MOISES AMORIM CANAZZA

RECICLAGEM DE ELASTÔMEROS VIA MICRO-ONDAS

São Paulo

2019

MOISES AMORIM CANAZZA

RECICLAGEM DE ELASTÔMEROS VIA MICRO-ONDAS

São Paulo

2019

MOISES AMORIM CANAZZA

RECICLAGEM DE ELASTÔMEROS VIA MICRO-ONDAS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Professor Associado
Dr. Hélio Wiebeck

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Canazza, Moises

RECICLAGEM DE ELASTÔMEROS VIA MICRO-ONDAS / M. Canazza --
versão corr. -- São Paulo, 2019.

101 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Reciclagem de elastômeros via micro-ondas I.Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais II.t.

*A meu pai Daniel in memoriam
que compartilhou da minha alegria ao
iniciar esse trabalho e minha esposa Patrícia
pelo apoio e compreensão em todas as ocasiões.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades que concedeu no decorrer da minha vida. Como se não fosse suficiente abrir as portas para mim, ainda me fortaleceu nos momentos de fadiga e me conduziu até aqui.

Agradeço ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck por todo conhecimento transmitido, por ser paciente, compreensivo e por me orientar durante todo o projeto.

Agradeço a Dr. Sandra Scagliusi pelas orientações e enorme colaboração em todas as etapas desse projeto.

Agradeço o Dr. Fábio Esper pela colaboração no fornecimento de matéria-prima para início das atividades experimentais.

Agradeço a toda equipe do IPEN – Centro de Química e Meio Ambiente - pelos auxílios nos ensaios e revisões realizadas nesta dissertação.

Agradeço a toda minha família e amigos pelos incentivos, conselhos e colaboração durante todo período deste trabalho.

RESUMO

A reciclagem de materiais poliméricos tem sido objeto de estudos a fim de poupar recursos naturais, principalmente de fontes não renováveis, com objetivo de minimizar os impactos causados ao meio ambiente. Nesse cenário, aparecem os materiais elastoméricos, como a borracha, principalmente na utilizada da fabricação de pneus, uma vez que a indústria pneumática consome aproximadamente 60% da produção de borracha. Como a destinação final de forma ambientalmente correta do pneu é uma exigência devidamente amparada por normas e leis nacionais e internacionais, o objetivo desse trabalho é desenvolver um estudo sobre a eficácia das irradiações das micro-ondas no processo de desvulcanização do pó de pneu. Para esse estudo as amostras de pó de pneu foram submetidas a irradiações de micro-ondas, e posteriormente incorporadas às matrizes poliméricas de NR (borracha natural) e SBR (borracha de butadieno-estireno), e caracterizadas para verificação de suas propriedades. Para caracterização das amostras foram utilizados os seguintes ensaios: Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Dureza, Resistência à Tração e Alongamento, Reometria, Índice de Inchamento, Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Verificou-se viabilidade técnica da incorporação do pó de pneu nas matrizes de NR e SBR, uma vez que alguns resultados mostraram que a adição do pó de pneu irradiado via micro-ondas não ocasionou perdas significativas nas propriedades mecânicas e térmicas dos compostos.

Palavras-chave: Pó de Pneu, Borracha natural, Borracha de butadieno-estireno, Micro-ondas

ABSTRACT

The recycling of polymeric materials has been studied in order to save natural resources, mainly from non-renewable sources, in order to minimize the impacts caused to the environment. In this scenario, there are elastomeric materials, such as rubber, mainly used in tire manufacturing, since the pneumatic industry consumes approximately 60% of rubber production. As the final destination of an environmentally correct tire is a requirement, duly supported by national and international laws and regulations, the objective of this work is to develop a study on the efficiency of microwave irradiation in the process of tire powder devulcanization. For this study the tire powder samples were subjected to microwave irradiation, and later incorporated into the polymer matrices of NR (natural rubber) and SBR (butadiene-styrene rubber), and characterized for verification of their properties. For characterization of the samples the following tests were used: Infrared Spectroscopy (FTIR), Hardness, Tensile Strength and Stretching, Rheometry, Swell Index, Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (MEV). It was verified the technical feasibility of the incorporation of the tire powder in the NR and SBR matrices, since some results showed that the addition of the tire powder irradiated by microwave did not cause significant losses in the mechanical and thermal properties of the compounds.

Keywords: Tire Powder, Natural rubber, Styrene-butadiene rubber, Microwaves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação simplificada do Poli-isopreno	20
Figura 2 - História da Borracha	21
Figura 3 - Obtenção e estrutura química do SBR.....	22
Figura 4 - Diferenças entre as estruturas da borracha natural, borracha vulcanizada e borracha desvulcanizada.....	28
Figura 5 - Classificação das frequências de som	32
Figura 6 - Interação das micro-ondas com os materiais: (A) condutor, (B) isolante e (C) dielétrico	36
Figura 7 - Rotação do Dipolo – Campo elétrico das micro-ondas interagindo com a molécula de água	37
Figura 8 - Efeito do campo elétrico das micro-ondas a condução iônica	38
Figura 9 - Elementos constituintes de um pneu	41
Figura 10 - Micro-ondas MS-74ML utilizado para irradiações das amostra do pó de pneu	53
Figura 11 - Amostra a ser irradiada por micro-ondas	53
Figura 12 - Incorporação do pó de pneu em NR utilizando misturador de cilindro	54
Figura 13 - Incorporação do pó de pneu em SBR utilizando misturador de cilindro..	54
Figura 14 - Corpos de prova de NR e SBR para análise.....	55
Figura 15 - Espectrômetro Nicolet modelo IS5.....	56
Figura 16 - Durômetro Shore A para borrachas.....	57
Figura 17 - Máquina de ensaio universal modelo DL - 3000	58
Figura 18 - Curva de vulcanização, torque (lbf.in) em função do tempo (min)	59
Figura 19 - Amostras de NR e SBR imersas em tolueno	61
Figura 20 - Analisador Termogravimétrico TGA/SDTA modelo 851	62
Figura 21 - Microscópio Eletrônico de Varredura INSPECT F50	63
Figura 22 - Amostra do pó de pneu inserida em béquer preparada para receber irradiações de micro-ondas	66
Figura 23 - Pó de pneu espalhado em recipiente para resfriamento após irradiação por micro-ondas	68
Figura 24 - Pó de pneu peneirado após irradiação por micro-ondas.....	69
Figura 25 - Espectros de FTIR das amostras de NR com e sem incorporação de pó de pneu	70

Figura 26 - Espectros de FTIR das amostras de SBR com e sem incorporação de pó de pneu	72
Figura 27 - Resultado da dureza nas amostras de NR	74
Figura 28 - Resultado da dureza nas amostras de SBR	75
Figura 29 - Resultados de Tensão e Alongamento na Ruptura para amostras de NR	76
Figura 30 - Resultados de Tensão e Alongamento na Ruptura para amostras de SBR	78
Figura 31 - Resultados da reometria das amostras de NR	79
Figura 32 - Resultados da reometria das amostras de SBR	79
Figura 33 - Variação do índice de inchamento para amostras de NR	81
Figura 34 - Variação do índice de inchamento para amostras de SBR	82
Figura 35 – Termograma das amostras de NR com pó de pneu irradiado via micro-ondas e não irradiado.....	84
Figura 36 - Termograma das amostras de SBR com pó de pneu irradiado via micro-ondas e não irradiado.....	86
Figura 37 - Amostras NR sem e com de 5%, 15% e 25% de pó de pneu irradiado via micro-onda e não irradiado.....	88
Figura 38 - Amostras SBR sem e com adição de 5%, 15% e 25% de pó de pneu irradiado via micro-ondas e não irradiado.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição em % dos produtos fabricados de borracha.....	15
Tabela 2 - Composição dos materiais utilizados nos pneus de automóveis e carga.	42
Tabela 3 - Formulações para amostras de NR	49
Tabela 4 - Formulações para amostras de SBR.....	50
Tabela 5 - <i>Formulações para amostras de NR com pó de pneu não irradiado</i>	50
Tabela 6 - <i>Formulações para amostras de SBR com pó de pneu não irradiado</i>	51
Tabela 7- Nomenclatura das amostras de NR e SBR com respectivas porcentagens do pó de pneu irradiado e não irradiado por micro-ondas.....	52
Tabela 8 - Desenvolvimento das irradiações por micro-ondas das amostras inseridas em vidro de relógio.....	64
Tabela 9 - Desenvolvimento das irradiações por micro-ondas das amostras inseridas em béquer de vidro de 250 ml.....	65
Tabela 10 - Desenvolvimento das irradiações por micro-ondas com agitação	66
Tabela 11 - Percentuais das temperaturas finais das amostras agrupadas por faixas	67
Tabela 12 - Principais picos encontrados nas amostras de NR, δ = deformação angular, ν = estiramento.	71
Tabela 13 - Principais picos encontrados nas amostras de SBR, δ = deformação angular, ν = estiramento.	73

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos.....	17
1.2 Estrutura da Dissertação	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Polímeros.....	19
2.2 Elastômeros	19
2.3 classificação das borrachas.....	20
2.3.1 Borracha natural - (NR)	20
2.3.2 Borracha de estireno Butadieno – (SBR)	21
2.4 Vulcanização da borracha.....	23
2.4.1 Agentes de vulcanização.....	24
2.4.2 Processos de vulcanização	24
2.5 Desvulcanização da borracha.....	28
2.5.1 Processos químicos	29
2.5.2 Processos termoquímicos	29
2.5.3 Processo mecânico	30
2.5.4 Processo biológico	31
2.5.5 Processo ultrassônico	31
2.5.6 Processo de micro-ondas.....	33
2.6 Micro-ondas	34
2.6.1 Conceitos de micro-ondas.....	34
2.7 Pneus.....	38
2.7.1 História do pneu	38
2.7.2 Composição dos pneus.....	39
2.8 Reciclagem de borracha via micro-ondas.....	42

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 Materiais	47
3.1.1 Pó de pneu	47
3.1.2 NR (Borracha Natural).....	47
3.1.3 SBR (Borracha de Butadieno-Estireno).....	47
3.1.4 Formulações com matrizes NR e SBR.....	48
3.2 Métodos	52
3.2.1 Irradiações por micro-ondas.....	52
3.2.2 Preparação das amostras	54
3.2.3 Caracterização das amostras.....	55
3.2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	55
3.2.3.2 Dureza.....	57
3.2.3.3 Resistência a Tração e Alongamento	57
3.2.3.4 Reometria.....	59
3.2.3.5 Índice de Inchamento	60
3.2.3.6 Análise Térmica.....	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 Irradiações com micro-ondas.....	64
4.2 Caracterizações das amostras de NR e SBR	69
4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho	69
4.2.2 Ensaio de Dureza.....	74
4.2.3 Tração e Alongamento	76
4.2.4 Ensaio de Reometria.....	78
4.2.5 Resultados do Inchamento.....	80
4.2.6 Análise Térmica.....	83
4.2.7 Avaliação Micro estrutural dos Compostos de NR e SBR	87
5. CONCLUSÕES	91

BIBLIOGRAFIA	95
--------------------	----

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a disposição final inadequada de pneumáticos inservíveis tem gerado grandes problemas ambientais, principalmente no meio urbano, sendo necessárias intervenções para minimizar o acúmulo destes inservíveis. Um dos grandes desafios do Brasil é justamente o gerenciamento adequado desses resíduos sólidos urbanos, pois se relaciona a questões de aspectos sanitários, ambientais e econômicos. Para atender o modo de vida urbana da sociedade atual, a matéria-prima é extraída para fabricação de um bem, até o respectivo descarte como resíduo sólido, sem levar em consideração a capacidade de sustentação do meio ambiente (CIMINO; ZANTA, 2005).

A utilização de materiais poliméricos, tais como os elastoméricos, já está difundida e bem consolidada no cotidiano global por apresentar características muito específicas e bem úteis. As aplicações da borracha se enquadram em várias categorias, por exemplo: setor de vestuário, na confecção de calçados e couro artificial; na construção civil, auxilia na estabilização de estruturas e na aplicação de diversos materiais como pisos, esquadrias e selantes. Mas, tem seu maior consumo na indústria automobilística, principalmente no uso de pneus. (AHMED; KLUNDERT; LARDINOIS, 1996).

O pneu comprovadamente é um artefato muito útil para sociedade, entretanto, representa um problema ambiental perceptível somente após os anos 90 com o aumento significativo da frota de carros no mundo. Associada à questão ambiental, tem-se a questão da saúde pública, já que os pneus ao serem descartados de forma inadequada, tornam-se abrigos para desenvolvimento de mosquitos transmissores de doenças. (PARRA; NASCIMENTO; FERREIRA, 2017). Segundo Lagarinhos

(2011), a falta de comprometimento com as metas para reciclagem de pneus no Brasil tem gerado um aumento do passivo ambiental negativo, proliferação do mosquito transmissor da dengue, febre amarela e malária, queimas e o próprio aumento do descarte de pneus em aterros, córregos, lixões e rios.

A seguir, na Tabela 1, encontram-se os principais produtos que empregam borracha em sua constituição. Observa-se que a maior utilização de borracha é na fabricação de pneus. Esse alto consumo se deve ao aumento de fabricação de veículos e baixa vida útil dos pneus.

Tabela 1 - Distribuição em % dos produtos fabricados de borracha

Produtos	(%) de produção de borracha
Cola	3,2
Mangueiras e canos	3,5
Correia	4,3
Pneus	66,6
Tubos	1
Moldes	3,6
Solas de sapatos	0,7
Perfis	2,6
Máquinas de levar e vedações	1,2
Outros produtos	13,3

Fonte: (Baseado em AKIBA E HASHIM, 1997)

No Brasil, foram produzidos cerca de 68 milhões de pneus incluindo todas as categorias de utilização do artefato no ano de 2016 (ANIP, 2016). A destinação mais comum de pneus inservíveis atualmente é como combustível alternativo para indústria de cimento, que em 2014 representou 69,7% do total coletado. Em

seguida, com 17,8%, está a fabricação de granulo e pó de borracha utilizada para fabricação de artefatos de borracha ou asfalto. Outra parcela, aproximadamente 6%, refere-se à laminação, utilizando como matéria-prima os pneus inservíveis para fabricação de solado de sapato, dutos fluviais, dentre outros (ANIP, 2017).

