7 Efeito do envelhecimento

A durabilidade dos elastômeros tem importância crítica em muitas aplicações. O estudo do envelhecimento em artefatos é principalmente importante quanto ao custo e qualidade, tornando o material atrativo ou não para produtos expostos a condições climáticas mais exigentes [44].

O envelhecimento destes materiais sob a influência do calor, oxigênio, luz, ozônio, tensão mecânica, entre outros, resulta em modificações nas propriedades físicas e mecânicas do artefato final [44-46]. O efeito do envelhecimento nas borrachas está relacionado com a cisão molecular, que resulta em cadeias menores e em um maior número de terminais de cadeia, e/ou com a reticulação, que gera uma estrutura em rede fortemente ligada [46]. As reações básicas que levam a estas modificações na estrutura química da cadeia polimérica podem ser descritas pelos mecanismos ilustrados na Figura 5.

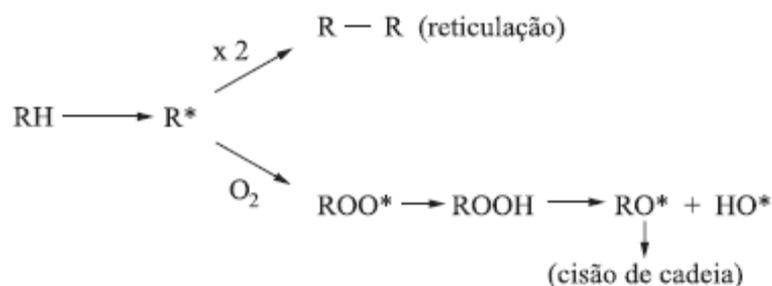


Figura 5: Mecanismos de reações de envelhecimento [44].

Os radicais livres podem ser formados pela decomposição de pequenas quantidades de hidroperóxidos, presentes na borracha após o processamento. Dependendo o tipo de borracha, a reação destes radicais pode levar tanto à cisão da cadeia quanto ao aumento da

densidade de ligações cruzadas. A cisão da cadeia polimérica provoca uma diminuição na viscosidade do material, enquanto que a reticulação torna o material mais rígido. A combinação dos dois mecanismos resulta na formação de microfissuras no material [46].

O envelhecimento é um processo que depende tanto do tipo de elastômero utilizado quanto da carga e demais ingredientes incorporados durante a formulação, da geometria do produto e das condições ambientais [44,45]. Em estudos realizados com compósitos contendo resíduos elastoméricos vulcanizados em pó, a presença destes resíduos acentuou a perda de propriedades como efeito do envelhecimento [36,39]. Portanto, as alterações relacionadas à cisão molecular e/ou reticulação podem determinar a viabilidade técnica da incorporação de resíduos em novas composições.

2.8 Aspectos ambientais da recuperação da borracha

A produção de materiais a partir da reciclagem requer, freqüentemente, menor consumo de energia e provoca, de um modo geral, menor impacto ambiental do que os materiais provenientes de matérias-primas virgens. No entanto, alguns fatores devem ser considerados no momento da avaliação da melhor estratégia de gerenciamento de resíduos, entre eles o tipo de material a ser reciclado, tipo de materiais evitados pela reciclagem, as fontes de energia preservadas e as alternativas de disposição final [15].

A reciclagem de resíduos de borracha possui três importantes enfoques [5]: a proteção do meio ambiente contra a poluição causada pelos resíduos, a conservação de energia, preservando fontes não renováveis como o petróleo e carvão, e o uso como matéria-prima em novas composições. No entanto, o aproveitamento de resíduos de borracha envolve alterações no processo produtivo convencional e, portanto, o impacto ambiental da reciclagem necessita ser avaliado, e a recuperação de resíduos deve ser comparada a outras estratégias de gerenciamento.

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), conhecida internacionalmente por LCA (*Life Cycle Assessment*), é uma técnica de avaliação de impacto ambiental normalizada pela série de normas NBR ISO 14040 [9-12], que consiste na compilação dos fluxos de entradas e saídas e avaliação dos impactos ambientais associados a um produto ou processo ao longo do seu ciclo de vida [15,47]. É uma técnica utilizada, normalmente, como uma ferramenta de apoio ao processo de tomada de decisão, de modo a detectar pontos cruciais para otimização dos processos no sistema de produção, redução da utilização de recursos, materiais e energia, minimização das quantidades de emissões e resíduos gerados e, como consequência, redução dos custos do produto final [13,14].

2.8.1 Metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida – ACV

A ACV compreende basicamente quatro fases, conforme apresentado na Figura 6 [13,14,47,48].

(1) **Definição do objetivo e escopo:** compreende a descrição da ACV em termos de fronteiras do sistema (definição da extensão, abrangência e profundidade do estudo) e unidade funcional (quantificação da função do produto ou processo sob estudo, à qual todos os fluxos de entradas e saídas estão relacionados).

(2) **Análise de inventário (LCI – *Life Cycle Inventory*):** levantamento e quantificação das entradas e saídas consideradas relevantes para o sistema definido no item (1). Os principais dados a serem obtidos referem-se a entradas de energia, matérias-primas e entradas auxiliares, e saídas de produtos e emissões para a água, ar e solo, entre outros aspectos.

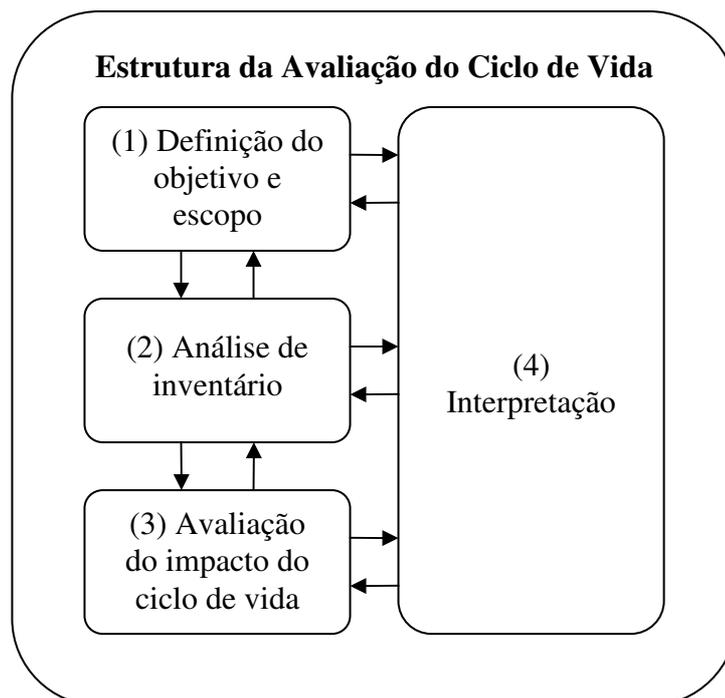


Figura 6: Estrutura da Avaliação do Ciclo de Vida – ACV [14].

- (3) **Avaliação do impacto do ciclo de vida** (LCIA – *Life Cycle Impact Assessment*): classificação e caracterização dos impactos ambientais provocados pelo produto ou processo sob estudo, através do uso de indicadores de desempenho ambiental específicos. O resultado da avaliação do impacto é a quantificação da contribuição do sistema, na sua unidade funcional, para um conjunto de categorias de impacto (mudanças climáticas, ecotoxicidade, uso de combustíveis fósseis, etc.).
- (4) **Interpretação dos resultados**: identificação e análise dos resultados obtidos nas fases de inventário e avaliação de impacto, de acordo com o objetivo e o escopo previamente definidos para o estudo.

A metodologia de ACV é um processo complexo, que exige uma grande quantidade de informação e, conseqüentemente, muito tempo e recursos para ser realizada. Em função disto, existem diversos *softwares* de apoio disponíveis no mercado mundial: *SimaPro 7.1*, *GaBi4*, *Umberto5*, *KCL-ECO 4.0* e *TEAM 4.0* [49]. Estes *softwares* permitem a modelagem

dos sistemas de produto a serem analisados, através de bancos de dados de inventários e métodos específicos para avaliação dos impactos e interpretação dos resultados.

Os bancos de dados de inventários mais utilizados atualmente são: *BUWAL 250*, *IDEMAT 2001*, *Franklin USA 98*, *ETH-ESU* e *Ecoinvent* [50]. São bancos de dados internacionais, subdivididos em diversas categorias de materiais e processos, a partir dos quais são criados os cenários para os estudos de ciclo de vida.

Para a avaliação dos impactos do ciclo de vida, estão disponibilizados diferentes métodos, tais como *Eco-indicator 95* e *99* (EI'95 e EI'99), *IMPACT 2002+*, *Environmental Design of Industrial Products 2003* (EDIP 2003), *Center of Environmental Science (CML)*, *Environmental Priority Strategies* (EPS 2000) [51]. Cada método considera diferentes categorias de impacto, bem como diferentes parâmetros para normalização e ponderação dos resultados.

Enquanto que na caracterização são utilizados conhecimentos científicos ou empíricos sobre os problemas ambientais, na atribuição de pesos os critérios utilizados são todos subjetivos, o que faz da ACV um estudo complexo [52]. A seleção e a definição das categorias ambientais que serão consideradas na etapa de avaliação de impacto, bem como a apresentação dos resultados obtidos, devem considerar os aspectos ambientais identificados no objetivo e no escopo da análise, bem como as condições locais da área de abrangência do estudo [52].

Normalmente, os modelos utilizados são de origem Européia, Japonesa ou Norte-Americana. Os poucos bancos de dados nacionais e a ausência de métodos de avaliação de impacto consolidados, que reflitam a situação local e otimizem a aplicação da ACV, são duas importantes limitações da utilização destes *softwares*, que devem ser consideradas nestes estudos [51,53].

2.8.2 ACV para materiais elastoméricos

No que diz respeito aos elastômeros, existem poucos estudos de ciclo de vida disponíveis na literatura. Em trabalhos já realizados, tem-se que os principais impactos ambientais da produção da borracha ocorrem devido à extração de recursos naturais não renováveis [54,55]. Também, nota-se que a fase de fim de vida constitui um fator importante para reduzir os impactos ambientais causados pela produção, dependendo da tecnologia utilizada para o processamento da borracha e do teor de resíduo recuperado [27,28,55-57].

Um estudo de ACV realizado pela Associação Europeia da Indústria da Borracha (*European Association of the Rubber Industry – BLIC*), utilizando os métodos *Eco-indicator 99*, *EPS 2000* e *CML 92*, indica que a fase de uso de um pneu é a mais relevante em termos de impactos ambientais, associada ao consumo de combustível induzido pela resistência dos pneus ao rolamento [58]. Se for considerado isto como uma característica essencial para a segurança, a fase de produção passa a ser a mais significativa em termos de impactos ambientais. Em relação à fase de produção da borracha, Rydh e Sun [54] e Zackrisson [55] relatam a extração de recursos não renováveis, tais como combustíveis fósseis, como a principal categoria de impacto segundo avaliação realizada pelo *Eco-indicator 99*. Neste contexto, Ferrão *et al* [27] relatam que o fim da vida do pneu constitui um importante fator para reduzir os impactos causados pela produção, dependendo das tecnologias utilizadas.

Do ponto de vista energético, Amari *et al* [28] indicam que a combustão de pneus recupera cerca de 37% da energia que é utilizada para a sua manufatura, sendo preferível portanto a incorporação da borracha em pó em novas composições a utilizá-la como combustível. Considerando os impactos ambientais das diferentes técnicas para reciclagem da borracha, um estudo realizado por Corti e Lombardi [56] utilizando o *Eco-indicator 95* indica que o uso de pneus como combustíveis em processos de incineração e co-processamento é ambientalmente preferível à reciclagem mecânica dos mesmos, principalmente por evitar o

uso de combustíveis convencionais provenientes de fontes não renováveis. A reciclagem mecânica apresentou pior desempenho ambiental em função do consumo energético durante o processo de moagem dos resíduos.

3 MÉTODOS E TÉCNICAS

A seguir estão descritos os métodos e técnicas utilizados neste trabalho para caracterizar o pó obtido a partir da moagem dos resíduos de SBR, bem como os compósitos desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r. Também, está descrita a metodologia empregada para a avaliação do desempenho ambiental do processo de recuperação proposto.

3.1 Coletas dos resíduos de SBR

Os resíduos elastoméricos vulcanizados de SBR, constituídos por aparas de perfis expandidos (Figura 7), foram coletados na empresa Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda., localizada no município de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul. Os resíduos foram coletados entre os dias 2 de julho e 11 de agosto de 2007, de acordo com a norma NBR 10007 [59], totalizando uma amostra de aproximadamente 24 kg.



Figura 7: Aparas de perfis expandidos de SBR.

3.2 Moagem dos resíduos de SBR

A moagem dos resíduos de SBR (aproximadamente 12 kg) foi realizada no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Primeiramente, as aparas de borracha foram cortadas em serra-fita (construção própria), de forma a atingir um comprimento aproximado de 10 cm (Figura 8a). Em seguida, foram submetidas a um aglutinador (SEIBT, modelo AS 30/500) e um moinho de facas (Marconi, modelo MA 580), de modo a obter um pó fino com distribuição de tamanho de partícula dentro da faixa ideal para incorporação em misturas (Figura 8b).

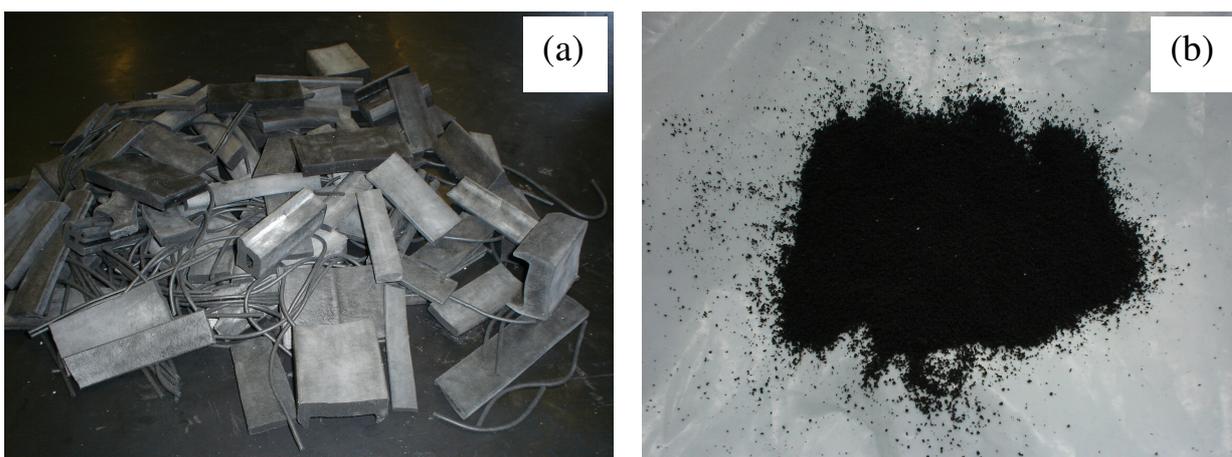


Figura 8: (a) Aparas de borracha cortadas em serra-fita e (b) pó de borracha obtido.

3.3 Caracterização do pó obtido

O pó obtido, denominado SBR-r, foi caracterizado através de métodos físicos, térmicos e químicos frequentemente utilizados [42,60-62]. A caracterização física é importante para identificar as possibilidades de utilização final do pó, e envolve a determinação de distribuição de tamanho de partícula e caracterização da superfície. A caracterização térmica, através de análise termogravimétrica, pode avaliar a estabilidade

térmica do pó ao calor, além de determinar a composição parcial do mesmo. Através de calorimetria exploratória diferencial, é possível avaliar a presença residual de enxofre vulcanizável. A caracterização química permite determinar a densidade de ligações cruzadas presentes no SBR-r [42].

3.3.1 Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partícula foi determinada através de análise granulométrica, de acordo com a norma ASTM D 5644-01 [63], utilizando peneiras de 20, 25, 28, 35, 48 e 65 mesh.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização da superfície do pó foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura – SEM (Philips SL 30). A superfície das amostras foi primeiramente recoberta com Au em um metalizador P-S₂ Diode Sputtering System. Posteriormente, as amostras foram visualizadas com aumentos de 25x, 200x, 500x, 800x e 1000x. As análises de SEM foram realizadas no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar a composição parcial do SBR-r, a partir da perda de massa em função da temperatura. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu – modelo TGA-50. A taxa de

aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de 50 mL de nitrogênio, na faixa de temperaturas entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Outra análise termogravimétrica foi realizada para quantificação do negro de fumo presente na amostra, segundo a norma ASTM D 6370-03 [64]. A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio até $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, após essa temperatura, fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar, até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial

De modo a avaliar a presença de enxofre e aceleradores residuais que poderiam levar à vulcanização, o pó também foi analisado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A análise foi realizada em um equipamento Shimadzu, modelo DSC-50, sob fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

3.3.5 Densidade de ligações cruzadas

A caracterização química das amostras foi realizada através da determinação da densidade de ligações cruzadas. A densidade de ligações cruzadas foi obtida através de um experimento de inchamento no equilíbrio, com base na teoria desenvolvida por Flory e Rehner [65], segundo a qual as borrachas vulcanizadas incham até o equilíbrio quando imersas em um solvente apropriado.

Os dados para o cálculo da densidade de ligações cruzadas foram obtidos através da adaptação do experimento descrito previamente por Bilgili *et al* [42]. Aproximadamente 1 g do pó foi colocado em uma tela metálica (120 mesh) e imerso em tolueno, no escuro, a $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 72 horas, até atingir o inchamento em equilíbrio. As amostras foram secas

em estufa a vácuo, a 60 °C durante 6 horas, e resfriadas à temperatura ambiente em um dessecador. Por fim, as amostras foram pesadas de modo a encontrar a massa da amostra seca após o inchamento.

A densidade de ligações cruzadas foi determinada através da Equação 1:

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

Onde:

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

v_r é a fração volumétrica de borracha inchada;

χ é o parâmetro de interação borracha-solvente; e

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

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de cargas foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado ao volume de tolueno absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é v_r . O parâmetro de interação borracha-solvente para o SBR-tolueno é de 0,31, e o volume molar do tolueno é igual a $105,91 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

3.4 Desenvolvimento das misturas de SBR-r

A formulação base utilizada no presente trabalho tem como elastômero base o SBR 1502 (Petroflex Ind. e Com. S/A) e foi fornecida pela empresa geradora dos resíduos, Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda. A mistura não acelerada, de idêntica composição dos resíduos, foi preparada em um misturador interno Banbury (Copê, modelo MIR 25).

A incorporação do SBR-r à formulação base e a aceleração das misturas foi realizada no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, em um misturador de rolos MH, modelo MH-600 (Figura 9), segundo a norma ASTM D 3182-06 [66]. Foram preparadas nove misturas com teores variáveis de resíduos (de 10 a 90 phr). Para efeito comparativo, foi preparada uma amostra controle sem adição de resíduo (formulação base com 0 phr de SBR-r).



