UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

DENISE HIRAYAMA

***Estudo da desvulcanização do SBR por micro-ondas
em processo contínuo***

Lorena
2009

DENISE HIRAYAMA

***Estudo da desvulcanização do SBR por micro-ondas
em processo contínuo***

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia dos Materiais

Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos
e Poliméricos

Orientador: Prof. Dr. Clodoaldo Saron

Lorena
2009

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.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Hirayama, Denise

Estudo da desvulcanização do SBR por micro-ondas em
processo contínuo / Denise Hirayama ; orientador Clodoaldo Saron.
--Lorena, 2009.

154f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola
de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Reciclagem 2. Desvulcanização 3. Elastômero 4.
Ligação cruzadas 5. Micro-ondas I. Título.

CDU 678.7

A Jorge Botelho, meu marido e companheiro, pelo suporte financeiro e emocional fornecido durante a elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTO

Ao Dr. Clodoado Saron, orientador desta pesquisa, que demonstrou paciência e atenção para o desenvolvimento do trabalho e contribuindo para o crescimento científico e intelectual desta aluna.

Ao Dr. Carlos Henrique Scuracchio, co-responsável pela definição da linha de pesquisa, que mostrou total apoio a esta pesquisa.

À Escola de Engenharia de Lorena (EEL), pela oportunidade da realização do curso de mestrado.

À Universidade de Campinas (Unicamp), pelo apoio nas realização das análises feitas nesta tese de mestrado.

Aos meus colegas e colaboradores: Fabíola, Marcelo, Alberto, Dante, Alex, Gustavo, Rodrigo, Jérika, Renato, Álvaro, Mariano, Leandro que estiveram presentes na realização desta pesquisa.

RESUMO

HIRAYAMA, D. **Estudo da desvulcanização do SBR por micro-ondas em processo contínuo**. 2009 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

A reciclagem de diversos tipos de materiais tem adquirido importância nos últimos anos. Problemas ambientais graves como o acúmulo de rejeitos e a poluição atmosférica, causados pelo crescente consumo de materiais poliméricos, incentivam estudos para o desenvolvimento de diferentes formas de reaproveitamento. Entretanto, a reciclagem de polímeros elastômeros tem demonstrado grande complexidade, pois o material depois de vulcanizado não pode ser remoldado pelo simples aquecimento. A desvulcanização por micro-ondas é uma técnica promissora para contornar este problema, uma vez que possibilita restituir a capacidade de moldagem dos elastômeros. Neste trabalho foi feito um 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. A eficiência dos diferentes sistemas de desvulcanização adotados foi avaliada 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 ligação cruzada e teor de gel. A desvulcanização foi mais efetiva no elastômero SBR com maiores teores de negro de fumo, empregando o sistema de desvulcanização em batelada com uma única fonte de radiação, enquanto que a desvulcanização contínua não apresentou resultados relevantes para o sistema adotado. O material desvulcanizado demonstrou mudanças químicas e físicas consideráveis na sua estrutura. Assim, a reciclagem de elastômeros utilizando a energia das micro-ondas torna-se possível e provoca mudanças estruturais no material para borracha com altos teores de negro de fumo utilizando o sistema batelada.

Palavras-chave: Reciclagem, Desvulcanização, Elastômero, Ligação cruzadas, Micro-ondas.

ABSTRACT

HIRAYAMA, D. **Study of devulcanization SBR by microwave in continuous process.** 2009 154 f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

The recycling of several materials has acquired importance in the last few years. Serious environmental problems as the increase in waste material and air pollution, caused by the growing consumption of polymeric material, stimulate works to development of distinct ways of reclamations. However, the recycling of elastomers has demonstrated more complexity than other polymeric materials because, after vulcanized, the material can not be remolded by simple heating. The microwave devulcanization is a promissory technique to solve this problem, in as it makes it possible to replace the remold capacity of elastomers. In this work it was studied the devulcanization by microwave in continuous and batch processes of styrene-butadiene rubber (SBR) with different amount of carbon black (CB) and in different process conditions, to evaluate the devulcanization process and to clarify the involved phenomena and chemical. The efficiency of distinct devulcanization systems was evaluated through thermogravimetric analyses (TG), dynamic-mechanical analysis (DMA), differential scattering calorimetric (DSC), Fourier transformed infrared (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), crosslink density and gel content analysis. The devulcanization was more effective in SBR elastomer with higher amount of carbon black, used the batch systems devulcanization with a single source of radiation, whereas the continuous devulcanization did not show relevant results to the adopted system. The devulcanized material exhibited considerable chemical and physical alteration in its structure. Thus, the elastomers recycling using the microwave energy is possible and generates structural modification in the material for rubber with high amount of carbon black in batch system.

Keywords: Recycling, Devulcanization, Elastomers, Crosslinking, Microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da borracha natural (<i>Cis</i> -Poliisopreno).....	30
Figura 2. Unidades Repetitivas da borracha SBR	31
Figura 3. Mecanismo de reticulação utilizando peróxidos.	33
Figura 4. Estruturas geradas após a vulcanização de borracha com enxofre. .	34
Figura 5. Mecanismo de vulcanização radicalar na ausência de acelerador. ..	37
Figura 6. Mecanismo de vulcanização iônica na ausência de acelerador.....	38
Figura 7. Dissulfeto de tetrametiltiurano (TMTD).....	39
Figura 8. Ditiodimorfolina (DTDM).....	39
Figura 9. Aceleradores do tipo sulfenamida - N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS).	42
Figura 10. Mecanismo de vulcanização de aceleradores baseados em sulfenamidas	42
Figura 11. Estrutura Química do negro de fumo.	44
Figura 12. Esquema que relaciona área superficial com o tamanho de partícula do negro de fumo.	45
Figura 13. Esquema da interação das partículas primárias do negro de fumo.	46
Figura 14. Abertura das ligações cruzadas de enxofre por oxidação; ROOH = hidroperóxido orgânico.	52
Figura 15. Abertura das ligações cruzadas de enxofre por calor ou cisalhamento.	52
Figura 16. Abertura das ligações cruzadas de enxofre por reagentes nucleofílicos.....	52
Figura 17. Abertura das ligações cruzadas por rearranjo.....	52
Figura 18. Abertura da ligação cruzada de enxofre por substituição.....	53