O descarte de pneus em aterros sanitários é proibido desde 1999, devido à dificuldade de compactação e redução de vida útil do aterro. Além disso, o depósito desses materiais nos aterros sanitários mostram-se tecnicamente inviáveis, pois apresentam baixa compressibilidade, não sofrem processo de biodegradação e ocupam muito espaço devido ao volume do resíduo (LAGARINHOS, 2011).

Diante desse cenário, têm-se realizado diversos estudos para reutilização e recuperação desses materiais, convertendo um material termofixo em um produto termoplástico, sendo possível uma nova vulcanização com propriedades próximas às da borracha virgem. Dentre esses novos estudos destaca-se a desvulcanização, utilizada na reciclagem de resíduos de borracha, podendo ser realizada através dos processos químicos, ultrassônicos ou por micro-ondas.

Conceitualmente a desvulcanização consiste na quebra das ligações cruzadas de enxofre na borracha vulcanizada, preservando as cadeias poliméricas. Reconhecidamente, a desvulcanização é uma das melhores técnicas na reciclagem de borrachas, pois se espera a renovação da estrutura química original do elastômero, permitindo nova utilização com propriedades próximas às do material não vulcanizado (KLEPS; PIASKIEWICZ; PARASIEWICS, 2000).

A técnica de desvulcanização através das micro-ondas é uma das mais promissoras descritas na literatura. O processo é de natureza física sem envolvimento de reagentes químicos durante o mesmo, sendo possível aplicação de grandes quantidades de energia ao material em tempos curtos, obtendo-se com isso

alta produtividade. A desvulcanização através de micro-ondas acontece devido ao aquecimento da amostra, provocando quebra das ligações cruzadas por ativação térmica.

Além da energia para quebra das ligações químicas, para produção de um aquecimento eficiente o material deve possuir uma boa interação com as micro-ondas, ou seja, apresentar certa polaridade. Os elastômeros que compõem o pneu são: borracha natural (NR) e borracha de butadieno-estireno (SBR) ou borracha natural (NR) e polibutadieno (BR). Todos esses polímeros constituintes do pneu são apolares não tendo quase nenhuma interação com as micro-ondas. Porém, a presença de cargas como negro de fumo são capazes de promover certa polarização, o que permite aquecimento da borracha do pneu tornando o processo tecnicamente viável (BRETAS; WAKI; SCURACCHIO, 2006).

Tendo em vista à dificuldade para destinação final dessa classe de materiais poliméricos e buscando aprimorar a utilização de micro-ondas neste processo, esse trabalho científico se propõe estudar a reciclagem pelo processo físico de micro-ondas aplicado ao pó de pneu, incorporando esse pó às matrizes poliméricas de SBR e NR e comparando suas propriedades.

1.1 OBJETIVOS

- Estudar a eficácia das irradiações de ondas eletromagnéticas geradas por micro-ondas no processo de desvulcanização do pó de pneu;
- Comparar as propriedades das matrizes SBR e NR incorporando pó de pneu irradiado por micro-ondas e não irradiadas;
- Descrever um novo processo utilizando desvulcanização via micro-ondas.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está subdividida em cinco capítulos. O capítulo 2 (Fundamentação Teórica) desenvolve a revisão da literatura referente ao estudo proposto, buscando definir conceitos de reciclagem de elastômeros via micro-ondas. No capítulo 3 (Materiais e Métodos) são definidos os materiais e parâmetros para recuperação do pó de pneu via micro-ondas, produção de amostras de NR e SBR com incorporação do pó de pneu e descrição das metodologias utilizadas para caracterização dos materiais obtidos, objetivando apresentação e discussão dos resultados no capítulo 4 (Resultados e Discussão). O capítulo 5 (Conclusões) aborda as conclusões baseadas nas análises dos resultados, considerações finais e indicações para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Macromolécula é definida como molécula de tamanho elevado e alto peso molecular. Polímero também é uma molécula grande, porém seu alto peso molecular se deve a repetição dos segmentos ao longo da cadeia, sendo que poli significa muitos e meros significa partes. Com isso, pode-se dizer que macromolécula é o termo geral que enquadra todas as moléculas elevadas enquanto polímero se trata de um termo específico utilizado para moléculas grandes formadas por repetições de estruturas pequenas (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Os compostos químicos que reagem para formação do polímero são chamados de monômeros, e mero é a parte que se repete na cadeia do polímero. Um polímero de baixo peso molecular é denominado oligômero, termo que significa poucas partes, contendo aproximadamente dez unidades repetitivas. A reação de combinação dos monômeros para formação do polímero é denominada de polimerização, sendo que o número de meros da cadeia polimérica determina o grau de polimerização, representado pela letra **n** ou **DP (*Degree of Polymerization*)** (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

2.2 Elastômeros

Conforme Canevaloro, (2006), os elastômeros são polímeros, macromoléculas de alto peso molecular, que deformam no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial em temperatura ambiente, retornando ao seu estado original retirado o esforço para deformação. Possuem cadeias flexíveis e baixa densidade de ligações cruzadas, conferindo a esses materiais possibilidade de grandes deformações, alta resistência mecânica e módulo de elasticidade quando deformado, recuperação

rápida da deformação depois de retirado o esforço e recuperação total da deformação.

2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS BORRACHAS

2.3.1 Borracha natural - (NR)

A borracha natural é um polímero, poli(*cis*-1,4-isopreno), com propriedades diferenciadas devido a sua estrutura intrínseca, alta massa molar e presença de alguns componentes, ainda que mínimos, tais como: proteínas, carboidratos, lipídeos e minerais presente no látex.

Figura 1 - Reação simplificada do Poli-isopreno

Fonte: Adaptado de (FOGAÇA, 2019)

Os látex de borracha natural mais importante utilizado como fonte comercial provem da *Hevea brasiliensis*, porém existem *cerca de 2500 plantas que produzem látex* (QUÍMICA NOVA, 2009). A seguir, na figura 2, pode-se observar um resumo da história da borracha.

Figura 2 - História da Borracha

Fonte: Adaptado de (ALVES, 2004)

2.3.2 Borracha de estireno Butadieno – (SBR)

O estireno - butadieno (SBR) é a borracha sintética mais utilizada em todo mundo, chegando a 40% de toda a borracha processada e transformada, tendo sua principal utilização em artefatos pneumáticos. Na década de 1920, através do sistema de polimerização por emulsão utilizando métodos de catálise para ativar a formação de radicais livres, foi possível a polimerização de materiais com alto peso molecular. Na década seguinte, na Alemanha, o governo estimulou o desenvolvimento de pesquisas utilizando os sistemas de catálise e polimerização para sintetizar materiais com características elastoméricas com a intenção de uso em aparelhos militares.

Resultados positivos da copolimerização de estireno - butadieno pelo processo em emulsão foram obtidos pela equipe de pesquisa liderada por Bock e Tschunker,

com o produto denominado de BUNA S. Após muita pesquisa e desenvolvimento descobriu-se que as melhores características técnicas, bem como viabilidade econômica para produção industrial se encontravam na produção por copolimerização em emulsão de estireno - butadieno nas proporções de 25% de estireno e 75% butadieno.

O estireno e o butadieno são as principais matérias-primas para produção do SBR, porém existem outros componentes químicos de fundamental importância nos processos de copolimerização que são utilizados em pequenas quantidades. Dentre esses componentes destacam-se: emulsificantes, iniciadores, modificadores, catalisadores, terminadores de reação, agentes coagulantes, antioxidantes e antiozonantes (ELASTOTEC).

Figura 3 - Obtenção e estrutura química do SBR

Fonte: (CTB, 2014)

Atualmente o SBR é utilizado principalmente na indústria automobilística para fabricação de pneus, perfis, coxins, revestimentos para embreagem de acionamento mecânico, além de ser considerado, juntamente com a borracha natural e o polibutadieno (BR) como elastômeros de uso geral (GUIMARÃES, 2008).

2.4 VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA

As grandes barreiras para difusão da borracha na indústria começam a ser transpostas após meados do século XIX, quando um pesquisador chamado Nathaniel Hayward descobriu que misturando enxofre a borracha e expondo-a à luz do sol, sua superfície perdia a característica de ser pegajosa. Após este fato, Charles Goodyear descobriu que aquecendo um composto de borracha e enxofre, seu comportamento mecânico era alterado adquirindo propriedades muito superiores a sua condição original. O próprio Goodyear patenteou o processo em 1841 e em 1856 publicou detalhes de sua descoberta. Thomas Hancock também patenteou um processo similar em 1857. Por ser necessária uma etapa de aquecimento, o processo ficou conhecido como vulcanização, termo originado de Vulcano, o deus do fogo, porém, alguns autores denominam o processo de vulcanização pelo termo “cura” (RODRIGUES, 2010)

Ainda segundo Rodrigues, (2010), pode-se definir reação de vulcanização como a formação da estrutura tridimensional de ligações cruzadas, de modo que essas ligações conferem aos elastômeros propriedades mecânicas interessantes para sua utilização tecnológica, sendo ainda estáveis e de grande resistência a agentes físicos e químicos. Estas ligações geralmente ocorrem entre dois átomos de carbono pertencentes a diferentes cadeias moleculares ou podem ocorrer ainda, entre átomos diferentes do carbono. A vulcanização apresenta velocidade diretamente proporcional à quantidade de calor e energia aplicada, ou seja, quanto mais alta for a temperatura, menor será o tempo de vulcanização (ROCHA, 2000).

2.4.1 Agentes de vulcanização

Responsáveis pela reação de vulcanização, os agentes de vulcanização constituem uma importante classe de ingredientes de mistura, pois são responsáveis pela formação de ligações covalentes, ligações de hidrogênio, além de outros tipos de ligações entre as moléculas de polímeros que conferem aos materiais denominados vulcanizados características específicas.

Dentre os principais agentes de vulcanização pode-se citar: o enxofre, primeiro agente de vulcanização conhecido e descoberto por Goodyear em 1839; os doadores de enxofre, composto de natureza orgânica que possuem em sua composição uma quantidade de enxofre capaz de produzir vulcanizados com maior resistência ao envelhecimento pelo calor e oxigênio e deformação residual em tração ou compressão; óxidos metálicos, utilizados na produção de borrachas halogenadas, borracha de acrilonitrilo carboxilado, borracha de estireno butadieno carboxilado e borracha de polissulfureto, sendo o óxido de zinco (ZnO) e os óxidos de chumbo (PbO / Pb_3O_4) os mais comuns; peróxidos orgânicos, utilizados em borrachas com elevado grau de insaturação que não podem ser vulcanizadas com sistemas baseados em enxofre e acelerador, tendo como vantagens em relação a vulcanização com enxofre: ser utilizado pela maioria das borrachas, excelente estabilidade térmica e menos sensível à reversões (CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA, 2014).

2.4.2 Processos de vulcanização

Os processos de vulcanização podem ser divididos em contínuos e descontínuos, conforme descrição a seguir:

2.4.2.1 Processos de Vulcanização Contínuo

Processos de vulcanização contínuos são utilizados para promover a cura de um produto previamente conformado, ou seja, pré-formado. Permitem a produção de perfis em grande escala e maior rentabilidade na linha de produção. Podem ser classificados, conforme descrição a seguir (SCAGLIUSI, 2007):

- I. Vulcanização em ar quente: Consiste em conformar o composto previamente, como ocorre em uma extrusora, onde o composto fica exposto a um túnel de ar quente sem pressão.
- II. Vulcanização em banhos líquidos (banhos de sais): Processo que utiliza banhos líquidos quentes, para os artefatos que são extrudados. A vulcanização acontece rapidamente, em temperaturas de 200°C a 300°C, sendo os materiais mais indicados para obtenção dos banhos: o nitrato de potássio (KNO_3) concentrado 53%, nitrato de sódio (NaNO_3) concentrado 7% e nitrito de sódio (NaNO_2) concentrado 40%
- III. Vulcanização em leitos fluidizados: Composto de recipiente com fundo em cerâmica porosa, preenchida com pequenas esferas de vidro que recebem uma corrente de ar aquecida pela passagem em resistências elétricas, criando um movimento permanente das esferas chamado fluidização. Este processo é empregado na produção de perfis extrudados com alma de metal, sendo sua temperatura máxima de vulcanização variando entre 190°C e 200°C, devido à baixa condutividade calórica das esferas de vidro.
- IV. Vulcanização de tubos de vapor: O perfil extrudado passa através de um tubo com extensão de 150m a 200m, submetido a vapor sob alta pressão

(15kgf/cm²) e alta temperatura (200°C), na qual se controlando a velocidade de passagem do perfil, controla-se também a vulcanização.

- V. Vulcanização por rotocura: Indicado para produtos calandrados, como correias transportadoras. O maquinário é composto de um tambor rotativo de grande diâmetro, movimentado por uma correia sem fim que é pressionada contra a parede do tambor, sendo o tambor aquecido com vapor ou fluido térmico, entre 130°C e 160°C. A vulcanização ocorre por ação do calor e sob compressão quando o material é colocado entre a parede do tambor aquecida e a correia.
- VI. Vulcanização por embainhamento de chumbo: O material extrudado recebe uma bainha de chumbo, aplicada por meio de pressão ou extrusão, sendo em seguida submetido ao vapor.
- VII. Vulcanização a frio: Neste processo o material é imerso em solução ou exposto em vapor de monocloreto de enxofre (S₂Cl₂). Utilizado para artefatos de pequena espessura.
- VIII. Vulcanização por radiação de alta energia: A energia utilizada nesta técnica provem dos raios gama ⁶⁰Co ou infravermelho, que não gera ou aplica qualquer tipo de calor no composto. Muito utilizada para borrachas de silicone.
- IX. Vulcanização por micro-ondas: Essa técnica permite um aquecimento rápido e uniforme do material, com controle de temperatura eficaz, pois o calor é concentrado no material. Tem objetivo de eliminar o problema de transmissão de calor, sendo que o material é submetido a um campo magnético de alta frequência, ficando assim, aquecido uniformemente através de toda a sua massa.