Figura 9: Incorporação do SBR-r e aceleração das misturas no misturador de rolos.

3.5 Caracterização das misturas de SBR-r

De modo a determinar as características de cura das composições desenvolvidas, foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial e reometria nas misturas obtidas.

3.5.1 Calorimetria exploratória diferencial

As misturas desenvolvidas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), visando estudar a influência dos resíduos na cinética de vulcanização das composições. As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em um equipamento TA Instruments, modelo DSC 2010, numa faixa de temperaturas de 20 °C até 250 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 70 mL·min⁻¹ e massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

A conversão da reação de vulcanização em função da temperatura ($\alpha(T)$) pode ser obtida através da Equação 2, relacionando a área parcial e a área total relativos a um evento exotérmico em um termograma de DSC utilizando atmosfera inerte [67-69]:

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH/dT) dT}{\int_{T_0}^{\infty} (dH/dT) dT} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$\alpha(T)$ é a conversão da reação de vulcanização em função da temperatura;

dH/dT é a entalpia da reação considerando incrementos de temperatura infinitesimais;

T_0 é a temperatura de início da reação, em K;

T_{∞} é a temperatura ao fim no processo de vulcanização, em K; e

T é a temperatura instantânea, em K.

A temperatura de reação pode ser convertida em tempo de reação através da relação (Equação 3) [67]:

$$t = \frac{T - T_o}{\phi} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

t é o tempo de reação, em min;

T é a temperatura instantânea, em K;

T_o é a temperatura de início da reação, em K; e

ϕ é a taxa de aquecimento da reação, em $K \cdot \text{min}^{-1}$.

A taxa de conversão da reação de vulcanização ($d\alpha/dt$) é uma função linear da constante $k(T)$, que segue a Equação de Arrhenius, e da função α , independente da temperatura (Equação 4) [68].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$d\alpha/dt$ é a taxa de conversão da reação de vulcanização;

A é a constante cinética da reação, em s^{-1} ;

E_a é a energia de ativação, em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

R é a constante dos gases ideais, igual a $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T é a temperatura instantânea, em K; e

$f(\alpha)$ é a função α independente da temperatura.

Considerando-se que a temperatura da amostra varia com uma taxa de aquecimento controlada e constante, o termo de correção $\phi = dT/dt$ pode ser adicionado à Equação 4, que corresponde à taxa de aquecimento da reação, analisado como uma função da temperatura e do tempo de aquecimento. Desta forma, a equação geral que descreve a taxa de reação em um experimento não isotérmico pode ser expressa como (Equação 5):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha) \quad \text{Equação 5}$$

A função $f(\alpha)$ pode ser representada como uma reação de estado sólido $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, onde n é a ordem da reação, que é assumida como constante durante a reação [68]. Desta forma, a Equação 5 pode ser escrita como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (1-\alpha)^n \quad \text{Equação 6}$$

No entanto, se n não for constante durante a reação, uma regressão não linear é necessária para a solução da Equação 6. Neste trabalho, foi utilizada uma regressão não linear baseada no método de Levenberg-Marquardt [70-72], de modo a resolver a Equação 6 para A (constante cinética), E_a (energia de ativação) e n (ordem da reação).

3.5.2 Reometria

Os parâmetros de vulcanização foram obtidos em um reômetro de disco oscilatório (Tech Pro, modelo Rheotech OD+), conforme ASTM D 2084-06 [73], à temperatura de 160

°C, amplitude de deformação de 1° e frequência de 1,67 Hz, com uma amostra de aproximadamente 10 g. A curva reométrica obtida, representada esquematicamente na Figura 10, forneceu os seguintes parâmetros: torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) e tempo de vulcanização (t_{90}).

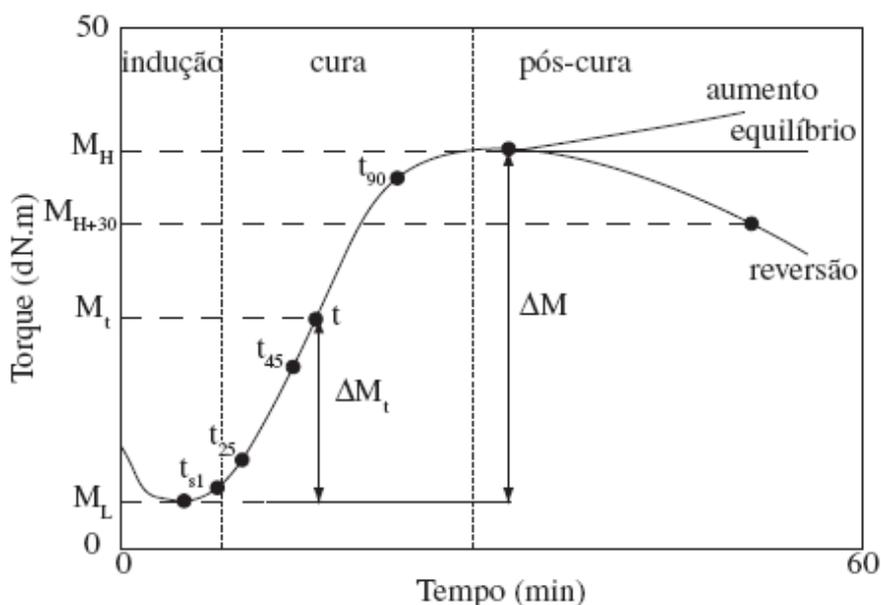


Figura 10: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque *versus* tempo [74].

O torque mínimo reflete a viscosidade da composição à temperatura de vulcanização considerada, enquanto que o torque máximo está relacionado com a rigidez do artefato vulcanizado. O tempo de pré-vulcanização indica o tempo de segurança do processo, e é determinado pelo acréscimo de 1 dN·m ao torque mínimo para um arco de 1°. O tempo de vulcanização é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, determinado a partir da Equação 7:

$$M_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

M_{90} é o torque a 90% de vulcanização, dN·m;

M_H é o torque máximo, em dN·m; e

M_L é o torque mínimo, em dN·m.

3.6 Confeção dos corpos de prova

A partir dos parâmetros de vulcanização obtidos no ensaio de reometria, foram confeccionados corpos de prova através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica (Shultz, modelo PHS 15 T), vulcanizados a temperatura de 160 °C e pressão de 7,5 MPa, conforme ASTM 3182-06 [66].

Foram confeccionadas placas com dimensões de 150 x 150 x 2 mm e cilindros com dimensões de 28,6 mm de diâmetro por 13 mm de espessura. A partir das placas, os corpos de prova foram cortados com cunhos específicos para os ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao rasgamento. No caso dos cilindros, houve o acréscimo de um minuto no tempo de vulcanização para cada milímetro adicional de espessura. Os corpos de prova cilíndricos foram utilizados para os ensaios de deformação permanente à compressão (DPC) e cortados com cunho específico para o ensaio de resistência à abrasão.

3.7 Caracterização dos compósitos de SBR-r

Os compósitos obtidos com a incorporação de SBR-r foram avaliados em função das seguintes propriedades: densidade, dureza, resistência à tração, resistência ao rasgamento, deformação permanente à compressão, resistência à abrasão, morfologia, análise térmica dinâmico-mecânica e densidade de ligações cruzadas, antes e após o envelhecimento acelerado em estufa. Em todos os casos, os resultados obtidos foram comparados com a amostra controle.

3.7.1 Densidade

A densidade das misturas e dos compósitos vulcanizados foi determinada pelo método hidrostático, segundo norma ASTM D 297-06 [75]. O cálculo da densidade das amostras foi realizado através da Equação 8:

$$\rho = \frac{0,9971 \times m_a}{m_a - m_b} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

ρ é a densidade da amostra a 25°C, em g·cm⁻³;

m_a é a massa da amostra no ar, em g; e

m_b é a massa da amostra na água, em g.

3.7.2 Dureza

A dureza é definida como uma medida da resistência imposta à penetração por um indentador, sob condições específicas, e depende do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do material [3]. Os ensaios de dureza Shore A foram realizados segundo a norma ASTM D 2240-05 [76], em um durômetro Shore A Teclock, modelo GS709.

3.7.3 Resistência à tração

A tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 100% e a 300% de alongamento e a energia na ruptura dos compósitos foram determinados por ensaio de resistência à tração segundo norma ASTM 412-06 [77], com corpos de prova do tipo D especificado na norma. Foi utilizada célula de carga de 20 kN e velocidade de separação das

garras de 500 mm·min⁻¹. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Emic, modelo DL-3000.

3.7.4 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento dos compósitos foi realizado segundo norma ASTM D 624-00 [78]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizados são os mesmos do ensaio de resistência à tração (20 kN e 500 mm·min⁻¹, respectivamente). Os corpos de prova utilizados foram do tipo C, especificado na norma. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Emic, modelo DL-3000.

3.7.5 Deformação permanente à compressão

A deformação permanente à compressão (DPC) está relacionada à recuperação elástica do material após ação prolongada de forças de compressão. Os ensaios de DPC foram realizados segundo a norma ASTM D 395 B-03 [79] – método A. Os corpos de prova cilíndricos específicos para o ensaio (Tipo 1), com dimensões de 28,6 mm de diâmetro e 13 mm de espessura, foram submetidos à compressão durante 22 h, em dois ensaios a diferentes temperaturas: 23 °C e 70 °C.

A deformação residual foi medida após 30 minutos da remoção da compressão, e a deformação permanente à compressão foi determinada através da Equação 9:

$$DPC = \left(\frac{t_o - t_f}{t_o} \right) \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

DPC é a deformação permanente à compressão, em %;

t_0 é a espessura original, em mm; e

t_f é a espessura final, em mm.

3.7.6 Resistência à abrasão

Nos ensaios de resistência à abrasão, determinou-se a perda de massa do corpo de prova a partir de uma trajetória de fricção de 40 m sobre uma lixa de referência, com uma força aplicada de 10 kN. Este ensaio foi realizado em abrasímetro Maqtest, de acordo com a norma DIN 53516-87 [80]. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 16 mm de diâmetro e 13 mm de espessura. A resistência à abrasão foi expressa em volume de massa perdida através da trajetória de 40 m percorrida ($\text{mm}^3/40 \text{ m}$), calculada através da Equação 10:

$$\Delta V = \frac{\Delta m \cdot S_o}{\rho \cdot S} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

ΔV é a perda por abrasão, em $\text{mm}^3/40 \text{ m}$;

Δm é a perda de massa da amostra, em mg;

ρ é a densidade da amostra, em $\text{mg} \cdot \text{mm}^{-3}$;

S_o é a perda de massa nominal da borracha padrão (200 mg); e

S é a perda de massa média da borracha padrão, em mg.

3.7.7 Microscopia eletrônica de varredura

A verificação da morfologia da fratura das amostras foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), conforme descrito no item 3.3.2. A análise morfológica foi realizada por observação direta da topografia das superfícies de fratura

resultantes da quebra mecânica das amostras, após imersão em nitrogênio líquido, de modo a verificar a dispersão do SBR-r nos compósitos e a possível presença de microdefeitos.

3.7.8 Análise térmica dinâmico-mecânica

As propriedades dinâmicas dos compósitos foram determinadas através da análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), utilizando-se um equipamento TA Instruments DMA Q 800, do Instituto de Química da UFRGS. O ensaio foi realizado no modo de deformação *single cantilever*, na região de viscoelasticidade linear com deformação de 0,1%, com frequência de 1,0 Hz, na faixa de temperatura de -100 °C até 80 °C e taxa de aquecimento de 3 °C·min⁻¹. Foram utilizados corpos de prova retangulares com as seguintes dimensões: 30,0 mm de comprimento, 12,0 mm de largura e 2,0 mm de espessura.

3.7.9 Envelhecimento acelerado em estufa

Para cada formulação, corpos de prova foram submetidos a envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar (Erzinger, modelo 90/65/70), conforme ASTM D 573-04 [81], à temperatura de 70 °C durante sete dias. Após o envelhecimento das amostras, foram determinadas as propriedades dos compósitos através dos ensaios de dureza, resistência à tração, resistência ao rasgamento, deformação permanente à compressão, resistência à abrasão, análise térmica dinâmico-mecânica e densidade de ligações cruzadas. Os valores foram comparados com os resultados obtidos antes do envelhecimento, e foi determinado o percentual de retenção de propriedade através da Equação 11:

$$\%reten\tilde{c}\tilde{a}\tilde{o} = \left(\frac{P_{final}}{P_{inicial}} \right) \times 100 \quad \text{Equa\~{c}\~{a}\~{o} 11}$$

Onde:

P_{final} é o valor da propriedade após o envelhecimento; e

$P_{inicial}$ é o valor da propriedade antes do envelhecimento.

3.7.10 Densidade de liga\~{c}\~{o}\~{e}s cruzadas

A determina\~{c}\~{a}\~{o} da densidade de liga\~{c}\~{o}\~{e}s cruzadas dos comp\~{o}sitos desenvolvidos foi realizada atrav\~{e}s do inchamento em equil\~{i}brio (equa\~{c}\~{a}\~{o} de Flory-Rehner [65]), descrito no item 3.3.5. No entanto, para este ensaio foram utilizadas amostras de dimens\~{o}\~{e}s de aproximadamente 20 x 20 x 2 mm, imersas em n-heptano, no escuro e \`a temperatura ambiente, durante sete dias, at\~{e} atingir o inchamento de equil\~{i}brio (par\~{a}metro de intera\~{c}\~{a}\~{o} n-heptano-SBR: 0,59; volume molar do n-heptano: 147,47 cm³·mol⁻¹).

3.8 Avalia\~{c}\~{a}\~{o} do desempenho ambiental do processo de recupera\~{c}\~{a}\~{o} de res\~{i}duos

A primeira etapa do trabalho consistiu no estudo do desempenho t\~{e}cnico do processo proposto, de modo a definir o teor m\~{a}ximo de res\~{i}duo pass\~{i}vel de ser incorporado, sem altera\~{c}\~{a}\~{o} significativa das propriedades requeridas para o artefato final. Na segunda etapa do estudo, foi realizada a caracteriza\~{c}\~{a}\~{o} do processo produtivo, balan\~{c}o de massa, avalia\~{c}\~{a}\~{o} do consumo energ\~{e}tico e identifica\~{c}\~{a}\~{o}/quantifica\~{c}\~{a}\~{o} dos res\~{i}duos gerados. Os dados obtidos nas duas primeiras etapas do trabalho foram utilizados no desenvolvimento do estudo de avalia\~{c}\~{a}\~{o} do ciclo de vida (ACV), comparando-se o desempenho ambiental do processo produtivo convencional e do processo de recupera\~{c}\~{a}\~{o} de res\~{i}duos.

3.8.1 Caracterização do processo produtivo

A caracterização do processo produtivo de perfis expandidos foi realizada através da identificação das etapas do processo. A partir deste levantamento, foram elaborados fluxogramas, considerando todas as etapas envolvidas, tanto no processo convencional quanto no processo com incorporação de resíduos.

Os fluxogramas foram originados a partir de dados obtidos diretamente na planta de fabricação e de informações disponibilizadas pela empresa. Nestes fluxogramas, foram identificadas as entradas (matérias-primas e insumos) e saídas (produtos, resíduos e emissões) de cada etapa, sem quantificação, as quais serviram de base para a elaboração do balanço de massa e energia.

3.8.2 Balanço de massa e energia

O balanço de massa englobou a pesagem de todas as matérias-primas e insumos utilizados na formulação da borracha para produção de perfis expandidos, bem como a quantificação dos resíduos gerados no final do processo. A água utilizada no processo produtivo foi considerada como circuito fechado e, portanto, não foi contabilizada no balanço de massa.

Os dados referentes ao processo produtivo foram levantados junto à indústria, enquanto que os dados relacionados à preparação e à incorporação dos resíduos foram obtidos experimentalmente, durante o desenvolvimento das misturas. A avaliação da produção mensal de perfis expandidos de SBR e da geração de resíduos foi realizada em cinco meses não consecutivos entre agosto de 2007 e julho de 2008, através do controle do número de misturas preparadas por dia.

O consumo de energia foi calculado em função da potência dos equipamentos elétricos instalados, do tempo de utilização do equipamento por quilograma de material processado e da eficiência do processo, em cada etapa do processo produtivo e do processo de moagem dos resíduos.

3.8.3 Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)

Para a avaliação do desempenho ambiental do processo proposto, foi utilizada a técnica de Avaliação do Ciclo de Vida – ACV, seguindo as normas NBR ISO que definem sua metodologia [9-12]:

- NBR ISO 14040 – Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura;
- NBR ISO 14041 – Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Definição de objetivo e escopo e análise de inventário;
- NBR ISO 14042 – Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Avaliação do impacto do ciclo de vida;
- NBR ISO 14043 – Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Interpretação do ciclo de vida.

A modelagem dos sistemas foi realizada com apoio de um programa informático – *Simapro 7.1*. Para a etapa de Inventário do Ciclo de Vida, foram compilados dados de entrada e saída referentes a todas as etapas envolvidas no processamento. O Inventário do Ciclo de Vida foi realizado a partir de dados de fluxos elementares retirados da literatura nacional, quando existentes, ou de bases de dados disponíveis no programa computacional de apoio. A Tabela 3 apresenta as bases de dados utilizadas no inventário para a modelagem dos sistemas.

Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida foi realizada utilizando-se o método *Eco-indicator 99*, disponível no programa. As categorias de impacto avaliadas pelo método selecionado estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 3: Bases de dados utilizadas no Inventário do Ciclo de Vida.

Processo	Base de dados utilizada
Materiais	
Petróleo	Borges, F. J. (2004) [82]
SBR	IDEMAT 2001 – Simapro 7.1
Negro de fumo	IDEMAT 2001 – Simapro 7.1
Energia	
Energia elétrica	Coltro, L. <i>et al</i> (2003) [83]
Gás natural	Kulay, L. A. (2004) [84]
Transporte	
Transporte terrestre caminhão	IDEMAT 2001 – Simapro 7.1
Tratamento de resíduos	
Aterro para resíduos industriais	ETH-ESU 96 – Simapro 7.1

Tabela 4: Categorias de impacto avaliadas pelo *Eco-indicator 99* [50].

Categoria	Efeito ambiental	Unidade
Saúde humana	Carcinogênicos	DALY ^(a)
	Partículas orgânicas respiráveis	
	Partículas inorgânicas respiráveis	
	Mudanças climáticas	
	Radiação	
	Depleção da camada de ozônio	
Qualidade do ecossistema	Ecotoxicidade	PDF·m ² ·ano ^(b)
	Acidificação/Eutrofização	
	Uso do solo	
Recursos	Minerais	MJ
	Combustíveis fósseis	

^(a) DALY (*Disability Adjusted Life Years*) – contempla o tempo durante o qual um cidadão sofreu de uma alteração de saúde com uma determinada gravidade. É calculada com base na contribuição de doenças respiratórias, câncer, alterações climáticas, diminuição da camada de ozônio, entre outros.

^(b) PDF·m²·ano (*Potentially Disappears Fraction of plant species*) – corresponde ao percentual de espécies que desapareceram de uma determinada área durante determinado tempo.

