



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PÓS GRADUAÇÃO
STRICTU SENSU

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**Caracterização de compósitos elastoméricos com resíduos
industriais de copolímero de butadieno e estireno (SBR)
desvulcanizado por micro-ondas**

Aline Zanchet

Caxias do Sul

2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

Z27c Zanchet, Aline
Caracterização de compósitos elastoméricos com resíduos de copolímero de butadieno e estireno (SBR) desvulcanizado por micro-ondas / Aline Zanchet. 2011.
79 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.
“Orientação: Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo e Prof^a. Dr^a. Rosmary N. Brandalise”

1. Borracha. 2. Processos de reciclagem. 3. Desvulcanização. 4. Borracha – Ensaio mecânico. I. Título.

CDU : 678.43

Índice para catálogo sistemático:

1. Borracha	678.43
2. Processos de reciclagem	678.028.6
3. Desvulcanização	678.028.5
4. Borracha – Ensaio mecânico	678.43:620.179.12

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Kátia Stefani – CRB 10/1683

ALINE ZANCHET

Caracterização de compósitos elastoméricos com resíduos industriais de copolímero de butadieno e estireno (SBR) desvulcanizado por micro-ondas

“Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, com a orientação da Profª Drª Janaina da Silva Crespo, e a co-orientação da Profª Drª Rosmary N. Brandalise.

Caxias do Sul, 29 de julho de 2011

“Caracterização de compósitos elastoméricos com resíduos industriais de copolímeros de butadieno e estireno desvulcanizado por micro-ondas.”.

Aline Zanchet

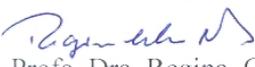
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento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

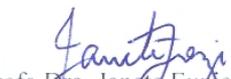
Caxias do Sul, 29 de julho de 2011.

Banca Examinadora:


Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Rosmary Nichele Brandalise (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Regina Célia Reis Nunes
Universidade Federal do Rio de Janeiro


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


Prof. Dra. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Universidade de Caxias do Sul

*Não é o desafio com que nos deparamos que
determina quem somos e o que estamos nos
tornando, mas a maneira com que respondemos
ao desafio. Problemas para vencer, liberdade para
provar e, enquanto acreditamos no nosso sonho,
nada é por acaso.”*

(Henfil)

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de Caxias do Sul pela possibilidade de execução desse trabalho.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo, pelo exemplo, apoio, por sua valiosa amizade, orientação e por acreditar e confiar em mim.

À minha co-orientadora, Prof^a. Dr^a. Rosmary N. Brandalise, pelas valiosas sugestões, dedicação, carinho e por ser parte importante desse trabalho.

Aos professores, funcionários e bolsistas do LPOL, em especial à técnica Damiani pelas contribuições a esse trabalho.

Às empresas Ciaflex Indústria de Elastômeros Ltda. e Rinaldi S.A. Indústria de Pneumáticos.

Aos meus amigos em especial à Tatiana Pacheco, Elaine Marczynski, Aline Bandeira, Rosiana Boniatti, André Dotta, Israel Krindges, Débora Corso, Simone Giusti, Andréia Toscan, Nicolle Dal`Acqua, Lílian Rossa e Damiani Paludo pelas nossas jantas, festas e momentos de descontração.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

Artigo Publicado

Periódico: Journal of Elastomers and Plastics, 2009; 41: 497-507.

Título: Characterization of microwave-devulcanized composites of ground SBR scraps.

Autores: Aline Zanchet, Larissa N. Carli, Marcelo Giovanela, Janaina S. Crespo, Carlos H. Scuracchio e Regina R. C. R. Nunes.

Artigo Submetido

Periódico: Journal of Applied Polymer Science.

Título: Properties and aging behavior of composites filled with SBR industrial waste products devulcanized by microwaves.

Autores: Aline Zanchet, Larissa N. Carli, Rosmary N. Brandalise, Marcelo Giovanela, Janaina S. Crespo.

Trabalhos apresentados em congressos

Congresso: 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, Gramado, Brasil- ISNAPOL.

Título: Evaluation of two accelerated aging processes on the mechanical properties of SBR composites filled with devulcanized rubber scraps.

Autores: Aline Zanchet, Larissa N. Carli, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

Congresso: World Congresso of the Polymer Processing Society, Marrakech, Morocos-PPS-27.

Título: Accelerated aging of SBR composites filled with SBR-r scraps devulcanized by microwaves.

Autores: Aline Zanchet, Larissa N. Carli, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise e Janaina S. Crespo.

Congresso: Frontiers in Polymer Science.

Título: Accelerated aging of composites filled with rubber scraps devulcanized by microwaves.

Autores: Aline Zanchet, Larissa N. Carli, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

Trabalhos Submetidos

Congresso: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão, Brasil.

Título: Estudo do efeito do envelhecimento acelerado de compósitos de SBR com resíduos de SBR-r desvulcanizados por micro-ondas.

Autores: Aline Zanchet, Larissa N. Carli, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise e Janaina S. Crespo.

Sumário

Lista de Figuras	XI
Lista de Tabelas	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	XVII
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1 Elastômeros	17
2.2 Copolímero de butadieno e estireno (SBR).....	19
2.3 Formulação de elastômero.....	21
2.4 Processos comumente utilizados na recuperação de elastômeros vulcanizados	23
2.4.1 Desvulcanização por micro-ondas	25
2.4.2 A utilização dos resíduos elastoméricos como carga em nova formulação.....	29
2.5 Efeito do envelhecimento nas propriedades dos elastômeros	30
3 . MÉTODOS E TÉCNICAS	33
3.1 Coleta, moagem e caracterização do resíduo de SBR	33
3.1.1 Coleta.....	33
3.1.2 Moagem.....	33
3.1.3 Caracterização	34
3.1.3.1 Classificação granulométrica.....	35
3.1.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
3.1.3.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	35
3.1.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	35
3.2 Tratamento do SBR-r por micro-ondas	36
3.3 Preparação e caracterização dos compósitos SBR/SBR-r 80 phr.....	37
3.3.1 Preparação	37

3.3.2 Características de cura	38
3.3.3 Caracterização físico-mecânica	39
3.3.4 Envelhecimento acelerado	40
3.3.5 Densidade de ligação cruzadas	41
3.3.6 Refletância total atenuada - espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Caracterização do SBR-r	42
4.1.1 Classificação granulométrica.....	42
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	45
4.1.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	47
4.2 Caracterização do SBR-r tratado por micro-ondas.....	48
4.3 Caracterização das composições	49
4.3.1 Características de cura	49
4.4 Propriedades mecânicas	51
4.5 Densidade de ligações cruzadas	57
4.6 Refletância total atenuada – espectroscopia de infravermelha de transformada de Fourier	59
5. CONCLUSÕES.....	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

Lista de Figuras

Figura 1: Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas .	18
Figura 2: Fórmula estrutural do copolímero de butadieno e estireno (SBR).....	20
Figura 3: Consumo nacional de elastômeros sintéticos no período de 2005 a 2012	21
Figura 4: Classificação das cargas de acordo com o tamanho de partícula.....	23
Figura 5: Sistema de desvulcanização por micro-ondas em batelada	27
Figura 6: Tensão e alongamento na ruptura dos compósitos de SBR/SBR-r.....	30
Figura 7: Mecanismos de reações de envelhecimento que ocorrem em elastômeros. ...	31
Figura 8: Resíduos de perfis expandidos de SBR.....	33
Figura 9: Misturador de laboratório.....	37
Figura 10: Representação esquemática de uma curva reométrica.....	38
Figura 11: Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.	42
Figura 12: (a) Micrografias do SBR-r: (b) detalhe de (a).....	44
Figura 13: Mapeamento do SBR-r por EDS.....	45
Figura 14: Curva de TGA do SBR-r sob fluxo de N ₂	46
Figura 15: Curva de TGA do SBR-r sob fluxo de ar.....	46
Figura 16: Curva de DSC do SBR-r.	47
Figura 17: Valores de torque obtidos por ODR das formulações controle e SBR/SBR- r 80 phr.....	50
Figura 18: Resultados de ODR das formulações controle e SBR/SBR-r 80 phr.....	51
Figura 19: Propriedades mecânicas de deformação permanente à compressão e dureza das formulações controle e SBR/SBR-r 80 phr.	52
Figura 20: Tensão e alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento das formulações controle e SBR/SBR-80 phr.....	54

Figura 21: Valores de retenção da propriedade de (a) tensão na ruptura e (b) alongamento na ruptura para as formulações expostas ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar e em câmara de UV.....	56
Figura 22: Densidade de ligações cruzadas das formulações.....	58
Figura 23: Espectros de ATR-FTIR (a) Amostra controle e (b) amostra SBR/SBR-r 80 phr antes e Após envelhecimentos 14 dias em estufa com circulação forçada de ar e 480 h em UV.	61

Lista de Tabelas

Tabela 1: Consumo de elastômeros no mundo.....	19
Tabela 2: Classificação do pó de borracha.	34
Tabela 3: Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.....	43
Tabela 4: Composição parcial do SBR-r obtida por análise termogravimétrica.	47
Tabela 5: Teor de gel e temperatura do SBR-r após tratamento por micro-ondas	48

Lista de Equações

Equação 1	36
Equação 2	37
Equação 3	39
Equação 4.....	40
Equação 5	41

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar formulações vulcanizáveis de copolímero de butadieno e estireno (SBR) com incorporação de resíduos industriais (SBR-r) desvulcanizados por micro-ondas. O SBR-r foi moído em condições ambientes e submetido à exposição em micro-ondas por 1, 2 e 3 min, respectivamente. As misturas foram desenvolvidas pela incorporação do SBR-r em matriz elastomérica, com subsequente revulcanização. A caracterização do resíduo se deu através de análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectrometria de energia dispersiva (EDS) e a das composições foi realizada através das propriedades reométricas e físico-mecânicas. As composições foram submetidas a dois tipos de processos de envelhecimento acelerado, o primeiro em uma estufa com circulação forçada de ar (por 7 e 14 dias), e o segundo em um teste de intemperismo artificial (câmara de UV, por 240 e 480 h). As propriedades mecânicas antes e após envelhecimento (tensão e alongamento na ruptura, deformação permanente à compressão e resiliência) indicaram que o melhor desempenho foi alcançado pela composição contendo 80 phr de SBR-r desvulcanizado por 2 min em micro-ondas. Para esta composição, as mudanças nas características químicas foram avaliadas através de densidade de ligação cruzada e por análise de ATR-FTIR. Os resultados foram comparados a uma formulação controle (com 0 phr de SBR-r), submetida às mesmas condições. Os resultados mostraram que o mecanismo de envelhecimento foi dependente da presença de SBR-r e do tempo de envelhecimento. A análise de densidade de ligação cruzada confirmou a ocorrência de cisão em tempos menores, e reticulação adicional em tempos maiores de envelhecimento. Os resultados de ATR-FTIR indicaram um processo oxidativo na superfície dos compostos em ambos processos de envelhecimento. Além disso, o intemperismo artificial promoveu uma mudança mais pronunciada na estrutura química dos compostos.

Palavras-chave: Borracha; Reciclagem; Envelhecimento Acelerado.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the effects of two accelerated aging processes on the chemical characteristics of styrene butadiene rubber (SBR) composites filled with industrial scraps (SBR-r) devulcanized by microwave. The SBR-r was ground under ambient conditions and subjected to microwave exposure for 1, 2 and 3 min. The mixtures were developed by the incorporation of the devulcanized SBR-r into the rubber matrix and subsequent revulcanization. The compositions were submitted to two types of accelerated aging processes, in an air oven (for 7 and 14 days) and in an artificial weathering test (UV chamber for 240 and 480 h). The mechanical properties (tensile and tear strength, compression set, abrasion loss, and resilience) indicated that the better performance was achieved by the composition containing 80 phr of SBR-r devulcanized for 2 min in the microwave. The changes in the chemical characteristics were evaluated through crosslink density and ATR-FTIR analysis. The results were compared to a control sample (with 0 phr of SBR-r) submitted to the same conditions. The results revealed that the aging mechanism was dependent on the presence of SBR-r and on the time of aging. Crosslink density analysis confirmed the occurrence of crosslink scission at lower times and formation of additional crosslinking in a post cure process at longer times of aging. ATR-FTIR results indicated an oxidative process in the surface of the composites for both aging processes. Moreover, artificial weathering promoted a more pronounced change in the chemical structure of the compounds.

Keywords: Rubber; Recycling; Accelerated aging

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
ATR-FTIR	Refletância total atenuada – espectroscopia de infravermelha de transformada de Fourier
CRI	taxa de vulcanização
DIN	Deutsches Institut für Normung
DPC	deformação permanente à compressão
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ESBR	SBR produzido por polimerização em emulsão
IR	Espectroscopia de Infravermelho
M_H	Torque máximo
M_L	Torque mínimo
ODR	Reômetro de Disco Oscilatório
phr	Partes por cem de resina
SBR	Copolímero de butadieno e estireno
SBR-r	pó obtido a partir da moagem de resíduos de SBR
SSBR	SBR produzido por polimerização em solução
t_{90}	tempo 90% de cura
TGA	Análise Termogravimétrica
t_{s1}	tempo de segurança do processo
UV	Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a preocupação cada vez maior com os problemas ambientais em função de descartes inadequados de resíduos em geral, tem se tornado evidente. O descarte correto de resíduos sólidos e seus impactos no meio ambiente são tão preocupantes a ponto de serem tratados como política pública de estado, acarretando em uma mudança de comportamento de muitas empresas e principalmente da sociedade (1).

Pesquisas e iniciativas tecnológicas estão cada vez mais voltadas para o desenvolvimento de novas metodologias de reciclagem e têm obrigado as empresas a buscarem o desenvolvimento de produtos ecologicamente corretos. Atualmente, existem vários processos desenvolvidos e aplicados para reciclagem de artefatos elastoméricos; entretanto, eles ainda apresentam vários desafios, sejam eles de ordem de escala ou em relação à qualidade do material recuperado, principalmente no que se refere ao comprometimento da estrutura principal do elastômero, responsável pelas propriedades físico-mecânicas finais dos artefatos (2).

Dentre as diversas técnicas, a desvulcanização por micro-ondas apresenta algumas vantagens que a torna uma das mais promissoras no contexto da reciclagem de elastômeros. Essas incluem o tratamento de grandes quantidades de material, possibilidade de processo contínuo e fácil ajuste dos parâmetros de processo, tais como a fonte de energia e o tempo de tratamento. Este último é particularmente importante, uma vez que cada tipo de elastômero, com suas características próprias, necessita de um grau específico de desvulcanização, de modo a produzir um material útil (3).

Em um trabalho recentemente desenvolvido por Zanchet e colaboradores (4), composições de copolímero de butadieno e estireno (SBR) foram desenvolvidas contendo apenas o resíduo de SBR desvulcanizado por micro-ondas. As propriedades mecânicas apresentaram valores de retenção de 25% para resistência à tração, e de 41%

para a resistência ao rasgamento, em comparação à amostra controle preparada com SBR virgem. Devido à falta de adesão entre as partículas, esse processo indicou que somente a revulcanização do SBR desvulcanizado não foi eficiente para a produção de um artefato com aplicação tecnológica.

Outra alternativa que vem sendo aplicada e estudada nas indústrias de reciclagem e centros de pesquisas (5-11) é a incorporação de resíduos de artefatos elastoméricos como carga em formulações com elastômero virgem. Em outro estudo realizado por Zanchet e colaboradores (12), quantidades diferentes de resíduo vulcanizado de SBR (SBR-r) foram incorporados em uma matriz virgem de SBR. Os resultados reométricos e as propriedades mecânicas mostraram que o melhor desempenho foi alcançado para a formulação contendo 80 phr de SBR-r (SBR/SBR-r 80 phr).

Neste contexto, essa composição (SBR/SBR-r 80 phr) foi escolhida para o desenvolvimento de um novo estudo, onde o resíduo foi previamente desvulcanizado em micro-ondas, antes da incorporação na matriz virgem. Esse tratamento teve por objetivo melhorar a adesão resíduo-matriz e conseqüentemente as propriedades finais do artefato. Inicialmente foi avaliado o tempo ideal de desvulcanização do SBR-r no micro-ondas, a fim de promover uma melhor interação com a matriz de SBR. Em seguida, as propriedades reométricas, físicas e mecânicas dos compósitos obtidos foram determinadas. Por fim, considerando-se que a exposição de materiais elastoméricos em ambientes oxidantes pode resultar em uma perda de propriedades mecânicas (4, 13-16), os compósitos desenvolvidos foram submetidos a dois processos de envelhecimento acelerado (estufa com circulação de ar e câmara de UV). As propriedades mecânicas foram então avaliadas e comparadas às amostras sem envelhecimento. As mudanças nas

características químicas, devido ao envelhecimento, foram igualmente avaliadas através de densidade de ligações cruzadas e de ATR-FTIR.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Elastômeros

As borrachas ou elastômeros são materiais poliméricos com ampla utilização 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 matéria-prima utilizada pode ter origem sintética ou natural (17,18).