2.4.2.2 Processos de Vulcanização Descontínuo

Utilizam-se processos de vulcanização descontínuos em materiais extrudados, que consistem na conformação dos mesmos por um equipamento chamado de extrusora, forçando sua passagem através de uma matriz. Permitem a fabricação de extrudados de pequenas dimensões ou de peças em que é preciso vulcanizar nos moldes. Os processos de vulcanização descontínuos podem ser divididos em:

- I. Vulcanização com vapor direto sob pressão (autoclave): O material a ser vulcanizado recebe ação direta de vapor saturado em autoclaves que trabalham sob pressão de 3 a 6kgf/cm² e temperatura entre 145°C e 165°C. O vapor saturado permite condições favoráveis de transferência de calor, já que atua como gás inerte. São exemplos de produtos fabricados por este processo: tubos, mangueiras, fios, cabos e artigos trefilados em geral.
- II. Vulcanização por ar quente: Consiste em vulcanização sem pressão, com ar quente e geralmente efetuada em estufa com circulação de ar. Por possuir pequena condutividade térmica do ar, o sistema não é muito eficiente. São vulcanizados por este processo: botas, galochas e certos tipos de calçados.
- III. Vulcanização por água quente: Pode ser executado ao ar livre sem ou sob baixa pressão. O processo baseia-se no preenchimento de um tanque revestido com uma camada de composto de borracha, adicionando-se água salgada ou cloreto de cálcio (CaCl₂), afim de atingir uma temperatura de 105°C pelo borbulhamento de vapor. Este processo é indicado para revestimentos em objetos de grande porte como containers, por exemplo (SCAGLIUSI, 2007).

2.5 DESVULCANIZAÇÃO DA BORRACHA

A desvulcanização pode ser definida como processo de fragmentação das ligações cruzadas de carbono-enxofre (C-S) ou enxofre-enxofre (S-S), permitindo que a borracha desvulcanizada possa ser novamente revulcanizada utilizando ou não outros compostos. Teoricamente, o processo de desvulcanização resultaria em um material substituto para borracha virgem, com propriedades físicas e custos para produção similares ao material original. Todavia, o processo de desvulcanização não é seletivo a ponto romper somente as ligações cruzadas, provoca também a cisão da cadeia principal (LLOYD, 2004). O peso molecular de uma borracha desvulcanizada será diferente em comparação com borracha não vulcanizada, sendo que produto revulcanizado apresenta uma distribuição do peso molecular mais ampla e portanto, terá propriedades mecânicas inferiores ao produto produzido com borracha virgem (SUTANTO, 2006). Para melhor visualização, segue Figura 4 ilustrando as diferentes estruturas moleculares.

Figura 4 - Diferenças entre as estruturas da borracha natural, borracha vulcanizada e borracha desvulcanizada.

Fonte: (SUTANTO, 2006)

Os processos de vulcanização da borracha podem ser classificados pelos seguintes grupos descritos a seguir:

2.5.1 Processos químicos

Os processos de desvulcanização química são, na sua maioria, descontínuos, que misturam partículas de borracha com tamanho reduzido e reagente químicos em um reator controlando temperatura e pressão (LLOYD, 2004). Para realização desse processo, adicionam-se ingredientes específicos, um segundo polímero e reações particulares em cilindros aberto e baixa temperatura, porém sem homogeneidade nos resultados (SCAGLIUSI, 2007).

Um típico processo químico utilizado consiste na mistura do pó de borracha com um peptizante e um agente de recuperação combinados com energia térmica ou mecânica para acelerar o processo. Os agentes de recuperação mais utilizados são os dissulfuretos, tais como difenil-di-sulfureto, tiofenóis e seus sais de zinco, além das mercaptanas (líquidos de odor desagradável e classe de compostos em que um hidrogênio H_2S , Sulfeto de Hidrogênio, é substituído por um radical orgânico). Esses compostos funcionam como purificadores de radicais, pois reagem com os radicais gerados pela cisão das cadeias, impedindo a recombinação das moléculas. No caso dos peptizantes, os mais adequados são os óleos aromáticos com alto ponto de ebulição (SUTANTO, 2006).

2.5.2 Processos termoquímicos

Este processo consiste na combinação do efeito do calor e das reações químicas para quebrar as ligações cruzadas, tornando o material processável novamente. Um dos processos mais antigos utilizado na reciclagem de borracha é o “pan process” ou panela, na qual a borracha triturada é misturada com óleos e agentes de reciclagem, dentre os quais se podem citar: compostos aromáticos contendo

enxofre, dissulfetos e óleos aromáticos. Depois de submetida a estes agentes químicos, a borracha é deixada à temperatura de 180°C por 5 a 10 horas (HIRAYAMA, 2009).

O processo digestivo, ou “digester process” de desvulcanização, tornou-se importante pela capacidade de reciclar borracha reforçada. O processo consiste na mistura da borracha triturada com agentes alcalinos, água, óleo plastificante e peptizantes químicos. Essa mistura é aquecida em autoclave equipado com agitador a temperatura de 180 a 210°C pelo período de 5 a 24 horas. Esse processo possui a desvantagem de longo ciclo de operação, além da geração de resíduos químicos poluentes.

Desenvolvimentos recentes permitiram modificações no processo tais como: utilização de autoclave horizontal com agitação, mistura com agentes de recuperação e tratamento com vapor. Desta maneira, a transferência de calor ocorre mais uniforme ao longo das partículas, a poluição e os custos diminuem, tendo em vista que o processo não requer as soluções químicas utilizadas no processo digester, incluindo lavagem e secagem do material (SUTANTO, 2006).

2.5.3 Processo mecânico

No processo de desvulcanização mecânica, a borracha sofre a ação de cisalhamento, resultando em decomposição química e diminuição de sua massa. O misturador tipo Bambury é um dos equipamentos mais antigos utilizados para cisalhamento da borracha e mistura com agentes de recuperação, trabalhando sob alta velocidade e pressão. O material pode atingir temperaturas de 250°C com ciclos variando entre três e doze minutos, com posterior resfriamento e separação (HIRAYAMA, 2009).

O processo mecânico de recuperação da borracha também pode ser realizado de forma contínua utilizando uma extrusora de parafuso único, onde a borracha estará sujeita a ação de intenso cisalhamento entre o parafuso e o tambor da extrusora. O material estará submetido a temperaturas de 175 a 205°C com tempo de residência entre 1 a 3 minutos. A saída da extrusora possui formato de cone propiciando somente a passagem do material bem plastificado (HIRAYAMA, 2009).

2.5.4 Processo biológico

O processo de desvulcanização biológico apresenta-se muito interessante por possuir uma alta seletividade. Porém, encontrar um meio de cultura que propicie altas taxas de conversão, requer um grande esforço. O mecanismo de funcionamento desses processos acontece pela quebra das ligações químicas da borracha vulcanizada com retirada do enxofre através do biotratamento com bactérias. Os gêneros *Thiobacillus*, *Nocardia* e *Microlata* têm sido utilizados na desvulcanização de alguns polímeros, tais como: SBR, NR e BR sem causar degradação significativa na cadeia de hidrocarboneto do polímero. A desvulcanização por este método, segundo a literatura, ocorre somente na superfície da borracha e demanda grandes períodos de tempo, sendo considerada não apropriada para aplicações industriais por ser ainda um processo de baixo rendimento. (SCAGLIUSI, 2007; HIRAYAMA, 2009).

2.5.5 Processo ultrassônico

Segundo Doria, (2006), o processo ultrassônico se caracteriza pela transmissão de energia através de ondas sonoras sem o transporte de matéria que pode se

propagar pelo sólido, líquido, gasoso e até mesmo no vácuo. Para entender os fenômenos e conhecer os efeitos das transformações físicas e químicas que ocorrem devido à interação da radiação ultrassônica com matéria, pode-se observar a frequência do ultrassom em relação à sensibilidade do ouvido humano. A faixa de trabalho do ultrassom está acima dos 20 kHz, enquanto a faixa audível do ouvido humano se concentra entre 16 Hz a 20 kHz, conforme pode ser observado na Figura 5 a seguir (SILVA, 2015).

Figura 5 - Classificação das frequências de som

Fonte: (SILVA, A. T., 2015)

O princípio de funcionamento do mecanismo da desvulcanização ultrassônica se baseia na utilização dessa energia para promover a quebra das ligações cruzadas em uma borracha vulcanizada (ORTA, 2013). Para que as ondas ultrassônicas se propaguem, o meio precisa possuir propriedades elásticas, para então, transmitir o movimento vibratório das moléculas adjacentes, e essas, antes de retornarem a posição de equilíbrio, transmitem esse movimento às moléculas que estão ao redor. Esses movimentos são responsáveis pela criação de um ciclo de compressão e

expansão, caracterizando assim, o fenômeno denominado cavitação quando a propagação das ondas ultrassônicas ocorrerem em meio líquido (LORIMER, 1990).

Na cavitação acontece a formação de bolhas de vapor e gases que estão dissolvidos no líquido e que se expandem podendo atingir dezenas de micron. A maioria dessas bolhas cresce até que sua pressão interna entre em desequilíbrio com a pressão externa, resultando na implosão ou colapso da bolha. A implosão dessas bolhas produz ondas de choque com alto gradiente de cisalhamento, resultando em tensões suficientes para quebra das ligações químicas. Durante o processo também há liberação de energia térmica podendo atingir temperaturas de 5.000 K e pressões da ordem de 2 atm (SILVA, 2015).

2.5.6 Processo de micro-ondas

A desvulcanização por micro-ondas tem se mostrado o método mais eficaz na recuperação da borracha reticulada, pois é capaz de quebrar as ligações cruzadas sem desmonte da cadeia principal do polímero, permitindo que um novo processo de vulcanização seja realizado com propriedades muito próximas às do material original (ADHIKARI, 2000). Esse processo é conhecido desde o final da década de 1970, porém a literatura produzida sobre as propriedades dos materiais resultantes ainda é limitada, dificultando a aplicação desses materiais e o entendimento do processo de desvulcanização. A técnica possui natureza física, não envolvendo reagentes químicos durante o processo, o que permite a aplicação de grandes quantidades de energia no material em curto espaço de tempo, resultando em alta produtividade (WICKS, 2002).

O processo consiste no aquecimento da amostra, através da aplicação das micro-ondas, de modo que o material possa absorver quantidade de energia suficiente para quebrar as ligações S-S e C-S das ligações cruzadas, sem, no entanto, promover a quebra das ligações C-C da cadeia principal do polímero. Entretanto, para que o material tenha uma boa interação com as micro-ondas e consequentemente receba um aquecimento eficiente, necessariamente o mesmo deve possuir certa polaridade (NOVOTNY, 1978).

2.6 MICRO-ONDAS

2.6.1 Conceitos de micro-ondas

Micro-ondas são definidas como a faixa do espectro eletromagnético com comprimentos de onda variando entre 0,1 a 100 cm cujas frequências estendem-se em um intervalo de 300MHz a 300GHz, classificados em três bandas: frequência ultra-alta (UHF – Ultra High Frequency: 300 MHz a 3 GHz), frequência super-alta (SHF – Super High Frequency: 3 GHz a 30 GHz) e frequência extremamente alta (EHF – Extremely High Frequency: 30 GHz a 300 GHz) (KINGSTON, 1988; HAQUE, 1999). Ainda dentro desse intervalo de frequências, funcionam telefones celulares, radares, comunicação por satélite, utilização na Biologia, Química e Medicina. Um acordo internacional delimitou a utilização das frequências de trabalho 915 MHz, 2.450 MHz, 5.800 MHz e 22.125 MHz nas áreas industrial e científica, sendo a frequência de 2.450 MHz a mais comum, inclusive utilizada nos fornos de micro-ondas caseiros (HAQUE, 1999; SIORES, 1995).

Enquanto nos processos térmicos a energia é transferida ao material por convecção e condução, no mecanismo de aquecimento por micro-ondas a energia é absorvida através das interações moleculares com o campo elétrico e transformada

em energia cinética e potencial das moléculas, com aquecimento por todo o volume do material iniciando-se pela parte interna (THOSTENSON, 1999; ZHOU, et al, 2003).

Outra característica da radiação por micro-ondas é o aquecimento seletivo dos materiais. O aquecimento realizado em forno elétrico ou de combustão atingem todos os materiais em seu interior, já em um forno micro-ondas, o aquecimento depende do material exposto em seu interior. Esse aspecto pode ser observado quando partes de um recipiente que não estão em contato com material aquecido via micro-ondas continuam na temperatura próxima à do ambiente. Observa-se assim, uma conversão de energia direta no material a ser tratado, sem a necessidade de aquecimento do recipiente, tal como ocorre em um forno convencional, resultando em tempos menores de processos (JEON, 2000).

Os materiais podem ser classificados de acordo com seu comportamento na incidência da radiação de micro-ondas em: condutores (refletores), isolantes (transparentes) e dielétricos (absorvedores).

Os materiais condutores, chamados também de refletores justamente por refletirem as micro-ondas, são formados pelos materiais metálicos. Esses materiais não são efetivamente aquecidos pelas micro-ondas. Materiais isolantes ou transparentes permitem a passagem das micro-ondas sem que haja perda significativa de energia através de aquecimento. Os materiais cerâmicos são em geral exemplos de isolantes, porém após de uma temperatura crítica, passam a absorver com mais eficiência a radiação de micro-ondas. Os dielétricos ou absorvedores são materiais que absorvem a radiação por micro-ondas resultando em aquecimento dielétrico. Esses materiais têm poucos elétrons livres em sua estrutura e ao serem submetidos a um campo elétrico externo, essas cargas são

conduzidas à matriz do material causando movimentos dipolares. As propriedades que contribuem para a resposta dielétrica do material são: polarização eletrônica, polarização atômica, condução iônica, polarização dos dipolos e os mecanismos de polarização Maxwell-Wagner (THOSTENSON, 1999; MENEZES; SOUTO; KIMINAM, 2007; NATIONAL RESEARCH COUNCIL STAFF, 1994; JONES, 2002).

Figura 6 - Interação das micro-ondas com os materiais: (A) condutor, (B) isolante e (C) dielétrico

Fonte: Adaptado de (SUTANTO, 2006)

Conforme Al-Harash, (2004), o aquecimento por micro-ondas pode ser orientado por dois mecanismos distintos: orientação por dipolos e condução iônica. A ação desses mecanismos podem ser simultâneas ou única dependendo da estrutura molecular que será exposta às micro-ondas. Para geração de um aquecimento adequado através do mecanismo de orientação dos dipolos, as substâncias expostas às micro-ondas devem possuir momento dipolar.

Com a aplicação de um campo elétrico externo o dipolo tenderá a se alinhar ao campo. Quando o campo é removido, as moléculas tendem a voltar ao estado anterior, dissipando a energia absorvida em forma de calor. Dependendo do valor da

constante dielétrica do material, o mesmo é capaz de armazenar certa quantidade de energia, sendo a constante dielétrica, diretamente proporcional a capacidade do material de armazenar energia. Um campo elétrico de baixa frequência provocará nas moléculas movimentos oscilatórios em fase com o campo, resultando na dissipação de pouca energia em forma de calor. Em frequências elevadas os dipolos não são capazes de sincronizar seus movimentos aos do campo, causando uma orientação fora de fase que provoca perda de energia dos dipolos por fricção e colisão das moléculas, produzindo assim, grande quantidade de calor (AL-HARAHSEH, 2004; BARBOZA, et al, 2001).