Os resultados obtidos através da modelagem dos diferentes cenários permitiram comparar, em termos de pontos de impactos ambientais, os dois processos (convencional e

recuperação de resíduos), considerando os diferentes teores de SBR-r incorporados, bem como caracterizar os mesmos em termos de categorias de impactos ambientais.

3.9 Avaliação econômica do processo de recuperação de resíduos

Na avaliação econômica dos processos, foram considerados os dados de custos com matérias-primas e energia elétrica por formulação, fornecidos pela indústria. Na modelagem dos sistemas para o processo de recuperação de resíduos, foram acrescentados os custos com a moagem (energia elétrica) e descontados os custos com as matérias-primas, proporcionalmente ao teor de resíduos incorporado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização do pó obtido a partir da moagem dos resíduos de SBR e a caracterização das misturas e compósitos desenvolvidos com diferentes teores de SBR-r. Também, são apresentados os resultados da avaliação ambiental comparativa entre os processos convencional e de recuperação de resíduos elastoméricos vulcanizados.

4.1 Caracterização do pó obtido

4.1.1 Análise granulométrica

Os resultados da análise granulométrica estão apresentados na Figura 11 e na Tabela

5.

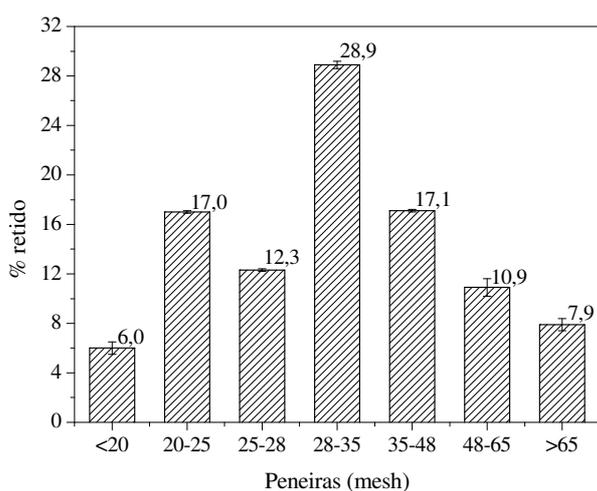


Figura 11: Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.

Tabela 5: Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.

mesh	mm	SBR-r retido (%)
< 20	> 0,85	6,0 ± 0,5
20-25	0,85-0,71	17,0 ± 0,1
25-28	0,71-0,60	12,3 ± 0,1
28-35	0,60-0,425	28,9 ± 0,3
35-48	0,425-0,30	17,1 ± 0,1
48-65	0,30-0,212	10,9 ± 0,7
> 65	< 0,212	7,9 ± 0,5

Verificou-se que na distribuição do tamanho de partícula a maior proporção do pó encontra-se na faixa de 28 a 35 mesh (0,425 a 0,60 mm). Apenas 6% das partículas possuem tamanho superior a 0,85 mm.

De acordo com a literatura [42], o pó a ser utilizado como carga em novas composições de borracha em processos de moldagem por compressão requer tamanhos de partícula inferiores a 0,60 mm, com superfície rugosa e área superficial relativamente grande. Portanto, o pó obtido encontrou-se na faixa ideal para incorporação em misturas.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 12 estão ilustradas as micrografias de uma amostra de SBR-r. Na Figura 12a, tem-se a micrografia de uma amostra de SBR-r a uma ampliação de 25x. Observa-se a distribuição do tamanho das partículas e seu formato irregular. Em uma ampliação de 500x (Figura 12b) foi possível verificar a presença das cargas nas partículas de borracha. A micrografia indicou também que, além de formato irregular, as partículas possuem grande rugosidade superficial.

Partículas com formato irregular e superfície rugosa, obtidas por moagem à temperatura ambiente, apresentam boa adesão partícula-matriz, comparadas a partículas lisas e de formato esférico, obtidas por moagem criogênica [32].

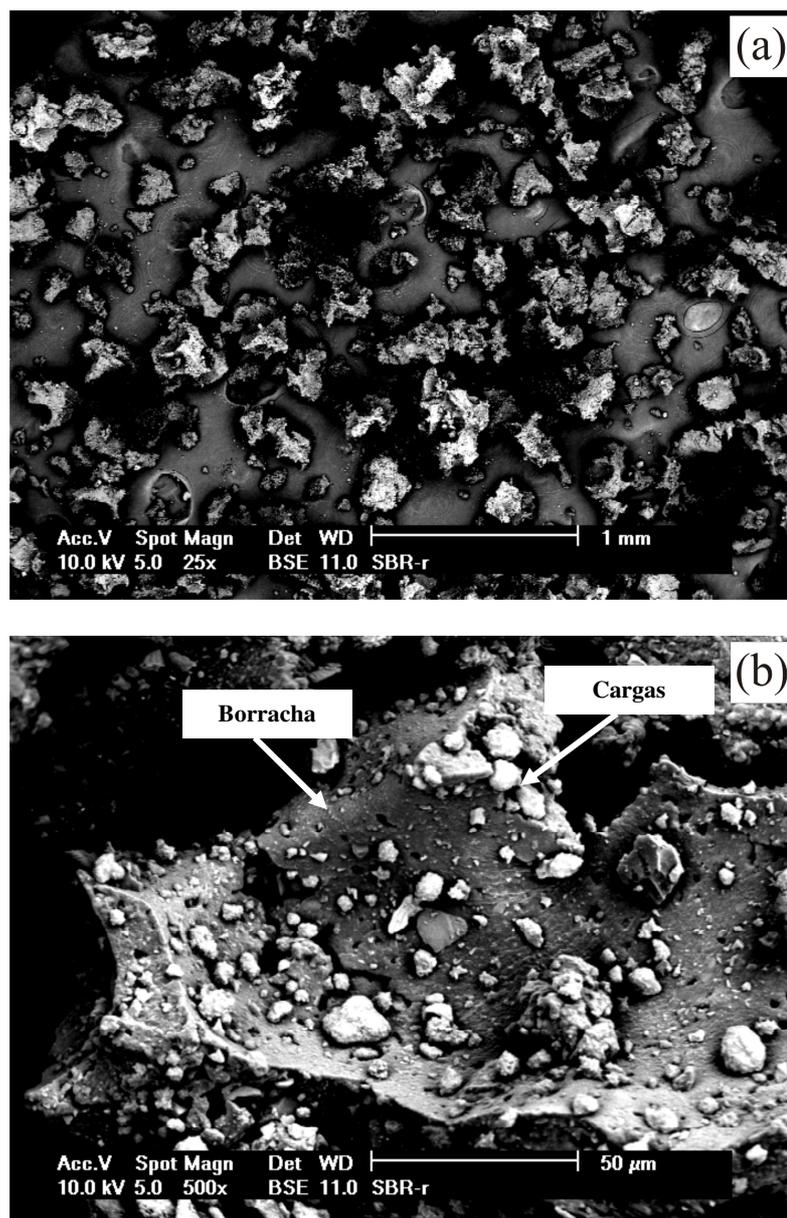


Figura 12: Micrografias do SBR-r – ampliação de 25x (a) e 500x (b).

4.1.3 Análise termogravimétrica

A composição parcial do resíduo SBR-r foi determinada através da análise termogravimétrica (TGA). De acordo com a Figura 13, na análise realizada sob fluxo de N_2 , a primeira perda de massa ocorreu a 291 °C, correspondente à decomposição do óleo presente na amostra (24,1%). A segunda perda mássica, a 465 °C, foi referente à degradação do SBR (27,6%). A 754 °C ocorreu a terceira perda, correspondente à liberação de CO_2 ocasionada

pela decomposição do CaCO_3 . A partir deste valor, foi calculada a quantidade de CaCO_3 presente na amostra (34,1%).

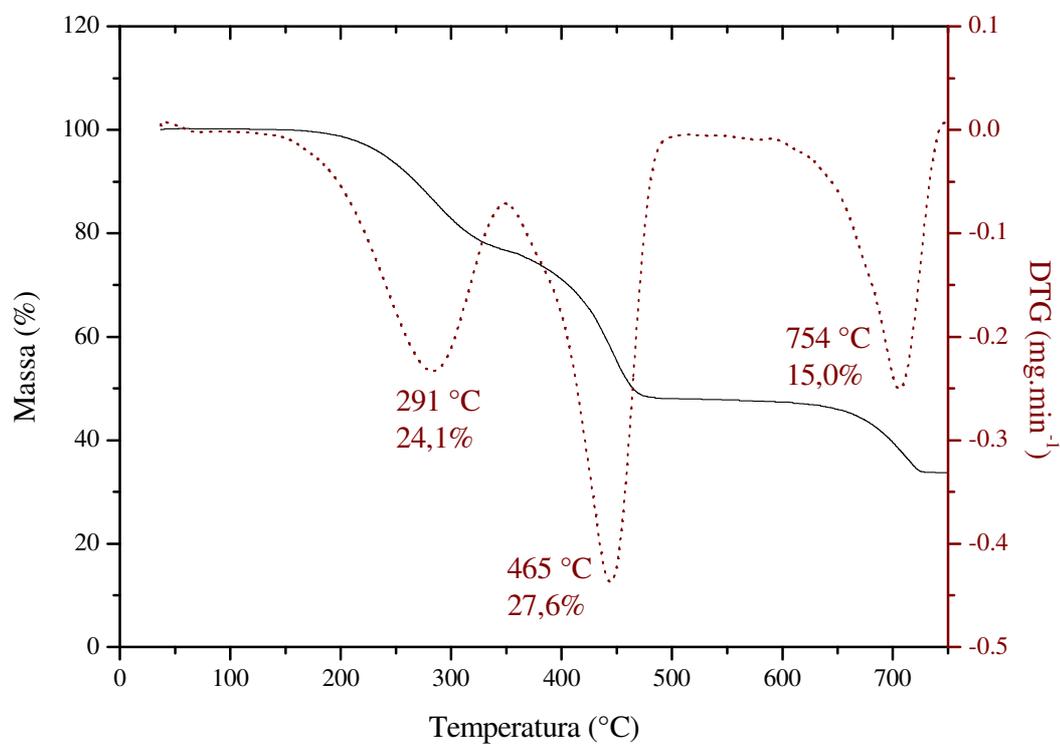


Figura 13: Curva de TGA do SBR-r, sob fluxo de N_2 .

Os dados obtidos na segunda análise, sob fluxo de ar (Figura 14), apresentaram uma perda mássica a 545 $^{\circ}\text{C}$, referente a 12,1% da amostra, correspondendo ao teor de negro de fumo.

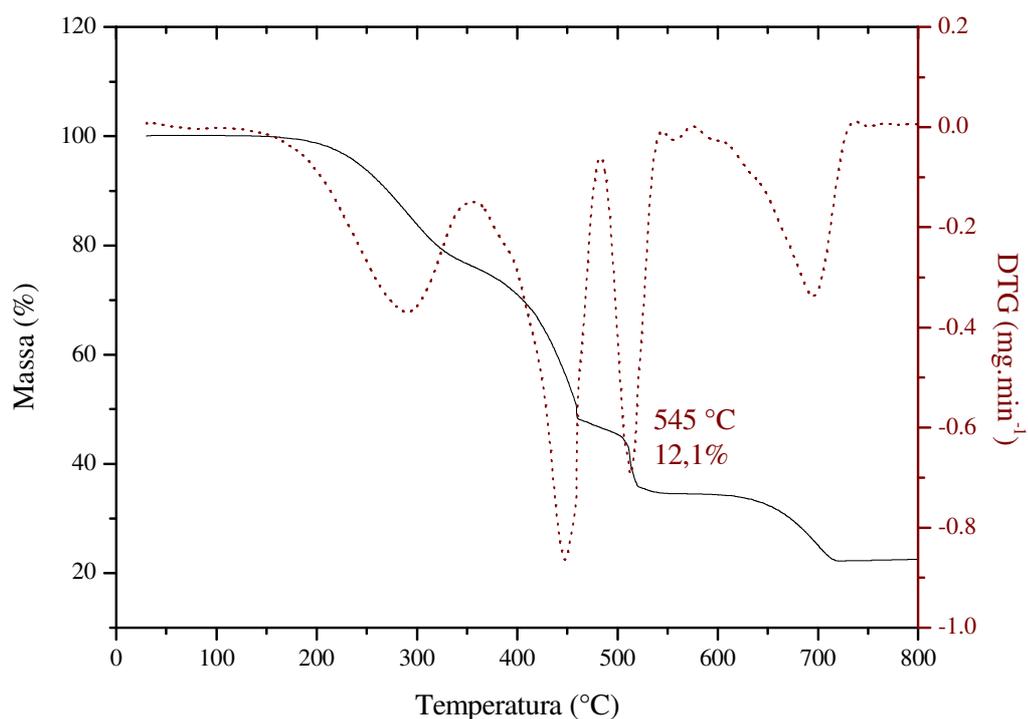


Figura 14: Curva de TGA do SBR-r, sob fluxo de ar.

Os restantes 2,1% correspondem a outros aditivos presentes na composição, tais como enxofre e aceleradores. A Tabela 6 apresenta a composição parcial do SBR-r.

Tabela 6: Composição parcial do SBR-r obtida por análise termogravimétrica.

Componente	%
SBR	27,6
Óleo	24,1
Negro de fumo	12,1
CaCO ₃	34,1
Outros	2,1

4.1.4 Calorimetria exploratória diferencial

Na análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) do SBR-r (Figura 15), foi observado um pico endotérmico próximo a 100 °C, correspondente à fusão do enxofre [60]. Não foi detectada a presença de pico exotérmico relacionado à vulcanização da amostra na região próxima a 200 °C. Este resultado demonstrou que não houve presença de aceleradores e/ou enxofre suficientes para promover uma pós-vulcanização da amostra.

A ausência de pico exotérmico pode ser devido ao aquecimento dos resíduos durante o processo de moagem. Uma vez que são utilizados resíduos industriais, e não resíduos pós-consumo, é possível que durante o processo de moagem tenha ocorrido uma pós-vulcanização do SBR-r, em função do aquecimento das amostras [60,61].

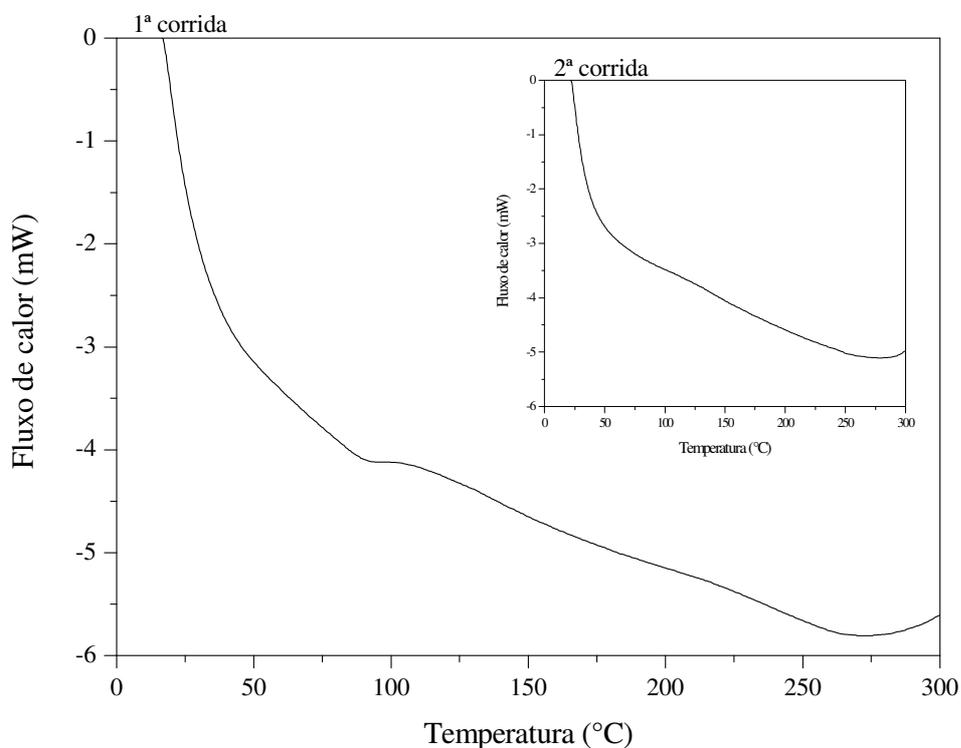


Figura 15: Curvas de DSC do SBR-r: 1ª e 2ª corridas.

4.1.5 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas do SBR-r determinada foi de $9,28 \pm 0,28 \times 10^{-4}$ mol·cm⁻³, superior à encontrada para os compósitos vulcanizados desenvolvidos com estes resíduos (vide item 4.3.10).

4.2 Caracterização das misturas de SBR-r

4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial

A variação de energia observada como um evento exotérmico no processo de vulcanização é proporcional à quantidade de ligações formada. Os resultados de DSC para algumas misturas desenvolvidas (1ª corrida), comparados à amostra controle, estão apresentados na Figura 16.

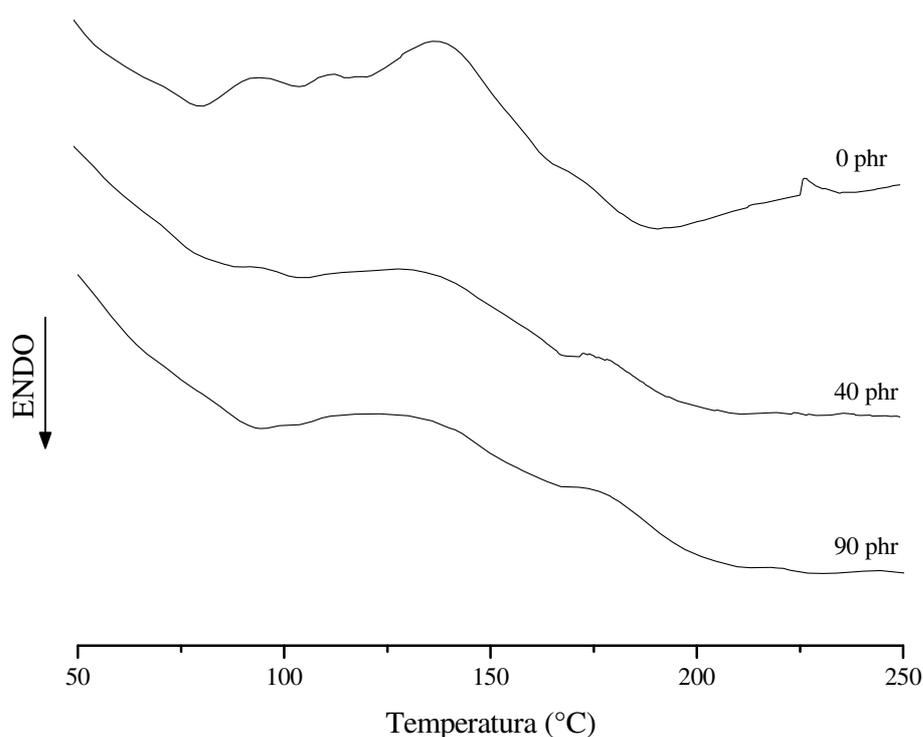


Figura 16: Curvas de DSC para amostras com 0, 40 e 90 phr de SBR-r (1ª corrida).