Uma das vantagens do uso de um elastômero está na sua capacidade de recuperar as dimensões originais, quando submetido a esforço ou deformação. Esse comportamento está associado ao tipo de ligação química de suas moléculas e sua característica viscoelástica, onde o elastômero se comporta simultaneamente como sólido elástico e um fluido viscoso (18).

A escolha entre os diversos elastômeros para uma determinada aplicação se concentra nas propriedades oferecidas e, além disso, no processamento, no custo e na disponibilidade de mercado. As propriedades finais da composição dependem, no geral, da formulação escolhida, da densidade de ligações cruzadas (Figura 1), do tipo e da quantidade de carga (5).

Quando as condições reais de trabalho envolvendo materiais elastoméricos são consideradas, propriedades mecânicas como resistência à tração, módulo, alongamento na ruptura e resistência à abrasão se fazem necessárias. O processo de otimização de 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 que faz parte do desenvolvimento de uma formulação para um determinado artefato (17).

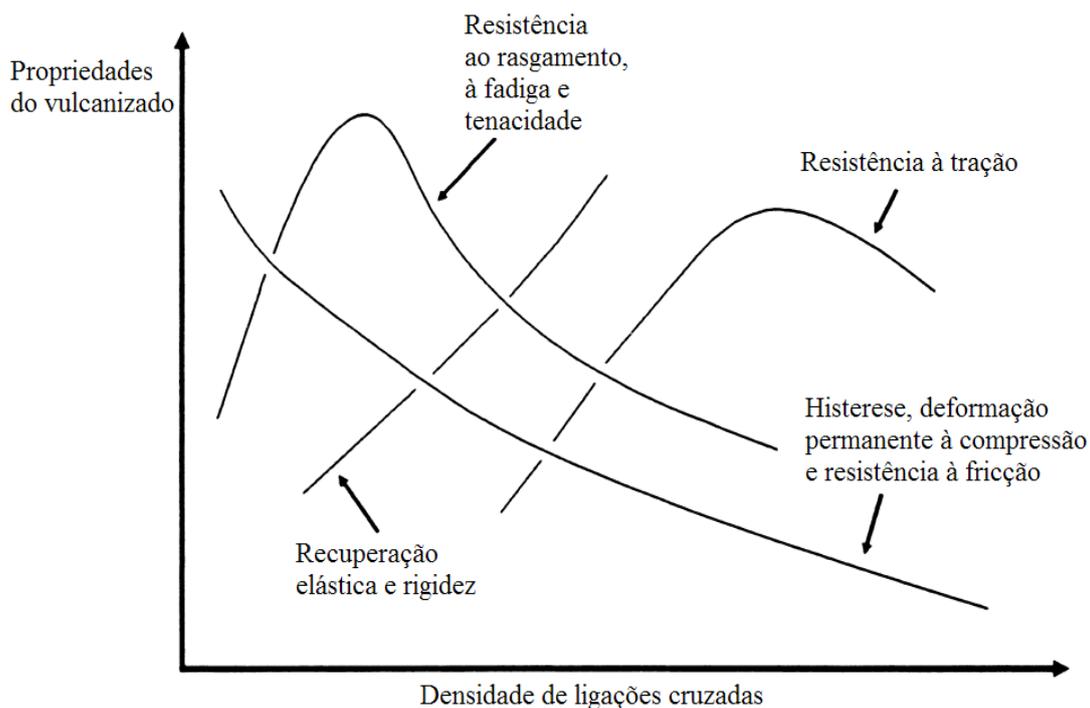


Figura 1: Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas (5).

Atualmente, as indústrias de transporte e automotiva são responsáveis pelo consumo de $2/3$ do total de elastômeros sintéticos e naturais produzidos, dos quais 90% são destinados aos pneumáticos e o restante a peças técnicas diversas, tais como mangueiras, perfis de portas e janelas, tapetes, entre outras (18).

Durante o processo produtivo dos artefatos elastoméricos, em geral, estima-se que seja gerado cerca de 10% de resíduos (19). Essa quantidade se torna significativa quando o consumo, no ano de 2010 na América Latina, foi de 887 milhões de toneladas de elastômero sintético e 613 milhões de toneladas de elastômero natural, segundo a International Rubber Study Group (19). A Tabela 1 apresenta o consumo de elastômeros no mundo em 2008, 2009 e 2010.

Tabela 1: Consumo de elastômeros no mundo (19).

Consumo (toneladas)			
Elastômero natural	2008	2009	2010
América do Norte	1179	790	1071
América Latina	587	488	613
Estados Unidos	1256	829	1132
Europa	228	176	226
África	126	94	102
Ásia/Oceania	6854	6984	7617
Total	10175	9329	10765
Elastômero sintético	2008	2009	2010
América do Norte	1858	1606	1925
América Latina	848	762	887
Estados Unidos	2351	1951	2400
Europa	893	675	844
África	113	99	113
Ásia/Oceania	6306	6819	7611
Total	12658	12019	13845

2.2 Copolímero de butadieno e estireno (SBR)

O copolímero de butadieno e estireno (SBR) (Figura 2) foi sintetizado pela primeira vez na Alemanha, em 1929, e foi chamado de Buna S. A sua produção em larga escala iniciou-se em 1937, durante a Segunda Guerra Mundial, na Alemanha, e em 1942, nos Estados Unidos, como GR-S. Na década de 1950, o nome SBR foi introduzido, passando a ser a abreviação universalmente aceita para esse copolímero (20-22).

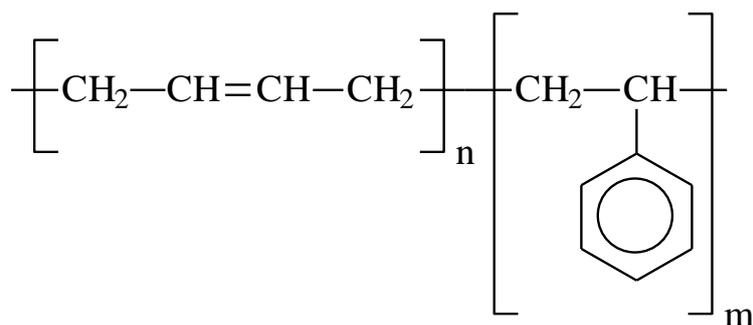


Figura 2: Fórmula estrutural do copolímero de butadieno e estireno (SBR).

A polimerização do SBR pode ser realizada pela técnica de emulsão ou por solução. O SBR produzido por polimerização em emulsão (ESBR) foi a primeira a ser desenvolvida e é o mais utilizada, devido ao bom balanço entre propriedades e custo (23). O SBR produzido por polimerização em solução (SSBR), desenvolvido na década de 1960, possui algumas vantagens, como cura mais rápida e melhores propriedades de resistência ao rasgamento e à abrasão (21). O consumo nacional de SBR está em constante crescimento (Figura 3). As estatísticas e estimativas projetadas para o período de 2005 a 2012 mostram que o SBR é o que mais apresenta crescimento dentre os elastômeros sintéticos (24). Este fato está diretamente ligado ao aumento do consumo de elastômero para a fabricação de pneus, pois cerca de 70% do SBR que é produzido é utilizado para essa finalidade. O restante, devido principalmente a sua razoável resistência ao envelhecimento, ótima resistência à abrasão e boas propriedades a baixas temperaturas, além do baixo custo, é utilizado em diversas aplicações na indústria de artefatos elastoméricos. Exemplos dessas aplicações incluem artefatos moldados, correias, mangueiras, solados de calçados, perfis de vedação, recobrimento de cilindros e isolamento de cabos (7).

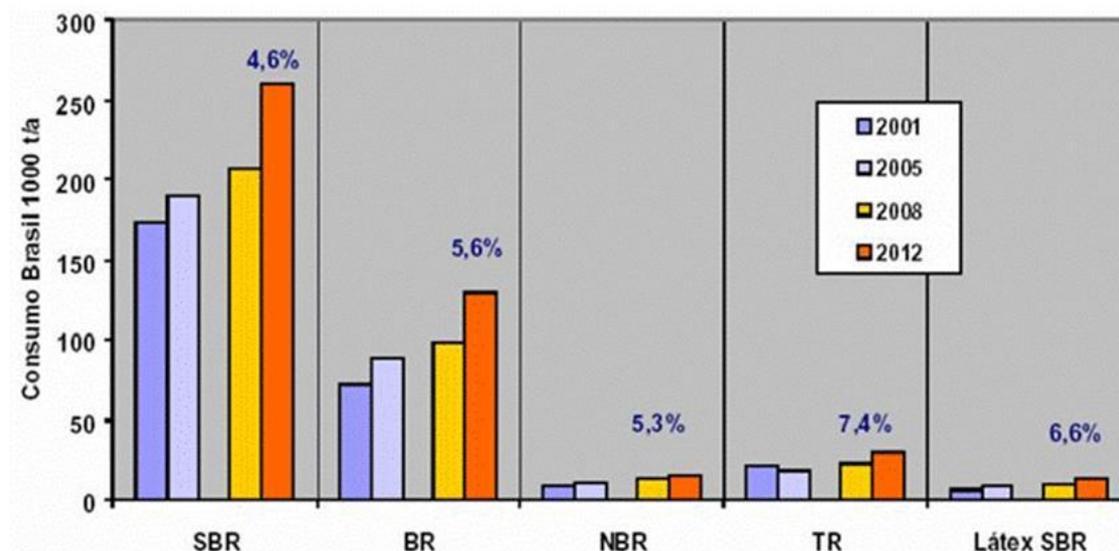


Figura 3: Consumo nacional de elastômeros sintéticos no período de 2005 a 2012 (24).

2.3 Formulação de elastômero

Uma formulação de elastômero é a arte e a ciência de selecionar elastômeros e aditivos para se obter uma mistura que proporcione as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas desejadas ao produto final (25).

Os objetivos principais de uma formulação de elastômero são:

- ✓ assegurar ao produto final as propriedades requeridas para que satisfaça as exigências de uso;
- ✓ alcançar as características necessárias para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis;
- ✓ obter as propriedades e processabilidade desejáveis no mais baixo custo possível.

Na formulação de um composto de elastômero, utilizam-se vários ingredientes cujo número pode ser superior a dez. Cada um tem a função específica e correspondente impacto nas propriedades, na processabilidade e no preço do composto.

Os ingredientes que integram uma formulação podem ser classificados como:

Elastômero: escolhido principalmente pelas propriedades químicas exigidas, como resistência a solventes, a óleos, ao ozônio e a produtos químicos (25);

Plastificantes ou peptizantes: têm a função de reduzir a viscosidade durante a mastigação, para facilitar a absorção dos demais ingredientes (25);

Aceleradores: reduzem o tempo de vulcanização, melhorando as propriedades físicas e a resistência ao envelhecimento das composições (25);

Ativadores: acentuam a ação dos aceleradores, aumentando a velocidade de vulcanização (25);

Antidegradantes e agentes de proteção: são substâncias adicionadas ao elastômero com o intuito de retardar o envelhecimento do produto final (25);

Cargas: ingredientes usados para reforçar as propriedades físicas de um elastômero, além de dar certas características de processamento, reduzir custo e dar reforço ao artefato final (25). São divididas em dois grupos: (i) as cargas inertes ou de enchimento que visam reduzir os custos sem afetar às propriedades mecânicas do artefato, e (ii) as cargas reforçadoras que melhoram as propriedades físicas, como resistência à tração, ao rasgamento e à abrasão. As mesmas possuem complexa estrutura tridimensional, grande área superficial e superfície ativa que favorece a interação com a matriz. Essencialmente, duas classes de minerais em pó oferecem característica de reforço: o negro de fumo e a sílica (26,27).

Um dos parâmetros mais importantes do efeito da carga em composições elastoméricas é o tamanho da partícula (Figura 4). Partículas maiores que 1000 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 que promovem modificações nas propriedades reológicas do material, relacionadas à forte interação entre o elastômero e as partículas (27).

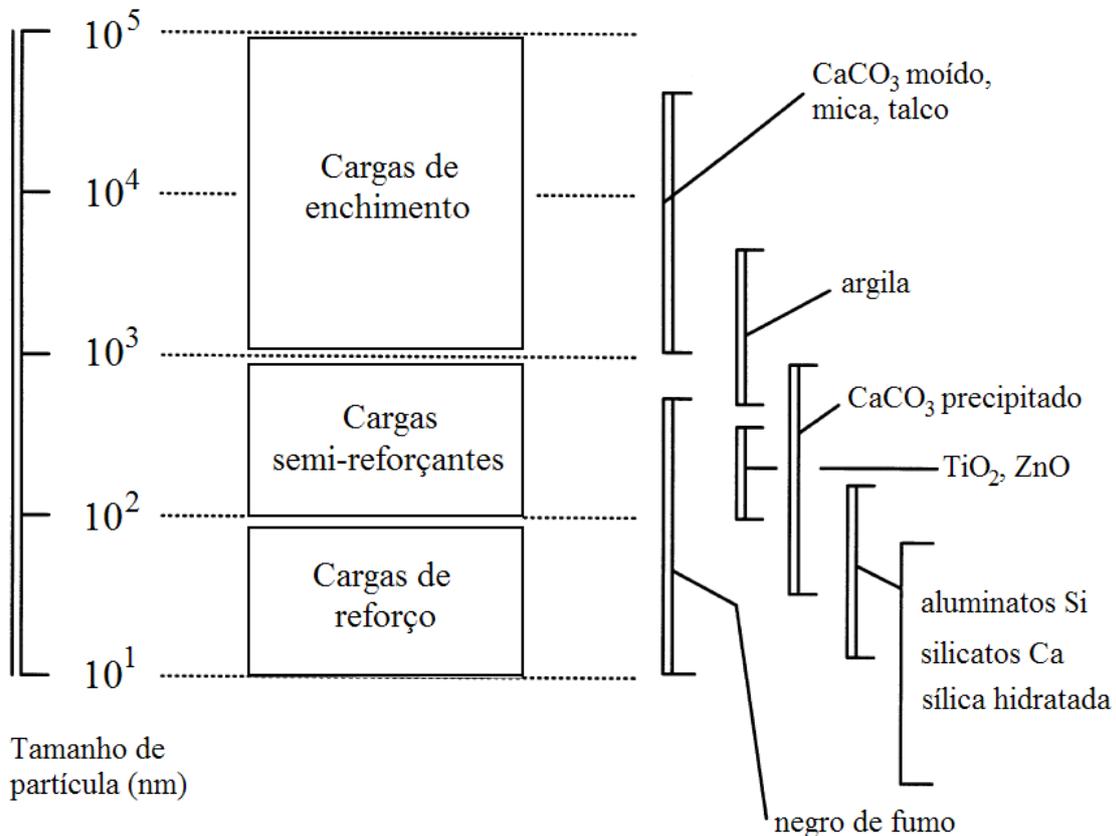


Figura 4: Classificação das cargas de acordo com o tamanho de partícula. Adaptado de (27).

2.4 Processos comumente utilizados na recuperação de elastômeros vulcanizados

Devido à presença de ligações cruzadas na estrutura, os resíduos elastoméricos não se degradam facilmente e os elastômeros não podem ser reaproveitados como os termoplásticos, que são moídos e reprocessados, pois fundem com o aquecimento. O foco das pesquisas mais recentes está relacionado a processos que não gerem resíduos perigosos e que possam ser conduzidos diretamente na indústria produtora de artefatos de elastômero (5). A maioria dos trabalhos publicados em relação à reutilização de

resíduos elastoméricos trata de resíduos de pneu, já que aproximadamente 70% de todo o elastômero consumido é utilizado na produção desses artefatos. Isso significa que mercados novos e talvez totalmente diferentes para reciclagem de elastômeros precisam ser identificados e desenvolvidos (7).

Existem alternativas para a reutilização dos resíduos elastoméricos, tais como a reutilização em superfícies de quadras esportivas, incineração, incorporação no asfalto, regeneração e utilização do pó em novas composições. Dentre essas, com exceção da utilização no asfalto, nenhuma utiliza uma quantidade considerável de resíduos, deixando o problema sem solução (5,7).