Figura 19. Características do espectro eletromagnético.	58
Figura 20. Esquema do magnétron de micro-ondas.	60
Figura 21. As características de absorção das micro-ondas dos materiais transparentes (a), refletores (b) e absorvedores (c).	64
Figura 22. Sistema de DSC por fluxo de calor	71
Figura 23. Sistema de DSC por compensação de potência.	72
Figura 24. Solicitação cíclica e resposta de um material elástico e plástico....	73
Figura 25. Resposta do material viscoelástico.	74
Figura 26. Efeito do acoplamento entre spins vizinhos em um espectro de....	78
Figura 27. Desenho Esquemático do Sistema de Desvulcanização em Batelada.	82
Figura 28. Sistema de desvulcanização em modo contínuo com duas fontes de radiação acoplado a extrusora.	83
Figura 29. Desenho esquemático do sistema de desvulcanização com duas fontes de micro-ondas.	84
Figura 30. Desenho Esquemático do Sistema de Desvulcanização Contínuo.	85
Figura 31. Fluxograma do procedimento experimental realizado.	87
Figura 32. Sistema de Extração Soxhlet	88
Figura 33. Classificação granulométrica da borracha após moagem em: moinho de facas (a); e moinho de rolos a frio: 3 vezes (b), 6 vezes (c) e 9 vezes (d)..	95
Figura 34. A porcentagem de massa ganha com inchamento (a), massa molar média entre as cadeias (b) e a densidade de ligações cruzadas (c) das borrachas vulcanizadas (—■—) e desvulcanizadas (--○--) com diferentes quantidades de negro de fumo (0/40/60/100 phr).	102
Figura 35. Esquema da desvulcanização por micro-ondas.	103

Figura 36. Curvas de TG da borracha vulcanizadas (a) e desvulcanizada (b) com 0 phr (—■—), 40 phr (—○—), 60 phr (—Δ—) and 100 phr (—◇—) de negro de fumo.	105
Figura 37. Resultados das análises termogravimétricas (a) e a derivada da perda de massa com a temperatura (b) das borrachas vulcanizada (—■—) e desvulcanizada (—○—) para 0 phr de negro de fumo.	106
Figura 38. Resultados das análises termogravimétricas (a) e a derivada da perda de massa com a temperatura (b) da borracha vulcanizada (—■—) e desvulcanizada (—○—) para 40 phr de negro de fumo.	107
Figura 39. Resultados das análises termogravimétricas (a) e a derivada da perda de massa com a temperatura (b) da borracha vulcanizada (—■—) e desvulcanizada (—○—) para 60 phr de negro de fumo.	108
Figura 40. Resultados das análises termogravimétricas (a) e a derivada da perda de massa com a temperatura (b) da borracha vulcanizada (—■—) e desvulcanizada (—○—) para 100 phr de negro de fumo.	109
Figura 41. Comparação do Módulo de armazenamento da borracha vulcanizada (—) e revulcanizada(---) com quantidades de Negro de Fumo de 0 phr (a) e 100 phr (b).	113
Figura 42. Comparação do Módulo de perda da borracha vulcanizada (—) e revulcanizada(---) com quantidades de Negro de Fumo de 0 phr (a) e 100 phr(b).	115
Figura 43. Comparação tangente de perda ou amortecimento ($\tan\delta$) da borracha vulcanizada (—) e revulcanizada(---) com quantidades de Negro de Fumo de 0 phr (a) e 100 phr (d).	117

Figura 44. Espectro no infravermelho do Nujol (----) e da mistura de Acelerador + Nujol (—).	119
Figura 45. Espectro de FTIR da borracha vulcanizada(—), da borracha	121
Figura 46. Espectro de FTIR do tolueno (----), do extraído da borracha vulcanizada com 0 de negro de fumo (—) e da borracha vulcanizada sem negro de fumo. (----).	122
Figura 47. Espectro de FTIR do extraído da borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada (b) com teor de negro de fumo de 100 phr.	123
Figura 48. Espectro de FTIR do extraído borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo (b) com 100 phr de negro de fumo na região de 3700 à 2500 cm^{-1}	124
Figura 49. Espectro de FTIR do extraído borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo (b) com 100 phr de negro de fumo na região de 2500 à 2000 cm^{-1}	126
Figura 50. Espectro de FTIR do extraído borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo (b) com 100 phr de negro de fumo na região de 2000 à 1500 cm^{-1}	127
Figura 51. Espectro de FTIR do extraído borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo (b) com 100 phr de negro de fumo na região de 1500 à 500 cm^{-1}	128
Figura 52. Proposta de Mecanismo de desvulcanização por micro-ondas...	129
Figura 53. Espectro de RMN de ^{13}C da borracha vulcanizada (—) e da borracha desvulcanizada (----) na região de 67 à 27 ppm.	131
Figura 54. Espectro de RMN de ^{13}C da borracha vulcanizada (—) e da borracha desvulcanizada (----) na região de 50 à 40 ppm.	132

Figura 55. Curva de TG da borracha vulcanizadas (-■-), borracha desvulcanizada em modo contínuo com duas fontes de radiação acoplado a extrusora (-○-) e borracha desvulcanizada em modo batelada(-△-) com 100 phr de negro fumo.	135
Figura 56. Curva de DTG da borracha vulcanizadas (-■-), borracha desvulcanizada em modo contínuo com duas fontes de radiação acoplado a extrusora (-○-) e borracha desvulcanizada em modo batelada(-△-)com 100 phr de negro fumo.	135
Figura 57. Resultados das análises termogravimétricas da perda de massa com a temperatura (a) e sua derivada (b) das borrachas vulcanizada de 20 mesh (-■-), devulcanizada em modo contínuo de 20 mesh (-○-) e desvulcanizada em modo contínuo 30 mesh (-◁-) com 0 phr de negro de fumo.	141
Figura 58. Resultados das análises termogravimétricas da perda de massa com a temperatura (a) e sua derivada (b) das borrachas vulcanizada de 20 mesh (-■-), devulcanizada em modo contínuo de 20 mesh (-○-) e desvulcanizada em modo contínuo 30 mesh (-◁-) com 40 phr de negro de fumo.	141
Figura 59. Resultados das análises termogravimétricas da perda de massa com a temperatura (a) e sua derivada (b) das borrachas vulcanizada de 20 mesh (-■-), devulcanizada em modo contínuo de 20 mesh (-○-) e desvulcanizada em modo contínuo 30 mesh (-◁-) com 60 phr de negro de fumo.	142
Figura 60. Resultados das análises termogravimétricas da perda de massa com a temperatura (a) e sua derivada (b) das borrachas vulcanizada de 20 mesh (-■-), devulcanizada em modo contínuo de 20 mesh (-○-) e desvulcanizada em modo contínuo 30 mesh (-◁-) com 100 phr de negro de fumo.	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Distribuição em porcentagem dos produtos fabricados de borracha.	28
Tabela 2- Composição de sistema de vulcanização convencional, semi- eficiente e eficiente.....	35
Tabela 3- Formulação típica da borracha estireno-butadieno (SBR).	36
Tabela 4- Tipos de acelerados utilizados em vulcanização'	41
Tabela 5- Força de ligação dos diferentes tipos de ligações na rede de borracha.....	49
Tabela 6- Propriedades físicas de alguns solventes a temperatura de 20°C. ...	69
Tabela 7- Parâmetro de interação de Flory-Huggins (μ) para o sistema SBR/tolueno.	70
Tabela 8- Composição das borrachas.....	80
Tabela 9. Teor de gel das borrachas vulcanizadas em função do período após a reticulação.....	92
Tabela 10. Escala de peneiras normalizados por Tyler.....	96
Tabela 11- Temperaturas das borrachas após exposição às micro-ondas.	97
Tabela 12. Teor de Gel da borracha desvulcanizada SBR com 100 phr de negro de fumo ao longo do tempo.....	98
Tabela 13- Teor de Gel das diferentes composições da borracha vulcanizada e desvulcanizada.....	99
Tabela 14 – Densidade das borrachas vulcanizadas com diferentes quantidades de negro de fumo (NF) através do conceito de Arquimedes (Método 1) e através da razão massa/volume (Método 2).	100