Figura 7 - Rotação do Dipolo – Campo elétrico das micro-ondas interagindo com a molécula de água

Fonte: Adaptado de (NOGUEIRA; KNAPP; KRUG; NÓBREGA, 2001)

O aquecimento por micro-ondas pode ser realizado também pelo mecanismo de condução iônica. Esse mecanismo decorre da movimentação dos íons através de suas cargas inerentes. A aplicação das micro-ondas na solução provoca choques entre essas partículas, convertendo energia cinética em energia térmica. Conforme

se aumenta a concentração dos íons na solução, mais colisões acontecem, favorecendo o aumento de calor na solução. Vale ressaltar que a penetração da radiação eletromagnética é inversamente proporcional à sua frequência (JEON, 2000; BARBOZA, et al, 2001).

Figura 8 - Efeito do campo elétrico das micro-ondas a condução iônica

Fonte: Adaptado de (AL-HARAHSEH; KINGMAN, 2004)

2.7 PNEUS

2.7.1 História do pneu

O pneu é componente essencial para o deslocamento através de veículos por servir como ponto de interface com o solo. Criado no século XIX, seu desenvolvimento acontece de forma constante até seu estágio atual de tecnologia. Após vários experimentos com a borracha, o americano Charles Goodyear, por volta de 1830, de maneira acidental, observou que a borracha submetida a altas temperaturas e misturada ao enxofre, mantinha suas condições de elasticidade no frio e no calor. A descoberta do processo de vulcanização da borracha foi anunciada

somente em 1834, possibilitando dar forma ao pneu, aumentar a segurança nas freadas e diminuir as trepidações nos carros.

Em 1845, os irmãos Michelin, foram os primeiros a patentear o pneu para automóvel. O inglês Robert Thompson, em 1847, patenteou a montagem de câmara cheia de ar dentro dos pneus de borracha maciça, surgindo o pneu pneumático. No ano de 1888 foi fabricado o primeiro pneu para bicicletas, produzidos pela Dunlop, sendo neste mesmo ano, o início da produção em escala industrial do pneu.

Para aumentar a vida útil do produto, em 1910, a BF Goodrich Company, começou a acrescentar o negro de fumo à borracha. Os pneus para caminhões vieram em 1919 produzidos pela Goodyear e Dunlop, enquanto o pneu radial foi lançado pela Michelin em 1946. Os primeiros pneus de náilon foram introduzidos no mercado em 1947 pela Goodyear. A empresa Pirelli foi a primeira a produzir o pneu radial largo em 1974 e também foi responsável pela criação da tecnologia de zero grau de náilon em 1978 (ANIP, 2018).

2.7.2 Composição dos pneus

Os pneus são artefatos constituídos por vários tipos de borrachas, sendo borracha natural, borracha sintética e borracha butílica predominantes em sua composição. Além das borrachas, cargas como o negro de fumo e reforços tais como, náilon e malha de aço completam a composição de materiais. As concentrações de borracha natural (NR), de butadieno (BR) e copolímero de butadieno-estireno (SBR), podem variar de acordo com o fabricante e utilização do pneu (WIEBECK; ESPER; FEIJÓ, 2002; BILLITER, 1996).

Nos pneus de automóveis para passeio, 36% dos constituintes correspondem aos derivados de petróleo e produtos químicos, 36% representa a borracha natural,

o material metálico 18% e os 10% restantes se devem a outros componentes. Esses percentuais são típicos de pneus projetados para suportar altas velocidades, porém em pneus para caminhões de carga, que devem suportar quantidade elevada de massa, a borracha natural ultrapassa os 40% (MARIANO, 2019).

Os elementos constitutivos do pneu podem ser elencados, conforme sequência a seguir:

- Banda de rodagem: parte do pneu que fica em contato direto com o solo. Formado por partes cheias chamadas de biscoitos ou blocos e sulcos que conferem aderência, tração, estabilidade e segurança ao veículo;
- Carcaça: constituída de lonas de poliésteres, náilon ou aço. Tem a função de reter o ar sob pressão para suportar todo o peso do veículo;
- Talões: construídos de arames de aço de grande resistência para manter o pneu preso ao aro da roda;
- Parede lateral: recoberta com uma mistura de borrachas com alto grau de flexibilidade e boa resistência à fadiga;
- Cintas ou lonas: área de contato entre pneu e solo;
- Ombro: responsável por apoiar o pneu nas curvas e manobras;
- Nervura central: possibilita contato da faixa circunferencial do pneu com o solo.

Figura 9 - Elementos constituintes de um pneu

Fonte: (SOUZA, 2013)

As partes do pneu são montadas como um cilindro sobre um tambor retrátil, onde são revestidos com camadas de cordéis impregnados na borracha apropriada, sendo que cada camada amarra os fios metálicos em uma direção e sua transversal respectivamente. Os cabos metálicos são fixados ao pneu com uma borracha dura e resistente, através da dobragem das extremidades da lona.

Por fim, todo conjunto é envolvido pela banda formada por extrusão e suas extremidades são soldadas. O tambor que servia de molde é retirado e o pneu é colocado em uma prensa. Um saco de borracha, geralmente de borracha butílica, é inserida no cilindro e inflado simultaneamente com o fechamento do molde da prensa, fazendo com que pneu consolide seu formato cilíndrico. O molde é aquecido e vapor é inserido no saco interno, de modo que a borracha em excesso escape por orifícios de drenagem. Após o processo de vulcanização a uma temperatura pré-determinada, o pneu está finalizado (RODRIGUES, 2008).

A seguir a Tabela 2 apresenta a composição dos materiais utilizados na fabricação dos pneus para automóveis, ônibus e caminhões.

Tabela 2 - Composição dos materiais utilizados nos pneus de automóveis e carga.

Materiais	Pneu de Automóveis (%)	Pneu de Carga (%)
Borracha Natural	14	27
Borracha Sintética	27	14
Negro de Fumo	28	28
Aço	14 - 15	14 – 15
Tecidos, aceleradores, antiozônio, óleos, entre outros.	16 - 17	16 – 17

Fonte: Adaptado de (LAGARINHOS, 2011)

2.8 RECICLAGEM DE BORRACHA VIA MICRO-ONDAS

A energia de micro-ondas é objeto de vários trabalhos para reciclagem da borracha desde a década de 1970. Conforme consulta em literatura, é possível citar alguns exemplos da utilização desta metodologia.

Novontny et al., em 1978, desvulcanizaram amostras de EPDM, sobras de mangueira fora de especificação e câmaras de pneus de borracha butílica, utilizando energia de micro-ondas com frequência de 915MHz a 2.450MHz para quebrar as ligações entre átomos e moléculas. A princípio, essa energia seria capaz de quebrar as ligações de enxofre, tornando o material utilizável em compostos com borracha virgem. As variáveis analisadas nas amostras de EPDM foram: dose entre 41 W.h/lb e 177 W.h/lb; temperatura do material entre 232°C e 427°C e frequência de micro-ondas. O método causou o rompimento das ligações C-S e S-S preservando as ligações C-C. Esse processo foi utilizado por anos, porém devido a problemas econômicos, foi descontinuado.

Anderson, (1978), descreveu um método utilizando equipamento de micro-ondas para desvulcanizar artefatos de borracha, cintos e pneus. O aparelho de micro-ondas era formado por um tubo inclinado transparente, por onde era inserida a borracha, agitação contínua e aquecimento uniforme em atmosfera controlada (316°C a 382°C). O material era desvulcanizado, possibilitando sua mistura com borracha virgem.

Tyler et al, (1984), desenvolveram um processo para desvulcanização de mangueiras de EPDM, rebarbas e câmaras de pneus de borracha butílica utilizando micro-ondas. Neste processo, as amostras vulcanizadas com enxofre, que apresentavam grupos polares, eram expostas a energia eletromagnética atingindo temperaturas de até 260°C. Após esta etapa, o material era inserido em uma extrusora com aquecimento entre 90°C e 125°C. Por fim, a borracha era reprocessada em cilindros de rolos. Os resultados apontavam que estas amostras apresentavam propriedades superiores às que não foram processadas por extrusora.

Isayev e Chen, (1994), desenvolveram um método para processamento simultâneo de borracha nitrílica hidrogenada – HNBR (hydrogenated nitrile rubber), fluorada – FCP (fluoro-carbon-polymer), SBR/NR e EVA, através de extrusora, vinculada a um equipamento de ultrassom, 15kHz a 50kHz, sob pressão com opção de aquecimento. O interesse do processo era promover a quebra das ligações C-S e S-S, porém, caso desejado, era possível romper também, as ligações C-C. A borracha vulcanizada tratada por este processo apresentava maciez e podia ser reprocessada da mesma forma que os elastômeros não vulcanizados. Segundo os autores, além do processo desvulcanizar a HNBR, houve diminuição do peso molecular, indicando que as ligações C-C na cadeia do polímero foram quebradas.

Wicks et al, (2002), descreveram um processo para reciclar e tratar artefatos de borracha, principalmente provenientes da banda de rodagem de pneus. Foram aplicadas micro-ondas com potência entre 85 kW e 850 kW, nitrogênio, para evitar oxidação excessiva, e frequência de 2.450 MHz. As amostras possuíam massa entre 30 g e 300 g e atingiam temperaturas de até 500°C. Os melhores resultados foram observados no intervalo entre 360°C e 380°C, onde as ligações C-S e S-S foram modificadas. O material resultante possuía boas propriedades mecânicas, com potencial para ser utilizado em compostos para fabricação de bandas de rodagem e outras partes do pneu.

Ku et al., (2002), produziram uma revisão literária sobre as mais recentes tecnologias de micro-ondas, métodos de processamento e aplicações industriais. Nesse trabalho foram identificadas as dificuldades para aplicação da metodologia na indústria, assim como, oportunidades para desenvolvimento dessa tecnologia foram discutidas. O objetivo desse trabalho foi produzir um guia para orientar os interessados na utilização da tecnologia de micro-ondas com objetivo de melhorar o processamento nos materiais atuais. Um panorama econômico foi descrito e parâmetros de custos foram fornecidos para determinar a viabilidade do uso da tecnologia.

Zhou et al., em 2006, abordaram os princípios fundamentais das micro-ondas aplicadas aos polímeros. Especificamente, o trabalho trata da cura por micro-ondas de resinas epóxi, utilizando diferentes proporções de agentes de cura e métodos de cura térmica. Os resultados mostraram que a aplicação das micro-ondas pode diminuir o tempo, e a temperatura de cura, além do uso de agentes de cura.

Yoo et al, em 2006, desenvolveram um equipamento capaz de submeter, de forma contínua, a superfície de restos de EPDM em forma de pó a irradiações de

micro-ondas. O equipamento é composto de extrusora com funil de alimentação para cargas de 5 a 20 kg/h. Acoplado a saída da extrusora, uma esteira horizontal transporta o material por dentro de uma câmara equipada com diversos geradores de micro-ondas totalizando 3 kW de potência. O tempo de exposição às micro-ondas que o material era submetido durava no máximo 120s e as temperaturas nas amostras variavam entre 150°C e 250°C. O pó de borracha era resfriado com ar e descarregado através de um funil. Como resultado dessa metodologia, o material apresentou um aumento de aproximadamente 10% para resistência a tração e alongamento e possibilidade de reprocessamento com propriedades físico-químicas melhoradas.

Scuracchio et al, (2006), descreveram um método de recuperação da borracha de pneu pós-consumo previamente particulada submetida à irradiação de micro-ondas. Foram analisados a influência do tempo de exposição às micro-ondas e número de etapas de tratamento. Após etapa de tratamento, estes materiais foram caracterizados através de calorimetria exploratória diferencial, reometria capilar e extração de solúveis em soxhlet, para avaliar a quantidade de borracha que foi efetivamente desvulcanizada. O processo produziu um material passível de ser moldado de forma semelhante a uma borracha virgem, porém em nenhuma condição foi possível obter um material 100% desvulcanizado.

Scagliusi, em 2007, estudou um método para reaproveitamento do cloropreno (DuPont - Neoprene®), pelo processo físico de micro-ondas. Amostras deste material foram preparadas com formulação básica utilizada na indústria automobilística e irradiadas em equipamento gerador de micro-ondas com frequência de 2.450 MHz e potência de 1.000 W a 3.000 W. Após etapa de irradiação por micro-ondas, as amostras irradiadas e não irradiadas foram

submetidas a ensaios de dureza, densidade, deformação permanente a compressão, tração, alongamento, cinzas, intumescimento, teste de envelhecimento e reometria. Os resultados mostraram que a borracha de cloropreno irradiada com micro-ondas tinha tendência de vulcanizar novamente e poderiam substituir partes da borracha virgem em formulações sem grandes perdas de propriedades físico-químicas.

Hirayama et al, (2016), realizou estudo sobre a desvulcanização por micro-ondas em processo contínuo e em batelada do elastômero estireno-butadieno (SBR) com diferentes quantidades de negro de fumo e em diferentes condições de processamento, de modo a avaliar os processos de desvulcanização e esclarecer melhor os fenômenos e reações químicas envolvidas. As avaliações se deram por meio de análises termogravimétricas (TG), dinâmico-mecânicas (DMA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN), densidade de ligações cruzadas e teor de gel. Os resultados mostraram que a desvulcanização foi mais efetiva no elastômero SBR com maiores teores de negro de fumo, empregando o sistema de desvulcanização por batelada com fonte única de radiação, sendo que o material desvulcanizado apresentou mudanças químicas e físicas significativas na sua estrutura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Pó de pneu

O pó de pneu utilizado neste estudo é predominantemente proveniente de pneus utilizados em caminhões. A borracha dos pneus foi coletada e posteriormente submetida a um processo industrial de classificação com objetivo de retirar toda a impureza, como arame, náilon e outros afins, seguindo para uma segunda etapa, em que, foi moída e triturada, chegando ao seu resultado final com granulometria de aproximadamente 0,60 mm (UTEP, 2018). O material foi adquirido na Empresa UTEP – Usina de Tratamento Ecológico de Pneus.

3.1.2 NR (Borracha Natural)

Para este estudo foi utilizada borracha natural (NR), GEB 01, Granulado Escuro Brasileiro, composto apenas de borracha natural proveniente do coágulo do látex de seringueiras (*Hevea brasilienses*) adquirida da empresa Auriquímica.