O processo de vulcanização com enxofre é um processo termicamente ativado, ou seja, a reação de vulcanização ocorre em temperaturas acima da temperatura ambiente. Os eventos exotérmicos observados na faixa de temperaturas entre 90 °C e 200 °C correspondem às reações de vulcanização dos compósitos. Em todos os ensaios, na 2ª corrida realizada, não foi verificado pico exotérmico relacionado à vulcanização, demonstrando que a reação ocorreu no primeiro ciclo de aquecimento.

A Tabela 7 apresenta as temperaturas de início e fim das reações, a temperatura do pico exotérmico e as entalpias das reações, para todos os compósitos. As entalpias das reações (ΔH) foram determinadas pela área do pico exotérmico de cada amostra, limitada pelas temperaturas de início e fim das reações, conforme metodologia descrita na literatura [85].

Tabela 7: Temperatura de início, pico exotérmico e fim das reações e entalpia de reação dos compósitos desenvolvidos.

SBR-r (phr)	Temperatura (°C)			Entalpia de reação
	T _i	T _p	T _f	ΔH (J·g ⁻¹)
0	81,6	138,7	188,4	9,3
10	80,8	136,0	199,6	5,6
20	82,8	140,4	194,2	5,2
30	91,7	139,7	199,7	5,0
40	88,5	138,9	200,1	4,9
50	90,0	135,8	200,2	4,9
60	101,3	143,4	199,6	4,9
70	98,4	134,4	203,8	5,6
80	93,7	136,6	205,4	5,9
90	93,6	135,7	208,3	6,3

T_i = temperatura de início da reação; T_p = temperatura do pico exotérmico; T_f = temperatura de fim da reação.

A temperatura do pico exotérmico indica que os eventos observados, para todas as amostras, ocorreram em temperaturas semelhantes. Porém, as temperaturas de início e fim das reações indicaram que as amostras que contêm resíduo apresentaram um deslocamento dos

eventos exotérmicos para temperaturas mais elevadas. Este deslocamento também pode ser observado na Figura 16.

Os valores de entalpia de reação apresentaram uma redução, em relação à amostra controle, para todos os compósitos desenvolvidos com teores variáveis de SBR-r. Este resultado é semelhante ao obtido por Bianchi *et al* [68], o qual estudou a cinética da vulcanização de blendas de EVA com resíduos de pneu. Portanto, é possível atribuir esta redução nos valores de entalpia à migração do enxofre e aceleradores incorporados durante a mistura para a superfície das partículas de SBR-r, podendo favorecer o aparecimento de ligações cruzadas na interface partícula-matriz.

Outro fator que cabe mencionar é que parcelas de reagentes responsáveis pela vulcanização dos compósitos podem permanecer confinadas nas interfaces entre as partículas de SBR-r, ocasionando uma redução na relação reagentes/SBR virgem, o que pode levar a uma redução na vulcanização da matriz. Este efeito pode ser causado em virtude do tipo de processamento empregado (misturador aberto), o qual impõe pequenas taxas deformacionais às moléculas, se comparado com outros métodos de processamento de polímeros, como extrusão, por exemplo.

A Figura 17 apresenta uma comparação entre os resultados experimentais e modelados para a conversão da reação de vulcanização como uma função da temperatura ($\alpha(T)$) para compósitos desenvolvidos com 0, 50 e 90 phr de SBR-r, utilizando-se a Equação 6. Como comentado anteriormente, as amostras com grande quantidade de resíduo vulcanizam em temperatura mais elevada. Este fato está ligado diretamente à redução de mobilidade provocada pela presença do SBR-r.

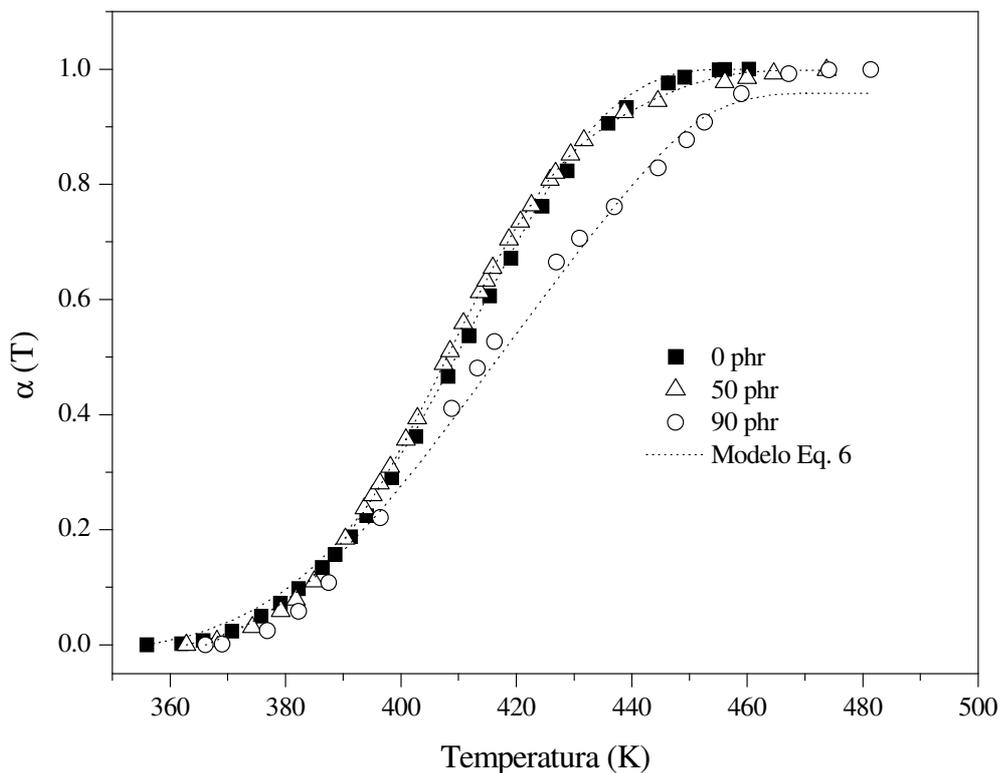


Figura 17: Curva de conversão em função da temperatura para os resultados experimentais (símbolos) e simulados (Modelo Equação 6), para amostras com 0, 50 e 90 phr de SBR-r.

O tempo de reação pode ser influenciado pela temperatura em que a reação ocorre, pois em temperaturas mais elevadas as moléculas possuem maior agitação e, portanto, podem estar mais suscetíveis a formar ligações químicas. Este efeito também é observado nos valores de ΔH nas amostras com maiores quantidades de SBR-r. Nos compósitos com maior quantidade de resíduo ocorre uma menor probabilidade de que porções de partículas de SBR-r mantenham os reagentes que participam do processo de vulcanização confinados.

Na Figura 18 é mostrado o efeito do tempo de reação segundo a aplicação das Equações 3 e 6.

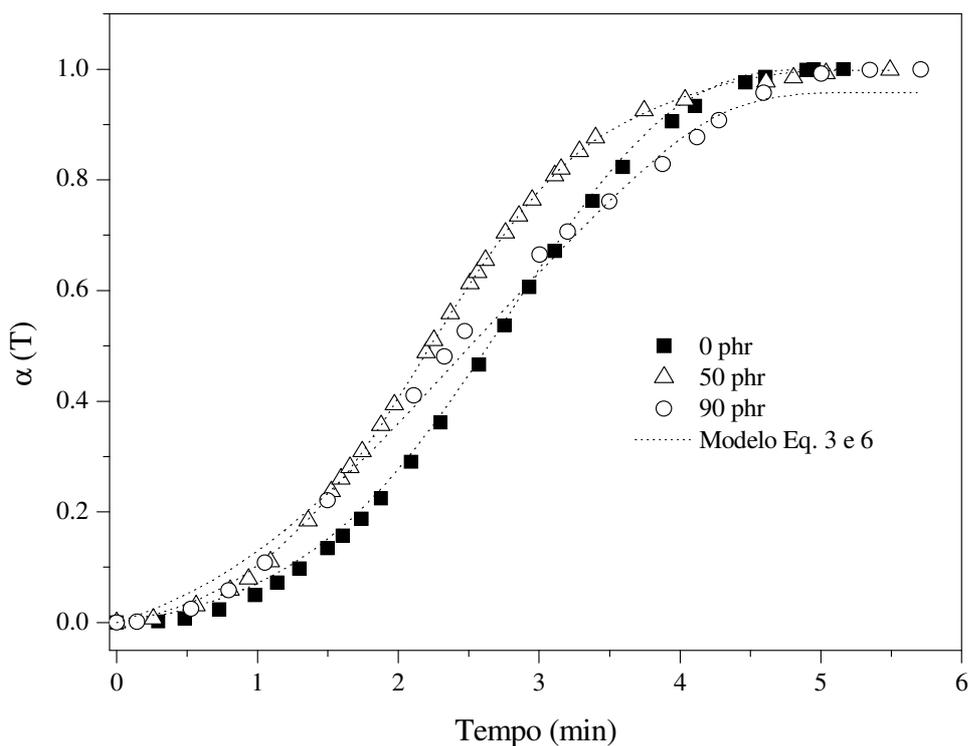


Figura 18: Curva de conversão em função do tempo para os resultados experimentais (símbolos) e simulados (Modelo Equações 3 e 6), para amostras com 0, 50 e 90 phr de SBR-r.

A amostra com 90 phr de SBR-r apresenta um maior grau de conversão em menores tempos. Cabe lembrar que esse experimento é não isotérmico. Sendo assim, este aumento está relacionado diretamente com o aumento de temperatura para que ocorra a reação de vulcanização.

Os parâmetros cinéticos estimados segundo a aplicação da Equação 6 são apresentados na Tabela 8. Os valores de energia de ativação (E_a) para os compósitos apresentaram tendência de leve aumento em relação à amostra controle, assim como os valores de ordem de reação (n). A energia de ativação em uma reação dessa natureza não reflete somente a barreira energética para transformar reagentes em produtos, conforme a teoria do estado de transição. Ela também está associada com a capacidade de difusão das espécies no meio reacional [67,69]. Em reações de vulcanização via radicais livres é

observado um aumento na energia de ativação com o avanço da reação em virtude do aumento da viscosidade do meio reacional [67].

Tabela 8: Parâmetros cinéticos para a vulcanização dos compósitos desenvolvidos.

SBR-r (phr)	A (s⁻¹)	E_a (kJ·mol⁻¹)	n	r
0	1,63 x10 ⁹	72,7	1,18	0,9913
10	8,98x10 ⁹	78,0	1,71	0,9606
20	1,56x10 ¹¹	87,4	1,40	0,9745
30	5,73x10 ⁸	69,2	1,25	0,9781
40	4,28x10 ⁸	68,8	1,23	0,9097
50	1,14x10 ¹²	93,2	1,68	0,9910
60	7,77x10 ¹⁰	85,6	1,69	0,9899
70	1,52x10 ¹¹	87,3	1,94	0,9279
80	3,70x10 ⁶	53,8	1,13	0,9058
90	4,82x10 ⁶	54,5	1,23	0,8820

O valor de n reflete a mudança no tipo de mecanismo de reação. Esse pequeno aumento provavelmente é devido ao aumento do grau de complexidade da reação de vulcanização pela presença do SBR-r.

Pode-se afirmar que o modelo cinético utilizado para o cálculo dos parâmetros de vulcanização das misturas adaptou-se bem para teores de resíduos até 70 phr, podendo ser utilizado para avaliar as melhores condições de vulcanização das misturas desenvolvidas.

4.2.2 Reometria

As curvas reométricas dos compósitos desenvolvidos encontram-se na Figura 19. Pode-se observar que as curvas, de um modo geral, apresentaram comportamento semelhante.

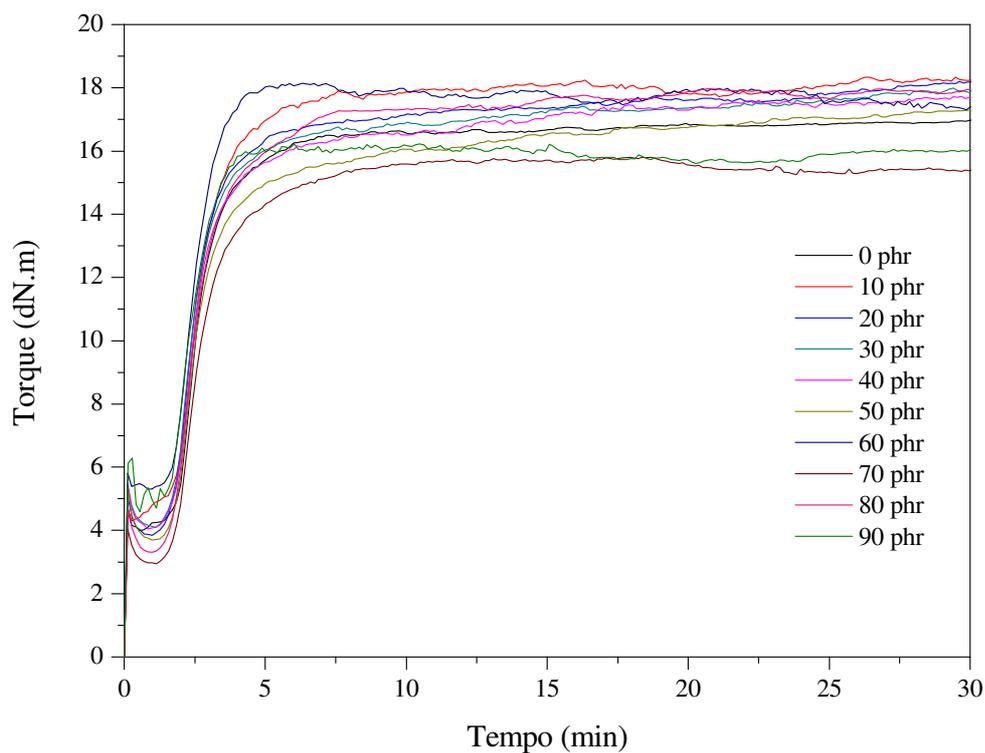


Figura 19: Curvas reométricas dos compósitos desenvolvidos.

As características de cura dos compósitos desenvolvidas estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Características de cura dos compósitos desenvolvidos.

SBR-r (phr)	Torque mínimo M_L (dN.m)	Torque máximo M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)	Tempo de pré- vulcanização t_{s1} (min)	Tempo de vulcanização t_{90} (min)
0	4,00	16,46	12,46	1,84	4,29
10	4,30	17,53	13,23	1,69	4,00
20	3,85	16,65	12,80	1,71	3,72
30	4,09	16,46	12,37	1,70	3,85
40	4,05	16,25	12,20	1,83	4,12
50	3,69	15,47	11,78	1,70	4,15
60	5,30	17,90	12,60	1,84	3,56
70	2,95	15,41	12,46	1,85	4,87
80	3,31	17,28	13,97	1,71	4,87
90	4,60	16,10	11,50	1,71	3,43

O torque mínimo, uma medida da viscosidade da mistura, e o torque máximo, o qual está relacionado à densidade de ligações cruzadas, indicaram que a adição de SBR-r não afetou significativamente estas propriedades até 90 phr. Isto também pôde ser observado pelos valores do ΔM , o qual está relacionado à influência do resíduo nas composições.

De acordo com Gibala e Hamed [34], o resíduo moído, quando adicionado à mistura, pode promover a formação de ligações cruzadas adicionais entre o pó e a matriz (aumentando o módulo), bem como reduzir a vulcanização da matriz (diminuindo o módulo dos compósitos). De acordo com os resultados de DSC, verificou-se que ambas as reações podem estar ocorrendo, o que pode justificar os valores de torque máximo, pouco alterados pela adição de resíduos.

O tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) e o tempo de vulcanização (t_{90}) também não foram afetados pela incorporação de SBR-r nas misturas. Estes resultados corroboram com o resultado de DSC do SBR-r, o qual indicou que não há presença de sistema de aceleração residual no resíduo.

Os resultados obtidos neste trabalho foram contrários aos observados em diversos trabalhos na literatura [7,34,36-38], nos quais a presença de enxofre e aceleradores residuais no pó de borracha provocou uma diminuição do tempo de pré-vulcanização e do tempo de vulcanização, em função da migração destes reagentes para a matriz. Neste trabalho, apenas foi observada uma possível migração do enxofre da matriz para a interface SBR-r-matriz.

4.3 Caracterização dos compósitos de SBR-r

4.3.1 Densidade

A Tabela 10 apresenta a densidade das misturas e dos compósitos vulcanizados, desenvolvidos com teores variáveis de SBR-r.

Tabela 10: Densidade dos compósitos desenvolvidos, antes e após a vulcanização.

SBR-r (phr)	Densidade (g·cm ⁻³)	
	Misturas	Vulcanizados
0	1,23 ± 0,00	1,47 ± 0,00
10	1,23 ± 0,01	1,48 ± 0,00
20	1,22 ± 0,00	1,47 ± 0,00
30	1,22 ± 0,01	1,47 ± 0,01
40	1,21 ± 0,01	1,46 ± 0,00
50	1,22 ± 0,09	1,47 ± 0,00
60	1,18 ± 0,01	1,47 ± 0,00
70	1,17 ± 0,02	1,47 ± 0,00
80	1,15 ± 0,02	1,48 ± 0,01
90	1,16 ± 0,02	1,48 ± 0,01

Observa-se que os valores de densidade, tanto para as misturas, quanto para os compósitos vulcanizados, não apresentaram variação significativa com o aumento no teor de resíduos incorporados, apenas uma pequena redução para teores de resíduo superiores a 60 phr no caso das misturas. No entanto, verificou-se um aumento na densidade dos compósitos vulcanizados em relação às misturas, em função do processo de moldagem por compressão.

4.3.2 Dureza

A Tabela 11 apresenta os resultados para o ensaio de dureza Shore A para os compósitos desenvolvidos. A redução nos valores de dureza com o aumento do teor de resíduos foi relativamente pequena. Isto porque o resíduo utilizado como carga é de composição idêntica a da formulação base utilizada nas misturas, a não ser pela presença de ligações cruzadas, conforme já verificado no item 4.1.5.

Tabela 11: Dureza dos compósitos desenvolvidos.

SBR-r (phr)	Dureza (Shore A)
0	44 ± 1
10	42 ± 1
20	42 ± 1
30	41 ± 1
40	42 ± 1
50	43 ± 0
60	41 ± 1
70	40 ± 1
80	41 ± 1
90	41 ± 1

4.3.3 Resistência à tração

A Figura 20 apresenta os resultados de tensão na ruptura e alongamento na ruptura para os compósitos desenvolvidos.