A regeneração de produtos à base de elastômeros vulcanizados consiste na quebra de ligações do tipo C-C, C-S e S-S, gerando uma massa elastomérica degradada, potencialmente com condições de substituir o elastômero virgem (28).

A regeneração de produtos elastoméricos 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 (5).

A regeneração ou desvulcanização não é apenas a reversão do processo de vulcanização, responsável pela formação de ligações cruzadas. Durante a desvulcanização, ocorre uma série de modificações no material, que lhe conferem propriedades diferentes do elastômero não vulcanizado. Dentre essas modificações estão a quebra das ligações cruzadas; a quebra de ligações C-C e C=C da cadeia principal; a formação de estruturas secundárias na cadeia do polímero, devido à quebra das ligações químicas e o aparecimento de radicais livres; a formação de ramificações e a diminuição da massa molar do polímero. Essas modificações refletem diretamente nas propriedades

mecânicas e reológicas do material reciclado e ocorrem em maior ou menor extensão, dependendo do processo de desvulcanização utilizado (22).

A utilização de regenerados é vantajosa tanto na incorporação em novas formulações, pois a interação do regenerado com a elastômero virgem é melhorada (29-32), quanto na utilização em formulações elaboradas somente com regenerado, o que é possibilitado por alguns processos de regeneração (33-35).

2.4.1 Desvulcanização por micro-ondas

Dentre as técnicas de desvulcanização descritas na literatura, uma das mais promissoras é a desvulcanização através de micro-ondas (36, 37). Esse processo é rápido, e a recuperação de propriedades do elastômero revulcanizado pode chegar a 90% (2).

A desvulcanização, através de micro-ondas (2, 36, 37), é um processo de natureza física, ou seja, não envolve reagentes químicos, permitindo a aplicação de alta quantidade de energia ao material em um tempo curto resultando em alta produtividade.

Essa técnica apresenta algumas vantagens que a torna uma das mais promissoras na reciclagem de elastômeros (2, 3). Essas vantagens incluem o tratamento de grandes quantidades de material, possibilidade de processo contínuo e fácil ajuste dos parâmetros de processo, tais como a fonte de energia e o tempo de tratamento. Esse último é particularmente importante, uma vez que cada tipo de elastômero, com suas características próprias, necessita de um grau específico de desvulcanização, de modo a produzir um material útil (37).

Nesse sentido, Pistor e colaboradores (38) avaliaram a utilização de micro-ondas para a desvulcanização de um resíduo elastomérico de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM-r), variando o tempo de desvulcanização de 1 a 5 min. Os resultados

mostraram que, com apenas 5 min de tratamento, ocorre a degradação do elastômero. No trabalho de Zanchet e colaboradores (4) foi estudado a revulcanização de resíduos de SBR desvulcanizados de 1 a 4 min em micro-ondas. Os resultados indicaram que em 3 e 4 min de desvulcanização ocorreram perdas significativas das propriedades mecânicas dos artefatos obtidos, devido à degradação do material causado pelas micro-ondas. Em outro trabalho de Scuracchio e colaboradores (37), foi estudado a desvulcanização de um resíduo de pneus em micro-ondas, com tempo de exposição variando de 1 a 5 min. De acordo com os resultados, o processo de desvulcanização em 4 min mostrou-se viável para produzir um material passível de ser moldado, de forma semelhante a um elastômero virgem.

Apesar do processo de desvulcanização por micro-ondas ser conhecido desde o final da década de 1970 (38), a literatura que descreve as propriedades do material desvulcanizado (4, 11, 36-40) e dos artefatos que podem ser produzidos com o mesmo é ainda bastante limitada (4, 11). Isto tem reduzido tanto o campo de aplicação destes materiais quanto o entendimento do processo de desvulcanização em si. O processamento de materiais através de micro-ondas é uma tecnologia relativamente nova, a qual tem gerado alternativas para a melhoria de algumas propriedades de materiais, além de apresentar vantagens econômicas sobre outros tipos de reciclagem, como o menor gasto de energia e redução do tempo de processamento. Essas vantagens são devidas principalmente ao aquecimento, o qual gera pequenos gradientes de temperatura no material, em comparação a outras técnicas de aquecimento por condução ou convecção, onde o aquecimento se faz a partir da superfície do material (22).

De forma geral, a desvulcanização através das micro-ondas se dá devido ao aquecimento da amostra, que provoca a quebra das ligações cruzadas. A situação ideal é que a quantidade de energia das micro-ondas absorvida pela amostra seja elevada o

suficiente para quebrar as ligações S-S e C-S das ligações cruzadas, porém não o suficiente para quebrar as ligações C-C e C=C da cadeia principal do polímero (1, 2, 22).

O aquecimento de um material através de micro-ondas é possível quando existe uma interação molecular com o campo eletromagnético aplicado. Porém, alguns elastômeros sintéticos, como o EPDM são apolares, apresentando baixa absorção de micro-ondas. Essa dificuldade é contornada pela utilização de cargas que apresentem boa condutividade térmica e elétrica, como o negro de fumo (41). Portanto, o processo de desvulcanização por micro-ondas pode gerar a quebra das ligações cruzadas dos elastômeros (42), e o negro de fumo contido na formulação de elastômeros vulcanizados favorece a absorção dessas micro-ondas (41-44).

Com relação ao equipamento de desvulcanização, este tem sido descrito em patentes, tanto através de um processo contínuo como um em batelada. No processo em batelada, o material é tratado em fornos fechados como está demonstrado na Figura 5.

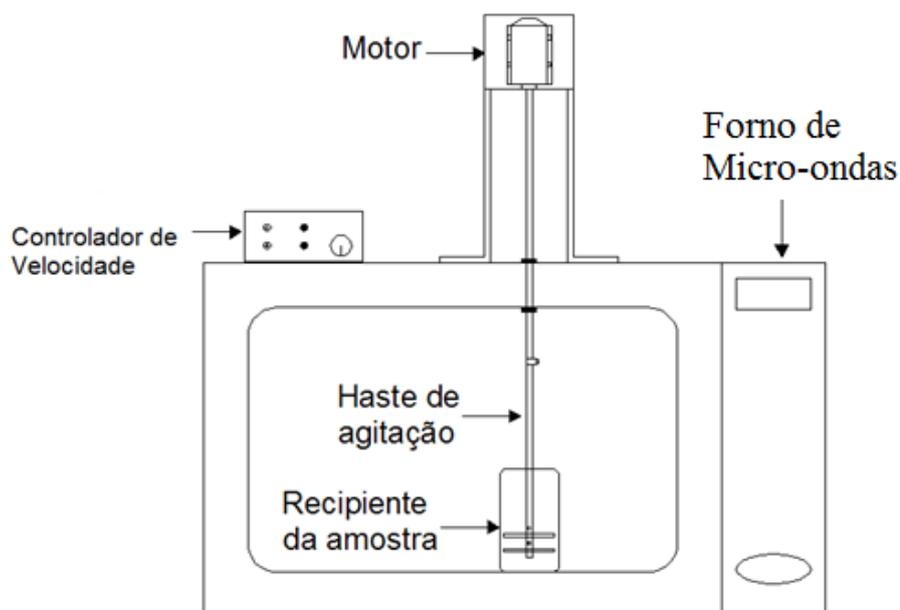


Figura 5: Sistema de desvulcanização por micro-ondas em batelada (39).

Devido ao surgimento de novas propriedades no material desvulcanizado torna-se necessário realizar uma caracterização completa desses materiais. Esta caracterização tem dois objetivos principais: permitir um conhecimento teórico dos processos que ocorrem durante a desvulcanização, possibilitando, dessa forma, melhorias no processo; e ampliar a faixa de possíveis aplicações deste material, assim como ocorre com qualquer material novo (37). Dentre as vantagens da utilização de elastômeros desvulcanizados, destacam-se:

Redução no tempo de mistura – em muitos casos, durante a regeneração o material passa por um rigoroso processo de degradação e, portanto, requer menor tempo para incorporar novos aditivos, além de gerar menor quantidade de calor durante as novas misturas, comparado ao elastômero virgem (2, 45).

Influência sobre as propriedades de cura – em geral, composições contendo elastômero regenerado apresentam menor tempo de cura do que composições somente com elastômeros virgens. Nesse caso, pode-se adicionar menor teor de enxofre, o que também minimiza o risco de afloramento superficial (2, 45).

Facilidades na calandragem e extrusão – o elastômero regenerado é rapidamente calandrado e extrusado. A cisão de cadeias e das ligações cruzadas fragmenta a massa elastomérica e produz pequenos núcleos reticulados. Essa estrutura gera estabilidade dimensional no resíduo, de modo que o inchamento do extrusado na extrusão e o encolhimento na calandragem são reduzidos e, portanto, o elastômero assim transformado requer menor tempo de descanso no processo (2, 45).

Influência sobre o envelhecimento – foram relatados estudos em que compostos contendo elastômero regenerado apresentaram menor tendência à reversão das ligações cruzadas, indicando melhor resistência ao envelhecimento (2, 45).

2.4.2 A utilização dos resíduos elastoméricos como carga em novas formulações

No processo de recuperação, os resíduos elastoméricos vulcanizados sofrem primeiramente uma moagem, visando a obtenção de grânulos, na faixa de 28 a 35 mesh (0,425 a 0,600 mm) que, segundo Bilgili e colaboradores (16), é a granulometria adequada para incorporação em misturas.

O pó de elastômero reciclado tem sido reconhecido como um material de valor e que pode ser reutilizado no processamento de muitos materiais. A mistura desse pó, em formulações com elastômero virgem, e sua subsequente vulcanização tem expandido as aplicações do elastômero reciclado na produção de novos produtos (46). A caracterização do resíduo para qualquer incorporação é primordial quando a mesma ocorre em composições do processo produtivo, pois se pode buscar um desempenho técnico semelhante à formulação virgem (sem resíduo), mantendo-se propriedades de interesse tecnológico com a possibilidade de redução dos custos da formulação (12, 47). Nesse contexto, Zanchet e colaboradores (12) desenvolveram composições de SBR sem negro de fumo contendo diferentes teores de resíduos de SBR vulcanizados. As composições foram analisadas mecanicamente através de ensaios de resistência à tração.

Os resultados obtidos indicaram que o teor ótimo de resíduo de SBR que pode ser incorporado em matriz virgem é de 80 phr, que é justificado pelos valores máximos de tensão e alongamento na ruptura (Figura 6). Em outro trabalho de Carli e colaboradores (17) foram desenvolvidas formulações com negro de fumo contendo SBR-r. Os autores verificaram que o SBR-r pode ser classificado como uma carga semi-reforçadora, até 50 phr.

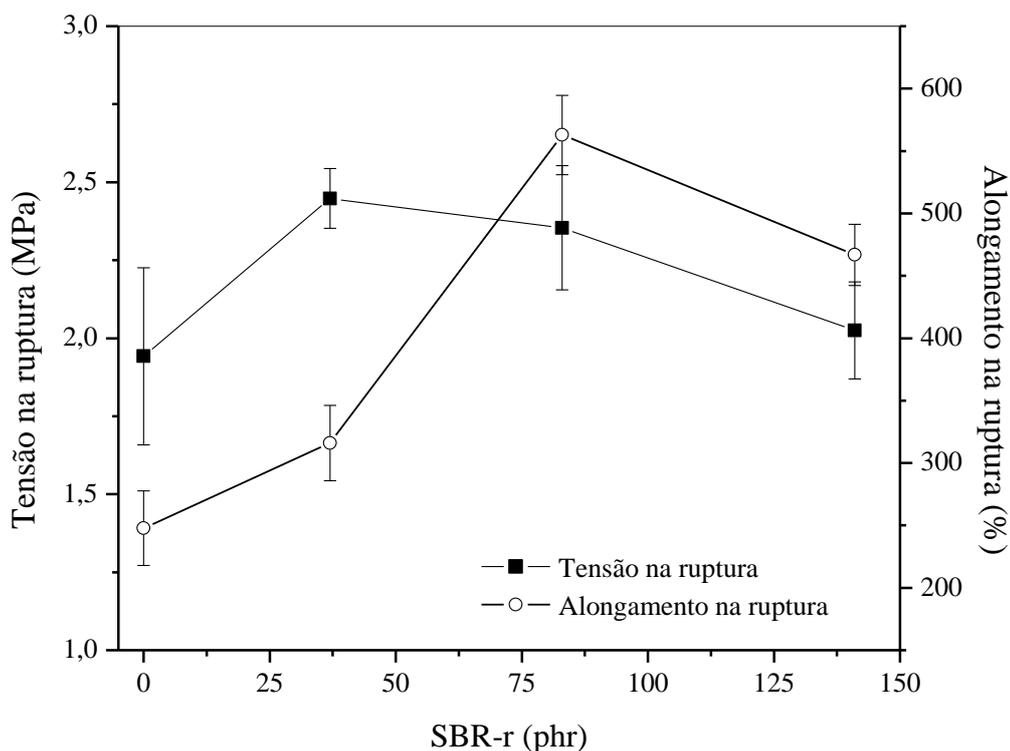


Figura 6: Tensão e alongamento na ruptura dos compostos de SBR/SBR-r (12)

2.5 Efeito do envelhecimento nas propriedades dos elastômeros

O envelhecimento de sistemas elastoméricos pode ser definido como o processo degradativo produzido pela interação entre um material e um ambiente, com alterações da estrutura e das propriedades dimensionais, tais como mecânicas, elétricas, químicas e/ou térmicas. É um processo químico complexo que ocorre sob influência do calor, oxigênio, luz, ozônio, tensão mecânica, e resulta em modificações das propriedades químicas e físicas, as quais são dependentes do tempo (48). Em composições de elastômeros, o termo “envelhecimento” está relacionado à cisão molecular, que resulta em cadeias menores e em um maior número de terminais de cadeia, e/ou em reticulação, o que gera uma estrutura de rede fortemente ligada (38).

As reações básicas que levam a essas modificações na estrutura química da cadeia polimérica podem ser descritas pelo mecanismo ilustrado na Figura 7.

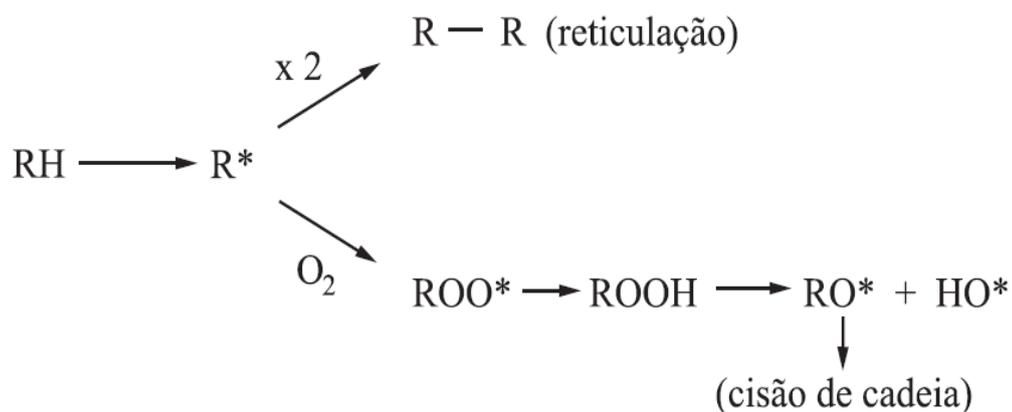


Figura 7: Mecanismos de reações de envelhecimento que ocorrem em elastômeros (48).

Na cisão das cadeias poliméricas ocorre um decréscimo na viscosidade do elastômero, porém quando existe a reticulação do mesmo, o material torna-se mais duro. A combinação de ambos os fenômenos resulta na formação de microfissuras (48). Portanto, conhecer as características do material elastomérico e as alterações relacionadas à cisão molecular e/ou reticulação podem determinar a viabilidade técnica da incorporação de resíduos em novas composições.

Na oxidação ocorre a reação de radicais livres, que são formados pela decomposição de hidroperóxidos com o oxigênio molecular e é acelerada pelo aumento da temperatura (49-51).

A radiação UV é um dos fatores mais efetivos para a degradação de materiais orgânicos através de foto-oxidação. Essa radiação causa modificações químicas irreversíveis que afetam as propriedades mecânicas dos materiais. A degradação pode tornar os materiais quebradiços com perda de resistência e mudança de cor, afetando o tempo de vida dos que são expostos ao tempo (52).