3.1.3 SBR (Borracha de Butadieno-Estireno)

O elastômero sintético utilizado neste estudo foi SBR 1502 adquirido da empresa Auriquímica.

3.1.4 Formulações com matrizes NR e SBR

Para verificação das propriedades do pó de pneu irradiado via micro-ondas foram utilizadas duas formulações distintas: uma utilizando como matriz elastomérica a borracha natural (NR) e a outra a borracha de butadieno-estireno (SBR). As formulações das misturas foram baseadas em fórmulas básicas utilizadas na indústria de processamento da borracha:

Ácido Esteárico: ácido graxo saturado, obtido da estearina vegetal ou animal, com baixo nível de ácidos insaturados. Possui a função de ativador da reação

Óxido de zinco: proveniente do metal zinco por meio de processo indireto.

MBT: Acelerador semiultrarrápido (benzotiazóis) para NR, SBR, BR, NBR e outras borrachas diênicas com alta insaturação. Dispersa rapidamente em composto de borrachas e age como um leve peptizante para NR, por exemplo. (RODRIGUES, 2010; TORMENTO, 2018).

TMTD: acelerador ultrarrápido para NR, SBR, BR, NBR e outras borrachas com alta insaturação, reação dissulfeto de tetrametil tiuram. Contém aproximadamente 13% de enxofre disponível para reticulação, podendo ser utilizado em sistemas de baixo teor de enxofre para vulcanização de borrachas diênicas. Apresenta-se muito ativo em temperaturas acima de 120°C e em particular, em compostos a base de NR (RODRIGUES, 2010; TORMENTO, 2018).

Caulim: origem mineral, extraído de rochas por lavagem, classificado de acordo com seu grau de pureza e beneficiado em diversas faixas granulométricas. O caulim é largamente utilizado no setor industrial para fabricação de diversos produtos, incluindo a produção de borracha. Incorporado à borracha, o caulim funciona como carga reforçante para aumento da resistência e reduz os custos de produção. São exemplos da utilização do caulim incorporado à borracha: matéria-

prima para fabricação de pneus, revestimentos de borracha em fios e cabos de alta tensão, principalmente os tipos calcinados e silanizados (Fusão Mineral, 2018).

Enxofre: agente de vulcanizante da formulação.

Óleo plastificante: Utilizado na aditivação da borracha com objetivo de melhorar a processabilidade, reduzir custos e aperfeiçoar propriedades do material visando suas aplicações. O óleo plastificante utilizado foi o PLASTP AR B – 2330, fornecido pela empresa BASILE Química.

O pó de pneu irradiado por micro-ondas foi incorporado às formulações de NR e SBR nas proporções de 5%, 15% e 25%, conforme Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Formulações para amostras de NR

Ingredientes	phr			
	NR1	NR2	NR3	NR4
NR	100,00	95,05	85,05	75,05
Ácido Esteárico	1,98	1,98	1,98	1,98
Óxido de Zinco	5,05	5,05	5,05	5,05
Caulim	30,00	30,00	30,00	30,00
Óleo Plastificante	5,05	5,05	5,05	5,05
MBTS	1,98	1,98	1,98	1,98
TMTD	0,99	0,99	0,99	0,99
Enxofre	2,47	2,47	2,47	2,47
Pó de Pneu	-	5,05	15,05	25,05

Fonte: Autoria própria

Tabela 4 - Formulações para amostras de SBR

Ingredientes	phr			
	SBR5	SBR6	SBR7	SBR8
SBR	100,00	94,94	84,97	75,00
Ácido Esteárico	0,95	0,95	0,95	0,95
Óxido de Zinco	2,85	2,85	2,85	2,85
Caulim	130,54	130,54	130,54	130,54
MBTS	0,47	0,47	0,47	0,47
TMTD	0,95	0,95	0,95	0,95
Enxofre	1,58	1,58	1,58	1,58
Pó de Pneu	-	5,06	15,03	25,00

Fonte: Autoria própria

Preparou-se também, formulações de NR e SBR utilizando pó de pneu não irradiado nas proporções de 5% e 25%, por se tratarem de parâmetros mínimos e máximos, conforme Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - *Formulações para amostras de NR com pó de pneu não irradiado*

Ingredientes	phr		
	NR1	NR9	NR10
NR	100,00	94,95	75,07
Ácido Esteárico	1,98	1,98	1,98
Óxido de Zinco	5,05	5,05	5,05
Caulim	30,00	30,00	30,00
Óleo Plastificante	5,05	5,05	5,05
MBTS	1,98	1,98	1,98
TMTD	0,99	0,99	0,99
Enxofre	2,47	2,47	2,47
Pó de Pneu	-	5,05	25,81

Fonte: Autoria própria

Tabela 6 - *Formulações para amostras de SBR com pó de pneu não irradiado*

Ingredientes	phr		
	SBR5	SBR11	SBR12
SBR	100,00	94,77	74,88
Ácido Esteárico	0,95	0,95	0,95
Óxido de Zinco	2,85	2,85	2,85
Caulim	130,54	130,54	130,54
MBTS	0,47	0,47	0,47
TMTD	0,95	0,95	0,95
Enxofre	1,58	1,58	1,58
Pó de Pneu	-	5,21	25,12

Fonte: Autoria própria

Para caracterização das amostras de NR e SBR, convencionou-se nomenclatura, sendo as amostras NR2, NR3 e NR4 incorporadas com pó de pneu irradiado via micro-ondas e NR9 e NR10 incorporadas com pó de pneu não irradiado. Da mesma maneira, as amostras SBR6, SBR7 e SBR8 foram incorporadas com pó de pneu irradiado via micro-ondas e SBR11 e SBR12 incorporadas com pó de pneu não irradiado, conforme Tabela 7.

Tabela 7- Nomenclatura das amostras de NR e SBR com respectivas porcentagens do pó de pneu irradiado e não irradiado por micro-ondas

Amostra	Pó de pneu (%)
NR1	-
NR2	5
NR3	15
NR4	25
NR9	5
NR10	25
SBR5	-
SBR6	5
SBR7	15
SBR8	25
SBR11	5
SBR12	25

Fonte: Autoria própria

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Irradiações por micro-ondas

As irradiações por micro-ondas, com objetivo de desvulcanizar a borracha (pó de pneu), foram realizadas em forno micro-ondas doméstico marca LG, modelo MS-74ML, com potência nominal de 1050 W e frequência de 2.450 MHz disponível no CQMA - IPEN. Para determinação do tempo ideal de exposição do material às irradiações de micro-ondas, realizaram-se algumas tentativas fixando a massa das amostras em 20 gramas e variando o tempo de irradiação, inicialmente 20 segundos.

Figura 10 - Micro-ondas MS-74ML utilizado para irradiações das amostra do pó de pneu

Fonte: Autoria própria

Figura 11 - Amostra a ser irradiada por micro-ondas

Fonte: Autoria própria

3.2.2 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas em um misturador de cilindro aberto, com dois rolos, capacidade 3kg, modelo Luxor, Figuras 12 e 13.

Figura 12 - Incorporação do pó de pneu em NR utilizando misturador de cilindro

Fonte: Autoria própria

Figura 13 - Incorporação do pó de pneu em SBR utilizando misturador de cilindro

Fonte: Autoria própria

3.2.3 Caracterização das amostras

Para caracterização das amostras os corpos de prova, Figura 14, foram preparados conforme norma ASTM D-3182. Todas as amostras foram vulcanizadas em temperatura de 170° C, durante 2,5 minutos.

Figura 14 - Corpos de prova de NR e SBR para análise

Fonte: Autoria própria

A terminologia utilizada pelos ensaios a serem realizados, serão regidos pela norma ASTM D3878-07 “*Standard Terminology for Composite Materials*”. Para obtenção das propriedades físicas e químicas serão utilizados os seguintes ensaios de caracterização:

3.2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para obtenção de espectros de absorção, emissão, fotocondutividade ou de difração Raman de infravermelhos de um sólido, líquido ou gás. O termo transformada de

Fourier decorre do fato de ser necessário utilizar a transformada de Fourier, processo matemático, para converter os dados recolhidos no espectro de radiação. O objetivo do espectro de absorção é medir quanto uma amostra consegue absorver radiação a um determinado comprimento de onda (FC CIÊNCIA, 2018).

Este método detecta movimentos vibracionais transferidos a partir de ligações químicas no material que está sendo analisado; como cada grupamento químico absorve energia vibracional, num dado valor, é possível diferencia-los via espectro infra-vermelho.

O espectros foram obtidos em um espectrômetro marca Nicolet modelo iS5 FT-IR, equipado com acessório iD5 ATR. Para a aquisição e edição dos espectros obtidos será utilizado o programa OMINC, fornecido pela Thermo Scientific Nicolet. O ensaio foi realizado na faixa de comprimento de onda de 4.500 a 400 cm^{-1} .

Figura 15 - Espectrômetro Nicolet modelo IS5

Fonte: Autoria própria

3.2.3.2 Dureza

Dureza é a propriedade mais utilizada na indústria de borracha por apresentar a generalidade de aplicações dos diversos tipos do produto. Essa propriedade mecânica consiste na medida de resistência de um material à deformação plástica local, baseada na penetração de uma esfera rígida em uma amostra normalizada, em condições previamente fixadas (CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA, 2014; CALLISTER, 2012). O aparelho utilizado foi um durômetro Shore A, marca Instrutemp, modelo DP- 100, Figura 16. Todas as medições foram realizadas conforme norma ASTM D-2240.

Figura 16 - Durômetro Shore A para borrachas

Fonte: Autoria própria

3.2.3.3 Resistência a Tração e Alongamento

Esses ensaios têm como objetivo determinar o módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento na ruptura. Define-se módulo de ruptura como a força por unidade de área da secção transversal original do corpo de prova, necessário para

distendê-lo a determinado alongamento. Esse módulo pode ser considerado como rigidez ou resistência do material à deformação elástica, sendo que suas unidades de medida podem ser (GPa ou psi). Os corpos de prova utilizados possuem forma de halteres, de 10 cm a 13 cm de extensão, recortados de mantas de borracha e marcados na parte mais estreita com dois traços de referência. As extremidades do corpo de prova são fixadas nas garras de uma máquina de ensaio que aplica esforços crescentes na sua direção axial, até a ruptura do corpo de prova (CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA, 2014; PADILHA, 2000).

Os ensaios foram realizados a temperatura constante (temperatura ambiente) e velocidade de deformação (velocidade de afastamento das garras) mantida aproximadamente constante. O aparelho utilizado nesses ensaios foi à máquina de ensaio universal, modelo DL – 3000, capacidade de 30 kN, regidos pela norma ASTM D-412.

Figura 17 - Máquina de ensaio universal modelo DL - 3000

Fonte: Autoria própria

3.2.3.4 Reometria

Essa técnica tem por objetivo determinar as características de vulcanização em compostos de borracha, para controle de qualidade no processo de fabricação. Os parâmetros reométricos foram determinados de acordo com a ASTM D-2084, utilizando um reômetro de disco oscilatório, marca Monsanto, modelo 100 S. Os parâmetros apurados foram: T_{s1} – tempo no qual a amostra apresenta torque mínimo (menor ponto da curva); T_{s2} – tempo no qual a amostra começa a vulcanizar e indica a segurança de pré-vulcanização à temperatura de cura; T_{90} - o material apresenta 90% do tempo de vulcanização. As condições utilizadas no ensaio foram: temperatura, 160°C; arco de oscilação, 3° e tempo, 12 minutos. As curvas de vulcanização são obtidas pelo torque (lbf.in) em função do tempo (min), Figura 18.

Figura 18 - Curva de vulcanização, torque (lbf.in) em função do tempo (min)

Fonte: (KIYAN, 2014)

3.2.3.5 Índice de Inchamento

Por meio desse ensaio é possível determinar o índice de inchamento dos polímeros vulcanizados. A introdução de um fluido quimicamente compatível com o material reticulado, leva ao chamado inchamento ou intumescimento desse material, pois, os fluidos se inserem entre as cadeias poliméricas, sem causar o rompimento das ligações cruzadas. O grau de inchamento é consequência do nível de afinidade química entre o reticulado e fluido e também da densidade de ligações cruzadas no polímero. Polímeros com alta densidade de ligações cruzadas apresentam inchamento em menor intensidade (TAKESHITA, 2010).

Para determinação do índice, compara-se a massa inicial da amostra com a massa final cujas variações indicarão mudanças no sistema de polimerização. O fenômeno de inchamento nas borrachas é inversamente proporcional à densidade de ligações cruzadas.

Para realização dos ensaios de inchamento (swelling) nas amostras, utilizou-se tolueno como solvente. As normas utilizadas nessas análises foram às ASTM D-3616. Todas as amostras foram pesadas na mesma balança, com precisão de até 10^{-4} g, modelo AX – 200, imersas no solvente (Figura 19), por um período de 24h, limpas e repesadas.

O grau de inchamento foi calculado conforme eq. 1 a seguir:

$$Q = (m - m_0) / m_0 \quad (1)$$

Em que: m_0 é a massa inicial da amostra (g) e m é a massa final da amostra (g) (SCAGLIUSI, 2007).

Figura 19 - Amostras de NR e SBR imersas em tolueno

Fonte: Autoria própria

3.2.3.6 Análise Térmica

3.2.3.6.1 Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (absorção, sublimação, evaporação e condensação), ou química (degradação, decomposição e oxidação) em função do tempo e da temperatura, numa atmosfera controlada (SANTOS, 1975). As medidas são usadas principalmente para determinar as estabilidades térmica e/ou oxidante dos materiais, bem como suas propriedades composicionais. A técnica pode analisar materiais que exibem tanto a perda como ganho de massa decorrente da decomposição, oxidação ou perda de voláteis (como umidade).

O equipamento utilizado foi o TGA/SDTA modelo 851, marca Mattler-Toledo. As amostras serão analisadas com velocidade de aquecimento de 10°C/min de 25°C

a 600°C em atmosfera de N₂ para avaliar a estabilidade térmica e as perdas de massa.

Figura 20 - Analisador Termogravimétrico TGA/SDTA modelo 851

Fonte: Autoria própria

3.2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica é a principal ferramenta para o estudo da estrutura e morfologia dos materiais; permite a visualização dos detalhes, numa escala micrométrica, das transformações no material.