Para tensão na ruptura, o compósito com 40 phr de SBR-r mostrou desempenho semelhante à amostra controle, considerando-se o desvio padrão dos resultados obtidos. Isto indica que até 40 phr de SBR-r podem ser adicionados à formulação base sem afetar adversamente o comportamento mecânico da composição. De acordo com a literatura, este comportamento sugere uma dispersão uniforme e uma boa adesão entre as partículas de resíduo e a matriz elastomérica [37,38]. Aumentos no teor de SBR-r levaram a um decréscimo gradual nos valores de tensão na ruptura. É possível que em concentrações mais elevadas de SBR-r, o efeito de reforço da carga seja contraposto pelo efeito de enchimento, como um resultado da fraca interação entre a matriz virgem de SBR e o pó de borracha (SBR-r). Com o aumento da concentração de SBR-r, a aglomeração e interação partícula-partícula do pó também aumentam, o que pode implicar em uma redução nas propriedades mecânicas.

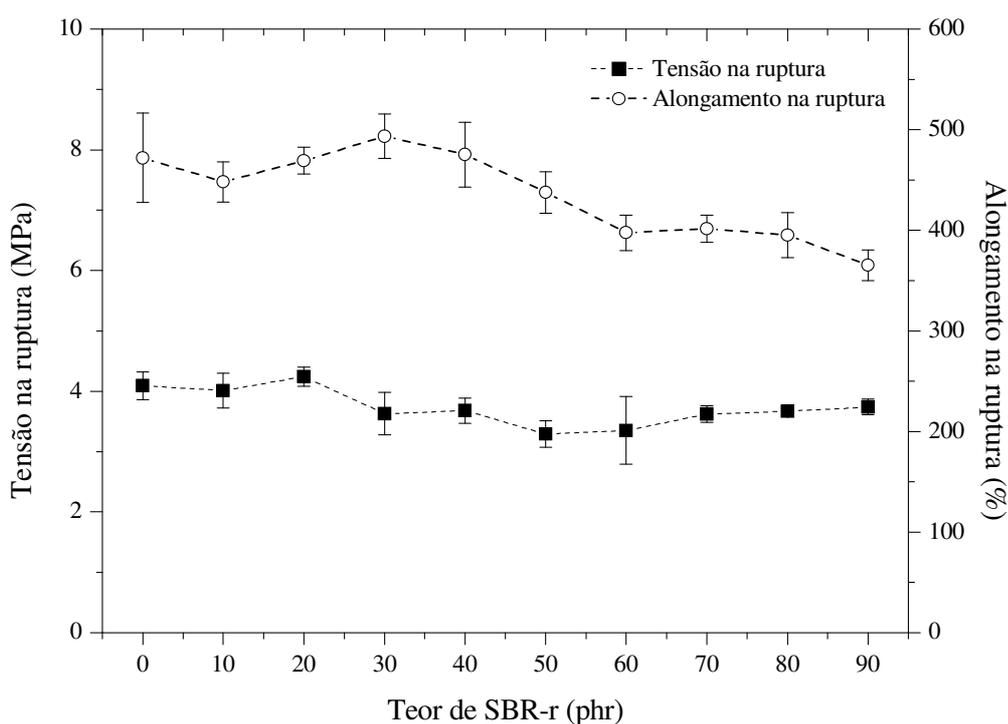


Figura 20: Tensão e alongamento na ruptura dos compósitos desenvolvidos.

A Figura 21 apresenta a variação do módulo a 100% e a 300% de alongamento, bem como a energia na ruptura para os compósitos desenvolvidos. Para baixas deformações (módulo a 100%), não foi verificada variação na propriedade. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados para torque máximo e dureza, os quais também estão relacionados à rigidez do material.

O módulo a 300% de alongamento apresentou um pequeno aumento com o aumento no teor de SBR-r, o que indica uma perda de propriedades elásticas dos compósitos desenvolvidos. A reduzida elasticidade da matriz elastomérica justifica a redução nos valores de alongamento na ruptura, anteriormente observada na Figura 20, para teores de SBR-r superiores a 50 phr. Resultados semelhantes foram obtidos em trabalhos realizados por Rattanasom *et al* [39] e Farahani *et al* [40], onde a incorporação de resíduos vulcanizados provocou um aumento na rigidez da matriz elastomérica.

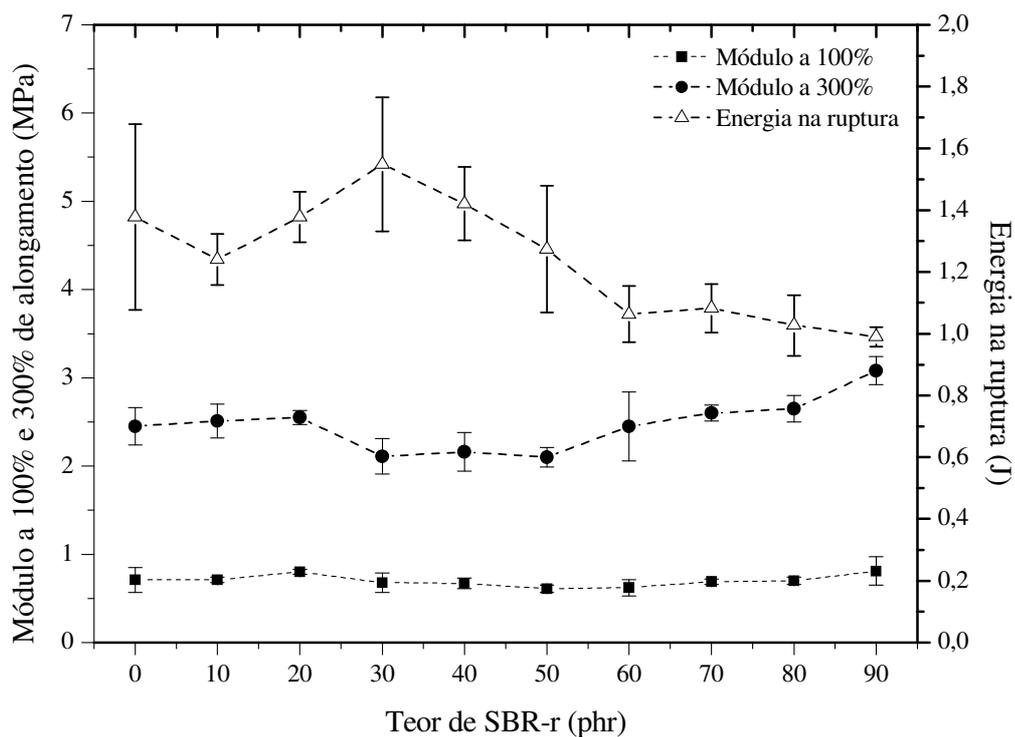


Figura 21: Módulo a 100% e 300% de alongamento e energia na ruptura dos compósitos desenvolvidos.

Em relação à energia na ruptura, que corresponde à área sob a curva de tensão *versus* deformação, observou-se uma pequena redução nos valores a partir de 50 phr. Este comportamento indicou teores limites para que a adição de resíduos não afete adversamente esta propriedade.

4.3.4 Resistência ao rasgamento

Em relação à resistência ao rasgamento (Figura 22), pode-se afirmar que até 50 phr não houve variação significativa nos resultados obtidos. A partir deste teor, ocorreu um decréscimo na propriedade, similar ao observado para energia na ruptura, a qual esta propriedade está relacionada [7].

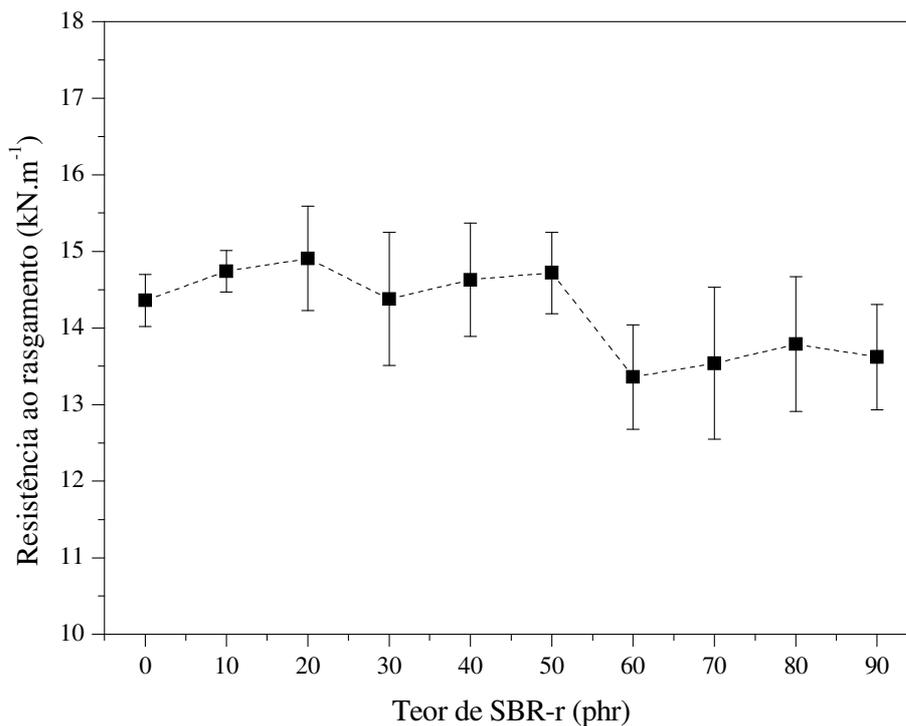


Figura 22: Resistência ao rasgamento dos compósitos desenvolvidos.

4.3.5 Deformação permanente à compressão

Os resultados referentes ao ensaio de deformação permanente à compressão (DPC), a 23 °C, estão indicados na Tabela 12. O aumento no teor de resíduos incorporado nas composições, bem como a redução na relação entre SBR virgem/SBR-r levaram a um aumento nos valores para deformação permanente à compressão. De acordo com a literatura [36], isto pode ser atribuído à reduzida elasticidade da matriz elastomérica, a qual leva a uma deformação plástica (irreversível), que dificulta a recuperação elástica do material à deformação imposta. Esta redução da elasticidade da matriz foi observada anteriormente na análise de resistência à tração, onde ocorreu a diminuição do alongamento na ruptura e o aumento do módulo a 300% de alongamento com o aumento no teor de SBR-r.

Tabela 12: Deformação permanente à compressão (DPC) dos compósitos desenvolvidos.

SBR-r (phr)	DPC (%)
0	1,7 ± 0,8
10	2,5 ± 0,7
20	1,9 ± 0,4
30	2,5 ± 0,7
40	2,4 ± 0,6
50	1,6 ± 0,9
60	2,5 ± 0,2
70	3,0 ± 0,4
80	3,0 ± 0,5
90	2,6 ± 0,2

4.3.6 Resistência à abrasão

A Figura 23 apresenta os resultados do ensaio de resistência à abrasão dos compósitos desenvolvidos.

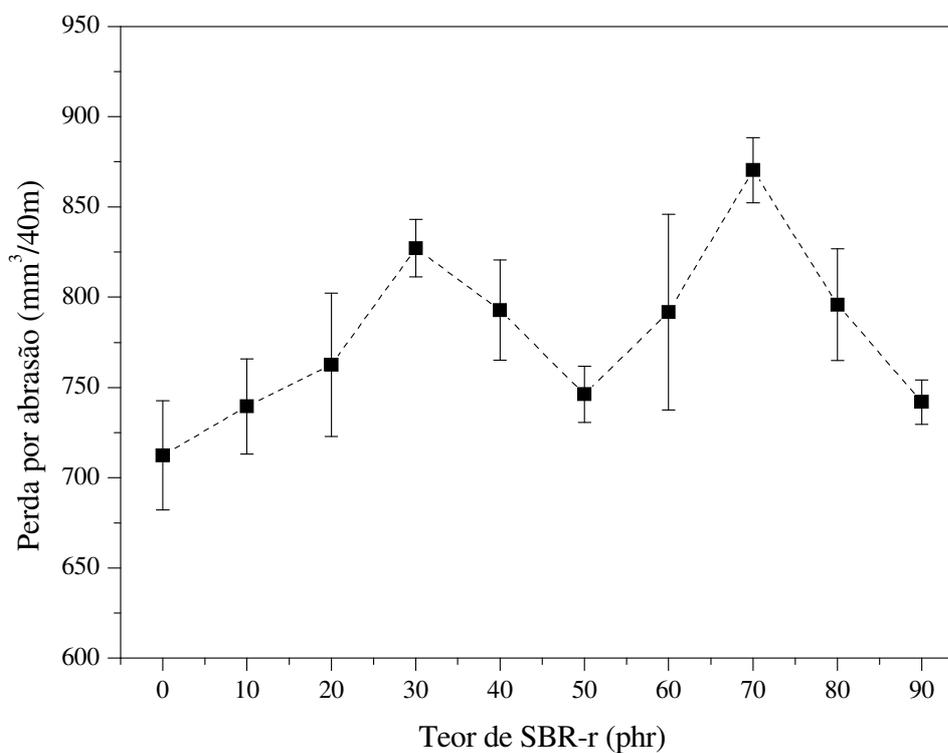


Figura 23: Perda por abrasão dos compósitos desenvolvidos.

Observa-se que a resistência à abrasão da amostra controle foi superior a dos compósitos com SBR-r, para todos os teores de resíduos analisados. A redução na resistência à abrasão pode ser atribuída à reduzida elasticidade da matriz, como indicado pelos valores do módulo a 300% de alongamento. Também, a redução da resistência à abrasão com o aumento do teor de SBR-r pode ser atribuída à fraca adesão entre as partículas e a matriz para elevados teores de SBR-r.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 24 apresenta as micrografias das misturas com teores de 0, 50 e 70 phr de SBR-r. De modo a obter composições de borracha com propriedades mecânicas satisfatórias, são necessárias boa dispersão do pó (SBR-r) na matriz elastomérica (SBR) e forte adesão interfacial [42]. A Figura 24a mostra que a composição de SBR puro é homogênea. Foi possível observar pelo menos duas fases distintas nas composições de SBR-r: a matriz elastomérica (fase escura – maciço) e o pó de borracha (fase clara – expandido), evidenciando a não homogeneidade dos compósitos. A micrografia da superfície de fratura da composição de SBR com 50 phr de SBR-r (Figura 24b) apresentou uma boa homogeneidade na distribuição do resíduo e aparentemente uma boa adesão entre a matriz e as partículas de SBR-r, o que pode justificar a manutenção das propriedades mecânicas observadas anteriormente até este teor de resíduo.

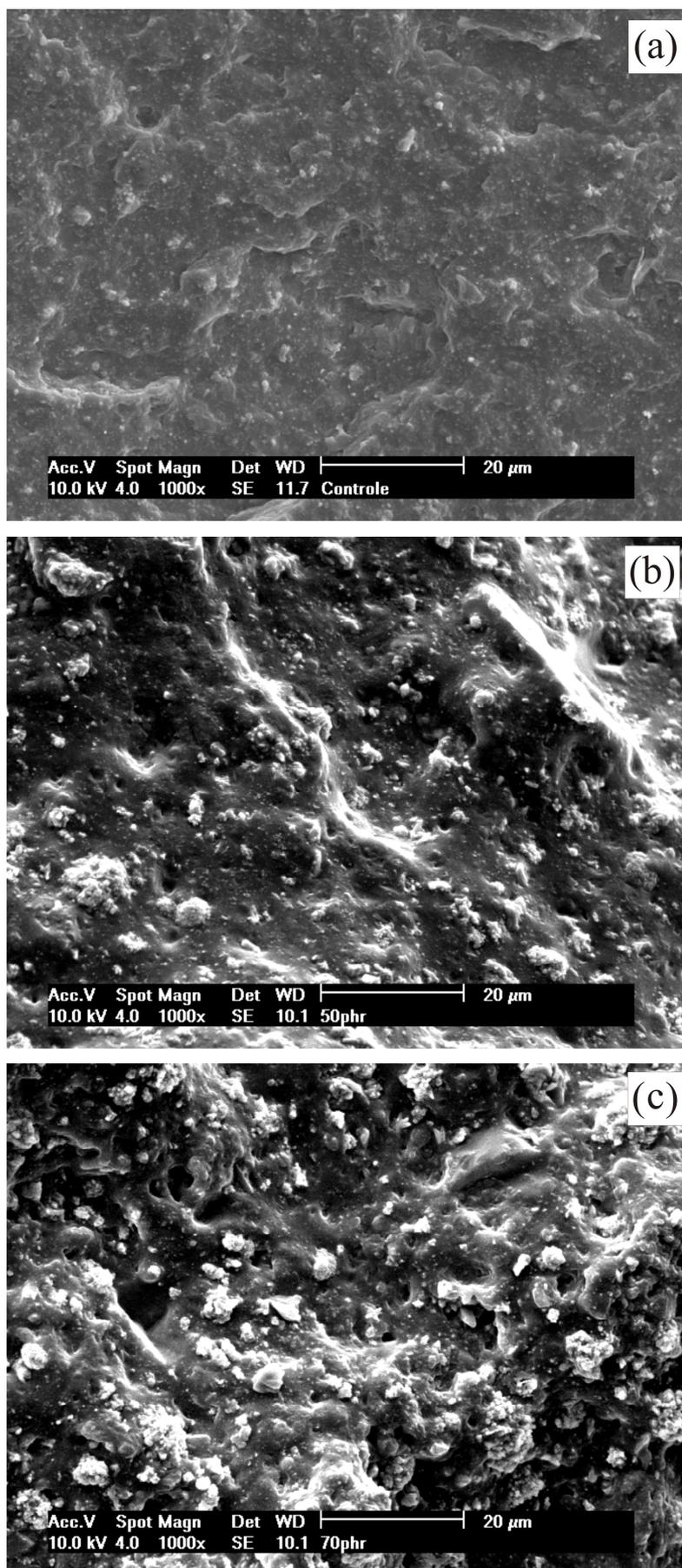


Figura 24: Micrografias dos compósitos com 0 phr (a), 50 phr (b) e 70 phr (c) de SBR-r.

Para teores mais elevados de SBR-r, foram observados buracos, resultantes do desprendimento de SBR-r da matriz, como pode ser observado pela Figura 24c (composição de SBR com 70 phr de SBR-r). A perda de SBR-r na superfície de fratura indica a fraca interação entre o pó e a matriz para elevados teores de SBR-r.

As imperfeições visualizadas nas micrografias dos compósitos com SBR-r (Figuras 24b e 24c) podem atuar como agentes nucleadores ou propagadores das fragmentações [33], o que pode justificar o melhor desempenho no ensaio de abrasão para a amostra controle.

4.3.8 Análise térmica dinâmico-mecânica

O comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos em um experimento de DMA é comumente observado em quatro regiões distintas: região vítrea, região de transição vítrea, região do *plateau* elástico e região de escoamento [86-88]. O valor de módulo de armazenamento para polímeros amorfos na região vítrea fica em torno de 10^9 Pa [89], porém esse valor depende da presença de regiões cristalinas e de cargas de reforço.

Nesse trabalho, foi realizada apenas a avaliação de três regiões do comportamento viscoelástico, visto que materiais elastoméricos vulcanizados apresentam grande dificuldade de escoar, podendo muitas vezes sofrer reações de degradação antes do escoamento [89,90].