Tabela 15-Resultados das análises termogravimétricas das borrachas desvulcanizadas em processo batelada.....	110
Tabela 16 – Resultados do Grau de Desvulcanização através das análises de TG e extração Soxhlet das borrachas desvulcanizadas em processo batelada.	111
Tabela 17- Descrição das análises de FTIR.....	118
Tabela 18. Grupos químicos e suas bandas de absorção características no FTIR.	120
Tabela 19. Bandas características da borracha vulcanizada estireno-butadieno.	130
Tabela 20- Resultados das análises da extração Soxhlet e DSC da borracha com 100 phr de negro de fumo.	134
Tabela 21- Comparação dos diferentes sistemas de desvulcanização com a borracha vulcanizada com 100 phr de negro de fumo e granulometria de 20 mesh	138
Tabela 22- Teor de Gel das diferentes composições da borracha vulcanizada e desvulcanizada em processo contínuo.	139
Tabela 23-Resultados das análises termogravimétricas das borrachas desvulcanizadas em processo contínuo.....	144
Tabela 24 - Resultados do Grau de Desvulcanização através das análises de TG e teor de gel das borrachas desvulcanizadas em processo contínuo.	145

LISTAS DE SIGLAS

AC	Corrente alternada
Ac	Acelerador
A/S	Razão acelerador e enxofre
BIIR	Borracha de Bromobutil
CBS	N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DC	Corrente contínua
DMA	Ensaio Dinâmico- Mecânico
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTDM	Ditiodimorfina
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
EPDM	Borracha de etileno-propileno-dieno
ESR	Ressonância de spin eletrônico
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
HS	High struture
LS	Low struture
MBT	2-mercaptobenzotiazol
NF	Negro de Fumo
NR	Borracha natural
PET	Politereftalato de etila
phr	Porcentagem em relação a cem unidades de borracha
S	Enxofre
SBR	Borracha de estireno-butadieno
TBBS	t-butil-2-benzoatiazol sulfenamida
Tf	Temperatura de fusão
TG	Análise Termogravimétrica
Tg	Temperatura de Transição Vítea
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiurano
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas
USP	Universidade de São Paulo
UV	Espectroscopia no ultravioleta
VR	Borracha Vulcanizada
DR	Borracha Desvulcanizada

LISTA DE SÍMBOLOS

kJ/mol	quilojoule por mol
$^{\circ}\text{C}$	grau Celsius
kPa	quilopascal
Btu/lb	unidade térmica britânica
Psi	libra por polegada quadrada
MHz	megahertz
GHz	gigahertz
ϵ	constante dielétrica
ϵ'	constante dielétrica
ϵ''	fator de perda dielétrica
ϵ^*	constante dielétrica complexa
$\tan\delta$	tangente de perda
W	watts
min	minutos
kJ/kg	quilojoule/ quilo
m_s	massa da amostra solúvel após a extração
m_i	massa da amostra antes da extração
m_c	massa de carga
Q	porcentagem de ganho de massa no inchamento
M_i	massa inicial da amostra antes do inchamento
M_t	massa da amostra após um determinado tempo de inchamento.
t	tempo
Φ_r	fração de volume da borracha
ω_r	massa da amostra da borracha seca
ω_s	massa da amostra da borracha intumescida de solvente
ρ_s	densidade do solvente
ρ_r	densidade da mistura borracha
M_c	massa molar média entre as ligações cruzadas
v_e	densidade de ligações cruzadas
V_1	volume molar do solvente
μ	parâmetro de interação de Flory-Huggins entre o solvente e o polímero
g/mol	grama por mol
cm^3/mol	centímetros cúbicos por mol
g/cm^3	gramas por centímetros cúbicos
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
$\text{Tan}\delta$	amortecimento mecânico
$\epsilon(t)$	deformação a um dado tempo

ε_0	deformação na amplitude máxima
w	frequência de oscilação
$\sigma(t)$	tensão a um dado tempo
σ_0	tensão na amplitude máxima
η	viscosidade do material
δ	ângulo de fase ou defasagem
E^*	módulo complexo
cm	centímetros
bar	unidade de pressão (1bar= 101 325 Pa)
rpm	rotações por minuto
mm	milímetros
d	densidade
m	massa
mg	miligrama
°C/ min	graus Celsius por minuto
Hz	Hertz
Δm	perda de massa em um determinado evento
ΔT	Variação de temperatura
T_p	Temperatura de pico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1. Reticulação dos elastômeros (vulcanização)	30
1.2. Reciclagem de materiais elastoméricos	48
1.3. Fundamentos básicos do sistema de micro-ondas	58
1.4. Desvulcanização por micro-ondas	65
2. OBJETIVOS.....	67
3. MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1. Princípios teóricos das técnicas de caracterização	67
3.1.1. Teor de Gel	67
3.1.2. Densidade de ligações cruzadas.....	68
3.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)	70
3.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	71
3.1.5. Ensaio Térmico Dinâmico- Mecânico (DMTA).....	72
3.1.6. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). 76	
3.1.7. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	77
3.2. Materiais.....	79
3.2.1. SBR (Copolímero Aleatório de Estireno-Butadieno).....	79
3.2.2. Enxofre	79
3.2.3. Acelerador	80
3.2.4. Negro de Fumo	80
3.3. Métodos.....	80
3.3.1. Mistura da borracha.....	80
3.3.2. Vulcanização da Borracha.....	81