Com objetivo de obter informações sobre a morfologia foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura. Uma das principais características dessa técnica é a alta resolução que pode ser alcançada quando as amostras são observadas, com valores em torno de 2 a 5 nanômetros. Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra e a melhora no nível de emissão de elétrons, as amostras passam por um processo de recobrimento para torná-las condutoras. O mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), carbono, entre outros

(DEDAVID, 2007). O equipamento utilizado para este ensaio foi um microscópio de varredura modelo Philips – INSPECT - F50, Figura 21.

Figura 21 - Microscópio Eletrônico de Varredura INSPECT F50

Fonte: Autoria própria

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 IRRADIAÇÕES COM MICRO-ONDAS

As amostras do pó de pneu foram irradiadas por tempos pré-determinados até sua degradação (queima). Foram medidas, a cada ciclo de irradiação por micro-ondas, temperatura inicial (T_i) e temperatura final (T_f) da amostra com observação do comportamento da mesma ao final de cada ciclo. A Tabela 8 a seguir, demonstra o desenvolvimento das primeiras amostras irradiadas.

Tabela 8 - Desenvolvimento das irradiações por micro-ondas das amostras inseridas em vidro de relógio

Amostra	Massa (g)	Tempo Irradiação (s)	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	Fusão
1	20,0699	20	23,3	71,0	Não
2	20,0973	30	23,2	148,1	Sim
3	20,0971	30	24,8	165,6	Não
4	20,0204	30	23,4	152,6	Não
5	20,2048	30	26,6	139,6	Não
6	20,0741	40	24,9	-	Quebra do vidro
7	20,1302	40	23,9	-	Quebra do vidro

Fonte: Autoria própria

Devido às quebras consecutivas dos vidros de relógio, provavelmente causadas pelas altas temperaturas atingidas pelas amostras, optou-se por inserir as amostras em um béquer de vidro de 250 ml para continuação das irradiações no micro-ondas.

Tabela 9 - Desenvolvimento das irradiações por micro-ondas das amostras inseridas em bquer de vidro de 250 ml

Amostra	Massa (g)	Tempo Irradiação (s)	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	Fusão
8	20,0529	40	25,5	170,1	Sim
9	20,0966	40	24,4	239,0	Sim
10	20,0243	35	25,4	127,1	Não
11	20,3050	35	29,3	168,0	Não
12	20,0422	35	24,5	131,9	Não
13	20,0108	35	27,1	130,6	Não
14	20,0042	35	27,8	118,5	Não

Fonte: Autoria própria

Diante dos dados obtidos, conforme Tabela 9, concluiu-se que o tempo máximo de irradiação por micro-ondas que as amostras poderiam suportar sem fundir, variava de 35 a 40 segundos ininterrupto. Para que as micro-ondas interagissem de maneira mais eficaz com o material, introduziu-se agitação manual ao processo. As amostras continuaram a ser irradiadas da seguinte maneira:

1. irradiação via micro-ondas por período inicial;
2. interrupção da irradiação para agitação manual da amostra;
3. novo período de irradiação.

A partir dessa etapa de irradiações por micro-ondas, a temperatura inicial do micro-ondas (T_{micro}) passou a ser controlada para verificar sua influência no decorrer do processo. Definidos os novos parâmetros, as irradiações das amostras foram reiniciadas, partindo de 40 segundos, buscando ainda determinar um tempo ideal para exposição do pó de pneu às micro-ondas.

Figura 22 - Amostra do pó de pneu inserida em bquer preparada para receber irradiaes de micro-ondas

Fonte: Autoria prpria

Aps vrias tentativas de controlar o tempo mximo de irradiao por micro-ondas que as amostras poderiam suportar sem queimar, chegou-se aos seguintes resultados, conforme Tabela 10.

Tabela 10 - Desenvolvimento das irradiaes por micro-ondas com agitao

Amostra	Massa (g)	Tempo Irradiação (s)	$T_i(^�C)$	$T_f(^�C)$	$T_{micro}(^�C)$	Queima
15	20,0651	20 + 20	25,8	130,8	31,3	Não
16	20,1369	25 + 25	24,8	165,9	29,8	Sim
17	20,0911	25 + 25	25,6	158,6	30,3	Sim
18	20,8404	25 + 25	29,1	158,1	30,2	Sim

Fonte: Autoria prpria

Considerando os dados obtidos na Tabela 10, definiu-se que os melhores parmetros de processamento para irradiao por micro-ondas do p de pneu seriam:

1. Irradiação inicial da amostra por 20 segundos;
2. Interrupção da irradiação para agitação manual da amostra;
3. Novo período de irradiação por mais 20 segundos.

Com os parâmetros ideais definidos, foram irradiadas 267 amostras com massa de 20 g cada. Na Tabela 11 pode-se observar as variações das temperaturas finais (T_f) das amostras agrupadas por faixas.

Tabela 11 - Percentuais das temperaturas finais das amostras agrupadas por faixas

Temperatura Final (°C)	Amostras (%)
90 - 100	0,4%
100 - 150	42,3%
150 - 200	53,9%
200 - 300	3,0%

Fonte: Autoria própria

Conforme apontado na Tabela 11, a maior parte das amostras irradiadas por micro-ondas alcançaram temperatura final entre 150°C e 200°C. Conforme estudo realizado por Scuracchio; Waki; Bretas, (2006), amostras irradiadas por micro-ondas com temperaturas finais entre 282°C e 312°C apresentaram degradação severa causando diminuição de propriedades, sendo que, maior temperatura alcançada pelo material, maior também a extensão da desvulcanização. Nesse mesmo estudo, as amostras que atingiram temperaturas finais entre 182°C e 236°C, mostraram capacidade de revulcanização bastante acentuada.

As causas prováveis dessas variações nas temperaturas finais das amostras podem ser ocasionadas por uma instabilidade na intensidade das micro-ondas geradas pelo próprio aparelho ou ainda pela dificuldade de aquecimento uniforme

das amostras, tendo em vista que não havia agitação constante no aparelho de micro-ondas durante as irradiações.

Após cada ciclo de irradiação, o material era espalhado em um recipiente para resfriamento de toda superfície, diminuindo assim, a fusão de parte da borracha devido à aglomeração do material ainda em altas temperaturas.

Figura 23 - Pó de pneu espalhado em recipiente para resfriamento após irradiação por micro-ondas

Fonte: Autoria própria

Com o material já resfriado, notou-se que parte do pó de pneu havia fundido e formado pequenos aglomerados no material. Isso ocorreu devido à falta de agitação continua desse material dentro do micro-ondas, fazendo com que as micro-ondas ficassem confinadas no núcleo, fornecendo grandes quantidades de calor por longos períodos de tempo, apenas em parte do material. Para obter uma granulometria mais homogênea do pó de pneu irradiado, antes da incorporação às matrizes elastoméricas, realizou-se peneiramento utilizando peneira malha 24 TYLER, abertura 710 μm .

Figura 24 - Pó de pneu peneirado após irradiação por micro-ondas

Fonte: Autoria própria

Após peneiramento de todo o pó de pneu irradiado por micro-ondas, ficaram retidos na peneira 18,25% desse material. Apesar de o material não ter incendiado ou mesmo apresentado comportamento fumegante durante todo o processo de irradiação por micro-ondas, a parte retida na peneira não pôde ser utilizada nas misturas com o NR e SBR, por possuírem aspecto de degradação e aglomeradas em partículas maiores.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DE NR E SBR

4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

Com a técnica de Espectroscopia de Infravermelho é possível identificar modificações químicas em um material polimérico. Produtos de oxidação, provenientes da degradação de polímeros, submetidos ao FTIR, geralmente apresentam bandas no espectro na região de 1820 a 1630 cm^{-1} que correspondem a

grupos carbonílicos (C=O) de diversos tipos de funções orgânicas: cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres (KIYAN, 2014; LOPES, 2004).

Para realização deste ensaio estabeleceu-se analisar apenas as amostras com incorporação de valores mínimos e máximos de pó de pneu. Na Figura 25 observam-se os espectros de infravermelho das amostras de NR sem e com incorporação do pó de pneu irradiado e não irradiado por micro-ondas. Os principais picos de FTIR encontrados nos espectros das amostras de NR estão dispostos na Tabela 12.

Figura 25 - Espectros de FTIR das amostras de NR com e sem incorporação de pó de pneu

Fonte: Autoria própria

Tabela 12 - Principais picos encontrados nas amostras de NR, δ = deformação angular, ν = estiramento.

Absorção (cm^{-1})	Atribuições
3000 – 2840	ν C-H
1450 – 1375	δ CH ₃ e CH ₂
1538	C-S
980 – 790	ν C=C

Fonte: Autoria própria

Em todos os elastômeros é comum o aparecimento de vibrações do grupo metil e metileno, segundo Gunasekaran, Natarajan e Kala (2007). As vibrações de alongamento assimétrico e simétrico nas regiões 2960 e 2850 cm^{-1} (ν C-H) são compatíveis com a presença de carbono com hibridização $\text{sp}^{3-\text{H}}$ (LOPES; FASCIO, 2004). Conforme Tao et al, (2013), essas bandas em conjunto com outra em 2920 cm^{-1} referente à vibração de estiramento de CH saturada, formam picos característicos observados na borracha de pneu. Observou-se que as amostras contendo pó de pneu irradiado por micro-ondas não apresentaram mudanças significativas em relação à amostra de NR sem incorporação de pó de pneu. A absorção discreta na região de 3045 cm^{-1} (ν C-H $\text{sp}^{2-\text{H}}$) associada à absorção na faixa entre 980 e 790 cm^{-1} , indicam a presença de estiramento C=C nas amostras. Para essa faixa notou-se que a amostra NR4, 25% de pó de pneu irradiado, apresentou pequena variação em relação as amostras NR1 e NR2, principalmente na faixa entre 980 e 965 cm^{-1} (C=C), indicando que maior acréscimo do pó de pneu provocou uma diminuição nos hidrocarbonetos com duplas ligações na estrutura da amostra.

Segundo Karabork, Pehlivan e Akdemir (2014), em seu trabalho de caracterização de GTR após irradiação por micro-ondas, a absorção em 1538 cm^{-1} corresponde a banda que representa a ligação C-S. Observou-se uma diminuição

nessa faixa de absorção para amostras incorporadas com pó de pneu irradiado via micro-ondas, em relação às não irradiadas, indicando um certo grau de desvulcanização.

Na Figura 26 observam-se os espectros de infravermelho das amostras de SBR sem e com incorporação de pó de pneu irradiado e não irradiado por micro-ondas. Os principais picos de FTIR encontrados nos espectros das amostras de SBR estão dispostos na Tabela 13.

Figura 26 - Espectros de FTIR das amostras de SBR com e sem incorporação de pó de pneu

Fonte: Autoria própria

Tabela 13 - Principais picos encontrados nas amostras de SBR, δ = deformação angular, ν = estiramento.

Absorção (cm^{-1})	Atribuições
3000 - 2840	ν C-H
1820 - 1630	ν C=O
1538	C-S
1300 - 1100	ν C-O
980 – 790	ν C=C

Fonte: Autoria própria

Semelhante à análise anterior, os picos presentes nas regiões 2920 e 2850 cm^{-1} (ν C-H) são compatíveis com a presença de carbono com hibridização $\text{sp}^{3-\text{H}}$. Para esse pico, observou-se que a amostra SBR8 apresentou uma discreta diminuição em relação às amostras SBR5 e SBR6. Observou-se ainda, absorção na faixa de 1820 a 1630 cm^{-1} , especificamente 1762 cm^{-1} , indicando a presença de grupos carbonílicos de produtos oxidados, evidenciando a degradação oxidativa. A presença desses grupos carbonílicos pode ser devido a não utilização de antioxidante nas formulações de NR e SBR.

As amostras contendo pó de pneu não irradiadas via micro-ondas apresentaram concomitantemente uma diminuição nas regiões 2960 e 2850 cm^{-1} (ν C-H) e um aumento na faixa entre 980 e 965 cm^{-1} (C=C), indicando que as micro-ondas provocaram quebra das duplas ligações entre carbonos.

A absorção na região 1539, em concordância com análise das amostras de NR, representa ligação C-S. As amostras SBR11 e SBR12 apresentaram absorções com maiores intensidades, indicando que houve certo grau de desvulcanização para as amostras com incorporação de pó de pneu irradiado por micro-ondas.

4.2.2 Ensaio de Dureza

Segundo Mano (2007), a dureza de um material elastomérico está associada a densidade de ligações cruzadas, de modo que, maior densidade de ligações cruzadas representa maior dureza.

Na Figura 27 são apresentados os resultados para as amostras de borracha natural. A Figura 28 apresenta os resultados para as amostras de borracha de butadieno-estireno.

Figura 27 - Resultado da dureza nas amostras de NR

Fonte: Autoria própria

O ensaio de dureza para amostras de NR apresentou aumento nos valores de dureza à medida que era acrescentado pó de pneu à matriz. O acréscimo de valores

a partir da amostra NR3, não foi muito intensa, conforme observado na amostra NR4, contendo 25% de pó de pneu. Os resultados indicam aumento de reticulação proporcional ao acréscimo de partes de pó de pneu, provavelmente a utilização do pó de pneu recuperado está funcionando carga reforçante.

Figura 28 - Resultado da dureza nas amostras de SBR

Fonte: Autoria própria

As amostras de SBR apresentaram um a elevação de valores, porém, os resultados mostram que o acréscimo foi menor do que os observado nas composições de NR. Indicando um maior grau de desvulcanização, mas ao mesmo tempo também observamos que as mesmas também podem ser usadas como carga de reforço.

4.2.3 Tração e Alongamento

O ensaio de tração e alongamento na ruptura tem como objetivo avaliar a variação nas propriedades físicas da borracha natural e da borracha de estireno-butadieno, conforme inserção de pó de pneu irradiado.

Na Figura 29 são apresentados os valores de tensão e alongamento na ruptura das amostras de NR.

Figura 29 - Resultados de Tensão e Alongamento na Ruptura para amostras de NR

Fonte: Autoria própria

Os resultados demonstram decréscimo de propriedade à medida que o pó de pneu é adicionado. Entretanto, a amostra NR4, com adição de 25% de pó de pneu, apresentou uma elevação em relação a amostra NR3, com 15% de pó de pneu, indicando que a adição de pó em quantidades menores que 25% não entram na composição como carga de reforço, pois não proporcionam qualquer aumento das propriedades mecânicas.

Observou-se também, uma elevação no valor de resistência a tração e alongamento na amostra NR9 (contendo pó sem irradiação) em relação a mostra NR2 (contendo pó com irradiação) sugerindo que a amostra não irradiada é introduzida no composto como carga inerte e a amostra irradiada, entra como carga ativa.