A degradação termo-oxidativa para os elastômeros, principalmente para o SBR, ocorre por dois mecanismos. O primeiro deles é a cisão- β das unidades butilênicas, pela ação do oxigênio em suas ligações C=C, tornando-o mais macio e pegajoso. Por outro lado, a exposição à degradação pode promover despolimerização do estireno e/ou cisão com restituição da dupla ligação. O processo seguinte, induzido pelos radicais formados na degradação de cada unidade, é a formação de ligações cruzadas (3, 13-15, 52). Para esse último caso, o resultado é a transformação do material para duro e quebradiço (53).

Mohanraj e colaboradores (54) monitoraram as reações de termodegradação de SBR por espectroscopia de infravermelho. De acordo com esses autores, no tratamento térmico, a remoção de um radical livre (H^\bullet) gera macroradical livre nos átomos de carbono da unidade diênica, que reage com o oxigênio do ar, o que resulta na formação de carbonilas ou dupla ligação.

Na literatura o envelhecimento de formulações elastoméricas ainda está aberto para novas discussões. Alguns grupos de pesquisa têm estudado o envelhecimento de composições de elastômeros convencionais (sem resíduos) (3, 15 50 55-57). Entretanto, estudos sobre o envelhecimento de formulações contendo resíduos ainda são bastante limitados (4, 15, 17, 56).

3 . MÉTODOS E TÉCNICAS

3.1 Coleta, moagem e caracterização do resíduo de SBR

3.1.1 Coleta

O resíduo de SBR (Figura 8) foi coletado na Empresa Ciaflex Indústria de Elastômeros Ltda., entre os dias 2 de julho e 11 de agosto de 2007, de acordo com a norma ASTM E 300-03 (58), totalizando uma amostra de aproximadamente 24 kg (48).



Figura 8: Resíduos de perfis expandidos de SBR.

3.1.2 Moagem

A moagem dos resíduos de SBR (aproximadamente 12 kg) foi realizada no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul. Primeiramente, as aparas de elastômero foram cortadas em serra-fita (construção própria), de forma a atingir um comprimento aproximado de 10 cm. Em seguida, as mesmas foram submetidas a um aglutinador (SEIBT, modelo AS 30/500) e a um moinho de facas (Marconi, modelo MA 580), de modo a obter um material com distribuição de tamanho

de partícula < 0,60 mm que, de acordo com literatura (16), é a faixa adequada para incorporação em novas composições. 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), de acordo com a Tabela 2 (16).

Tabela 2: Classificação do pó de borracha (16).

Classificação	Tamanho de partícula	
	µm	Mesh
Grosso	1400 - 500	12 - 30
Minúsculo	500 - 300	30 - 47
Fino	300 - 75	47 - 200
Ultrafino	< 75	< 200

3.1.3 Caracterização

O pó obtido, denominado de SBR-r, foi caracterizado através de métodos físicos, térmicos e químicos (28). A caracterização física é importante para identificar as possibilidades de utilização final do pó, e envolveu a determinação de distribuição de tamanho de partícula e caracterização da superfície.

A caracterização térmica, através de análise termogravimétrica (TGA), pode avaliar a estabilidade térmica do pó ao calor, além de determinar a composição parcial do mesmo. Através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi possível avaliar a presença de enxofre vulcanizável residual (28).

3.1.3.1 Classificação granulométrica

A distribuição do tamanho de partícula foi determinada através de análise granulométrica, de acordo com a norma ASTM D 5644-01 (60), utilizando peneiras de 20, 25, 28, 35, 48 e 65 mesh.

3.1.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização da superfície do pó foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura Philips SL 30. A superfície das amostras foi primeiramente recoberta com uma fina camada de ouro em um metalizador P-S2 Diode Sputtering System.

3.1.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

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

Uma segunda análise de TGA foi realizada para a quantificação do negro de fumo presente na amostra, segundo a norma ASTM D 6370-03 (61). A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de 50 mL min^{-1} de nitrogênio, até 450°C e, após essa temperatura, utilizou-se um fluxo de 63 mL min^{-1} de ar artificial, até 800°C .

3.1.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para verificar a presença de enxofre e aceleradores residuais que poderiam levar à vulcanização. A análise foi realizada em um

equipamento Shimadzu, modelo DSC-50, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 20°C a 300°C, a uma taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹. A massa de amostra utilizada de aproximadamente 10 mg.

3.2 Tratamento do SBR-r por micro-ondas

O SBR-r foi tratado em um aparelho de micro-ondas adaptado, consistindo de um forno de micro-ondas doméstico Electrolux 27E e um sistema de agitação. A potência do magnetron foi ajustada em 900 W. Uma amostra de 100 g de SBR-r foi colocada em um béquer de 600 mL, sob velocidade de agitação de 40 rpm. A variável de processamento considerada foi o tempo de exposição, que foi baseado na literatura (4, 37, 39) e que variou de 1 a 3 min. A temperatura do SBR-r foi determinada com um termostato Dimelthoz, imediatamente após a retirada do resíduo do aparelho.

3.2.1 Determinação do teor de gel do SBR-r desvulcanizado

A determinação do teor de gel foi realizada em triplicata. Primeiramente, foi realizada a extração do óleo com acetona por Soxhlet, durante 12 h. Em seguida, uma amostra de aproximadamente 1 g, foi submetida à extração com tolueno, por mais 24 h. O resíduo removido foi submetido à secagem a 60°C, sob vácuo, durante 6 h. A análise determinou a porção solúvel (não reticulada) e a insolúvel (reticulada) do SBR-r, através da diferença de peso da amostra, antes e depois da extração. O cálculo do teor de gel foi determinado através das Equações 1 e 2 (16).

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

Equação 1

onde:

Mextraída é a massa percentual extraída do ensaio de determinação do gel;

Mresidual é a massa percentual de cargas obtida na análise de TGA.

$$\text{Teor de gel} = [100 - (\% \text{ de extração de material polimérico})] \quad \text{Equação 2}$$

3.3 Preparação e caracterização dos compósitos SBR/SBR-r 80 phr

3.3.1 Preparação das composições

Os compósitos de SBR/SBR-r foram preparados em um misturador de rolos EEMC, LAB 1.6 L (Figura 9), de acordo com a norma ASTM D 3185-99 (62), com 80 phr de SBR-r desvulcanizado em micro-ondas, sendo a formulação em phr : (SBR) 100; óxido de zinco (ZnO) 3, ácido esteárico 1; TBBS (n-terc-butil-2 benzotiazol-sulfenamida) 1, enxofre (S) 1,75. As amostras foram identificadas como SBR/SBR-r 80 phr e por um número correspondente ao tempo em minutos de exposição do SBR-r às micro-ondas. Uma formulação controle sem SBR-r foi também analisada em todos os casos.



Figura 9: Misturador de laboratório.

3.3.2 Características de cura

Os parâmetros de vulcanização foram obtidos em um reômetro de disco oscilatório Tech Pro, Rheotech OD+, de acordo com a norma ASTM D 2084-06 (63), à temperatura de 160°C, amplitude de deformação de 1°, e frequência de 1,67 Hz, com uma amostra de aproximadamente 6 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}), tempo de vulcanização (t_{90}) e CRI.

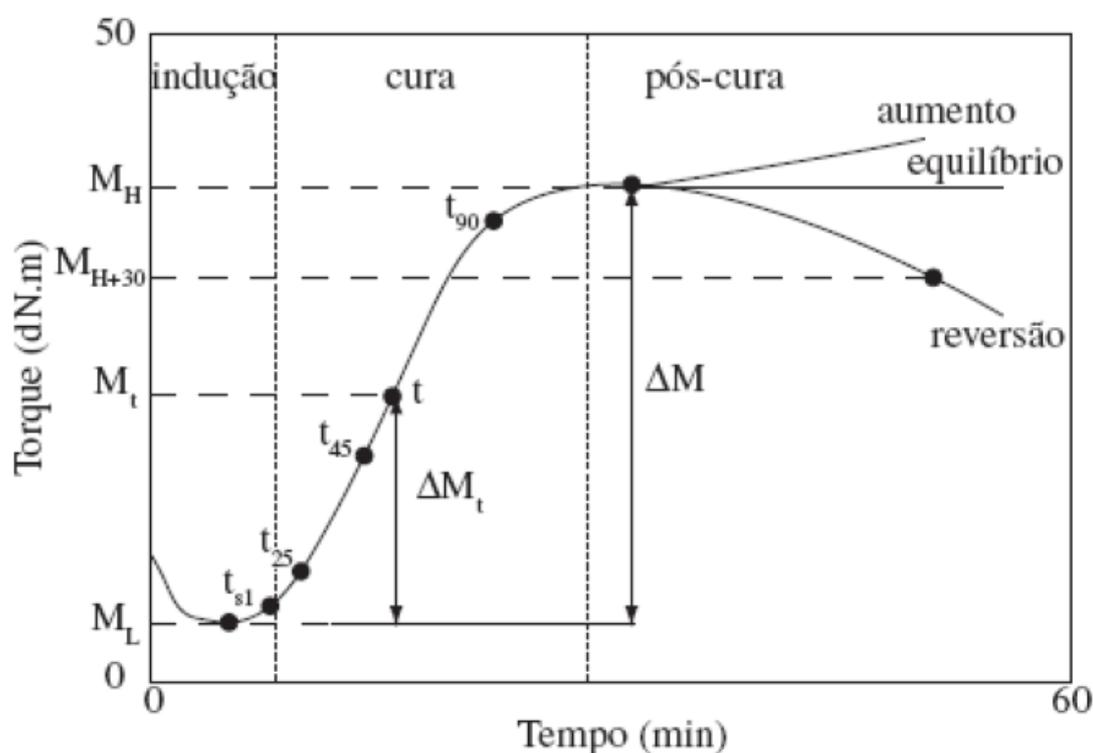


Figura 10: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque *versus* tempo (64).

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 3

$$M_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad \text{Equação 3}$$

onde:

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

M_H é o torque máximo (dN m);

M_L é o torque mínimo (dN m).

O CRI foi calculado a partir da Equação 4.

$$CRI = (100)/(t_{90} - t_{s1}) \quad \text{Equação 4}$$

3.3.3 Caracterização físico-mecânica

Os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento foram realizados em um instrumento EMIC DL-3000, de acordo com as normas ASTM D 412-06 A (65) e ASTM D 624-00 (66), respectivamente. O teste de deformação permanente à compressão foi conduzido a 23°C, por 22 h, de acordo com a ASTM D 395-b 03 (67). Um durômetro Shore A Teclock, GS709, foi utilizado para medir a dureza de acordo com a ASTM D 2240-05 (68). O teste de resiliência foi conduzido em um resiliômetro VEBTIW Rauenstein, conforme a norma ASTM D 1054-02 (69). Os testes foram conduzidos após 40 h de acondicionamento dos corpos-de-prova a 23°C ± 2°C e umidade relativa do ar de 50% ± 5%.

3.3.4 Envelhecimento acelerado

Para cada formulação, os corpos-de-prova foram submetidos ao envelhecimento acelerado em uma estufa com circulação forçada de ar e em uma câmara de envelhecimento artificial (câmara de UV). O envelhecimento térmico foi conduzido em uma estufa de circulação forçada de ar Erzinger 90/65/70 a 70°C durante 7 e 14 dias, de acordo com a norma ASTM D 573-04 (70). O envelhecimento artificial (teste de envelhecimento UV) foi conduzido de acordo com a norma ASTM G 154-06 (71) em uma câmara de UV a 50°C durante 240 e 480 h, em dois ciclos de 4 horas cada: 50% submetido à condensação e 50% submetido à radiação UVB. Os ensaios com os corpos de prova envelhecidos foram conduzidos após 40 h de acondicionamento dos mesmos, a 23°C ± 2°C e umidade relativa do ar de 50% ± 5%, de modo a atingir-se o equilíbrio térmico antes da medida de suas propriedades mecânicas. As propriedades dos compósitos de SBR/SBR-r envelhecidos foram determinadas de maneira análoga às medidas anteriores, e os resultados foram comparados com as amostras não-envelhecidas correspondentes. Os valores de retenção de propriedade foram determinados pela Equação 5.

$$\text{Valor de retenção de propriedade} = \left(\frac{P}{P_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 5}$$

onde:

P_0 e P são as propriedades das formulações antes e depois do processo de envelhecimento acelerado, respectivamente.

3.3.5 Densidade de ligações cruzadas

A caracterização química das amostras incluiu a determinação da densidade de ligações cruzadas. A densidade de reticulação $[X]$ foi obtida por meio de um experimento de inchamento, utilizando a equação de Flory-Rehner (72), com a correção de Kraus (73), baseada no fato de que os elastômeros vulcanizados incham até um certo grau de equilíbrio quando submersos em líquidos (16). Amostras com dimensões aproximadas de 20 x 20 x 2 mm foram submersas em heptano, ao abrigo da luz, a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 72 h. A propriedade foi determinada pela Equação 6.

$$[X] = \frac{-[\ln(1 - \nu_r) + \nu_r + \chi \nu_r^2]}{V_0 (\nu_r^{1/3} - \nu_r / 2)} \quad \text{Equação 6}$$

onde:

ν_r é a fração de volume de elastômero inchado;

χ é o parâmetro de interação polímero-solvente (0,59) (74);

V_0 é o volume molar de solvente ($147,47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) (74).

3.3.6 Refletância total atenuada - espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

As alterações químicas nas estruturas dos elastômeros devido ao envelhecimento foram acompanhadas por ATR-FTIR com 64 varreduras e uma resolução de 2 cm^{-1} , em um espectrofotômetro Nicolet 6700. Tanto a superfície do material, quanto uma área próxima ao centro da espessura da amostra (em uma profundidade de 1 mm), foram analisadas, antes e após o envelhecimento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do SBR-r

4.1.1 Classificação granulométrica

Os resultados referentes à classificação granulométrica do SBR-r estão apresentados na Figura 11 e na Tabela 3.

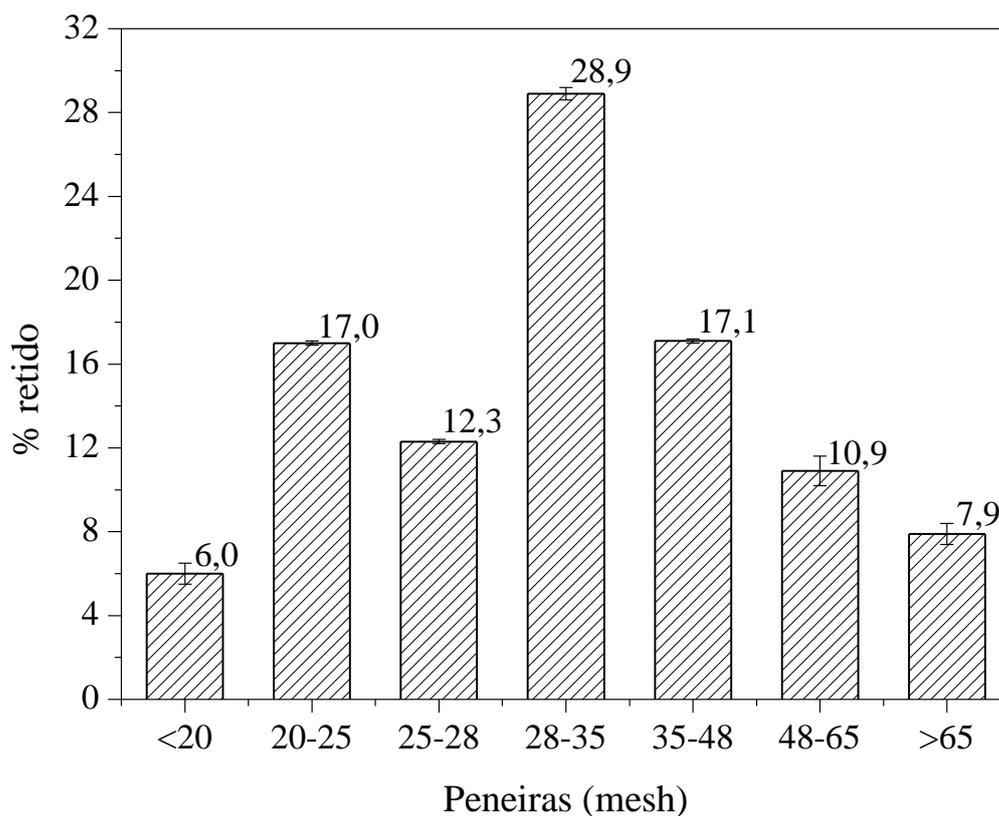


Figura 11: Distribuição do tamanho de partícula do SBR-r.