3.3.3. Moagem	81
3.3.4. Avaliação de Tamanhos de Partículas	81
3.3.5. Desvulcanização da Borracha	82
3.3.5.1. Desvulcanização em processo Batelada	82
3.3.5.2. Desvulcanização em processo Contínuo	83
3.3.5.2.1. Sistema de desvulcanização contínuo com duas fontes de radiação acoplado a extrusora	83
3.3.5.3. Sistema de desvulcanização contínuo com duas fontes de radiação .	84
3.3.5.3.1. Sistema de desvulcanização contínuo com uma única fonte de radiação	85
3.3.6. Revulcanização da Borracha	86
3.3.7. Ensaios de Caracterização da Borracha SBR	86
3.3.7.1. Extração Soxhlet	87
3.3.7.2. Densidade de ligação cruzada	88
3.3.7.2.1. Determinação da densidade das borrachas	89
3.3.7.2.2. Determinação do grau de inchamento da borracha	90
3.3.7.3. Análise Termogravimétrica (TG)	90
3.3.7.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	90
3.3.7.5. Análise Termo-Dinâmico- Mecânica (DMTA)	90
3.3.7.6. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	91
3.3.7.7. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	91
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
4.1. Vulcanização	92
4.2. Moagem	94

4.3. Desvulcanização em processo Batelada.....	97
4.3.1. Temperatura de desvulcanização	97
4.3.2. Teor de Gel	98
4.3.2.1. Efeito do tempo na desvulcanização	98
4.3.2.2. Efeito do teor de negro de fumo na desvulcanização.....	99
4.3.3. Densidade de Ligações Cruzadas.....	100
4.3.4. Análises Termogravimétricas (TG).....	104
4.3.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	112
4.3.6. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	118
4.3.6.1. Acelerador	119
4.3.6.2. Borracha vulcanizada	120
4.3.6.3. Extraído de Borracha Vulcanizada	121
4.3.6.4. Borracha Vulcanizada e Borracha Desvulcanizada.....	123
4.3.6.4.1. Região de absorção de $3700-2500\text{ cm}^{-1}$	124
4.3.6.4.2. Região de Absorção de $2500-2000\text{ cm}^{-1}$	125
4.3.6.4.3. Região de Absorção de $2000-1500\text{ cm}^{-1}$	126
4.3.6.4.4. Região de Absorção de $1500-500\text{ cm}^{-1}$	128
4.3.7. Ressonância Magnética (RMN).....	130
4.4. Desvulcanização em processo Contínuo.....	133
4.4.1. Estudo dos sistemas de desvulcanização em processo contínuo.....	133
4.4.1.1. Sistema de desvulcanização com duas fontes de radiação acoplado a uma extrusora	133
4.4.1.2. Sistema de desvulcanização com duas fontes de radiação	136
4.4.1.3. Sistema de desvulcanização com uma única fonte de radiação	137

4.4.2. Desvulcanização em processo contínuo com uma única fonte de radiação	138
4.4.2.1. Teor de Gel	138
4.4.2.2. Análises Termogravimétrica	140
5. CONCLUSÃO	146
REFERÊNCIAS.....	148
ÍNDICE DE ASSUNTO.....	154

1.INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a preocupação cada vez maior com os problemas ambientais tem se tornado evidente. Alternativas para evitar a poluição do meio ambiente por resíduos poliméricos têm sido desenvolvidas para minimizar os danos causados pelo homem e para conservar os recursos naturais.

Os materiais elastoméricos estão presentes em muitas aplicações atuais no cotidiano do homem moderno, pois apresentam características que não são encontradas em outros tipos de materiais. No setor de vestuário, a borracha tem como principal aplicação a confecção de calçados, e por meio de modificações químicas também pode ser utilizada como couro artificial. O uso de mangueiras, correias e amortecedores de vibração feitos de borracha são importantes acessórios nos equipamentos industriais. Na construção civil a borracha também tem a sua importância, sendo utilizada para manter a estabilidade de pontes e viadutos, produzir pisos, telhas e selantes para janelas, além de estar presente nos equipamentos elétricos e hidráulicos. Porém, é na indústria automobilística que existe o maior consumo de borracha sendo utilizada para a confecção de amortecedores, mangueiras, retentores e pneus. (AHMED; KLUNDERT; LARDINOIS,1996)

Na Tabela 1 encontram-se os principais produtos que empregam borracha na sua constituição. (OECD, 2006) Observa-se que a fabricação de pneus é responsável por mais de 60% do consumo de borracha produzida no mundo. Este alto índice se deve a dois fatores principais: o aumento na fabricação de veículos e a baixa vida útil dos pneus. Pneus de passeio comuns rodam em média apenas 65000 quilômetros e gastam somente 10% em massa do seu material.

Tabela 1- Distribuição em porcentagem dos produtos fabricados de borracha.

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

FONTE: (AKIBA E HASHIM, 1997)

A geração crescente de resíduos pós-consumo de materiais elastoméricos pode incentivar a criação de legislações específicas, como é o caso do pneu. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) determinou na Resolução Nº 258/1999 que as empresas fabricantes e as importadoras de pneumáticos ficam obrigadas a coletar e dar destinação final, ambientalmente adequada, aos pneus inservíveis existentes no território nacional. (Resolução CONAMA, 2008)

Porém, os problemas ambientais provenientes da geração de resíduos de borracha não estão restritos somente aos produtos finais. No processo de fabricação, rejeitos do material são descartados e produtos fora da especificação ou que apresentam defeitos superficiais como manchas também são rejeitados. A grande quantidade de retalhos gerados neste processo causa preocupação também para o setor industrial, que na maioria dos casos, despendem recursos financeiros da empresa para que o rejeito de borracha tenha um fim ecologicamente correto. (EPA, 2005)

Apesar dos materiais elastoméricos apresentarem características fundamentais para certas aplicações, ao término de sua vida útil estes podem causar graves problemas ambientais. Os rejeitos de materiais elastoméricos contribuem para a lotação de aterros sanitários e quando depositados em locais inadequados podem causar assoreamentos de rios ou emitir gases tóxicos pela queima descontrolada, entre outros problemas.