O mesmo acontece com as amostras NR10 (com pó sem irradiar) comparada à NR4 (com pó irradiado). Esses resultados revelam que a incorporação do pó não irradiado é uma carga de reforço que faz aumentar as propriedades dos compostos.

A Figura 30 mostra que os valores de tração e alongamento da amostra contendo 5% de pó irradiado é similar ao da amostra sem incorporação de pó, indicando que a baixa adição de pó (5%), não influencia nas propriedades mecânicas. Já para as amostras contendo 15% (SBR7) e 25% (SBR8) apresentam decréscimo de propriedades sugerindo que ocorreu modificações na cadeia polimérica em função do enxofre residual que o pó de pneu posso conter.

As amostras incorporadas com pó de pneu não irradiado apresentaram ligeiro acréscimo de propriedades em relação a amostra sem pó de pneu, confirmando que o pó sem irradiação entra na formulação como carga de reforço, para melhorar as propriedades dos compostos.

Figura 30 - Resultados de Tensão e Alongamento na Ruptura para amostras de SBR

Fonte: Autoria própria

4.2.4 Ensaio de Reometria

A vulcanização é um processo que une quimicamente as cadeias poliméricas através de ligações cruzadas, visando a formação de uma rede tridimensional elástica que confere ao material baixa histerese e deformação permanente. Esse processo é basicamente de natureza química, porém, o ensaio de vulcanização é baseado em mudanças físicas que ocorrem na borracha.

O grau de reticulação no processo de vulcanização da borracha é dependente da temperatura, tipo de borracha e do sistema de cura utilizado. O pó de borracha adicionado à mistura pode alterar um desses parâmetros, influenciando na quantidade de ligações cruzadas, modificando as características finais dos materiais (KIYAN, 2014). Nas Figuras 31 e 32 observam-se os parâmetros de vulcanização: T_{S1} , T_{S2} e T_{90} para as amostras de NR e SBR.

Figura 31 - Resultados da reometria das amostras de NR

Fonte: Autoria própria

Figura 32 - Resultados da reometria das amostras de SBR

Fonte: Autoria própria

A Figura 31 mostra os resultados do ensaio reológico para as amostras de NR sem e com adição de pó de pneu. Observou-se que o T_{90} , para todas as amostras contendo pó irradiado os valores foram bastante similares, indicando pouca ou quase nenhuma influência no tempo de vulcanização de todas as amostras, porém para as amostras contendo pó de pneu sem irradiação ocorreu um elevado acréscimo de valores, provavelmente em função da incorporação de pó sem irradiar não disperso totalmente na matriz polimérica.

O ensaio reológico para as amostras de SBR, Figura 32, revela uma tendência de redução do T_{90} , indicando que a amostra não possui quantidade suficiente de enxofre residual para influenciar a formação das ligações de reticulação. Para ambas as amostras, NR e SBR, aos valores de t_{s1} e t_{s2} não apresentaram modificações significativas, indicando a pouca influência da adição de pó na viscosidade do material.

4.2.5 Resultados do Inchamento

O inchamento por solvente nas borrachas é inversamente proporcional à densidade de ligações cruzadas. Pode-se concluir que maior inchamento, mais espaço livre entre as cadeias moleculares e menor densidade de ligações cruzadas, com possível indicação de desvulcanização.

Figura 33 - Variação do índice de inchamento para amostras de NR

Fonte: Autoria própria

Os resultados de inchamento mostram uma equidade de valores, para todas as amostras, sem e com o pó de pneu. Observa-se que as amostras contendo pó de pneu apresentam um menor índice de inchamento proporcional ao aumento da quantidade de incorporação, indicando que as amostras que foram misturadas com pó de pneu apresentam um maior índice de vulcanização, provavelmente o pó de pneu irradiado com micro-ondas, ainda contém um residual de enxofre em sua composição

Figura 34 - Variação do índice de inchamento para amostras de SBR

Fonte: Autoria própria

Os resultados de inchamento das amostras de SBR, mostram que ocorreu uma equidade de valores para todas as amostras com e sem pó de pneu irradiado. Indicando que não houve alteração na densidade de reticulação das amostras após a incorporação do pó de pneu em qualquer quantidade.

Após comparar o inchamento das amostras de NR com SBR, observa-se uma diferença de resultados, mostrando que a irradiação das micro-ondas, não exercem influência na densidade de reticulação das amostras de SBR, enquanto as amostras de NR conservam ainda algumas partes reticuladas.

4.2.6 Análise Térmica

Por meio dessa técnica é possível observar as alterações que o aquecimento provoca na massa das substâncias, sendo possível determinar a faixa de composição química constante e as temperaturas do início da decomposição (T_{onset}), segundo Canevorolo, (2003). Ao serem aquecidas, as moléculas menos estáveis termicamente são decompostas primeiro, sendo essas moléculas às de cadeias livres, enquanto às de região reticulada se decompõem em altas temperaturas (HYRAYAMA, 2009).

Para as amostras de NR a perda de massa entre 180°C e 320°C está relacionada possivelmente com a perda de material volátil como os plastificantes. Entre as temperaturas 320°C e 450°C ocorre a perda de massa referente ao material orgânico, principalmente o elastômero.

Na figura 35 observa-se os termogramas referentes as amostras de NR com pó de pneu irradiado via micro-onda e não irradiado.

Figura 35 – Termograma das amostras de NR com pó de pneu irradiado via micro-ondas e não irradiado

Fonte: Autoria própria

Observou-se que as temperaturas iniciais de decomposição (T_{onset}) para as amostras contendo pó de pneu irradiado via micro-ondas apresentaram uma ligeira elevação em relação à amostra sem incorporação de pó de pneu de acordo com a quantidade de pó incorporado. A amostra NR4 com 25% de incorporação de pó de pneu apresentou (T_{onset}) mais elevada em relações as demais, 338,32°C e obteve a menor perda de massa, 67,76%. A amostra NR10, incorporada com pó de pneu não irradiado, apresentou uma diminuição para (T_{onset}) em relação à amostra sem incorporação de pó de pneu. Esses resultados indicando que as amostras contendo pó de pneu irradiado via micro-ondas possuem uma melhor estabilidade térmica em relação às amostras incorporadas com pó não irradiados.

Semelhantes às análises de NR, as amostras de SBR, Figura 36, apresentaram perda de massa entre 200°C e 370°C, possivelmente com a perda de material volátil como os plastificantes. Entre as temperaturas 370°C e 460°C ocorre a perda de massa, principalmente o elastômero.

Percebe-se que as temperaturas iniciais de decomposição (T_{onset}) apresentaram uma elevação de acordo com a quantidade de pó de pneu incorporado, porém, as temperaturas (T_{onset}) das amostras SBR6 e SBR8 não apresentam variações significativas entre si, demonstrando uma estabilidade térmica e saturação a partir da incorporação de 5% do pó de borracha irradiada. Nota-se ainda, que a amostra SBR8 apresentou a menor perda de massa dentre todas as amostras.

Os resultados mostraram ainda, que as amostras com incorporação de pó de pneu irradiado via micro-ondas apresentaram (T_{onset}) mais elevadas se comparadas às amostras com pó não irradiado, para ambas as matrizes, indicando que após

revulcanização, as amostras com incorporação de pó de pneu irradiado via micro-ondas mostraram-se um pouco mais reticuladas.

Figura 36 - Termograma das amostras de SBR com pó de pneu irradiado via micro-ondas e não irradiado

Fonte: Autoria própria

4.2.7 Avaliação Micro estrutural dos Compostos de NR e SBR

Na Figura 37 são expostas as microestruturas das amostras de NR sem adição de pó de pneu (NR1), com adição de 5% (NR2), 15% (NR3) e 25% (NR4) de pó de pneu irradiado via micro-ondas e com adição de pó de pneu não irradiado 5% (NR9) e 25% (NR10), respectivamente. Observam-se na superfície da amostra NR1 alguns pontos mais brancos e aglomerados, podendo indicar uma má homogeneização do Caulim na formulação. Todas as formulações contendo pó de pneu mostraram uma boa homogeneização com a matriz polimérica, indicando a compatibilidade das misturas.

Para as amostras contendo pó de pneu não irradiado, observa-se uma micrografia com superfície mais rugosa, indicando uma maior dificuldade de incorporação e homogeneização, em virtude da adição de material granulado.

Figura 37 - Amostras NR sem e com de 5%, 15% e 25% de pó de pneu irradiado via micro-onda e não irradiado

Fonte: Autoria própria

Figura 38 mostra as microestruturas das amostras de SBR sem adição de pó de pneu (SBR5), com adição de 5% (SBR6), 15% (SBR7) e 25% (SBR8) de pó de pneu irradiado via micro-ondas e com adição de 5% (SBR11) e 25% (SBR12) de pó de pneu não irradiado, respectivamente. As micrografias mostram que o material está com boa incorporação, indicando a compatibilidade das misturas. De maneira similar ao da borracha NR, as amostras também apresentaram uma rugosidade maior, indicando a dificuldade em homogeneizar o material. Porém durante o processo de incorporação, a Borracha de SBR mostrou maior compatibilidade de incorporação.

Figura 38 - Amostras SBR sem e com adição de 5%, 15% e 25% de pó de pneu irradiado via micro-ondas e não irradiado.

Fonte: Autoria própria

5. CONCLUSÕES

As amostras irradiadas por micro-ondas nas temperaturas entre 150⁰C e 200⁰C são às que apresentaram melhor aspectos de desvulcanização sem elevado grau de degradação.

As borrachas NR e SBR mostraram-se compatíveis com o pó de pneu, gerando misturas com aparência homogênea.

Os testes de FTIR mostraram que as amostras de NR e SBR contendo pó de pneu irradiado por micro-ondas apresentaram uma diminuição na banda de absorção 1538 cm⁻¹ (C-S), indicando menores teores de enxofre em virtude da quebra dessas ligações no pó de pneu. As amostras de NR e SBR com adição de pó de pneu sem irradiação das micro-ondas mostraram uma maior absorção em 1538 cm⁻¹ (C-S), em relação as amostras NR e SBR contendo pó irradiado.

As amostras de NR e SBR contendo pó irradiado apresentaram aumento nos valores de dureza, indicando que o pó de pneu irradiado influenciou no resultado desse parâmetro. Os testes de dureza das amostras contendo pó de pneu sem irradiação apresentaram um aumento proporcional a incorporação do pó, demonstrando que o mesmo atuou na mistura como carga de reforço.

Os ensaios de tração e alongamento na ruptura das amostras de NR e SBR mostraram um decréscimo de valores proporcional a porcentagem de pó irradiado acrescentado à mistura, indicando modificações na cadeia molecular da borracha. Os compostos de NR e SBR contendo 5% de pó de borracha sem irradiação apresentaram acréscimo de valores de tração e alongamento na ruptura, indicando que a adição de pó de pneu entrou na formulação como carga de reforço. As amostras de NR e SBR contendo 25% de pó de pneu sem irradiação apresentaram

resultados similares aos da amostra sem adição de pó de pneu, indicando que não houve influência nessa propriedade.

Os testes de reometro para as amostras de NR e SBR contendo pó de pneu irradiado via micro-ondas apresentaram equidade de valores para T_{s1} , T_{s2} e T_{90} , indicando a pouca influência no grau de vulcanização das amostras independentes da quantidade de incorporação. As amostras de NR e SBR com pó de pneu sem irradiação mostraram aumento de valores para T_{s1} , T_{s2} e T_{90} , indicando que o pó de pneu sem irradiação não incorporou totalmente na matriz polimérica.

Os resultados de inchamento das amostras de NR e SBR mostraram equidade de valores, independentemente do tempo de imersão no solvente, para todas as amostras contendo pó de pneu irradiado e sem irradiação por micro-ondas. Porém, as amostras de SBR apresentaram inchamento maior do que as amostras de NR, indicando uma maior influência da adição de pó neste tipo de elastômero.

As análises térmicas das amostras de NR contendo pó de borracha irradiada via micro-ondas apresentaram uma melhor estabilidade térmica proporcional a adição de pó de pneu irradiado. As amostras contendo pó de pneu não irradiado mostraram uma diminuição da estabilidade térmica proporcional ao aumento da adição. Quanto as amostras de SBR contendo pó de pneu irradiado, pode-se observar valores de degradação semelhantes, independente da adição de pó. De forma similar a temperatura de degradação das amostras de SBR contendo pó de pneu sem irradiação em qualquer proporção, também não apresentaram modificações significativas na temperatura de degradação.

As micrografias das amostras de NR e SBR contendo pó de pneu irradiado, independentemente da quantidade de incorporação, apresentaram uma superfície levemente rugosa em virtude da granulometria do pó de pneu. Para as amostras de

NR e SBR com adição de pó de pneu sem irradiação, as superfícies das amostras apresentaram-se ligeiramente mais rugosas.

Diante das dificuldades impostas na reciclagem de elastômeros vulcanizados, principalmente os provenientes de resíduos pneumáticos, os resultados alcançados nessa dissertação, destacam a utilização das micro-ondas no processo de recuperação da borracha e a possibilidade de incorporação desse material em matrizes poliméricas como carga ativa.

De uma maneira geral, percebeu-se pela aparência da mantas confeccionadas de NR e SBR com adição de pó de pneu recuperado via micro-ondas, pelo método de controle de tempo, temperatura e agitação manual e pelos demais ensaios, uma boa possibilidade de recuperação e revulcanização desse material. Porém, para resultados assertivos e definitivos é preciso mais estudos e ensaios em produtos confeccionados pela indústria com a inserção desse material recuperado.

As análises mostraram a viabilidade técnica da incorporação do pó de pneu nas borrachas de NR e SBR, uma vez que alguns resultados mostraram que a adição de pó de pneu irradiado não ocasionou perdas nas propriedades mecânicas e térmicas dos compostos.

Em comparação a outros trabalhos pesquisados na literatura, referentes à desvulcanização via micro-ondas, verificou-se que o processo utilizado nesse estudo mostrou-se menos eficaz. A literatura demonstra que variáveis como temperatura, tempo de exposição à irradiação via micro-ondas e agitação constante são determinantes para obtenção de níveis mais elevados de desvulcanização.