Como pode ser verificado 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 (16), 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 apresentou granulometria na faixa ideal para ser incorporação em misturas elastoméricas.

Tabela 3: 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

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 12 estão ilustradas as micrografias de uma amostra de SBR-r. Na Figura 12a, observa-se a distribuição do tamanho das partículas e seu formato irregular. Na Figura 12b, em detalhe, foi possível verificar a presença das cargas nas partículas do elastômero. A micrografia evidenciou 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, quando comparadas a partículas lisas e de formato esférico, obtidas por moagem criogênica (16).

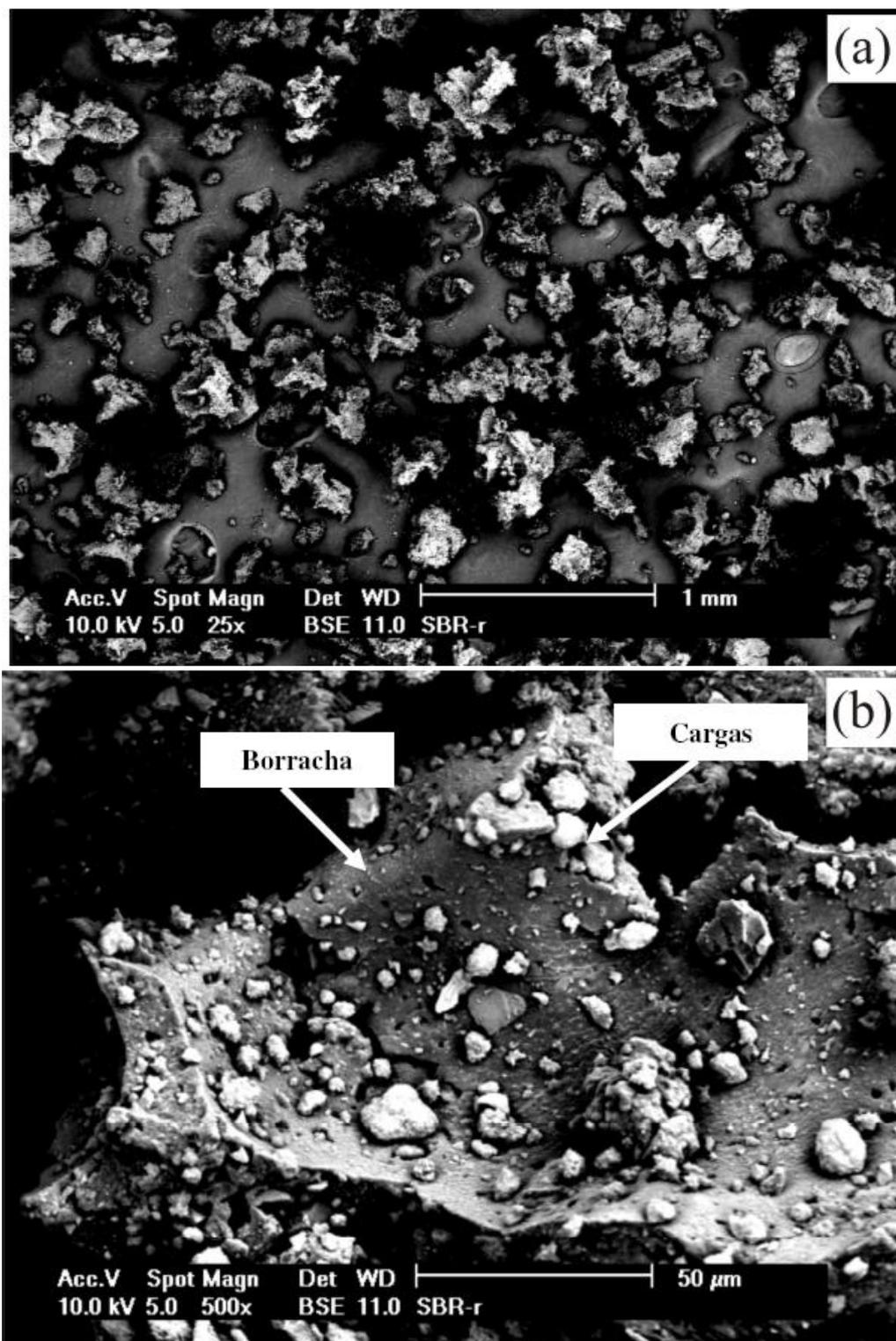


Figura 12: (a) Micrografias do SBR-r: (b) detalhe de (a).

A presença de cargas foi comprovada pela análise semiquantitativa de EDS como podemos ver na Figura 13.

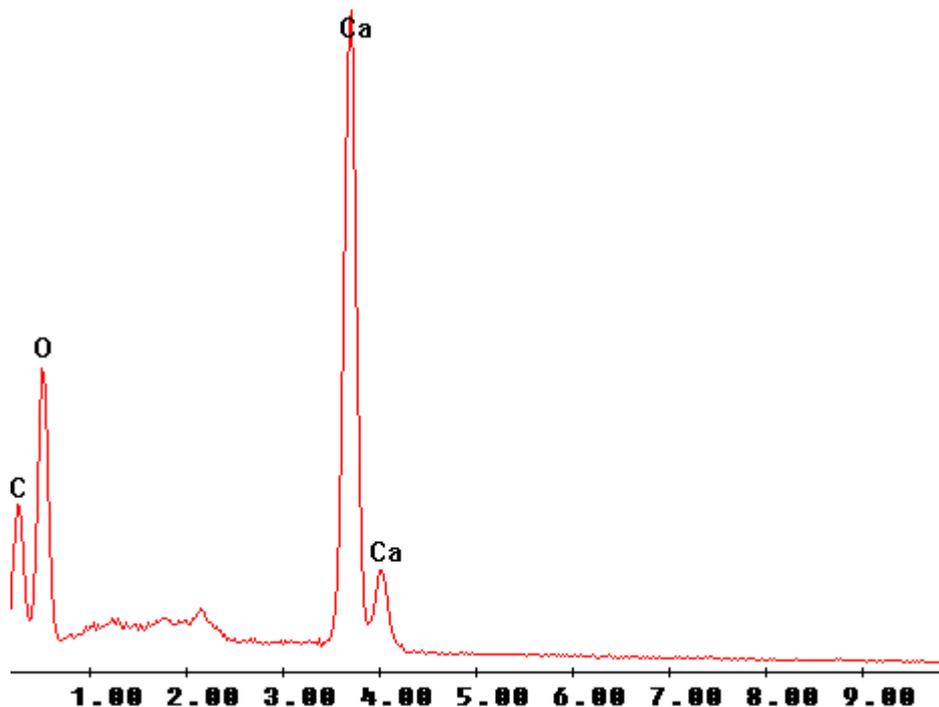


Figura 13: Mapeamento do SBR-r por EDS.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A composição parcial do resíduo SBR-r foi determinada, utilizando-se a análise de TGA. De acordo com a Figura 14, na análise realizada sob fluxo de N_2 , a primeira perda de massa ocorreu a $291^\circ C$, e corresponde à decomposição do óleo aromático presente na amostra (24,1%). A segunda perda mássica, a $465^\circ C$, refere-se à degradação do SBR (27,6%). A $754^\circ C$ ocorreu a terceira perda de massa, correspondente à liberação de CO_2 ocasionada pela decomposição do $CaCO_3$. A partir deste valor de temperatura, foi calculada a quantidade de $CaCO_3$ presente na amostra (34,1%).

Os resultados obtidos em uma segunda análise, porém sob fluxo de ar (Figura 15), mostram uma perda mássica a $545^\circ C$, referente a 12,1% da amostra, correspondendo ao teor de negro de fumo presente no resíduo. O restante (2,1%) corresponde a outros aditivos presentes na composição, tais como enxofre, aceleradores, ativadores, antidegradantes e agentes de proteção. A Tabela 4 apresenta a composição

parcial do SBR-r obtida por TGA em atmosferas distintas (fluxo de nitrogênio e fluxo de ar)

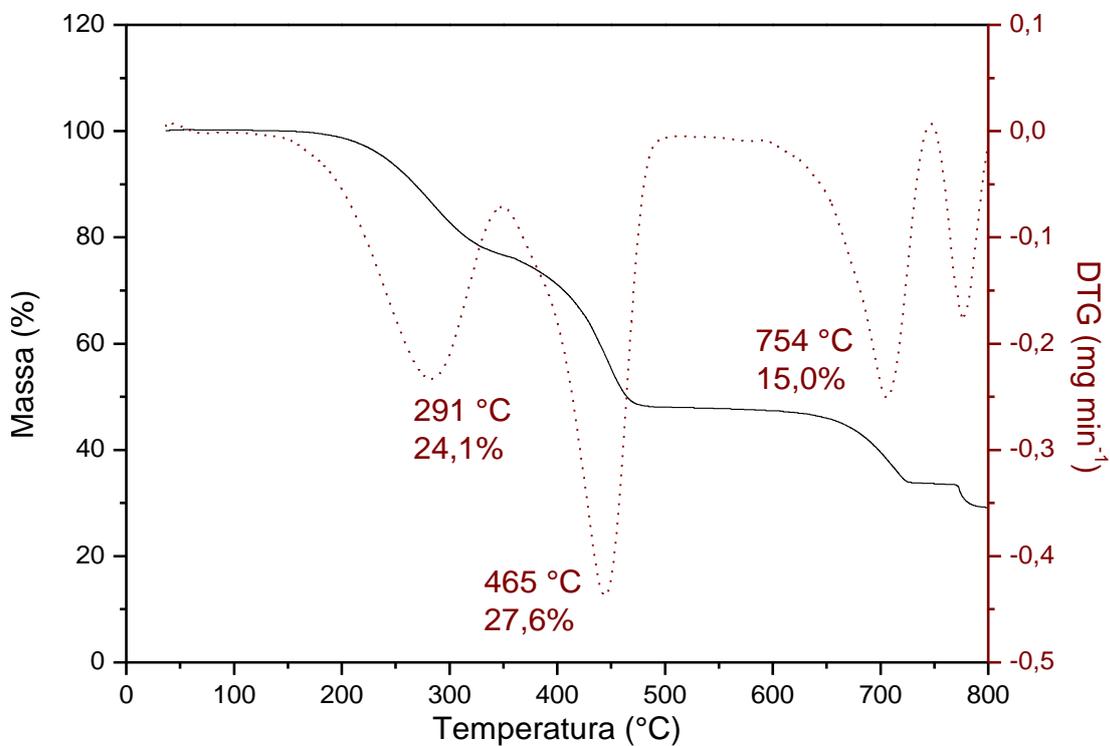


Figura 14: Curva de TGA do SBR-r sob fluxo de N₂.

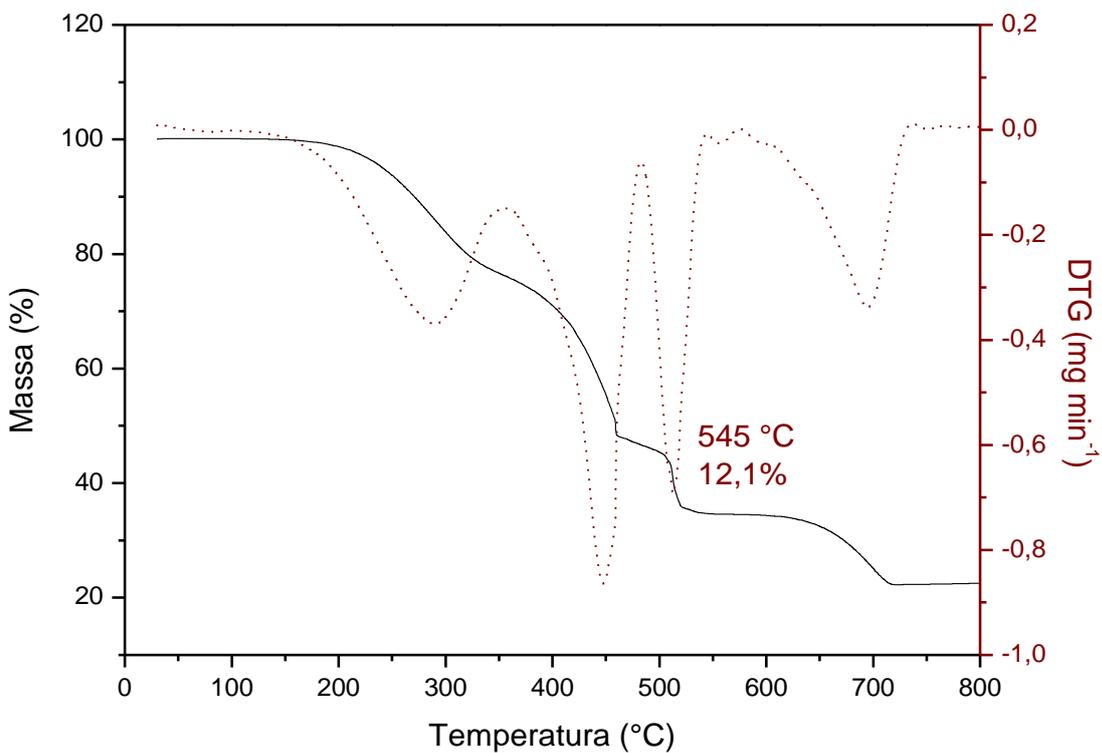


Figura 15: Curva de TGA do SBR-r sob fluxo de ar.

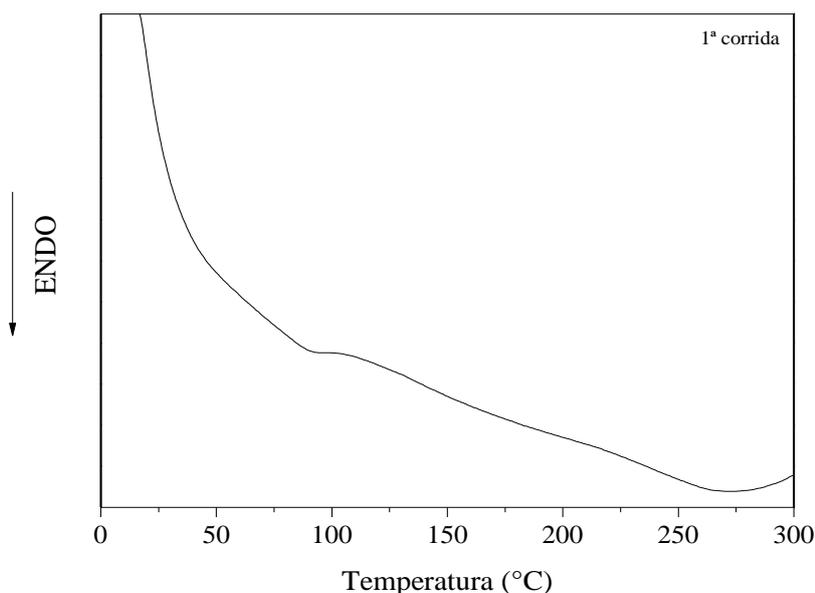
Tabela 4: Composição parcial do SBR-r obtida por análise termogravimétrica.

Componente	%	
	N ₂ (50 mL min ⁻¹)	Ar (67 mL min ⁻¹)
Óleo Plastificante	24,1	ND
SBR	27,6	ND
Negro de fumo	-	12,1
CaCO ₃	34,1	ND
Outros	2,1	ND

* Não quantificado nessa atmosfera.

4.1.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na análise de DSC do SBR-r (Figura 16), foi observado um pico endotérmico próximo a 100°C, correspondente à fusão do enxofre (12). Não foi detectada a presença de pico exotérmico relacionado à vulcanização da amostra na região próxima a 200°C. Esse resultado demonstrou que não houve presença de aceleradores e/ou enxofre suficientes para promover uma pós-vulcanização da amostra. 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 (12,75).

**Figura 16:** Curva de DSC do SBR-r.

4.2 Caracterização do SBR-r tratado por micro-ondas

A Tabela 5 apresenta os resultados de temperatura imediatamente após o tratamento em micro-ondas e o teor de gel do SBR-r. Para os resultados de temperatura é possível observar que com o aumento do tempo de exposição às micro-ondas, a temperatura do material aumenta o que pode contribuir para a quebra das ligações cruzadas e a consequente desvulcanização do SBR-r. O teor de gel do SBR-r após tratamento em micro-ondas foi avaliado para verificar a eficiência do processo de desvulcanização (73). De maneira geral, quanto menor o conteúdo de gel mais eficiente é o processo de desvulcanização. Pode-se observar que o tempo de tratamento teve uma forte influência sobre o teor de gel, que diminui com o aumento do tempo de exposição do SBR-r às micro-ondas (40). Resultado similar foi observado por Scuracchio e colaboradores (36) e por Pistor e colaboradores (38).