1.1. Reticulação dos elastômeros (vulcanização)

Os elastômeros são polímeros que têm a temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente, possuem capacidade de deformação ao serem submetidos a tensões externas e de retomar a sua forma original rapidamente, têm alta resistência quando deformados e baixa ou nenhuma cristalinidade. Porém, para evitar o escoamento das cadeias durante o uso, é necessário promover no material a formação das ligações cruzadas ou reticulações. (COWIE, 1991)

Os elastômeros são compostos por polímeros lineares que são classificados em naturais e sintéticos. As borrachas naturais (NR) são polímeros de isopreno (Figura 1) extraídos de árvores da espécie *Hevea brasiliensis*, nativa da floresta Amazônica. A borracha natural é considerada matéria-prima renovável que tem como principais locais de produção a Indonésia, Malásia, Índia e Filipinas. A NR apresenta boa resistência à abrasão, boas propriedades de histerese, alta resistência a ruptura e a tração, porém mostra baixa resistência a fadiga. (RODGER, 2004)

Figura 1. Estrutura química da borracha natural (*Cis*-Poliisopreno)

A produção de borracha sintética pode ser realizada por polimerização em emulsão aquosa ou em solução com um solvente orgânico. Normalmente a síntese da borracha é conduzida por meio da homo ou copolimerização de

dienos conjugados, apresentando duplas ligações na cadeia principal, similar à borracha natural. (HOFMANN, 1988)

A borracha de Estireno-Butadieno (SBR) é um copolímero sintetizado por polimerização em emulsão ou em solução. Porém, a maior parte do SBR, cerca de 85 a 90%, é polimerizado por emulsão. Em função da temperatura de polimerização, a borracha obtida é classificada de “hot rubber” se a temperatura de polimerização for de cerca de 50°C com conversão de 75% e de “cold rubber” se a temperatura de polimerização encontrar-se próxima a 5°C com conversão de 72%. A formulação comercial mais empregada para a produção do copolímero SBR contém 23,5% de estireno, o que equivale a uma unidade de estireno para seis unidades de butadieno, ou seja, um grupo pendente de benzeno por vinte seis carbonos da cadeia principal. (BRYDSON, 1988)

A borracha SBR é um material amorfo e tem excelentes propriedades dielétricas devido à estrutura molecular não-polar. (RENUKAPPA et al., 2006)

A Figura 2 mostra a estrutura química das unidades repetitivas de cada monômero que compõe a borracha estireno-butadieno. Devido à dupla ligação contida na molécula de butadieno, três formas isoméricas podem ocorrer: cis-1,4 (18%), trans-1,4 (65%) e vinil-1,2 (17%). (BARLOW, 1993)

Figura 2. Unidades Repetitivas da borracha SBR

Na vulcanização são utilizados agentes de reticulação que são substâncias químicas capazes de reagir com os sítios ativos do polímero, formando conexões ou ligações cruzadas entre as cadeias. O enxofre como agente de vulcanização (reticulação) é o que apresenta a melhor relação entre custo e desempenho exibindo excelente resistência e durabilidade com baixo custo. Uma das limitações no uso de enxofre é que o polímero linear deve conter insaturações na sua cadeia principal.

O processo de reticulação pode ser realizado com o uso de diferentes reagentes para a formação de uma rede cruzada, mas quando utiliza-se o enxofre como agente de reticulação este processo é chamado de vulcanização. Além do enxofre, existem outras substâncias capazes de promover a formação de ligações cruzadas entre as cadeias, como por exemplo, os peróxidos.

Os peróxidos têm a habilidade de formar ligações cruzadas em elastômeros saturados ou compostos com baixa densidade de insaturações que não são reticulados por compostos de enxofre, além de permitir a produção de borrachas transparentes. O mecanismo de reticulação (Figura 3) com peróxidos envolve a cisão homolítica do peróxido na formação de dois radicais alcóxílicos (1) que são capazes de abstrair um hidrogênio da cadeia polimérica (2), possibilitando a formação das ligações cruzadas (3).

Elastômeros contendo grupos dienos como a borracha de estireno-butadieno (SBR) e a borracha natural (NR) podem ser reticulados com peróxidos, porém existem desvantagens como o alto custo dos agentes de reticulação, baixa resistência mecânica e longos períodos de curas em altas temperaturas. (RODGER, 2004)

Figura 3. Mecanismo de reticulação utilizando peróxidos.

FONTE: (AKIBA E HASHIM, 1997)

O processo de vulcanização descoberto por Charles Goodyear nos Estados Unidos e por Thomas Hancock na Inglaterra (por volta de 1840) possibilitou grandes melhorias nas propriedades físicas e químicas da borracha. Antes desta descoberta a borracha já era usada como impermeabilizante, calçados, etc. Porém, apresentava características indesejáveis como, por exemplo, a tendência de fluir no verão, ser quebradiça no inverno e de liberar odores desagradáveis. (COLEMAN et al., 1974)

Por definição, a vulcanização é o processo de formação de uma rede tridimensional a partir de um polímero linear, utilizando métodos físicos e químicos. Neste processo, os átomos de enxofre ligam as cadeias poliméricas entre si para melhorar as propriedades físicas do material, estendendo a sua vida útil. (RODGER, 2004)

As propriedades adquiridas após a vulcanização estão relacionadas diretamente com a densidade de ligações cruzadas existente na borracha. Com o aumento da densidade de ligações cruzadas (ou a diminuição da massa molar entre as ligações cruzadas) as propriedades elásticas como o módulo de elasticidade e armazenamento, resistência a tensão e a ruptura, resiliência e

dureza aumentam, enquanto as propriedades viscosas como histerese diminuem. (RODGER, 2004)

As estruturas químicas de borrachas vulcanizadas pelo enxofre têm sido determinadas por inúmeras técnicas de análise, tais como espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia no ultravioleta (UV), ressonância de spin eletrônico (ESR), espectroscopia Raman e por métodos químicos. A Figura 4 mostra alguns tipos de grupos estruturais em rede, formados pela vulcanização de borracha. (AKIBA E HASHIM, 1997)

Figura 4. Estruturas geradas após a vulcanização de borracha com enxofre.

FONTE: (AKIBA E HASHIM, 1997)

Estes tipos de estruturas incluem unidades ciclo-sulfídicas, grupos laterais R (que podem ser grupos aceleradores), ligações duplas isomerizadas, ligações duplas conjugadas e uma variedade de ligações cruzadas de enxofre. (COLEMAN et al., 1974; AKIBA E HASHIM, 1997; COSTA, VISCONTE, NUNES, 2003.)