As Figuras 25 e 26 apresentam os resultados do ensaio de DMA para o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E'') em função da temperatura, para os compósitos com 0, 30, 50, 70 e 90 phr de SBR-r.

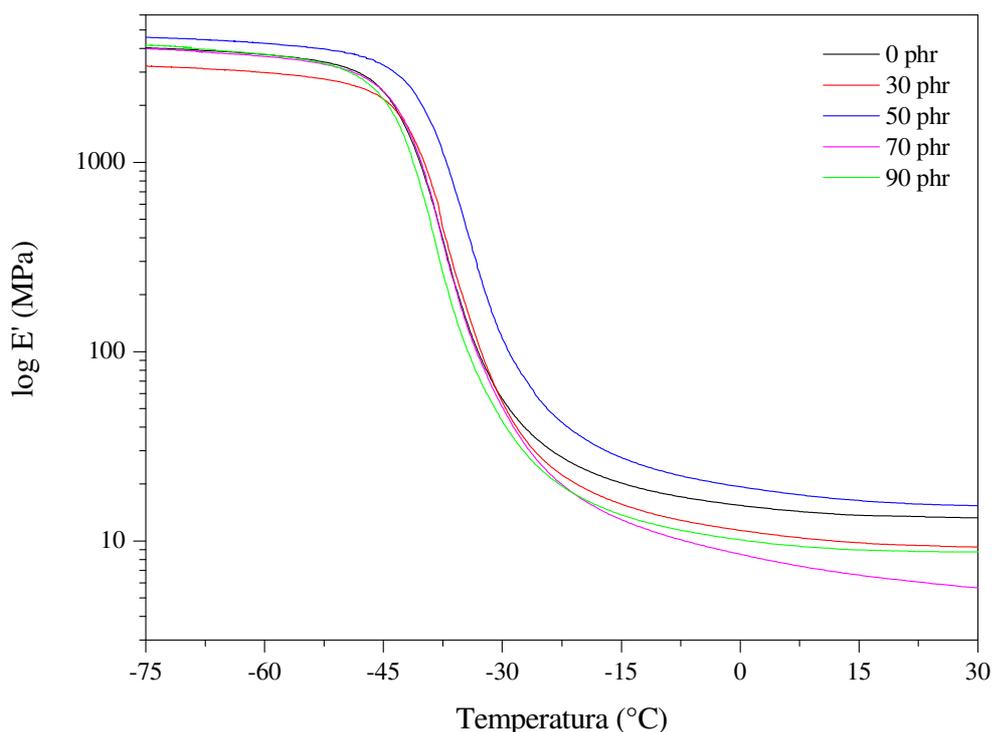


Figura 25: Módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos desenvolvidos com 0, 30, 50, 70 e 90 phr de SBR-r.

Conforme observado na Figura 25, os valores de módulo de armazenamento para os compósitos na região vítrea situaram-se acima de 3 GPa. Todas as composições apresentaram valores próximos ao da amostra controle, uma vez que nesta região as moléculas encontram-se praticamente sem movimento.

Na região de transição vítrea, foram observadas pequenas mudanças nas amostras com composição intermediária. Com o aumento da temperatura, as moléculas vão adquirindo maior mobilidade, atingindo assim a região de transição do estado vítreo para o estado elástico [86-88]. Nesta transição, os valores do módulo de armazenamento chegam a variar cerca de 3 ordens de grandeza [89].

Na região do *plateau* elástico, normalmente a presença de cargas de reforço e a alta densidade de ligações cruzadas provocam um aumento na rigidez do material [41]. Neste trabalho, o resíduo utilizado como carga difere da formulação base apenas por se encontrar vulcanizado. Desta forma, as partículas de resíduo não se comportaram tipicamente como

cargas rígidas, sendo que apenas dificultaram o movimento molecular da matriz elastomérica de forma limitada [38]. Nos resultados obtidos para os compósitos desenvolvidos, este efeito foi observado apenas para teores em composições intermediárias em virtude do tipo de processamento empregado que, por impor baixas taxas deformacionais, pode levar ao surgimento de aglomerados de SBR-r.

Para teores mais elevados de SBR-r, houve uma redução nos valores de módulo de armazenamento, a qual pode ser justificada pela presença de partículas aglomeradas, conforme foi observado na morfologia dos compósitos através de SEM. Este efeito sobre o efeito de aglomeração das partículas pode ser relacionado com a perda de algumas propriedades mecânicas dos compósitos com o aumento no teor de SBR-r.

O módulo de perda (Figura 26) está relacionado à porção de energia dissipada por ciclo de deformação senocossenoidal [91]. Esta componente viscoelástica indica o quão próximo o polímero é de um líquido ideal, ou seja, a 90° fora de fase com o módulo de armazenamento, que reflete puramente o comportamento de um sólido elástico [89].

Na região vítrea (entre -75°C e -45°C) as amostras com maiores quantidades de SBR-r apresentaram maior capacidade de dissipar energia, reflexo da grande quantidade de partículas/aglomerados presente nos compósitos. A maior dissipação de energia pelas amostras com grande quantidade de resíduo está relacionada com a dissipação adicional na interface partícula-partícula. Na região elástica (acima de -15°C), observa-se uma redução no módulo de perda para todos os compósitos, sendo mais significativa para aqueles com elevados teores de SBR-r.

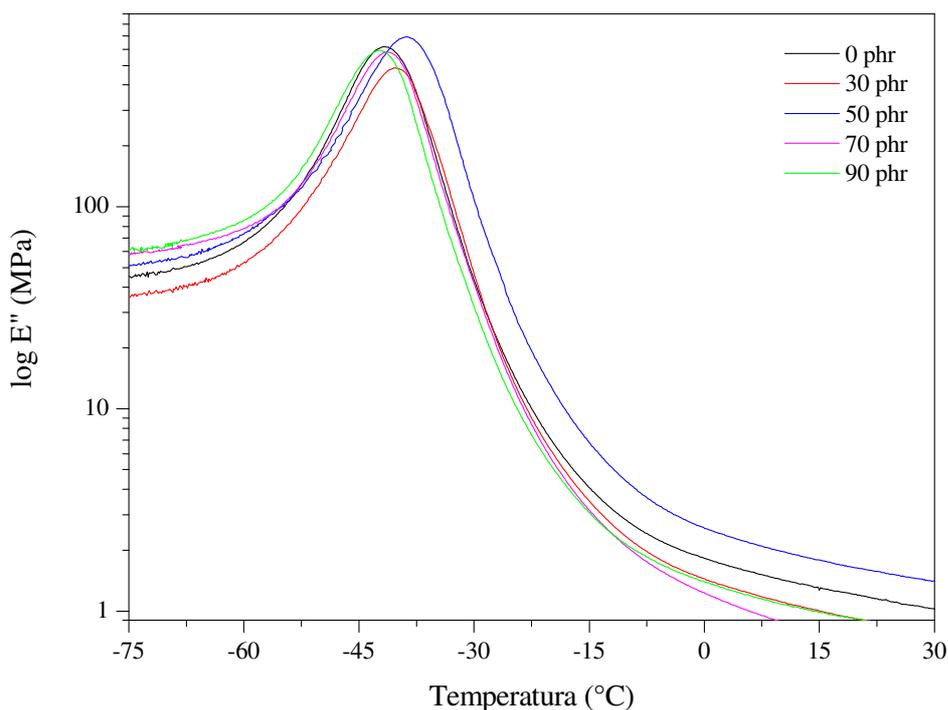


Figura 26: Módulo de perda em função da temperatura para os compósitos desenvolvidos com 0, 30, 50, 70 e 90 phr de SBR-r.

A Figura 27 e a Tabela 13 apresentam o efeito do aumento do teor de resíduos no fator de perda ($\tan \delta$) como uma função da temperatura. A $\tan \delta$ é definida pela razão entre o módulo de perda (componente viscosa) e o módulo de armazenamento (componente elástica) do material (E''/E') [91]. Percebe-se que as curvas de $\tan \delta$ apresentaram seus picos na faixa de temperaturas entre $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando esta como uma região de transição.

Em relação à magnitude das propriedades viscoelásticas, observou-se que houve mudanças nas duas componentes, tanto na que dissipa (E'') quanto na que armazena energia (E'), resultando em pequenas mudanças na razão entre elas ($\tan \delta$).

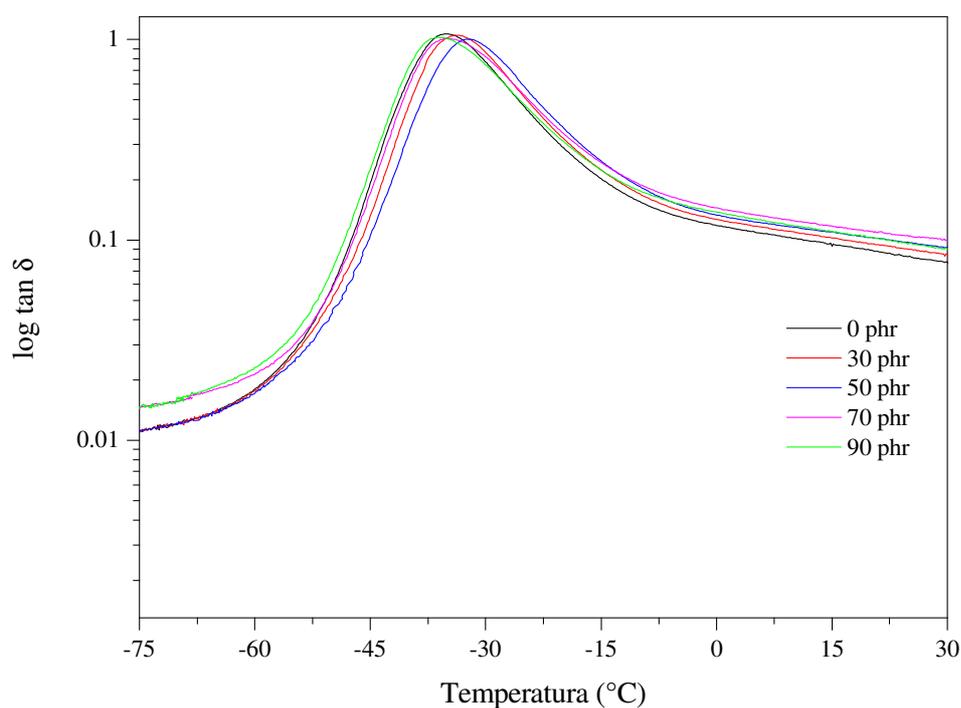


Figura 27: Fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para os compósitos desenvolvidos com 0, 30, 50, 70 e 90 phr de SBR-r.

Tabela 13: Fator de perda ($\tan \delta$) e temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos desenvolvidos.

SBR-r (phr)	$\tan \delta$	T_g (°C)
0	1,07	-35,2
10	1,11	-31,9
20	1,10	-32,4
30	1,05	-33,9
40	1,10	-32,3
50	1,00	-32,3
60	1,01	-31,9
70	1,01	-34,9
80	1,00	-36,1
90	1,02	-35,8

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) foi realizada considerando-se o pico máximo da $\tan \delta$ (Figura 27). Com o aumento no teor de SBR-r, até 70 phr, todas as

amostras apresentaram uma ligeira tendência ao deslocamento da T_g para valores superiores ao da amostra controle, o que indica uma pequena redução na mobilidade das cadeias poliméricas em função da adição de resíduos.

A variação da largura dos picos de $\tan \delta$ com o aumento no teor de resíduos também está relacionada à rigidez da matriz elastomérica [41]. Analisando-se a Figura 27, observou-se que não houve variação significativa na largura dos picos com o aumento no teor de SBR-r para os compósitos desenvolvidos. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que o resíduo utilizado possui composição similar à formulação base das misturas e, com isso, pouco influenciou na rigidez dos compósitos.

4.3.9 Efeito do envelhecimento nas propriedades dos compósitos

A Figura 28 apresenta a retenção das propriedades mecânicas de tensão e alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento para os compósitos de SBR-r, após o envelhecimento acelerado em estufa. Verificou-se um ligeiro aumento nos valores de tensão na ruptura entre 40 phr e 60 phr de SBR-r. Para teores mais elevados de resíduos, novamente foi observada uma perda na propriedade, como efeito do envelhecimento. Para o alongamento na ruptura, todas as amostras apresentaram uma redução mais significativa, resultado da reduzida elasticidade da matriz elastomérica, causada pelo aumento na densidade de ligações cruzadas devido ao envelhecimento (vide item 4.3.10). No entanto, os valores obtidos para esta propriedade ficaram próximos aos da amostra controle.

A resistência ao rasgamento também apresentou uma redução como efeito do envelhecimento, porém para os compósitos envelhecidos, a propriedade foi pouco alterada pela adição de SBR-r.

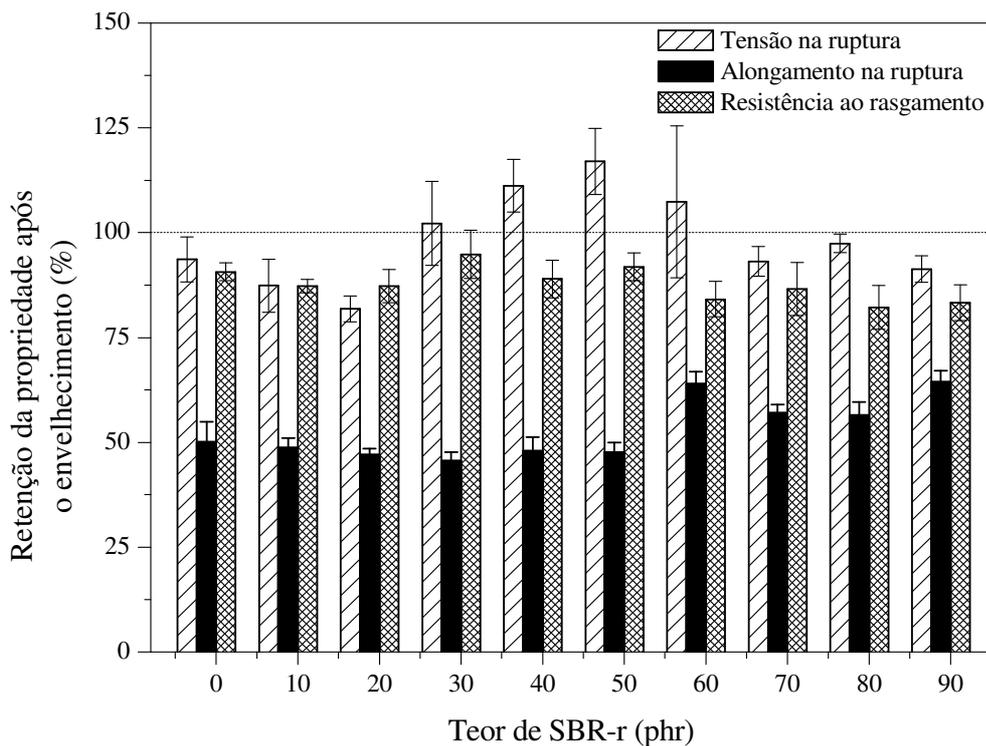


Figura 28: Retenção percentual das propriedades mecânicas dos compósitos desenvolvidos após envelhecimento.

O aumento na rigidez elastomérica, provocado pelo aumento na densidade de ligações cruzadas como efeito do envelhecimento, foi apontado como principal causa para a perda de propriedades mecânicas no trabalho realizado por Hamed e Zhao [45], para composições de SBR e NR sem a incorporação de resíduos.

Resultados similares foram observados por Nelson e Kutty [36] e Sreeja e Kutty [92] para misturas de BR e NBR com resíduos de borracha, respectivamente. A presença dos resíduos, os quais são relativamente mais propensos à degradação, pode reduzir os valores de retenção das propriedades mecânicas dos compósitos. Estes resultados indicaram que os dois mecanismos de envelhecimento podem estar atuando, isto é, o enfraquecimento da matriz elastomérica devido à cisão da cadeia principal da borracha e/ou a formação de excesso de ligações cruzadas, que também contribui para a diminuição das propriedades analisadas [44,45].

A Tabela 14 apresenta uma comparação entre os resultados de dureza, deformação permanente à compressão e perda por abrasão para os compósitos desenvolvidos, antes e após o envelhecimento.

Tabela 14: Dureza, deformação permanente à compressão (DPC) e perda por abrasão dos compósitos desenvolvidos, antes e após o envelhecimento.

SBR-r (phr)	Dureza (Shore A)		DPC (%)		Perda por abrasão (mm ³ /40 m)	
	Antes	Após	23 °C	70 °C	Antes	Após
0	44 ± 1	53 ± 1	1,7 ± 0,8	3,7 ± 0,2	712,3 ± 30,3	651,8 ± 19,5
10	42 ± 1	49 ± 0	2,5 ± 0,7	4,0 ± 0,6	739,5 ± 26,3	683,9 ± 2,2
20	42 ± 1	52 ± 0	1,9 ± 0,4	4,0 ± 0,2	762,6 ± 39,7	714,0 ± 16,0
30	41 ± 1	51 ± 1	2,5 ± 0,7	4,4 ± 0,9	827,1 ± 16,0	722,3 ± 14,8
40	42 ± 1	51 ± 0	2,4 ± 0,6	4,6 ± 0,4	792,9 ± 27,7	736,9 ± 40,2
50	43 ± 0	51 ± 1	1,6 ± 0,9	3,7 ± 0,9	746,2 ± 15,5	742,4 ± 9,4
60	41 ± 1	47 ± 0	2,5 ± 0,2	5,1 ± 0,1	791,7 ± 54,2	566,8 ± 63,6
70	40 ± 1	47 ± 1	3,0 ± 0,4	6,5 ± 0,5	870,4 ± 18,1	587,5 ± 93,9
80	41 ± 1	48 ± 0	3,0 ± 0,5	4,7 ± 0,2	795,9 ± 31,0	603,8 ± 67,8
90	41 ± 1	45 ± 0	2,6 ± 0,2	4,6 ± 0,3	741,9 ± 12,3	560,5 ± 84,4

Após o envelhecimento acelerado em estufa, verificou-se um aumento na dureza, para todas as composições, devido ao aumento na rigidez molecular. Os dados de deformação permanente à compressão, a 23 °C e a 70 °C, apresentaram o mesmo comportamento, indicando uma redução na capacidade de recuperação elástica dos compósitos elastoméricos.

A perda por abrasão foi menor para todas as composições após o envelhecimento. Segundo estudos realizados por Rattanasom *et al* [39] e Maridass e Gupta [93], a densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, a dureza e o módulo são importantes fatores para aumentar a resistência a abrasão.

Em relação às propriedades viscoelásticas, foi constatado um deslocamento dos picos de $\tan \delta$ para valores mais elevados de temperatura (Figura 29), indicando um aumento da T_g . Este aumento corresponde à maior restrição da mobilidade das moléculas em função do aumento na rigidez do material, relacionado ao aumento na densidade de ligações cruzadas como efeito do envelhecimento provocado por reações radiculares.