Tabela 5: Teor de gel e temperatura do SBR-r após tratamento por micro-ondas.

Amostra	Temperatura (°C)	Teor de gel (%)
SBR-r	-	93 ± 1,5
SBR-r 1 min	45,4 ± 1,8	90 ± 1,0
SBR-r 2 min	59,7 ± 2,4	43,4 ± 2,3
SBR-r 3 min	79,3 ± 4,3	32,9 ± 0,1

4.3 Caracterização das composições

4.3.1 Características de cura

O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio de ligações cruzadas, visando à formação de uma rede tridimensional elástica que confere ao material as propriedades desejadas. Embora esse processo seja basicamente de natureza química, os testes para a avaliação da vulcanização do material são baseados em mudanças físicas que ocorrem no elastômero (17). De modo a determinar as características de cura das composições desenvolvidas, foram realizados ensaios de reometria de disco oscilatório.

O torque mínimo (M_L) está relacionado com a viscosidade das composições não vulcanizadas, e o torque máximo (M_H) à rigidez molecular, isto é, à formação de ligações cruzadas (76). Na Figura 17 são apresentados os resultados de M_L , M_H e ΔM para as composições. Verificou-se que os valores de M_L das composições com SBR-r são ligeiramente superiores quando comparados com o da formulação controle, indicando uma maior viscosidade das composições com SBR-r. A composição que apresentou o valor de M_L mais próximo da formulação controle foi a que contém o SBR-r desvulcanizado durante 2 min em micro-ondas.

Para os resultados de M_H observa-se uma diminuição da rigidez molecular das composições com SBR-r, quando comparadas à amostra controle. Essa redução está relacionada com a diminuição do teor de elastômero virgem, onde as ligações cruzadas estão sendo formadas (12). As formulações que apresentaram o valor de M_H mais próximo à formulação controle foram as que contêm o SBR-r desvulcanizado durante 1 e 2 min em micro-ondas, respectivamente.

Os valores de ΔM , foram menores para as composições. Novamente, a composição que contem o SBR-r desvulcanizado em micro-ondas por 2 min foi a que apresentou o valor mais próximo da composição controle.

De maneira geral, as propriedades de M_L , M_H , e ΔM das formulações com SBR-r não foram dependentes do tratamento do SBR-r às micro-ondas.

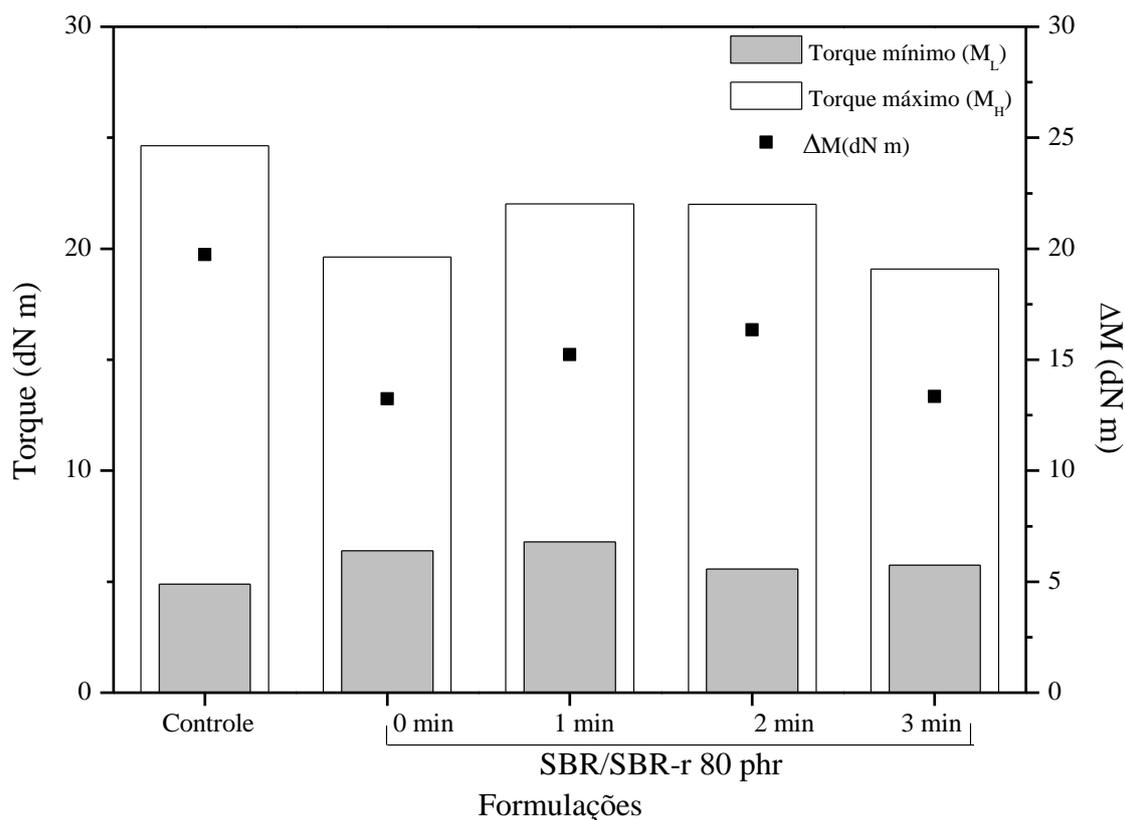


Figura 17: Valores de torque obtidos por ODR das formulações controle e SBR/SBR-r 80 phr.

Os resultados de t_{s1} , t_{90} e CRI estão apresentados na Figura 18. Na composição SBR/SBR-r 80 phr observou-se uma diminuição no t_{s1} e t_{90} , em comparação à formulação controle. Este fato pode ser interessante para a obtenção dos artefatos, pois um tempo menor de vulcanização acarreta em menor custo de produção. Essa diminuição é devido provavelmente ao fato do SBR-r apresentar aceleradores residuais

que podem levar a diminuição desses parâmetros e conseqüentemente aumentar os valores de CRI. O processo de desvulcanização também aumenta os valores desse parâmetro (CRI), provavelmente por causa da melhor interação entre o resíduo e a matriz virgem.

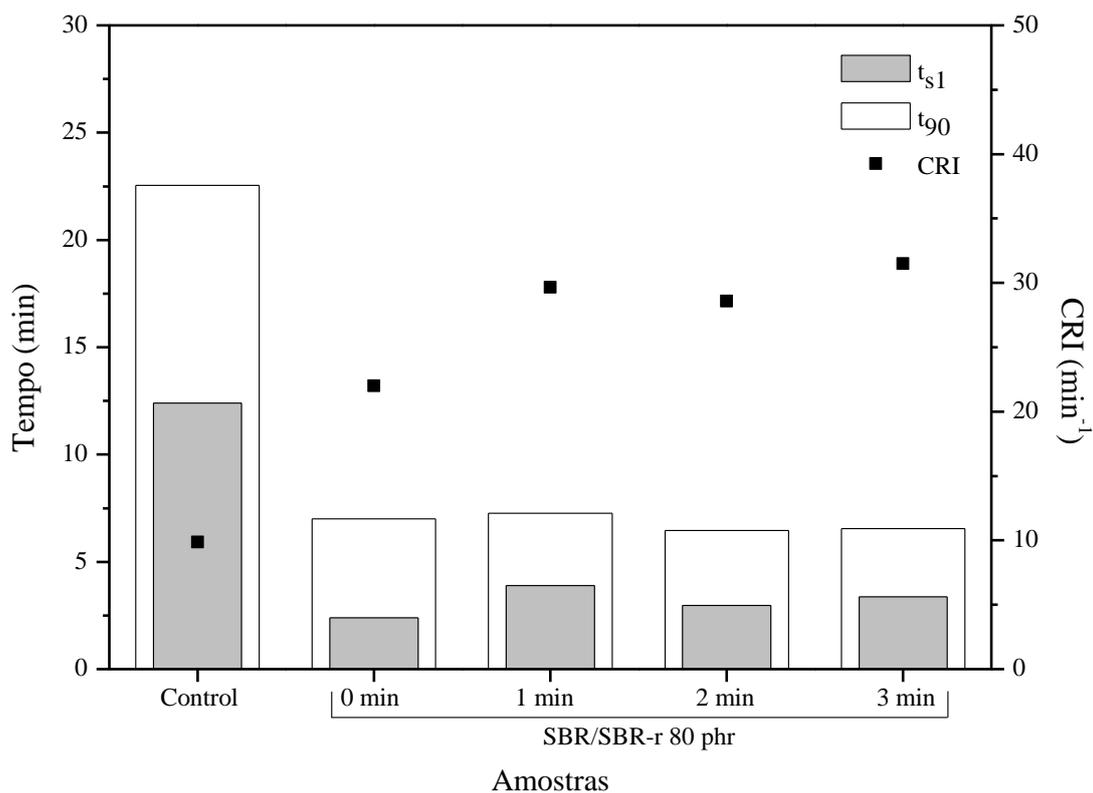


Figura 18: Resultados de ODR das formulações controle e SBR/SBR-r 80 phr.

4.4 Propriedades mecânicas

Os resultados de dureza e DPC das formulações controle e SBR/SBR-r 80 phr são apresentados na Figura 19.

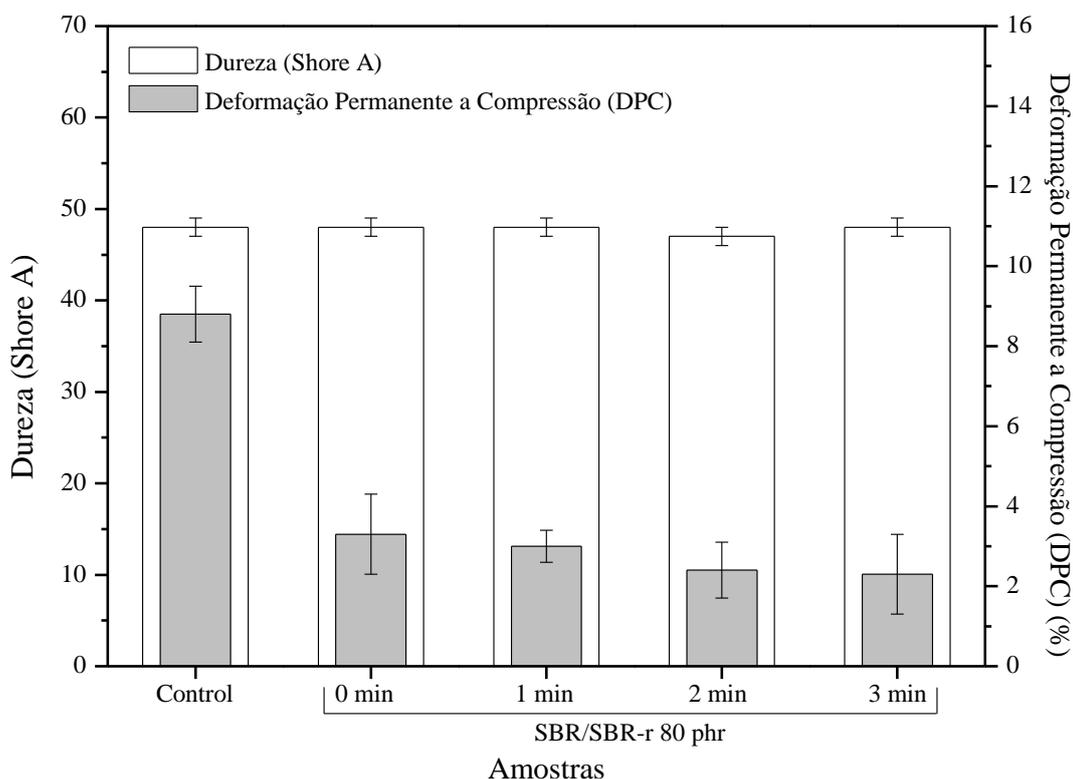


Figura 19: Propriedades mecânicas de deformação permanente à compressão e dureza das formulações controle e SBR/SBR-r 80 phr.

Para os resultados de dureza, não foi observado variação significativa entre as formulações após a incorporação do SBR-r.

Os resultados de DPC apresentaram uma redução com a incorporação de SBR-r, indicando um aumento da recuperação elástica do material à deformação imposta. Essa recuperação é devido provavelmente a variações na densidade de ligações cruzadas do material (77) e/ou a movimentação das cadeias promovida pelo plastificante presente no SBR-r.

De maneira geral, os resultados de dureza e DPC não sofreram influência do tratamento do SBR-r pelas micro-ondas.

A Figura 20 mostra os resultados de tensão e alongamento na ruptura e de resistência ao rasgamento das formulações desenvolvidas. A adição de SBR-r promoveu

um efeito de reforço comprovado pelo aumento de aproximadamente 60% na resistência à tração em comparação a amostra controle, amostra essa sem resíduo. Esse reforço pode ser devido a uma boa adesão SBR-r-matriz, bem como à presença de negro de fumo no SBR-r que é uma carga de reforço. Este resultado foi similar e independente do tempo de tratamento do SBR-r nas micro-ondas.

Para o alongamento na ruptura, foi observado um aumento na propriedade com a incorporação de SBR-r. Esse aumento pode ser justificado devido à presença de plastificantes no SBR-r o que facilita a mobilidade das cadeias do elastômero. Os melhores resultado para esta propriedade foi para as composições SBR/SBR-r 80 phr 1 e 2 min (aumento de aproximadamente 535% comparada a amostra controle). Esse resultado pode ser justificado devido ao fato de que o tratamento pelas micro-ondas pode reduzir a massa molar das cadeias poliméricas. Essas cadeias com massa molar menor teriam um efeito de plastificação, melhorando ainda mais a alongamento na ruptura. Para a composição SBR/SBR-r 80 phr 3 min, o alongamento na ruptura sofreu um decréscimo e mostrou-se similar a composição SBR/SBR-r 80 phr 0 min, indicando provavelmente que neste tempo de desvulcanização ocorre uma degradação do SBR-r.

Para a resistência ao rasgamento observou-se uma diminuição com a incorporação de SBR-r, devido provavelmente a diminuição da densidade de ligações cruzadas, que será melhor discutida a seguir. No entanto, isso não foi dependente do tempo de tratamento do resíduo nas micro-ondas.