O sistema de vulcanização pode ser classificado em convencional, semi-eficiente e eficiente (Tabela 2). Esta classificação se baseia na quantidade de enxofre e na razão de acelerador e enxofre. Os diferentes sistemas geram quantidades diferentes de ligações de enxofre-enxofre (S-S) entre as cadeias poliméricas que podem ser ligações monossulfídicas, dissulfídicas e polissulfídicas, alterando também suas características mecânicas. (AKIBA E HASHIM, 1997)

Tabela 2- Composição de sistema de vulcanização convencional, semi-eficiente e eficiente.

Tipo	Enxofre(S) (phr)*	Acelerador (Ac) (phr)*	Razão A/S
Convencional	2,0-3,5	1,2-0,4	0,1-0,6
Semi-eficiente	1,0-1,7	2,5-1,2	0,7-2,5
Eficiente	0,4-0,8	5,0-2,0	2,5-12

*phr – Percentagem em relação a cem unidades de borracha

FONTE: (AKIBA E HASHIM, 1997)

Em pesquisas recentes foram utilizadas diferentes razões entre acelerador e enxofre (A/S) e foi observado que vulcanizando SBR em baixas proporções de A/S, empregando o acelerador t-butil-2-benzoatiazol sulfenamida (TBBS) houve maior formação de ligações polissulfídicas,

enquanto que em altas proporções de A/S houve diminuição na formação de ligações monossulfídicas no material. (MARZOCCA; MANSILLA, 2007)

A formulação típica da borracha SBR (Tabela 3) apresenta uma grande variedade de compostos, dos quais os principais são o polímero linear com Tg abaixo da temperatura ambiente, um agente de vulcanização, aceleradores, aditivos como estabilizantes, retardantes de chama, colorantes, plastificantes e reforçantes. (GENT, 2000)

Tabela 3- Formulação típica da borracha estireno-butadieno (SBR).

Componentes	Quantidade (phr*)
SBR-1500	100
Óleo de processo	4
Ácido esteárico	2
Óxido de Zinco	5
Antioxidante : DPPD	1,5
n-330 Negro de Fumo	50
Enxofre	2
Acelerador de cura: Dissulfeto de benzotiazil	2
Acelerador de cura: Dissulfeto de tetrametiltiurano	0,15

*phr – Percentagem em relação a cem unidades de borracha

FONTE: (GENT, 2000)

Apesar do processo de vulcanização ser conhecido há muito tempo, o seu mecanismo ainda não está totalmente compreendido. A vulcanização empregando enxofre puro pode apresentar mecanismo aniônico, semi-polar e radicalar que podem ocorrer também de forma individual ou simultânea. (RODGER, 2004)

No mecanismo de vulcanização radicalar (Figura 5) o enxofre puro sofre a cisão homolítica ou heterolítica (1); posteriormente a reação do radical com

cadeias do polímero linear geram compostos polissulfídicos (2), estes compostos instáveis são fontes primárias de radicais para as reações de reticulação. Os radicais primários atacam o polímero quebrando as duplas ligações da cadeia (3), formando um composto quimicamente instável que pode gerar um radical polissulfídico espontaneamente ou reagindo com enxofre ou compostos baseados em enxofre (4). O radical polissulfídico abstrai o hidrogênio do carbono vicinal (5), possibilitando a ligação com o radical de enxofre (6). A reação termina quando o radical polissulfídico se liga a outro radical (7). (COLEMAN et al., 1974; AKIBA E HASHIM, 1997)

Figura 5. Mecanismo de vulcanização radicalar na ausência de acelerador.

A Figura 6 mostra o mecanismo de vulcanização iônica que inicialmente envolve uma cisão heterolítica da ligação enxofre-enxofre (1), ou seja, as moléculas de enxofre formam ligações polissulfídicas que originam cátions persulfônico RS_A^+ . O RS_A^+ adiciona-se na ligação dupla e dá origem ao íon cíclico persulfônio (2), o qual pode sofrer diferentes reações competitivas dependendo da estrutura (3). Algumas estruturas formadas a partir do íon cíclico persulfônio promovem o processo de reticulação (4). O íon persulfônio RS_B^- age como um terminador da reação (5). (COLEMAN et al., 1974; AKIBA E HASHIM, 1997)

Figura 6. Mecanismo de vulcanização iônica na ausência de acelerador.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \text{N} \text{---} \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} \text{N} \quad \quad \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array}$$

Os doadores de enxofre podem agir também como aceleradores da vulcanização, além de promoverem aumento no nível de ligações monossulfídicas e dissulfídicas, aumento na resistência térmica e oxidativa e redução da quantidade de enxofre livre na formulação.

A formação das ligações cruzadas envolve também a adição de aceleradores que são substâncias químicas usadas em pequenas quantidades para reduzir o tempo e a temperatura de reação, e também podem ser

utilizados como controladores de cura e velocidade, aumentando o rendimento de reação entre o enxofre e o elastômero. (RODGER, 2004)

Os aceleradores podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com a sua funcionalidade. As classes principais de aceleradores de acordo com a sua estrutura química são: (1) guanidinas, (2) tiazoles, (3) sulfenamidas, (4) ditiofosfatos, (5) tiuranos, (6) ditiocarbamatos, (7) sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico. (RODGER, 2004; COLEMAN et al., 1974) A Tabela 4 mostra a estrutura química de alguns aceleradores de acordo com a sua classe.

Tabela 4- Tipos de acelerados utilizados em vulcanização

Classe	Estrutura Química	Sigla
Guanidinas		DPG
Sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico	$R_2-N-C(=S)-S^-NH_4^+$	ADADC
Sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico	$(R_2-N-C(=S)-S^-)_2Zn^{2+}$	ZDADC
Sulfetos de tiuranos		TMTD
Sulfetos de tiuranos		TMTM
Sulfetos de tiuranos		DPMTT
Tiazóis		MBT
Tiazóis		MBTS
Tiazóis		ZMBT
Tiazóis		DABS
Sulfenamidas		CBS

FONTE: (COLEMAN et al., 1974)

Os aceleradores baseados em 2-mercaptobenzotiazol (MBT) demonstram resultados mais efetivos, pois aumentam o tempo de pré-cura, fator de excepcional importância para a manufatura de artefatos de borracha. A substituição do enxofre do grupo mercaptano presente no MBT por uma amina resulta na criação de um subgrupo de aceleradores, as sulfenamidas, que são

os aceleradores mais usados. (COLEMAN et al., 1974) Um exemplo de sulfenamidas é o N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS), o qual apresenta estrutura química como a representada na Figura 9.