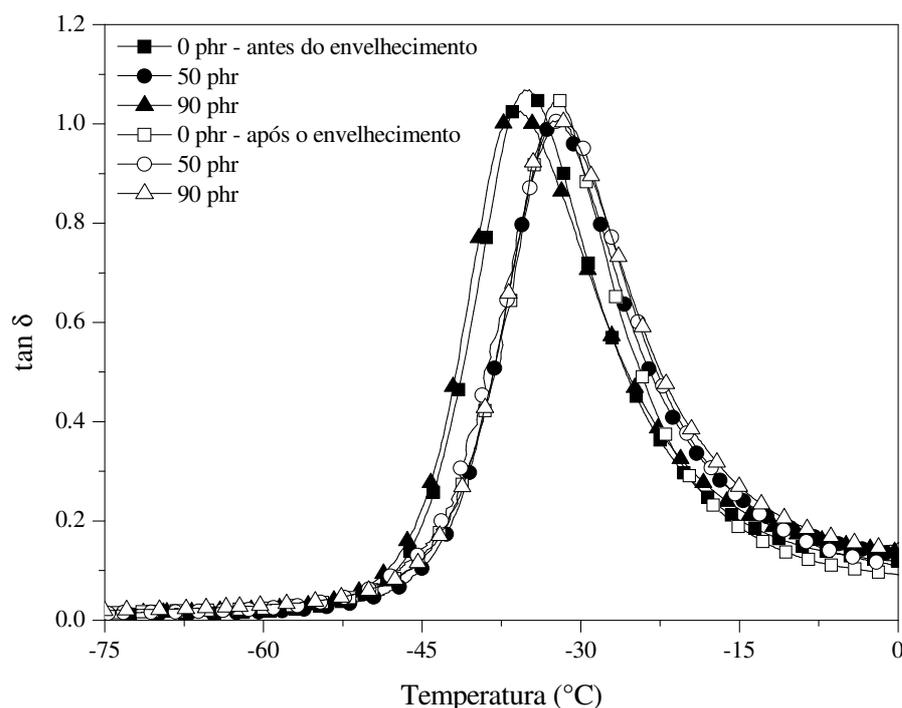


Figura 29: Efeito do envelhecimento no fator de perda em função da temperatura para compósitos desenvolvidos com 0, 50 e 90 phr de SBR-r.

Em relação ao módulo de armazenamento (E'), apresentado na Figura 30, é possível observar que o efeito do envelhecimento é mais significativo na região do *plateau* elástico do que nas regiões vítrea e de transição. Os valores de E' , superiores aos obtidos antes do envelhecimento, estão relacionados não apenas ao maior número de ligações cruzadas formadas. De acordo com a literatura [41,44], valores mais elevados de E' indicam uma boa interação entre as partículas e a matriz. Estes resultados sugerem que o envelhecimento não contribuiu no desprendimento das partículas de SBR-r, o que corrobora a diminuição na perda por abrasão observada após o envelhecimento.

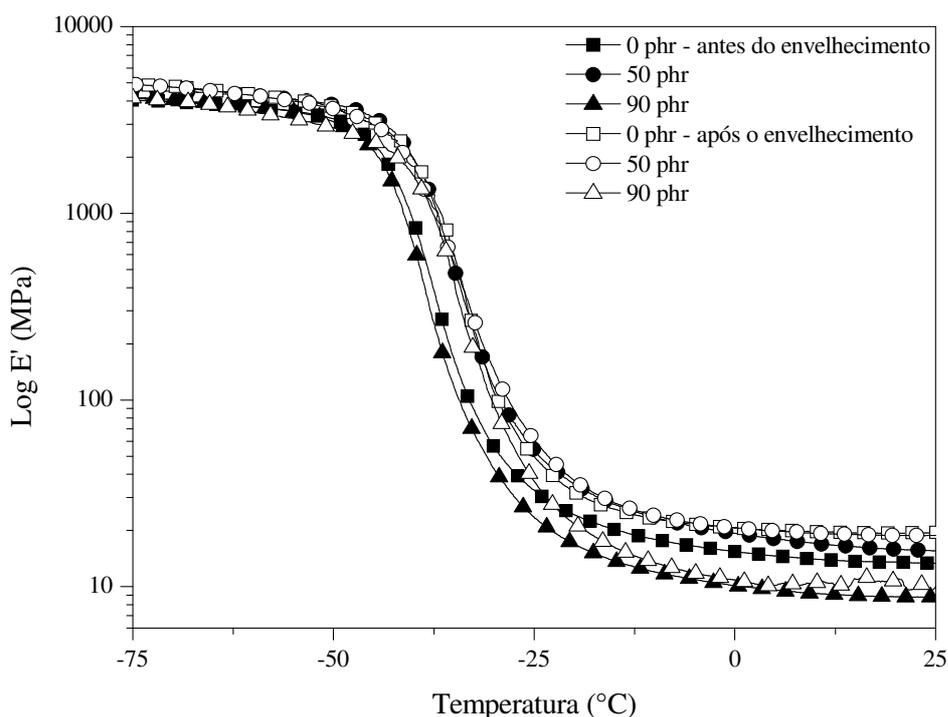


Figura 30: Efeito do envelhecimento no módulo de armazenamento em função da temperatura para compósitos desenvolvidos com 0, 50 e 90 phr de SBR-r.

Para elevados teores de SBR-r (90 phr), observou-se uma perda de propriedade, tanto antes quanto após o envelhecimento, uma vez que a grande quantidade de resíduos impediu uma boa dispersão destes na matriz e, conseqüentemente, a interação entre as partículas e a matriz tornou-se mais fraca.

4.3.10 Densidade de ligações cruzadas

Para a maioria das aplicações, a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação elástica após deformação. Porém, esta densidade não deve ser elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, pois leva a artefatos duros, quebradiços [44].

Conforme indicado na Figura 31, para condições normais, a densidade de ligações cruzadas não apresentou variações significativas com o aumento no teor de SBR-r. No

entanto, após o envelhecimento acelerado em estufa, foi constatado um aumento para todas as composições, justificando o aumento na rigidez elastomérica e a perda de propriedades mecânicas observada.

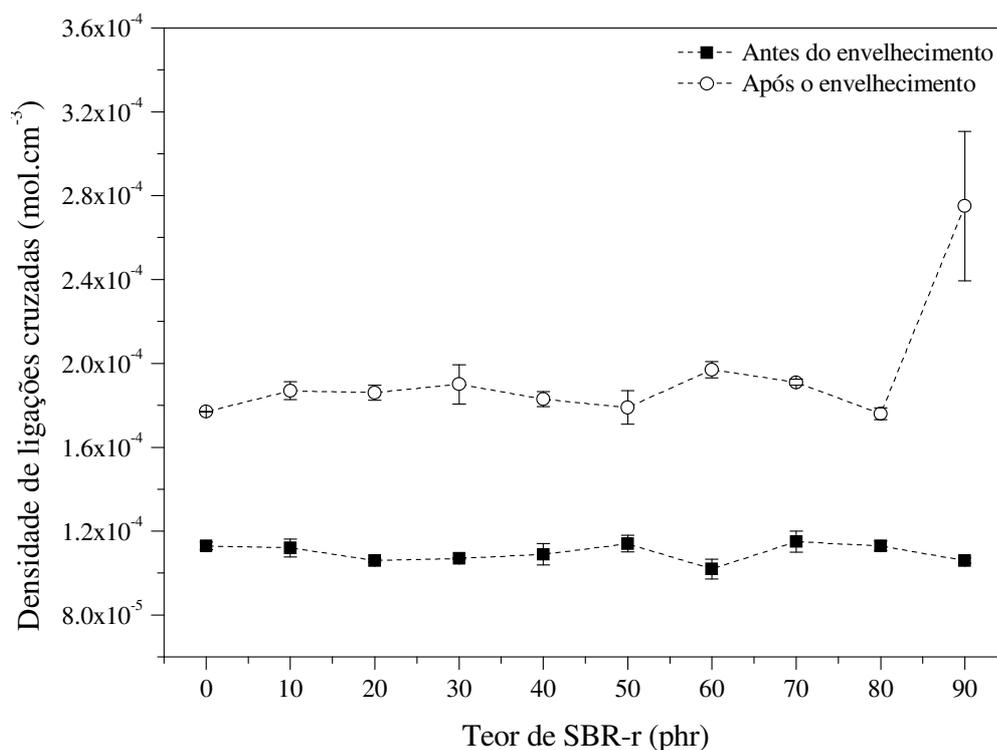


Figura 31: Densidade de ligações cruzadas dos compósitos desenvolvidos, antes e após envelhecimento.

4.4 Avaliação ambiental comparativa entre o processo produtivo convencional e o processo de recuperação de resíduos

O objetivo da aplicação da ferramenta de avaliação do ciclo de vida (ACV) neste trabalho consistiu em analisar o desempenho ambiental do processo de recuperação de resíduos elastoméricos vulcanizados, comparativamente ao processo produtivo convencional. Para isso, duas variáveis foram avaliadas: consumo energético e consumo de matérias-primas.

As fronteiras do sistema modelado estão apresentadas no fluxograma da Figura 32. As linhas contínuas em (a) representam o processo produtivo onde o resíduo foi gerado. As linhas tracejadas representam os outros dois cenários que serão modelados no estudo de ACV: (b) processo de recuperação de resíduos através da sua incorporação em substituição parcial à matéria-prima virgem, e (c) processo produtivo, geração de resíduos, transporte e disposição final dos resíduos em aterro industrial.

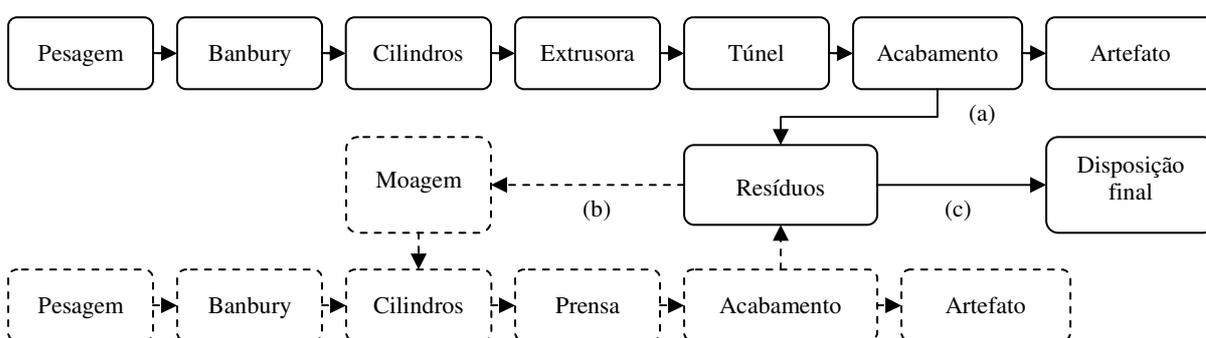


Figura 32: Fronteiras do sistema.

Trata-se de um sistema aberto de reciclagem, onde os subprodutos de um processo são utilizados como matéria-prima em um segundo sistema de produção [94]. Os resíduos não vulcanizados, gerados nas diversas etapas do processo produtivo anteriores à etapa de vulcanização, podem facilmente retornar ao processo e, portanto, não foram considerados neste estudo.

Através da caracterização do processo produtivo, constatou-se que as principais causas de geração de resíduos vulcanizados na etapa de acabamento se devem a problemas que ocorrem ainda na mistura dos ingredientes ou na conformação do produto no processo de extrusão. Os resultados da quantificação dos resíduos elastoméricos vulcanizados de SBR indicaram que são gerados, em média, 550 kg por mês.

A Tabela 15 apresenta as entradas no sistema para o processo produtivo convencional, em termos de matérias-primas e energia (Processo (a) na Figura 32), para a produção de 1 kg de formulação base de SBR.

Tabela 15: Entradas de matérias-primas e energia para a produção de 1 kg de formulação base de SBR.

Entradas	Quantidade
SBR	276,6 g
Negro de fumo	121,3 g
CaCO ₃	341,8 g
Óleo	241,5 g
Outros	18,8 g
Energia elétrica	7,1 MJ

A Tabela 16 apresenta as entradas no sistema modelado para a produção de 1 kg de SBR-r. A partir destes dados, os sistemas contendo resíduos foram modelados para o processo (b) da Figura 32, variando-se a proporção entre a formulação base e o teor de SBR-r incorporado. Este sistema representa a carga ambiental contida do resíduo, ou seja, o impacto da utilização de matérias-primas e da produção de energia que são perdidas no processo na forma de resíduos.

Tabela 16: Entradas de matérias-primas e energia para a produção de 1 kg de SBR-r.

Entradas	Quantidade
Formulação base	1000,0 g
Energia elétrica – moagem	1,04 MJ

Para o sistema indicado na Figura 32, processo (c), considerou-se a distância média de transporte dos resíduos até o destino final (136 km), tipo de caminhão utilizado e as características do aterro, para a quantidade de resíduos gerada na unidade funcional do estudo.

A unidade funcional do estudo foi definida considerando-se o número de misturas preparadas, necessário para suprir a produção mensal média de perfis expandidos de SBR para a indústria automobilística. O fluxo de referência foi, portanto, definido como a produção de 11000 kg/mês de misturas, variando sua composição de acordo com o teor de resíduo a ser incorporado (0 a 90 phr).

A avaliação dos impactos do ciclo de vida examina os inventários de massa e energia para cada sistema modelado, de modo a identificar a relevância ambiental através do uso de indicadores numéricos (pontos de impacto – Pt), que refletem a carga ambiental de cada opção analisada [56]. A Tabela 17 apresenta um comparativo em termos de matérias-primas, insumos e energia utilizados, para o processo produtivo convencional (0 phr) e o processo de recuperação de resíduos através da incorporação para teores variáveis de SBR-r (20, 40, 60 e 80 phr).

Tabela 17: Comparativo em termos de pontos de impacto para matérias-primas e insumos utilizados no processo produtivo convencional e no processo de recuperação de resíduos.

Processo	Unidade	Teor de SBR-r (phr)				
		0	20	40	60	80
Butadieno	Pt	435,0	412,0	391,0	373,0	356,0
Estireno	Pt	171,0	162,0	154,0	146,0	140,0
Energia elétrica	Pt	140,0	148,0	156,0	163,0	169,0
Gás natural	Pt	31,5	32,0	32,5	32,9	33,2
Negro de fumo	Pt	20,1	19,0	18,1	17,2	16,5
TOTAL	Pt	797,6	773,0	751,6	732,1	714,7

Os resultados obtidos indicaram que o processo de recuperação de resíduos, embora tenha apresentado um aumento no impacto provocado pelo consumo de energia elétrica em função da etapa de preparação dos resíduos (moagem), apresentou melhor desempenho ambiental do que o processo produtivo convencional. Isto porque os impactos ambientais

mais significativos estiveram associados à utilização de matérias-primas provenientes de recursos naturais não renováveis, como é o caso dos monômeros butadieno e estireno, provenientes do petróleo. Estes resultados corroboram com os estudos desenvolvidos por Rydh e Sun [54] e Zackrisson [55], no que diz respeito à etapa de produção de elastômeros.

À medida que aumentou o teor de resíduos incorporados pelo processo de recuperação, substituindo parcialmente estas matérias-primas, observou-se uma minimização dos impactos ambientais totais, evidenciando que a etapa de fim de vida constitui um importante fator para reduzir os impactos causados pela produção [27].

Os resultados da avaliação do desempenho técnico dos compósitos obtidos indicaram 50 phr de SBR-r como o limite a ser incorporado sem causar prejuízos às propriedades do artefato final. Para este teor, o consumo de energia elétrica correspondeu a um aumento de 14% em termos de pontos de impacto ambiental. No entanto, a redução no consumo de matérias-primas não-renováveis resultou em uma redução no total de pontos de impacto de 7%.

A Tabela 18 apresenta um comparativo da caracterização do desempenho ambiental, nas categorias de impacto avaliadas através do método *Eco-indicator 99*, para o processo produtivo convencional e o processo de recuperação de resíduos.

Analisando-se os resultados obtidos para cada categoria, nota-se que a redução nos impactos do ciclo de vida do processo produtivo foi mais significativa para a categoria “recursos”, principalmente relacionada ao uso de combustíveis fósseis. Na categoria “qualidade do ecossistema”, os efeitos foram causados principalmente pela acidificação e eutrofização, apresentando inclusive um pequeno aumento com o aumento no teor de resíduos incorporados, enquanto que para a categoria “saúde humana”, os efeitos mais pronunciados foram devido à emissão de partículas inorgânicas respiráveis.

Tabela 18: Comparativo entre as categorias de impacto para o processo produtivo convencional e o processo de recuperação de resíduos.

Categoria de impacto	Unidade	Teor de SBR-r (phr)				
		0	20	40	60	80
Carcinogênicos	DALY	8,1E-04	8,0E-04	7,9E-04	7,8E-04	7,7E-04
Part. orgânicas resp.	DALY	6,1E-05	5,8E-05	5,6E-05	5,3E-05	5,1E-05
Part. inorgânicas resp.	DALY	1,2E-02	1,1E-02	1,1E-02	1,1E-02	1,1E-02
Mudanças climáticas	DALY	2,7E-03	2,7E-03	2,7E-03	2,7E-03	2,7E-03
Radiação	DALY	-	-	-	-	-
Camada de ozônio	DALY	-	-	-	-	-
Ecotoxicidade	PDF·m ² ·ano	42,9	41,8	40,9	40,0	39,2
Acidif./Eutrofização	PDF·m ² ·ano	545,0	546,0	548,0	549,0	550,0
Uso do solo	PDF·m ² ·ano	68,5	64,9	61,7	58,8	56,1
Minerais	MJ	3,2	3,1	2,9	2,8	2,7
Combustíveis fósseis	MJ	1,3E4	1,2E4	1,1E4	1,1E4	1,0E4

É importante destacar que, apesar dos impactos globais do processo produtivo terem apresentado uma redução com a recuperação de resíduos, evidenciada pela diminuição na utilização de recursos naturais não renováveis, deve-se considerar que o impacto provocado pelo aumento no consumo de energia elétrica não foi tão significativo no balanço final. Isto se deve ao fato da matriz energética nacional ser, predominantemente, proveniente de uma fonte renovável, o que reduz significativamente os impactos da sua geração em termos de emissões [83]. Este fato ressalta a importância de serem utilizados bancos de dados e métodos de avaliação de impacto nacionais na realização deste tipo de estudo, na tentativa de reduzir esta que é uma das suas limitações [51,53].

Se for considerado o transporte e a disposição final dos resíduos em aterro (Figura 32c), o total de impactos ambientais (Vide Tabela 17) atribuídos ao processo produtivo convencional aumenta para 1590 Pt. Este aumento está associado aos impactos nas categorias relacionadas ao uso de combustíveis fósseis, uso do solo, acidificação/eutrofização,

ecotoxicidade, mudanças climáticas, emissão de partículas inorgânicas respiráveis e substâncias carcinogênicas, o que evidencia a viabilidade ambiental da reutilização do resíduo internamente na empresa.