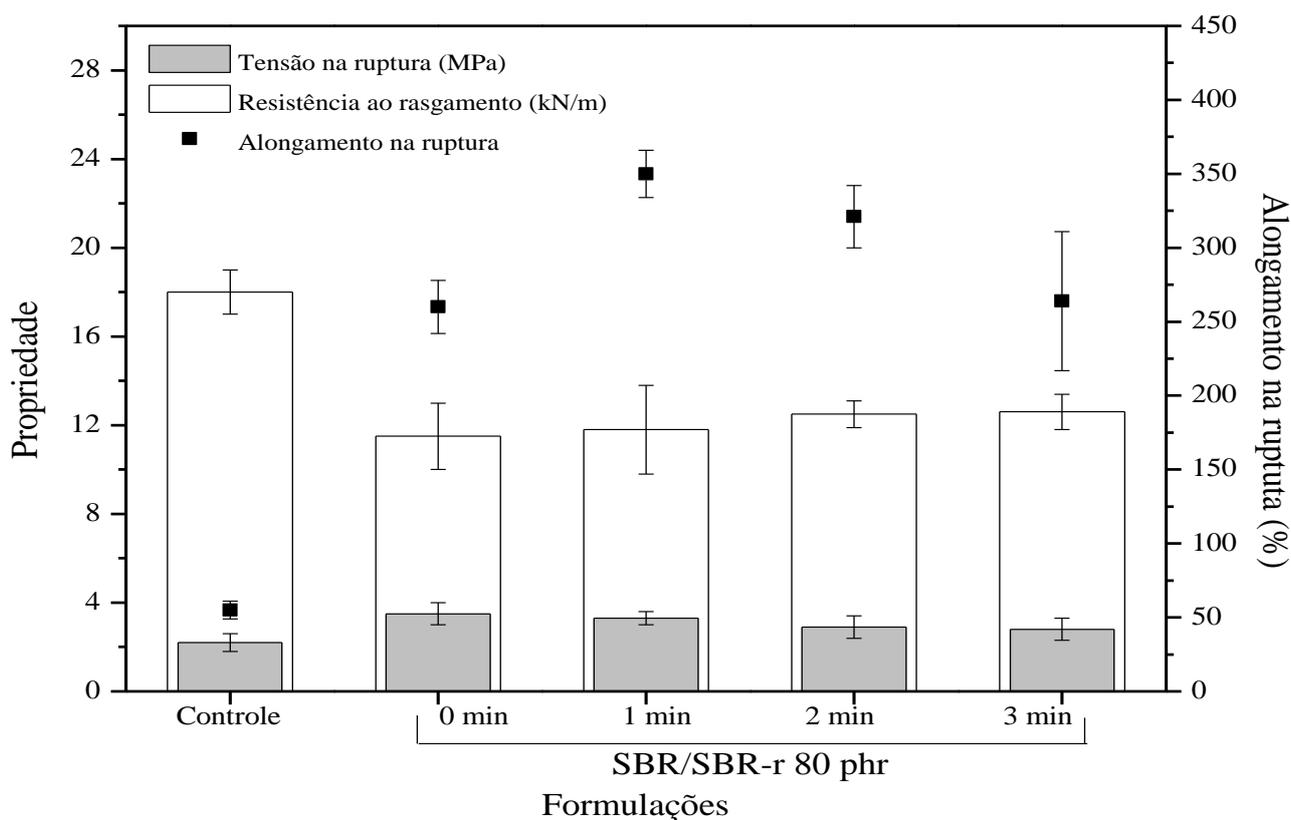


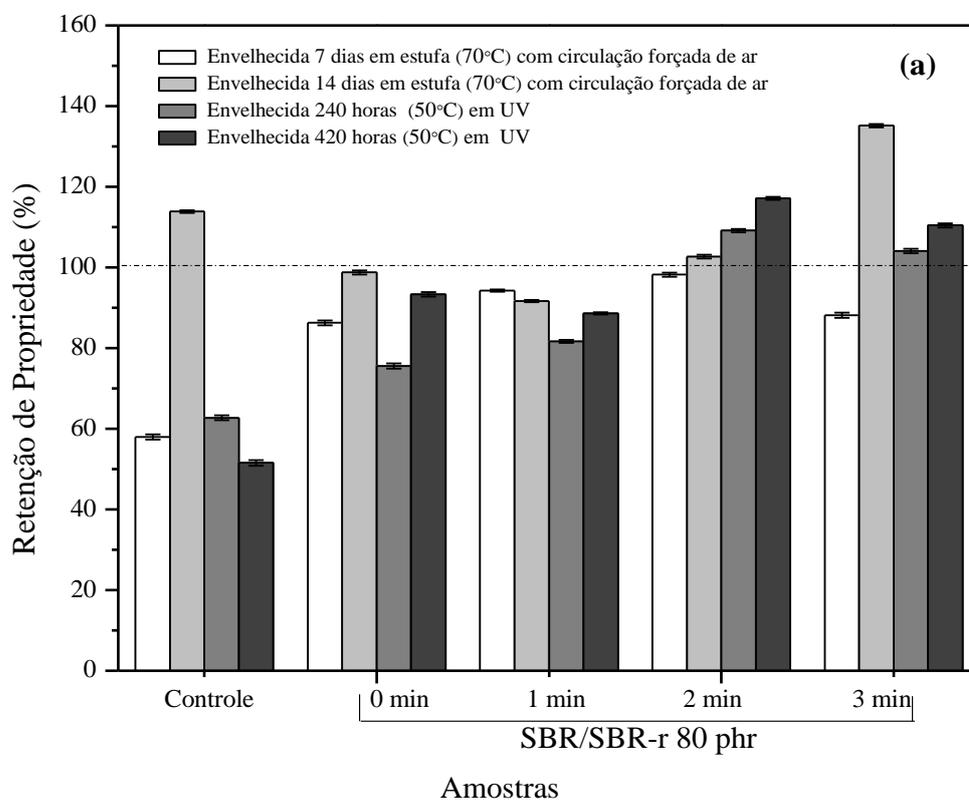
Figura 20: Tensão e alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento das formulações controle e SBR/SBR-80 phr.

4.4.1 Retenção de propriedade para os compósitos expostos ao envelhecimento

As Figuras 21a e 21b mostram os valores de retenção de propriedade para tensão e alongamento na ruptura, respectivamente, para os compósitos de SBR-r após os processos de envelhecimento acelerado.

Para a tensão na ruptura (Figura 21a), todas as composições apresentaram uma propriedade de retenção maior quando comparadas à formulação controle. A incorporação de SBR-r promoveu uma melhor resistência ao envelhecimento nos compósitos, devido provavelmente a presença de antidegradantes e agentes de proteção no SBR-r. Em geral, os valores de retenção foram inferiores para os tempos menores de

envelhecimento. Isso pode estar relacionado à ocorrência de cisão de cadeia na matriz do elastômero. É possível que com o aumento do tempo de envelhecimento, as ligações cruzadas existentes formem uma rede mais estável, implicando em uma retenção maior da propriedade. A retenção da propriedade de tensão na ruptura foi independente do tempo de exposição do SBR-r às micro-ondas, sendo que a formulação SBR/SBR-r 80 phr 2 min foi a que apresentou o melhor desempenho. Contrariamente aos resultados relatados por Nelson e Kutty (15), estes resultados indicam que o elastômero virgem é mais sensível aos efeitos de envelhecimento do que o SBR-r.



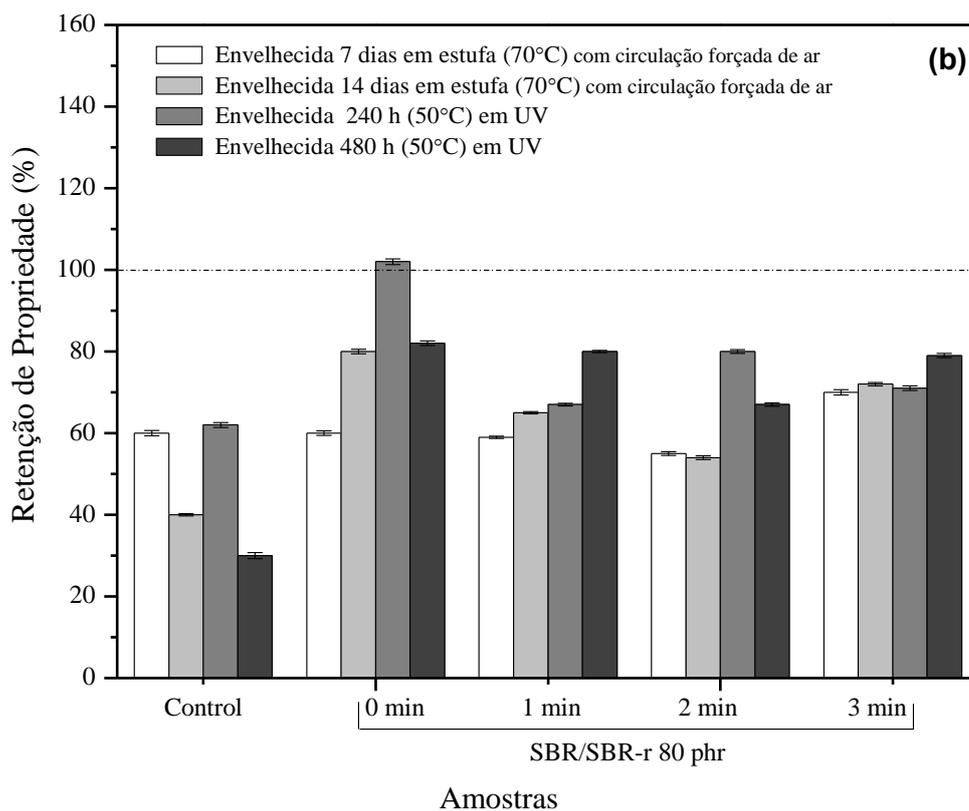


Figura 21: Valores de retenção da propriedade de (a) tensão na ruptura e (b) alongamento na ruptura para as formulações expostas ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar e em câmara de UV.

O alongamento na ruptura (Figura 21b) apresentou uma perda global de desempenho com o envelhecimento, com exceção da formulação controle. Segundo a literatura (78, 79) esta perda de propriedades por tempos maiores de envelhecimento pode ser atribuído ao aumento contínuo da densidade de ligações cruzadas. Quando a densidade de ligações cruzadas é elevada, a massa molar média das cadeias de elastômero e a mobilidade do segmento da cadeia torna-se limitado (80, 81). Isto provoca um aumento na rigidez dos compostos elastoméricos e, portanto, uma redução nos valores de alongamento na ruptura. Este aumento da rigidez da matriz elastomérica, provocada por um aumento de densidade de ligação cruzada, formados em um processo

pós-cura, corrobora com os resultados de retenção da tensão na ruptura observada para as formulações que contém SBR-r

É interessante notar que a amostra controle (formulação base com 0 phr de SBR-r) apresentou valores de propriedade de retenção para alongamento na ruptura superiores a 250% em todos os tempos de exposição. Como esta formulação não possui negro de fumo e antidegradantes e agentes de proteção, pode ser que durante o processo de envelhecimento ocorra a cisão da cadeia principal do elastômero. Essas cadeias com menor massa molar podem atuar como plastificante o que justificaria esta alta retenção observada.

O conjunto de resultados de reometria e mecânicos indicaram que a composição SBR/SBR-r 80 phr contendo resíduos expostos por 2 min ao tratamento por micro-ondas apresentou melhores propriedades e uma melhor resistência ao envelhecimento. Provavelmente, neste tempo o processo de desvulcanização favoreceu a interação entre o SBR-r e a matriz de elastômero virgem. Assim, esta amostra foi selecionada para estudos sobre as mudanças químicas na estrutura do elastômero devido aos processos de envelhecimento.

4.5 Densidade de ligações cruzadas

A Figura 22 mostra os resultados da densidade de ligações cruzadas das formulações, antes e após os processos de envelhecimento acelerado.

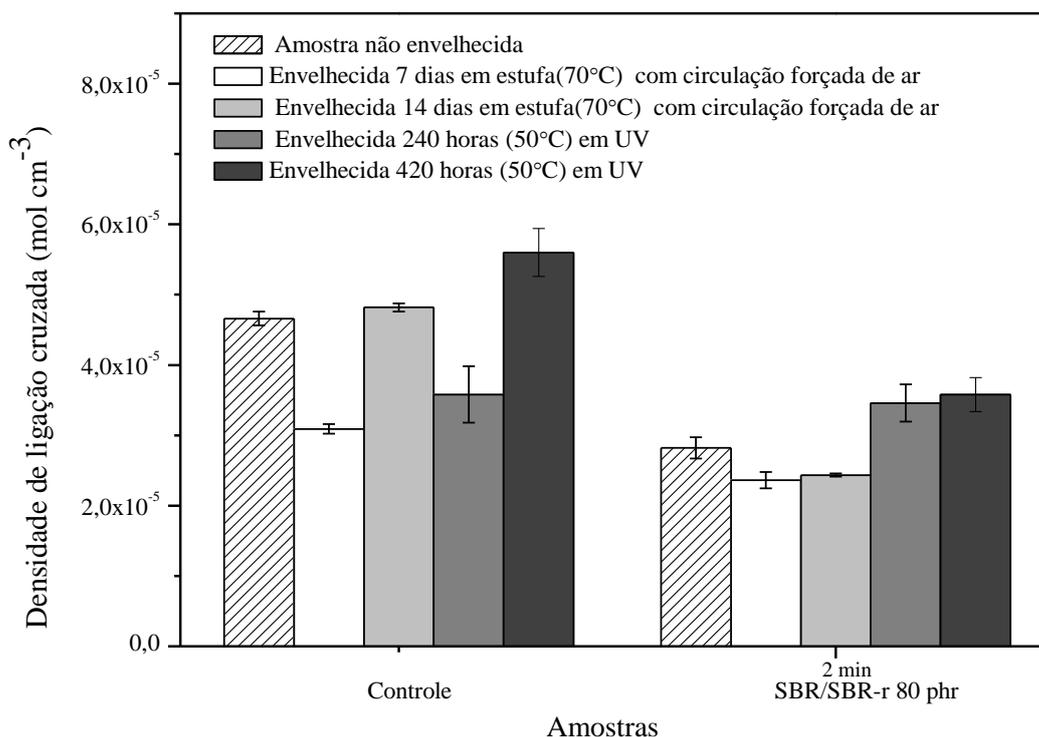


Figura 22: Densidade de ligações cruzadas das formulações.

A incorporação de SBR-r promoveu uma diminuição na densidade de ligações cruzadas da composição. Provavelmente, o resíduo atuou como uma barreira física para a formação de ligações cruzadas, o que corrobora os valores de M_H obtidos por ODR. Como um efeito do envelhecimento em geral, foi observado uma diminuição na densidade de ligações cruzadas para tempos mais baixos de exposição, seguida de um aumento em tempos maiores. Durante o envelhecimento ocorre a cisão da cadeia principal, cisão de ligações cruzadas e podem ocorrer a formação de ligações cruzadas. Também é possível que tenha acontecido a quebra das ligações cruzadas existentes e novas ligações transversais, mais estáveis, tenham se formado em um processo de pós cura (16). Em todos os casos, a amostra controle (sem resíduo) foi mais sensível aos efeitos do envelhecimento. Portanto, os resultados demonstraram que ambos os efeitos

estão ocorrendo, dependendo do tempo de envelhecimento e da presença de SBR-r na composição.

Os resultados de densidade de ligações cruzadas corroboram a retenção de propriedade observada anteriormente para estas composições.

4.6 Refletância total atenuada – espectroscopia de infravermelha de transformada de Fourier

A análise de ATR-FTIR foi utilizada para comparar o efeito de dois processos de envelhecimento promovido na estrutura química das formulações controle e SBR/SBR-r 80 phr 2 min. As Figuras 23a e 23b mostram os espectros de ATR-FTIR das formulações, sem envelhecimento e expostas em uma estufa com circulação forçada de ar durante 14 dias e em câmara UV por 480 horas. Os espectros referem-se à superfície das amostras, pois em todos os casos o interior das mesmas manteve-se inalterado durante os processos de envelhecimento. Para todas as amostras, foram identificadas bandas na região de 2917 e 2848 cm^{-1} , bem como bandas entre 1450 e 1390 cm^{-1} , as quais são atribuídas a CH_3 e CH_2 da estrutura do elastômero. Durante o envelhecimento houve o ataque dessa estrutura devido à presença de O_2 o que levou à formação de vários tipos de compostos oxigenados, como álcoois, peróxidos e outras contendo o grupo funcional carbonila (82). Os ácidos carboxílicos são convertidos em carboxilato de zinco como um efeito da presença de óxido de zinco na formulação (83). Nesse sentido várias pesquisas (82-85) relataram a formação de grupos carboxilato como o principal produto da oxidação na superfície do material. A termo-oxidação das amostras envelhecidas (14 dias em estufa) foi confirmada pela presença da banda em 1540 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de COO do carboxilato de zinco. Esta banda foi mais pronunciada na amostra, sem SBR-r (amostra controle -Figura 23 a), indicando que a

borracha sem resíduo é mais sensível ao envelhecimento térmico do que a que contém resíduo. Resultados semelhantes foram encontrados por Carli e colaboradores (82). A ausência de compostos oxigenados no interior das amostras envelhecidas indica que o processo de envelhecimento ocorreu a partir da superfície e então pode ser propagado para o interior das amostras (85).

Em geral, a foto-oxidação devido ao envelhecimento UV, apresentou variação mais pronunciada na estrutura química dos elastômeros, relacionados com a degradação da cadeia de borracha durante a exposição aos raios UV e aos ciclos de condensação. Essas mudanças foram evidenciadas pelo aparecimento de bandas na região de 3.383-3.250 cm^{-1} , relacionado com a presença de grupos OH e de hidrogênios intermoleculares, e as bandas na região entre 2750 e 2550 cm^{-1} , atribuídas à formação de ácidos carboxílicos. O aumento na intensidade destas bandas bem como a presença de bandas na região entre 1710 e 1620 cm^{-1} (atribuído a vibração C = O) e bandas entre 1138 e 1042 cm^{-1} (atribuído a vibração COC) indica que a amostra contendo SBR-r desvulcanizado apresentou variação mais pronunciada na sua estrutura química. Neste caso, o SBR-r foi mais propenso à degradação UV, resultando em um composto menos resistente ao intemperismo.