A agitação manual adotada neste estudo não foi suficiente para proporcionar maiores tempos de exposição das amostras às irradiação de micro-ondas. Com isso

o aquecimento ficou concentrado em alguns pontos da amostra, causando queima precoce. Além disso, a impossibilidade de utilização do aparelho micro-ondas com variação de potência foi um limitador, já que as irradiações poderiam ser realizadas com potências menores, proporcionando às amostras maiores tempos de exposições às micro-ondas e elevações de temperatura mais uniformes.

Destaca-se nessa dissertação a forma diferenciada utilizando agitação manual entre períodos de irradiações via micro-ondas do pó de pneu. Porém, para melhores resultados em trabalhos futuros, mantendo-se a agitação manual, sugere-se:

- Utilização de aparelho micro-ondas com variação de potência;
- Considerar a variação da granulometria do material;
- Aumentar o número de etapas de irradiação;
- Ajustar a formulação para revulcanização do material, considerando o enxofre residual gerado após irradiação via micro-ondas;
- Caracterizar as amostras em termos de suas propriedades térmicas, também por calorimetria exploratória diferencial;
- Realizar extração de solúveis em soxhlet, para avaliar a quantidade de borracha efetivamente desvulcanizada durante o processo de tratamento por micro-ondas.

BIBLIOGRAFIA

ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 7, p. 909 – 948, 2000.

AHMED, R.; KLUNDERT, A.; LARDINOIS, I. **Rubber waste options for small-scale resource recovery – urban solid waste series 3**. The Netherlands: Waste, 1996. 125p.

AKIBA, M.; HASHIM, A. S.. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v.22, n.3, p.475-521, 1997.

AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S. W. Microwave-assisted leaching – a review. **Hydrometallurgy**, v. 73, p. 189-203, 2004.

ALVES, MÁRCIA REGINA DA COSTA. **Estudo da Borracha Natural para Utilização em Períodos de Entre Safras num Mesmo Composto**: Dissertação de Mestrado, p. 18, 2004.

ANDERSON, E.E.; VIEW, M. **Method and Apparatus for Microwave Heating of Flowable Material**. US Patent 4129768, 12 dec. 1978.

ANIP. Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. **História do Pneu**. Disponível em: < <http://www.anip.org.br/historia-e-fabricacao/>> Acesso em junho 2018.

ANIP. Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. Livro Branco da Indústria de Pneus. **Uma política industrial para o setor**. Disponível em: <<http://www.anip.com.br/arquivos/f8201-white-book-versao-final.pdf>> Acessado em: Jan./2017.

ANIP. Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. **Produção e Vendas 2016**. Disponível em: <<http://www.anip.com.br/arquivos/producao-vendas.pdf>> Acessado em: Jan./2017.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Practice for Rubber-Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets**, v. 09.01, 1996 (ASTM D-3182).

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Test Method for Rubber Products – Chemical Analysis**, v. 09.01, 1996 (ASTM D-2240).

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Test Method Rubber, Raw – Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity**, v. 09.01, 1996 (ASTM D-3616).

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Test Methods for Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure**, v. 09.01, 1996 (ASTM D-2084).

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension**, v. 09.01, 1996 (ASTM D-412).

BARBOZA, A.C.R.N.; CRUZ, C.V.M.S.; GRAZIANI, M.B.; LORENZETTI, M.C.F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Educação Química Nova**, v.24, n.6, p.901-904, 2001.

BILLITER, T. C. The characterization of asphalt – rubber binder. 1996. Thesis (Doctor) – University of Texas.

Bretas, Rosario E. S.; Waki, Daniel A.; Scuracchio, Carlos H. **Caracterização Térmica e Reológica de Borracha de Pneu Desvulcanizada por Microondas**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 1, p. 46-52, 2006

CALLISTER JR, WILLIAM D; RETHWISCH, DAVID G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª edição, p. 149 - 154, 2012.

CANEVALORO JR, SEBASTIÃO V. **Ciência dos Polímeros**: 2ª edição, p. 46 - 54, 2006

CANEVOROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA: Agentes de Vulcanização. Disponível em < https://ctborracha.com/?page_id=1690 > Consultado em maio de 2018.

CIMINO, M. A. & ZANTA, V. M. Gerenciamento de pneumáticos inservíveis (gpi): **Análise crítica de ações institucionais e tecnologias para minimização** – Eng. Sanit. Ambiental – Vol. 10 – nº 4 – out/dez 2005, 299-306

CTB: **Borracha Estireno Butadieno (SBR)**. Disponível em:< <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/borrachas-sinteticas/borracha-de-estireno-butadieno-sbr/> > Consultado em setembro de 2017.

DEDAVID, BERENICE ANINA; GOMES, CARMEM ISSE; MACHADO, GIOVANNA. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**, p. 9 - 25, 2007.

DORIA, M. M.; MARINHO, F. C. **Ondas e Bits**. São Paulo: Livraria da Física, 2006. 125p. Sociedade Brasileira de Física – SBF.

ELASTOTEC: Borracha Estireno Butadieno – Característica, Compostos Aplicações. Disponível em:<

http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ELASTOTEC_ESTIRENO_BUTADIENO.pdf>Consultado em agosto de 2017.

Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR) – Laboratório Online. FC Ciências. Disponível em: <www.fcencias.com/2014/11/13/espectroscopia-de-infravermelhos-ftir-laboratorio-online/>. Acesso em agosto 2018.

FOGAÇA, JANNIFER ROCHA VARGAS. Polímeros. **Borracha Natural**. Disponível em:<<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/borracha-natural.htm>> Acesso em maio 2019.

Fusão Mineral. Aditivos Mimerais. **Caulim**. Disponível em:<www.fusaomineral.com.br/caulim.html>. Acesso em agosto 2018.

GUIMARÃES, THIAGO RIBEIRO. **Nanocompósitos de Elastomero SBR e Argilas Organifílicas**. Dissertação de Mestrado, p. 18, 2008.

GUNASEKARAN, S.; NATARAJAN, R.K.; KALA, A. **FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives**. Spectrochimica Acta A, 68 p.323-330, 2007.

HAQUE, K. E. Microwave energy for mineral treatment process – a brief review. International Journal of Mineral Processing, v. 57, n.1, p. 1-24, 1999.

HIRAYAMA, DENISE. **Estudo da desvulcanização do SBR por micro-ondas em processo contínuo**. 2009. 155 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009.

HIRAYAMA, D. et al. **Microwaves Devulcanization of SBR Containing Carbon Black**. Journal of Research Updates in Polymer Science. P. 52-59, 2016.

ISAYEV, A.; CHEN, J. Continuous Ultrasonic Devulcanization of Vulcanized Elastomers, US Patent 5284625, 8 feb. 1994.

JEON, J. Y.; KIM, H.Y. Microwave irradiation effect on diffusion of organic molecules in polymer. **European Polymer Journal**. V.36, p.895-899, 2000.

JONES, D. A. et al. **Microwave heating applications in environmental engineering – a review**. Resources Conservation And Recycling, v. 34, p. 75-90, 2002.

KARABORK, F.; PEHLIVAN, E.; AKDEMIR, A. **Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites**. J. Polymer, n. 34, 6, p. 543-554, 2014.

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice, ACS Professional Reference Book, Washington, 1988.

KIYAN, LUDMILA DE YSASA. **Aplicação da Radiação Gama Para Incorporação do Pó de Borracha em Formulações de Borracha EPDM e Nitrílica**. 2014. 106 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

KLEPS, T.; PIASKIEWICZ, M.; PARASIEWICS, W. The use of thermogravimetry in the study of rubber devulcanization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, p. 271-277, 2000.

KU, H.S.; SIORES, E.; TAUBE, A.; BALL, J.A.R. Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies. **Computer & Industrial Engineering**, v. 42, p. 281-290, 2002.

LAGARINHOS, CARLOS ALBERTO FERREIRA. **Reciclagem de pneus: Análise do impacto da legislação ambiental através da logística**. 2005. 291p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

LLOYD, ALAN C. **Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies**. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd24/>> Consultado em junho de 2018.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Quim. Nova, Vol. 27, Nº 4, 670-673, 2004.

LORIMER, J. P. In **Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry**. Mason, T. S., Ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1990, cap. 2, p.

LUCAS, F. ELIZABETE; SOARES, BLUMA G.; MONTEIRO, ELISABETH E. C. **Caracterização de Polímeros Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Técnica**; vol. 1, p. 13, 2001

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. 4^a Reimpr. São Paulo: Edgard Blucher, 2007.

MARIANO, LUIZ. **História do Pneu**. PORTAL SÃO FRANCISCO. Disponível em <<https://www.portalsaofrancisco.com.br/historia-do-brasil/historia-do-pneu>>. Acesso em Agosto 2018.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, p.1-10, 2007.

MOREIRA, LUIZ FERNANDO; GONZÁLEZ, GASPAR; LUCAS, ELIZABETE F. **Estudo da interatividade entre macromoléculas asfálticas e composto estabilizantes: LCC e Cardanol**. Polímeros vol. 8, nº 3, 2006.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL STAFF, **Microwave processing of materials**. Washington: National Academies Press, 1994. 27p.

NOGUEIRA, A. R.; KNAPP, G.; KRUG, F. J.; NOBREGA, J. DE A. **Digestão de amostra assistida por microondas**. Curso em análise química. Plasmas em

química analítica e preparo de amostras, 2001, São Carlos: UFSCar, 2001 p.106-149.

NOVOTNY, D. S.; MARSH, R. I.; MASTERS, F. C. and TALLY, D. N. **Microwave devulcanization of rubber**; Patente No. US 4,104,205, (1978).

ORTA, C. A.; GONZALÉZ, C. E.; COLUNGA, M.; BAQUÉS, D. B.; MAFFEZZOLI, A.; LIONETTO, F. **An overview of Progress and Current Challenges in Ultrasonic Treatment of Polymer Melts**. Advances in Polymer Technology, vol. 32 n. S1, E582-E602, 2013.

PADILHA, ANGELO FERNANDO. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**, p. 237 - 241, 2000.

PARRA, CRISTINA V.; NASCIMENTO, ANA PAULA B.; FERREIRA, MAURICIO L. **Reutilização e Reciclagem de Pneus, e os Problemas Causados por sua Destinação**. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2010/anais/arquivos/0908_0988_01.pdf> Acessado em: Jan./2017.

QUÍMICA NOVA, VOL 32: **Borracha Natural e Nanocompósitos com Argila**. Disponível em: <<http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n3/23-QN09043.pdf?agreq=borracha%20natural&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq>> Consultado em agosto de 2017.

ROCHA, E.C.; LOVISON, V.M.H.; PIEROZAN, N.J. **Tecnologia de Transformação dos Elastômeros**, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-CETEP, São Leopoldo, 2000.

RODRIGUES, ERICK BATISTA. **Estudo da Estabilidade das Propriedades Mecânicas e Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizados com Enxofre Após Envelhecimento Térmico e Oxidativo**. Dissertação de Mestrado. 2010. 85 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

RODRIGUES, M.R.P. **Caracterização do resíduo da borracha de pneus inservíveis em compostos aplicáveis na construção civil**. 2008. 252 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2008.

SANTOS, PÉRCIO DE SOUZA. **Tecnologia de Argilas: Fundamentos – Análises Térmicas** V. 1 - Cap. 13, 1975.

SCAGLIUSI, SANDRA REGINA. **Estudo do Reaproveitamento da Borracha de Cloropreno pela Aplicação da Tecnologia de Microondas**. 2007. 68 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SCURACCHIO, C.H.; WAKI, D.A.; BRETAS, R.E.S. **Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas**. Artigo Técnico Científico. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000100011> Acesso em maio 2018.

SILVA, ANALICE TURSKI. **Estudo da desvulcanização ultrassônica de borracha de pneus inservíveis**. 2015. 101 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2015.

SIORES E.; REGO D.; Microwave applications in materials joining. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 48, p. 619-625, 1995.

SOUZA, CLÉCIA DE MOURA. **Utilização da Radiação Ionizante na Reciclagem de Pneus Inservíveis de Automóveis e sua Destinação Adequada**. 2010. 103 p. Dissertação (Mestrado) – IPEN Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

SUTANTO, P. **Development of a continuous process for EPDM devulcanization in an extruder**. Chap. 1. Disponível em: <[https://www.rug.nl/research/portal/en/publications/development-of-a-continuous-process-for-epdm-devulcanization-in-an-extruder\(ba517de7-f9ed-4812-986d-5765fd4675d1\).html](https://www.rug.nl/research/portal/en/publications/development-of-a-continuous-process-for-epdm-devulcanization-in-an-extruder(ba517de7-f9ed-4812-986d-5765fd4675d1).html)> Acesso em maio 2018.

TAKESHITA, ELAINE VOSNIAK. **Inchamento de Borrachas Vulcanizadas Sob a Ação de Solventes Orgânicos**. 2015. 276 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

TAO, G.; HE, Q.; XIA, Y.; JIA, G.; YANG, H.; MA, W. **The Effect of Devulcanization Level on Mechanical Properties of Reclaimed Rubber by Thermal-Mechanical Shearing Devulcanization**. *Journal of Applied Polymer Science*. DOI: 10.1002/app.38976. 2598-2605 p. 2013.

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

TORMENTO, LUIS ANTONIO. **Químicos para a indústria da borracha**. LT Químicos, 3 ed., junho 2018. Disponível em: <<http://www.ltquimicos.com.br/Trabalhos%20-%20Site/Quimicos%20para%20a%20Industria%20da%20Borracha.pdf>> Acesso em agosto 2018.

TYLER, K. A.; et al. CERNY, G. L. **Method of Reducing Pollution in Microwave Devulcanization Process**. US Patent 4459450, 10 jul. 1984.

UTEP. Usina de Tratamento Ecológico de Pneus. **Pó de Pneus**. Disponível em: <<http://www.utep.com.br/po-de-pneus.php>> Acesso em agosto 2018.

WICKS, G. G.; SCHULZ, R. I.; CLARK, D. E. and FOLZD. C. **Microwave Treatment of Vulcanized Rubber**. US Patent 6420457, 16 jul. 2002.

WIEBECK, H.; ESPER, F.; FEIJÓ, A.C. **Tecnologia da Borracha**. Cooperação Universidade Empresa CECAE/USP, 2002.

YOO, T.W.; HONG, J.H.; LEE, B.C.; PARK, H.H. **Apparatus and Method for Continuously Treating Surface of Waste Powder Using Microwave**. US Patent 2006/0033234 A1, 16 feb. 2006.

ZHOU, J.; SHI, C.; MEI, B.; YUAN, R.; FU, Z. Research on the technology and the mechanical properties of the microwave processing of polymer. J. **Materials Processing Technology**, v.137, p.156-158, 2003.