Figura 9. Aceleradores do tipo sulfenamida - N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS).

Ao utilizar aceleradores como os baseados em sulfenamidas, a vulcanização ocorre por reações via radicais livres conforme é representado na Figura 10. Inicialmente as moléculas do acelerador formam radicais livres (1), posteriormente estes radicais abstraem o hidrogênio da cadeia polimérica (2) e o enxofre ou o próprio acelerador podem reagir com este radical (3, 4), dando continuidade ao mecanismo de reticulação.

Figura 10. Mecanismo de vulcanização de aceleradores baseados em sulfenamidas

Os acelerados de enxofre podem ser mais eficientes quando os ativadores estão presentes na composição. Como exemplo, têm-se o óxido de zinco e o ácido esteárico. Estes ativadores combinados criam uma solução de íons de zinco que resulta na formação das reticulações pela ativação de reações intermediárias. (GENT, 2000)

Na composição de borracha também estão presentes vários aditivos que podem alterar as propriedades do material, tornando-o mais rígido, mais flexível, ou até mesmo mais barato, ou ainda podem conferir estabilidade ao material durante a aplicação ou durante o processamento. (RABELO, 2000)

Os estabilizantes como antioxidantes e antiozonizantes são capazes de reagir com o agente degradante (oxigênio ou ozônio) ou interferir com as reações sobre a cadeia polimérica, evitando alterações na estrutura da rede, causadas pela quebra da cadeia principal ou das ligações cruzadas. (RABELO, 2000)

Lubrificantes são utilizados com frequência como auxiliares de processo e são incorporados ao material para diminuir a viscosidade e assim, reduzir o gasto de energia para promover a mistura dos componentes à borracha. Estes aditivos aumentam a estabilidade do fluxo no ponto de fusão, permitindo o aumento da velocidade de processamento. (RABELO, 2000)

As cargas podem aumentar a resistência de borrachas amorfas, causando um significativo reforço do material. Para que isso ocorra, a carga deve possuir área superficial alta e as partículas devem ter tamanho menor que 1 micrometro (μm). Dois tipos de cargas são efetivamente utilizados, o negro de fumo e a sílica. (GENT, 2000)

O negro de fumo (Figura 11) é um dos aditivos mais utilizados em borrachas e em materiais plásticos, podendo funcionar como pigmento, carga, reforçante e estabilizante. É formado pela combustão incompleta de uma variedade de substâncias orgânicas, normalmente gases e óleos. Existem vários tipos de negro de fumo, sendo diferenciados pelo tipo de processo de fabricação e o tamanho de partícula. (RABELO, 2000) Geralmente, são considerados materiais policristalinos e sua interação com a matriz polimérica depende muito da natureza dos grupos superficiais, além de ser um material de custo relativamente baixo. (ALLEN et al., 1998; VALENTE et al., 1999)

O negro de fumo é composto por partículas esféricas, semi-grafítico com diâmetro médio de 14-250 nm e área superficial de 7-560 m²/g. Estas partículas primárias coalescem formando agrupamentos chamados de agregados.

Figura 11. Estrutura Química do negro de fumo.

FONTE: (LEBLANC, 2002)

O negro de fumo na aditivação de borracha funciona principalmente como carga reforçante. Dentre os principais mecanismos que interferem no reforço do material, tem-se a interação interfacial da borracha com o negro de fumo, a absorção do polímero nas cavidades internas dos agregados, e a aglomeração dos agregados do negro de fumo e a matriz polimérica. Estes mecanismos são governados pelos parâmetros relacionados à estrutura do negro de fumo como o tamanho e a distribuição das partículas primárias e do agregado, da reatividade dos grupos químicos da superfície e a capacidade de absorção da carga.

Além do mecanismo de reforço, o tamanho da partícula primária e a área superficial também afetam a cor e a dispersabilidade da carga na borracha. (CABOT, 2009) A área superficial do agregado está relacionada com a área superficial da partícula primária que é expressa por unidade de massa, então, quando o agregado é formado por partículas pequenas a área superficial do agregado mostra-se maior que um agregado de partículas maiores. (Figura 12)

**Tamanho de partículas
menores/ área superficial
maior**

**Tamanho de partículas
maiores/ área superficial
menor**

Figura 12. Esquema que relaciona área superficial com o tamanho de partícula do negro de fumo.

Um termo utilizado com frequência para descrever as propriedades do negro de fumo é a “estrutura”, que representa a complexa interligação entre as partículas primárias contidas no agregado. O Negro de fumo caracterizado por agregados compostos principalmente por partículas primárias que contêm ramificações e extensores são considerados alta estrutura (“high struture - HS”). Os agregados que apresentam poucas partículas primárias com ramificações ou extensores formam uma unidade mais compacta e são classificados como de baixa estrutura (“low struture - LS”) (Figura 13).

Figura 13. Esquema da interação das partículas primárias do negro de fumo.

O negro de fumo de baixa estrutura permite dar uma cor intensa e alto brilho além de apresentar melhor incorporação que o de alta estrutura. Contudo, o negro de fumo de baixa estrutura é mais difícil de dispersar.

Normalmente os pneus contêm de 30-35% de negro de fumo que podem ter diferentes classificações dependendo da quantidade de reforço necessário para o produto final, além de funcionar como diluente para redução de custo. (BARLOW, 1993)

Atualmente a indústria automobilística tem utilizado cargas ativas na fabricação de pneu de passeio. Um exemplo destes tipos de carga são os precipitados de sílica utilizados para melhorar as propriedades do material

como a resistência à ruptura, resistência à abrasão, resistência ao envelhecimento e as propriedades de adesão, consequentemente aumentando o desempenho do pneu e diminuindo o consumo de combustível.

Contudo, a dispersão da sílica na borracha não é eficiente devido a fortes interações que ocorrem entre as ligações de hidrogênio e grupos hidroxilas da própria carga, que favorecem a aglomeração natural da sílica e aumenta a resistência ao rolamento para a aplicação em pneus. Com a finalidade de aumentar a dispersão da carga na matriz elastomérica, ou seja, reduzir a interação carga-carga, modificações químicas da borracha e na superfície da sílica tem sido estudadas. (CASTELLANO et al., 2007)

1.2.Reciclagem de materiais elastoméricos

Nas últimas décadas, a preocupação com o problema ambiental causado pelo acúmulo de rejeitos e a diminuição das fontes de matérias-primas não renováveis difundiram o conceito da reciclagem. (FERREIRA, 2000) A reciclagem definiu-se como o reaproveitamento de materiais beneficiados como matéria-prima para um novo produto. Exemplos que tem sido aplicados com êxito é a reciclagem de latas de alumínio e garrafas de politereftalato de etila (PET).