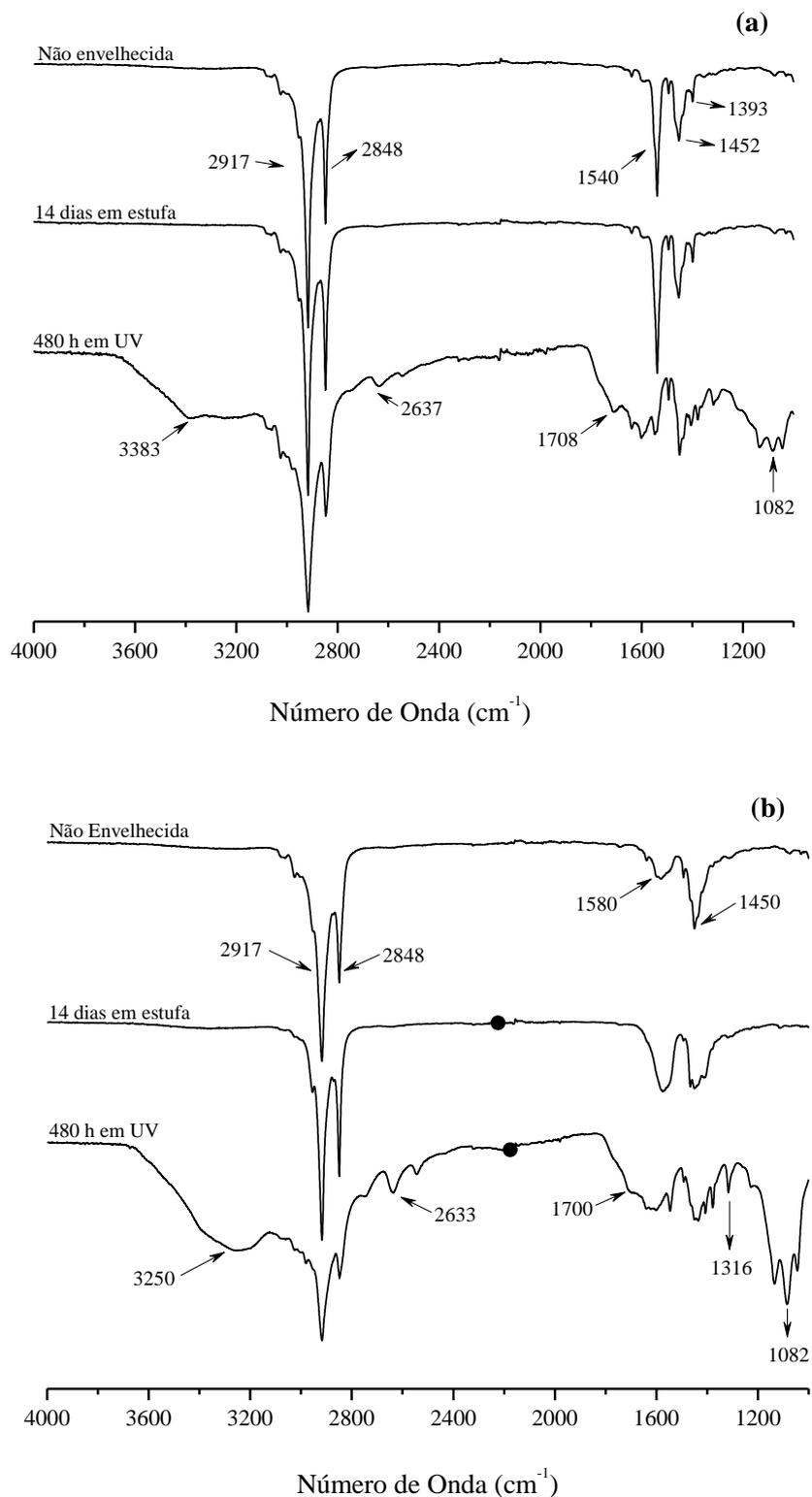


Figura 23: Espectros de ATR-FTIR (a) Amostra controle e (b) amostra SBR/SBR-r 80 phr antes e Após envelhecimentos 14 dias em estufa com circulação forçada de ar e 480 h em UV.

5. CONCLUSÕES

Foi possível obter um pó de elastômero vulcanizado com uma distribuição granulométrica na faixa ideal para incorporação em formulação para aplicações em processos de moldagem por compressão.

O tratamento do SBR-r nas micro-ondas produziu um material com teor de gel menor que o SBR-r sem tratamento.

As propriedades das composições desenvolvidas com SBR-r desvulcanizado em micro-ondas foram similares a composição com o SBR-r sem nenhum tratamento. Os resultados obtidos indicaram que o tratamento do elastômero através de micro-ondas pode causar a quebra de ligações cruzadas e a degradação da cadeia principal. Enquanto a quebra das ligações cruzadas torna o material moldável e reprocessável, a degradação da cadeia principal, que é inevitável, leva a uma perda de algumas propriedades, tais como M_H , resiliência e resistência ao rasgamento.

As propriedades de tensão e alongamento na ruptura foram melhoradas com a incorporação do SBR-r devido provavelmente ao fato deste material possuir em sua composição, negro de fumo e plastificante.

O SBR-r atuou como um reforço nos compósitos desenvolvidos, devido a uma boa interação entre as partículas de resíduo e a matriz de borracha.

Em relação ao envelhecimento, foi observado um aumento na rigidez molecular das composições, como consequência do aumento da densidade de ligações cruzadas. A avaliação da densidade de ligações cruzadas confirmou a ocorrência de cisão e formação de reticulação adicional em tempos de envelhecimento maiores.

Os resultados de ATR-FTIR indicaram um processo oxidativo na superfície dos compósitos para ambos os processos de envelhecimento. Além disso, o envelhecimento UV apresentou variação mais acentuada na estrutura química dos elastômeros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. ADHIKARI, B.; MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 909-948, 2000.
3. NGOLEMASANGO, F, E.; BENNETT M.; CLARKE J. Kinetics of the effect of ageing on tensile properties of a natural rubber compound. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, p. 3732-740, 2008.
4. ZANCHET A.; CARLI, L. N.; GIOVANELA M.; CRESPO, J. S.; SCURACCHIO C. H.; NUNES, R. C. R. Characterization of microwave-devulcanized composites of ground SBR scraps. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 41, p. 497-507, 2009.
5. 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.
6. FANG, Y.; ZHAN, M.; WANG, Y. The status of recycling of waste rubber. *Materials & Design*, v. 22, p. 123-127, 2001.
7. MYHRE, M.; MACKILLOP, D. A. Rubber Recycling. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 75, p. 429-474, 2002.
8. LEIB, R. I. ;SULLIVAN, A. B. ; TRIVERRE JR, C. D. Pre-vulcanization inhibitor : The chemistry of scorch. delay *Rubber Chemistry and Technology*, v. 43, p. 1188-1193, 1970.
9. KLINGENSMITH, W.; BARANWAL, K. Recycling of rubber: An overview. *Rubber World*, v. 218, p. 41-46, 1998.
10. TANG, Y. Recycled rubber processing and performance enhancement. *US Patent* 6,590,042 B1, 2003.

11. JANG J. W.; TAEK-SOO, Y.; OH, J. H.; IWASAKI, I. Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 22, p. 1-14, 1998.
12. 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, p. 23-27, 2007.
13. BAUER, D. R.; BALDWIN, J. M.; ELLWOOD, K. R. Rubber aging in tires. Part 2: Accelerated oven aging tests. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p. 110-117, 2007.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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*, v. 29, p. 383-386, 2009.
18. COSTA, P. F. M.; PINTAUDE, G. *Efeito do envelhecimento no módulo elástico de elastômero EPDM determinado em ensaios instrumentados de dureza com geometria esférica*. In: Seminário Anual em Engenharia Mecânica e Materiais, 09, 2010,

Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/curitiba/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/eventos/mopp/2010/artigos/ppgem/MOPP2011PPGEMPFMeiraCosta.pdf>> Acesso em: junho. 2011.

19. Borracha Atual <http://www.borrachaatual.com.br/revista_borracha_atual.html>. Acesso em: 06 set. 2011.

20. SCHNECKO, H. Rubber Recycling. *Macromolecular Symposia*, v. 135, p. 327-332, 1998.

21. BRYDSON, J. A. *Rubbery materials and their compounds*. London: Elsevier, 1988.

22. HOFMANN, W. *Rubber technology handbook*. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1989.

23. PEDRINHA, I. *Elastômeros Petroflex: Estrutura – Propriedade – Aplicação*. Disponível em <<http://www.flexglobal.com.br/web/pt/pefxvoce/apresentacoes/index.htm>>. Acesso em: 1 jul. 2011.

24. PETROFLEX, Disponível em <http://www.petroflex.com.br/perfil_borracha.htm> . Acesso em: 1 jul. 2011.

25. ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. *Tecnologia de transformação dos elastômeros*. 2. ed., São Leopoldo: SENAI-CETEP, Centro Tecnológico de Polímeros, 2003.

26. MOSSMANN, J. A. *Conservação de Energia na Indústria de Borracha*. 1986. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.

27. LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 627-687, 2002.

28. PAPAUTSKY, D. Borracha – recuperação e regeneração. *Borracha Atual*, n. 45, p. 42-50, 2003.

29. NAH, C.; KAANG, S. Rheological and mechanical properties of styrene-butadiene rubber compounds containing rubber powder vulcanizates. *Journal of Polymer Engineering*, v. 17, p. 323-338, 1997.

30. 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.
31. DIERKES, W. Solutions to the rubber waste problem incorporating the use of recycled rubber. *Rubber World*, v. 214, p. 25-31, 1996.
32. YEHIA, A. A.; ISMAIL, M. N.; HEFNY, Y. A.; ABDEL-BARY, E. M.; MULL, M. A. Mechano-chemical reclamation of waste rubber powder and its effect on the performance of NR and SBR vulcanizates. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 36, p. 109-123, 2004.
33. 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.
34. KOHLER, R.; O'NEILL, J. New technology for the devulcanization of sulfur-cured scrap elastomers. *Rubber World*, v. 216, p. 32-36, 1997.
35. 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.
36. SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; BRETAS, R. E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 46-52, 2006.
37. SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; SILVA, M. L. C. P. Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, p. 893-897, 2007.
38. PISTOR, V.; ORNAGHI, G. F.; FIORIO, R.; ZATERRA, A. J.; OLIVEIRA, J. P.; SCURACCHIO, C. H. Desvulcanização do Resíduo de Terpolímero de Etileno-

Propileno-Dieno (EPDM-r) por Micro-ondas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 165-169, 2010.

39. NOVOTNY, D. S.; MARSH, R. I.; MASTERS, F. C.; TALLY, D. N. Microwave devulcanization of rubber *US Patent* 4,104,205, 1978.

40. ISAYEV, A.I.; BRIJESH, S.; CHEN, J. Nonisothermal vulcanization of devulcanized GRT with reversion type behavior. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 38, p. 291-318, 2006.

41. TOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A*, v. 30, p. 1055-1071, 1999.

42. WICKS, G. G.; SCHULZ, R. I.; CLARK, D. E.; FOLZD, C. *Patente No. 6*, p. 420-457, 2002.

43. METAXAS, A. C.; MEREDITH, R. J. *Industrial Microwave Heating*. London: Peter Peregrinus Ltd., 1983.

44. GHOSH, P.; CHAKRABARTI, A. Effect of incorporation of conducting carbon black as filler on melt rheology and relaxation behavior of ethylene-propylene-diene monomer(EPDM). *European Polymer Journal*, v. 36, p. 607-617, 2000.

45. 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.

46. *State of the Art: Recycling of EPDM rubber vulcanizates*. Disponível em <www.dissertations.ub.rug.nl/files/faculties/science/2006/p.sutanto/01_c1.pdf>. Acesso em: maio . 2011

47. 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.

48. 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, p. 13-16, 2004.
49. SCOTT, G. Initiation processes in polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 48, p. 315-324, 1995.
50. KAMO, T.; KODERA, Y.; SATO, Y.; KUSHIYAMA, S. Effects of pressure on the degradation of poly (vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, p. 79-85, 2004.
51. MARONGIU, A.; FARAVELLI, T.; BOZZANO, G.; DENTE, M.; RANZI, E. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.70, p. 519-553, 2004.
52. RÅNBY B – Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers . *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.15, p. 237-247, 1989)
53. VISCONTI, L. L. Y.; MARTINS, A. F.; NUNES, R. C. R. Misturas NR/SBR: modos de preparação e propriedades. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, p. 76-81, 2001.
54. MOHANRAJ, G. T.; VIKRAM, T.; SHANMUGHARAJ, A. M.; KHASTGIR, D.; CHAKI, T. K. Kinetics of thermal degradation and thermo-oxidative degradation of conductive styrene-butadiene rubber-carbon black composites. *Journal of Materials Science*, v. 41, p. 4777-4789, 2006.
55. 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.

56. 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.
57. MOSTAFA, A.; ABOULEL-KASEM, A.; BAYOUMI, M.R.; El- Sebaie, M. G. *Mater des*, v. 30, p. 791, 2009.
58. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). *ASTM E 300-03*: Standard practice for sampling industrial chemicals, EUA, 2009.
59. MENESES, V. J.; PACHECO, E. B. A. V. *Degradação Térmica de Pneus Inservíveis*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2004. Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br/jpmar04/pag11.html>>. Acesso em: 01 junho. 2011.
60. 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.
61. _____. *ASTM D 6370*: Standard test method for rubber-compositional analysis by thermogravimetry (TGA), EUA, 2003.
62. _____. *ASTM D 3185*: Standard test methods for rubber – evaluation of SBR (Styrene-Butadiene Rubber) including mixtures with oil, EUA, 2006.
63. _____. *ASTM D 2084*: Standard test method for rubber property-vulcanization using oscillating disk meter, EUA, 2006.
64. 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.

65. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). *ASTM D 412*: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – tension, EUA, 2006.
66. _____. *ASTM D 624*: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000.
67. _____. *ASTM D 395 B*: Standard test methods for rubber property – compression set under constant deflection in air, EUA, 2003.
- 68 _____. *ASTM D 2240*: Standard test method for rubber property – durometer hardness, EUA, 2005.
69. _____. *ASTM D 1054*: Standard test method for rubber property – resilience using a Goodyear-Healey rebound pendulum, EUA, 2007.
70. _____. *ASTM D 573*: Standard test method for rubber – deterioration in an air oven, EUA, 2004.
71. _____. *ASTM G 154*: Standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials. EUA, 2006.
72. FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. New York: Cornell University, 1953.
73. BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. *Polymer handbook*, 4. ed., New York:Wiley-Interscience Publication, 1999.
74. Kraus GJ. Swelling of filler-reinforce vulcanizates. *J Appl Polym Sci*, v. 7, p.861-871, 1963.
75. GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 289-294, 2004

76. BALASUBRAMANIAN M. Cure modeling and mechanical properties of counter rotating twin screw extruder devulcanized ground rubber tire-natural rubber blends. *Journal of Polymer Research*, v. 16, p. 133-141, 2009.
77. HAMED, G. R.; ZHAO, J. Tensile behavior after oxidative aging of gum and blackfilled vulcanizates of SBR and NR. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 72, p. 721-730, 1999.
78. NAIR, T. M.; KUMARAN, M. G.; UNNIKRIISHNAN, G.; KUNCHANDY, S. Ageing studies of ethylene propylene diene monomer rubber/styrene butadiene rubber blends: Effects of heat, ozone, gamma radiation, and water. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107, p. 2923-2929, 2008.
79. 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.
80. JACOB, C.; DE, P. P. ; BHOWMICH, A. K. ; DE, S. K. Recycling of EPDM waste. I. Effect of ground EPDM vulcanizate on properties of EPDM rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 3293-3386, 2001.
81. BUSSIÈRE, P. O.; GARDETTE, J. L.; LACOSTE, J.; BABA, M. Characterization of photodegradation of polybutadiene and polyisoprene: chronology of crosslinking and chain-scission. *Polymer Degradation and Stability*, v. 88, p. 182-188, 2005.
82. CARLI, L. N.; BIANCHI, O.; MAULER, R. S.; CRESPO, J. S. Accelerated aging of elastomeric composites with ground scraps. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. Doi: 10.1002/app.33666.
83. Delor, F.; Barrois-Oudin, N.; Duteurtre, X.; Cardinet, C.; Lemaire, J.; Lacoste, J. *Polym Degrad Stab* 1998, 62, 395.

84. Delor-Jestin, F.; Lacoste, J.; Barrois-Oudin, N.; Cardinet, C.; Lemaire, J. *Polym Degrad Stab* 2000, 67, 469.

85. ZHAO, Q.; LI, X.; GAO, J. Aging of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p. 1841-1846, 2007.