4.5 Avaliação econômica do processo de recuperação de resíduos de borracha

A Tabela 19 apresenta o estudo comparativo de custos para os compósitos desenvolvidos.

Tabela 19: Estimativa de custos para os compósitos desenvolvidos.

SBR-r (phr)	Por formulação	Custo (R\$/kg)*	
		Mensal	Anual
0	5,26	57.860,00	694.320,00
20	5,01	55.121,79	661.461,50
40	4,79	52.656,21	631.874,50
50	4,68	51.511,63	618.139,50
60	4,58	50.424,83	605.097,90
80	4,40	48.392,30	580.707,60

*matérias-primas + energia elétrica

Verificou-se que, com a substituição parcial de matérias-primas virgens por resíduos, ocorreu uma redução nos custos totais de produção. Desta forma, para o teor limite de SBR-r passível de ser incorporado sem prejuízo ao desempenho técnico do artefato final (50 phr), é possível promover uma economia mensal de R\$ 6.348,37, o que corresponde a uma redução de 11% no custo de produção do artefato.

5 CONCLUSÕES

Através de moagem à temperatura ambiente, foi possível obter um pó de borracha com uma distribuição do tamanho de partícula na faixa ideal para incorporação em misturas, em processos de moldagem por compressão.

As análises por calorimetria exploratória diferencial indicaram que as amostras que contêm resíduo reagiram em temperaturas mais elevadas, fato este relacionado à influência do resíduo na mobilidade das cadeias. Em relação à entalpia das reações, a redução nos valores com o aumento do resíduo indicou o aparecimento de ligações cruzadas na interface partícula-matriz, bem como o possível confinamento de reagentes entre as partículas. As propriedades reométricas, tais como torque mínimo, torque máximo, tempo de pré-vulcanização e tempo de vulcanização, não foram significativamente afetadas pela incorporação do pó até 90 phr de SBR-r.

O conjunto de propriedades necessárias para a aplicação dos compósitos de SBR-r como perfis para a indústria automotiva está relacionado às propriedades mecânicas da amostra controle, principalmente tensão e alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento. Os resultados obtidos para os compósitos de SBR-r, considerando-se os desvios padrão, indicaram 50 phr como o limite para o teor de SBR-r a ser incorporado.

Em relação às propriedades viscoelásticas, obtidas por análise térmica dinâmico-mecânica, foi observada uma ligeira tendência ao deslocamento da T_g dos compósitos para valores superiores ao da amostra controle, o que indica uma pequena redução na mobilidade das cadeias poliméricas em função da adição de resíduos. Para teores elevados de resíduos, observou-se uma redução nos valores do módulo de armazenamento e módulo de perda, evidenciando o efeito de aglomeração das partículas.

Quando submetidos ao envelhecimento, todos os compósitos apresentaram perda de propriedades mecânicas em função do aumento da rigidez molecular, provocado pelo aumento da densidade de ligações cruzadas.

Neste trabalho, o conjunto de resultados indicou que o SBR-r pode ser classificado como uma carga semi-reforçadora, até 50 phr. As análises por microscopia eletrônica de varredura corroboraram com isto, evidenciando a boa distribuição e adesão entre as partículas e a matriz elastomérica.

A avaliação do desempenho ambiental do processo indicou que a perda de matérias-primas na forma de resíduos elastoméricos vulcanizados de SBR representa cerca de 5% do total mensalmente produzido pela empresa. Os resultados da avaliação técnica e ambiental mostraram que é possível que o resíduo gerado no processo produtivo seja reutilizado internamente na empresa, na linha de artefatos prensados, minimizando os impactos ambientais decorrentes de sua geração, sem causar prejuízos ao desempenho técnico do produto final.

6 REFERÊNCIAS

- [1] ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, V. 25, p. 909-948, 2000.
- [2] MYHRE, M.; MACKILLOP, D. A. Rubber Recycling. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 75, p. 429-474, 2002.
- [3] LOVISON, V. M. H.; ROCHA, E. C. DA; PIEROZAN, N. J. *Tecnologia de transformação dos elastômeros*. 2. ed., São Leopoldo: SENAI, Centro Tecnológico de Polímeros, 2003.
- [4] FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL (FEPAM). *Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no Estado do Rio Grande do Sul*. 2003. Disponível em <<http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>>. Acesso em 26 jun. 2007.
- [5] FANG, Y.; ZHAN, M.; WANG, Y. The status of recycling of waste rubber. *Materials & Design*, V. 22, p. 123-127, 2001.
- [6] JANG, J. W.; YOO, T. S.; OH, J. H.; IWASAKI, I. Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea. *Resources, Conservation and Recycling*, V. 22, p. 1-14, 1998.
- [7] ZANCHET, A.; DAL'ACQUA, N.; WEBER, T.; CRESPO, J. S.; BRANDALISE, R. N.; NUNES, R. C. R. Propriedades reométricas e mecânicas e morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 17, n. 1, p. 23-27, 2007.
- [8] PAPAUTSKY, D. Borracha – recuperação e regeneração. *Borracha Atual*, n. 45, p. 42-50, 2003.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR ISO 14040 – Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – princípios e estrutura*. Rio de Janeiro, 2001.
- [10] _____. *NBR ISO 14041 – Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Definição de objetivo e escopo e análise de inventário*. Rio de Janeiro, 2004.
- [11] _____. *NBR ISO 14042 – Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Avaliação do impacto do ciclo de vida*. Rio de Janeiro, 2004.

- [12] _____. *NBR ISO 14043 – Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Interpretação do ciclo de vida*. Rio de Janeiro, 2005.
- [13] REBITZER, G.; EKVALL, T.; FRISCHKNECHT, R.; HUNKELER, D.; NORRIS, G.; RYDBERG, T.; SCHMIDT, W. P.; SUH, S.; WEIDEMA, B. P.; PENNINGTON, D. W. Life cycle assessment – Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environment International*, V. 30, p. 701-720, 2004.
- [14] FERRÃO, P. *Introdução à gestão ambiental – A Avaliação do Ciclo de Vida dos produtos*. Lisboa: IST Press, 1998.
- [15] BJÖRKLUND, A.; FINNVEDEN, G. Recycling revisited – life cycle comparisons of global warming impact and total energy use of waste management strategies. *Resources, Conservation and Recycling*, V. 44, p. 309-317, 2005.
- [16] INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP. *Statistical summary of world rubber situation*. Disponível em: <www.rubberstudy.com>, acesso em setembro de 2008.
- [17] SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE ARTEFATOS DE BORRACHA NO ESTADO DO RS (SINBORSUL). *Perfil da indústria de artefatos de borracha do Brasil e do RS*. 2007. Disponível em <www.sinborsul.com.br/download/Perfil_Borracha_2007.pdf>. Acesso em 19 jul. 2007.
- [18] ALCANTARA, A. F.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. Misturas BR/SBR: Propriedades mecânicas em função do modo de preparo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 14, p. 279-282, 2004.
- [19] 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, n. 2, p. 125-129, 2003.
- [20] 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.
- [21] AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science*, V. 22, p. 475-521, 1997.
- [22] KREJSA, M. R.; KOENIG, J. L. A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 66, p. 376-410, 1993.
- [23] PEDRINHA, I. *Elastômeros Petroflex: Estrutura - Propriedade - Aplicação*. Disponível em <<http://www.flexglobal.com.br/web/pt/pefxvoce/apresentacoes/index.htm>>. Acesso em outubro de 2008.

- [24] CIESIELSKI, A. *An introduction to rubber technology*. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 1999.
- [25] SIQUEIRA, B. G.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; SIQUEIRA FILHO, A. S.; GALLO, J. Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/hidróxido de alumínio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 11, p. 89-93, 2001.
- [26] LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, V. 27, p. 627-687, 2002.
- [27] FERRÃO, P.; RIBEIRO, P.; SILVA, P. A management system for end-of-life tyres: A Portuguese case study. *Waste Management*, In press, 2007.
- [28] AMARI, T.; THEMELIS, N. J.; WERNICK, I. K. Resource recovery from used rubber tires. *Resources Policy*. V. 25, p. 179-188, 1999.
- [29] FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K. Recycling technology of tire rubber. *JSAE Review*, V. 23, p. 259-264, 2002.
- [30] DE, D.; DAS, A.; DE, D.; DEY, B.; DEBNATH, S. C.; ROY, B. C. Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent. *European Polymer Journal*, V. 42, p. 917-927, 2006.
- [31] RAJAN, V.V.; DIERKES, W. K.; JOSEPH, R.; NOORDERMEER, J. W. M. Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. *Progress in Polymer Science*, V. 31, p. 811-834, 2006.
- [32] BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics. *Powder Technology*, V. 115, p. 265-276, 2001.
- [33] ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F. Desenvolvimento de processo de reciclagem de resíduos industriais de poliuretano e caracterização dos produtos obtidos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 13, n. 1, p. 64-71, 2003.
- [34] GIBALA, G.; HAMED, R. Cure and mechanical behavior of rubber compounds containing ground vulcanizates: Part I - Cure behavior. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 67, p. 636-648, 1994.
- [35] GUJEL, Â. A.; BRANDALISE, R. N.; GIOVANELA, M.; CRESPO, J. S.; NUNES, R. C. R. Incorporação de pó de pneu em uma formulação para banda de rodagem de pneu de motocicleta. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 18, p. 320-325, 2008.

- [36] NELSON, P. A.; KUTTY, S. K. N. Cure characteristics and mechanical properties of butadiene rubber/whole tyre reclaimed rubber blends. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, V. 18, p. 85-97, 2002.
- [37] ISMAIL, H.; NORDIN, R.; NOOR, A. M. Cure characteristics, tensile properties and swelling behaviour of recycled rubber powder-filled natural rubber compounds. *Polymer Testing*, V. 21, p. 565-569, 2002.
- [38] ISHIAKU, U. S.; CHONG, C. S.; ISMAIL, H. Cure characteristics and vulcanizate properties of a natural rubber compound extended with convoluted rubber powder. *Polymer Testing*, V. 19, p. 507-521, 2000.
- [39] RATTANASOM, N.; POONSUK, A.; MAKMOON, T. Effect of curing system on the mechanical properties and heat aging resistance of natural rubber/tire tread reclaimed rubber blends. *Polymer Testing*, V. 24, p. 728-732, 2005.
- [40] FARAHANI, T. D.; BAKHSHANDEH, G. R.; ABTAHI, M. Mechanical and viscoelastic properties of natural rubber/reclaimed rubber blends. *Polymer Bulletin*, V. 56, p. 495-505, 2006.
- [41] KUMNUANTIP, C.; SOMBATSOMPOP, N. Dynamic mechanical properties and swelling behaviour of NR/reclaimed rubber blends. *Materials Letters*, V. 57, p. 3167-3174, 2003.
- [42] BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process: Part II. Powder characterization. *Powder Technology*, V. 115, p. 277-289, 2001.
- [43] SMITH, F. G.; DANIELS, E. J.; TEOTIA, A. P. S. Testing and evaluating commercial applications of new surface-treated rubber technology utilizing waste tires. *Resources, Conservation and Recycling*, V. 15, p. 133-144, 1995.
- [44] ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONDE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 14, n. 1, p. 13-16, 2004.
- [45] HAMED, G. R.; ZHAO, J. Tensile behavior after oxidative aging of gum and black-filled vulcanizates of SBR and NR. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 72, p. 721-730, 1999.
- [46] LUCAS, P.; BABA, M.; LACOSTE, J.; GARDETTE, J. L. Crosslinking of dienic elastomers resulting from ageing: X-ray diffraction and refractometry measurements. *Polymer Degradation and Stability*, V. 76, p. 449-453, 2002.

- [47] CZAPLICKA, K. Eco-design of non-metallic layer composites with respect to conveyor belts. *Materials & Design*, V. 24, p. 111-120, 2003.
- [48] PENNINGTON, D. W. Life cycle assessment – Part 2: Current impact assessment practice. *Environment International*, V. 30, p. 721-739, 2004.
- [49] MARIOTONI, C. A.; CUNHA, M. E. G.; BAPTISTELA, R. Z. Uma discussão de diferentes softwares visando a aplicação da técnica Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) em indústrias. In: Conferência Internacional Ciclo de Vida. São Paulo: *Anais...* São Paulo, 2007. 1 CD-ROM.
- [50] PRÉ CONSULTANTS B.V. *Introduction to LCA with SimaPro 7*. The Netherlands, 2007.
- [51] SOUZA, D. M. DE; SOARES, S. R.; SOUSA, S. R. A Life Cycle Impact Assessment method for the Brazilian context. In: Conferência Internacional Ciclo de Vida. São Paulo: *Anais...* São Paulo, 2007. 1 CD-ROM.
- [52] CHEHEBE, J. R. B. *Análise do ciclo de vida de produtos*. Rio de Janeiro: Qualitymark Ed., 1997.
- [53] PEGORARO, L. A.; GOEDKOOP, M.; UGAYA, C. M. L.; TADANO, Y. S. The Life Cycle Impact Assessment (LCIA) and some important considerations to Brazil. In: Conferência Internacional Ciclo de Vida. São Paulo: *Anais...* São Paulo, 2007. 1 CD-ROM.
- [54] RYDH, C. J.; SUN, M. Life cycle inventory data for materials grouped according to environmental and material properties. *Journal of Cleaner Production*, V. 13, p. 1258-1268, 2005.
- [55] ZACKRISSON, M. Environmental aspects when manufacturing products mainly out of metals and/or polymers. *Journal of Cleaner Production*, V. 13, p. 43-49, 2005.
- [56] CORTI, A.; LOMBARDI, L. End life tyres: Alternative final disposal processes compared by LCA. *Energy*, V. 29, p. 2089-2108, 2004.
- [57] BOUGHTON, B.; HORNATH, A. Environmental assessment of shredder residue management. *Resources, Conservation and Recycling*, V. 47, p. 1-25, 2006.
- [58] PRÉ CONSULTANTS B.V. *Life cycle assessment of an average European car tyre*. Amersfoort, The Netherlands, 2001. Disponível em: <<http://www.pre.nl/pre/projects.htm>>. Acesso em setembro de 2008.
- [59] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos*, 2004.

- [60] WEBER, T.; ZANCHET, A.; BRANDALISE, R. N.; CRESPO, J. S.; NUNES, R. C. R. Grinding and characterization of scrap rubbers powders. *Journal of Elastomers and Plastics*, V. 40, p. 147-159, 2008.
- [61] MASSAROTTO, M.; CRESPO, J. S.; ZATTERA, A. J.; ZENI, M. Characterization of ground SBR scraps from shoe industry. *Materials Research*, V. 11, p. 85-88, 2008.
- [62] CARLI, L. N.; BONIATTI, R.; TEIXEIRA, C. E.; NUNES, R. C. R.; CRESPO, J. S. Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. *Materials Science and Engineering C*, 2008. doi:10.1016/j.msec.2008.07.025
- [63] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). *ASTM D 5644*: Standard test method for rubber compounding materials – determination of particle size distribution of recycled vulcanized particulate rubber, EUA, 2001.
- [64] _____. *ASTM D 6370*: Standard test method for rubber-compositional analysis by thermogravimetry (TGA), EUA, 2003.
- [65] FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University, New York, 1953.
- [66] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). *ASTM D 3182*: Standard practice for rubber – materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets, EUA, 2006.
- [67] BIANCHI, O.; OLIVEIRA, R. V. B.; FIORIO, R.; MARTINS, J. N.; ZATTERA, A. J.; CANTO, L. B. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. *Polymer Testing*, 2008. doi:10.1016/j.polymertesting.2008.05.003.
- [68] BIANCHI, O.; FIORIO, R.; MARTINS, J. N.; ZATTERA, A. J.; SCURACCHIO, C. H.; CANTO, L. B. Crosslinking kinetics of blends of ethylene vinyl acetate and ground tire rubber. *Journal of Elastomers and Plastics*, V. 00, 2008.
- [69] HOUSE, J. E. *Principles of chemical kinetics*. 2. ed., Oxford: Elsevier, 2007.
- [70] BATES, D. M.; WATTS, D. G. *Nonlinear regression and its applications*. New York: Wiley, 1988.
- [71] LEVENBERG, K. *Quarterly of Applied Mathematics*, V. 2, p. 164, 1944.
- [72] MARQUARDT, D. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, V. 11, p. 431, 1963.
- [73] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). *ASTM D 2084*: Standard test method for rubber property – vulcanization using oscillating disk meter, EUA, 2006.

- [74] SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito do EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 16, p. 299-304, 2006.
- [75] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). *ASTM D 297*: Standard test methods for rubber products – chemical analysis, EUA, 2006.
- [76] _____. *ASTM D 2240*: Standard test method for rubber property – durometer hardness, EUA, 2005.
- [77] _____. *ASTM D 412*: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – tension, EUA, 2006.
- [78] _____. *ASTM D 624*: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000.
- [79] _____. *ASTM D 395 B*: Standard test methods for rubber property – compression set under constant deflection in air, EUA, 2003.
- [80] DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG (DIN). *DIN 53516*: Testing of rubber and elastomers; determination of abrasion resistance, Alemanha, 1987.
- [81] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). *ASTM D 573*: Standard test method for rubber – deterioration in an air oven, EUA, 2004.
- [82] BORGES, F. J. *Inventário do ciclo de vida do PVC*. Universidade de São Paulo. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [83] COLTRO, L.; GARCIA, E. E. C.; QUEIROZ, G. C. Life cycle inventory for electric energy system in Brazil. *International Journal of Life Cycle Assessment*, V. 8, p. 290-296, 2003.
- [84] KULAY, L. A. *Uso da Análise do Ciclo de Vida para comparação do desempenho ambiental das rotas úmida e térmica de produção de fertilizantes fosfatados*. Universidade de São Paulo. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [85] CANEVAROLO JR, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2004.
- [86] SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. 4. ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [87] GEDDE, U. W. *Polymer physics*. London: Chapman & Hall, 1995.

- [88] BOWER, D. I. *An introduction to polymer physics*. New York: Cambridge University Press, 2002.
- [89] FERRY, D. *Viscoelastic properties of polymers*. New York: Willey, 1980.
- [90] BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. *Handbook of elastomers*. 2. ed., New York: Marcel Dekker Inc., 2001.
- [91] MENARD, K. P. *Dynamic mechanical analysis - A practical introduction*. Florida: CRC Press, 1999.
- [92] SREEJA, T. D.; KUTTY, S. K. N. Cure characteristics and mechanical properties of natural rubber/reclaimed rubber blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, V. 39, p. 501-512, 2000.
- [93] MARIDASS, B.; GUPTA, B. R. Effect of carbon black on devulcanized ground rubber tire - natural rubber vulcanizates: cure characteristics and mechanical properties. *Journal of Elastomers and Plastics*, V. 38, p. 211-229, 2006.
- [94] NEWELL, S. A.; FIELD, F. R. Explicit accounting methods for recycling in LCI. *Resources, Conservation and Recycling*, V. 22, p. 31-45, 1998.