Os elastômeros (borrachas) são materiais que causam grandes problemas ambientais. Rejeitos de materiais elastoméricos provocam a lotação de aterros sanitários e quando depositados em locais inadequados podem causar assoreamentos de rios ou emitir gases tóxicos pela queima descontrolada. A reciclagem dos elastômeros tem demonstrado maior complexidade do que a dos demais materiais poliméricos. A dificuldade da reciclagem dos elastômeros está relacionada com o problema de reprocessamento; os materiais elastoméricos tem na sua estrutura ligações cruzadas que impedem que pelo simples aquecimento, recuperem as suas características originais sem antes sofrer degradação, além de serem insolúveis e infusíveis.

Para que o material possa ser novamente processado é necessário que a rede tridimensional da borracha seja desfeita, ou seja, deve-se quebrar as ligações entre o agente reticulante e as cadeias poliméricas, mas evitando o rompimento da cadeia principal.

É importante ressaltar que a ligação carbono-carbono da cadeia principal e as ligações monossulfídicas, dissulfídicas e polissulfídicas das reticulações

(Tabela 5) apresentam energias de dissociação muito próximas entre si, dificultando o direcionamento para a quebra seletiva das ligações cruzadas. (KLEPS et al., 2000)

Tabela 5- Força de ligação dos diferentes tipos de ligações na rede de borracha.

Tipo de ligação	Energia de dissociação da ligação (kJ/mol)
C-C	349
C-S-C	302
C-S-S-C	273
C-S _x -C (C≥3)	256

FONTE: (KLEPS et al., 2000)

Diante da dificuldade de reverter o processo de vulcanização, algumas alternativas foram desenvolvidas para o reaproveitamento dos elastômeros. A utilização de borracha de pneu moída como uma das matérias-primas para revestimentos asfálticos tem demonstrado ser uma solução viável para o problema do acúmulo de rejeitos passivos e ativos causados pela deposição inadequada deste material. A incorporação da borracha ao asfalto pode ser feita via processo úmido, que consiste na adição da borracha moída ao cimento asfáltico em altas temperaturas, formando uma única mistura e por processo seco, em que a borracha é considerada como um agregado da mistura asfáltica. Este processo tem mostrado uma maior resistência à propagação de trincas, diminuição na susceptibilidade térmica e aumento de ductibilidade, resiliência, gerando pavimentos mais duráveis e de melhor qualidade. (PINHEIRO, SOARES, 2003)

A borracha pode ser misturada com outros materiais, como no caso da combinação borracha com o concreto que melhora a flexibilidade do material, a absorção da onda de choque e a resistência a ácido. (SUKONTASUKKUL, CHAIKAEW, 2006)

Outra técnica utilizada para o aproveitamento dos rejeitos de borracha é a pirólise. Define-se como pirólise a decomposição térmica de um material orgânico na ausência do ar (ex. fluxo de nitrogênio ou sob vácuo). (DE, ISAYEV, KHAIT, 2005) A pirólise tipicamente é conduzida em caldeiras, autoclaves, fornos, conversores de rosca e em leitos fluidizados. (BLAZSO, 1997)

Em polímeros, a pirólise pode ser aplicada para a produção de materiais de alto valor agregado ou para produção de energia. Em altas temperaturas, a borracha e os outros componentes orgânicos decompõem-se e são convertidos em óleos e gases. Na pirólise, a temperatura e a pressão são dois fatores de grande importância. No caso da pirólise a vácuo normalmente a decomposição ocorre à temperatura de 500°C e à pressão de 20kPa. Nestas condições podemos também recuperar o negro de fumo (chamado de negro de fumo pirolisado) que pode ser utilizado como carga para uma nova borracha ou até mesmo para pavimentação de rodovias. (DE, ISAYEV, KHAIT, 2005)

A borracha pode também ser transformada em energia pelo método de incineração. As indústrias de borracha defendem este método devido aos valores caloríficos de 13000 a 15500 Btu/lb próximos aos do carvão (13000 Btu/lb), porém os benefícios ambientais neste método são questionáveis. (BLAZSO, 1997)

Outra forma de diminuir a quantidade de rejeito elastoméricos é o recapeamento de pneus que visa estender a vida útil destes produtos. Os pneus que não apresentam mais condições de transitar (e que gasta somente 25% da borracha) podem ser raspados e posteriormente nele adere-se uma camada de borracha (banda de rodagem) recém vulcanizada, assim os pneus podem continuar a ser utilizados nos veículos.

Alternativas criativas como a confecção de brinquedos para “Playground” e sandálias como formas de reaproveitamento das borrachas vulcanizadas incentivam a reciclagem de materiais elastoméricos e ajudam a conscientizar a sociedade sobre a importância da mudança de comportamento perante a geração de resíduos.

Devido à criação de normas mais rígidas em relação ao descarte de elastômeros e pela própria preocupação com os problemas ambientais estão surgindo novos métodos de reciclagem da borracha.

A desvulcanização é o processo de reciclagem que visa quebrar as ligações cruzadas monossulfídicas, dissulfídicas e polissulfídicas (ligações carbono-enxofre e enxofre-enxofre) da borracha vulcanizada pela combinação de reações como despolimerização e oxidação, resultando em um aumento da plasticidade do material. (DE, ISAYEV, KHAIT, 2005)

Nos processos de desvulcanização, algumas reações de ruptura das ligações de enxofre da borracha tem sido propostas para determinadas condições de reação (RAJAN et al., 2006) (Figuras 14-18).

Figura 14. Abertura das ligações cruzadas de enxofre por oxidação; ROOH = hidroperóxido orgânico.

Figura 15. Abertura das ligações cruzadas de enxofre por calor ou cisalhamento.

Figura 16. Abertura das ligações cruzadas de enxofre por reagentes nucleofílicos.

Figura 17. Abertura das ligações cruzadas por rearranjo.

Figura 18. Abertura da ligação cruzada de enxofre por substituição

Os tipos de desvulcanização são classificados em térmica, mecânica, química, biológica, ultra-som, micro-ondas entre muitos outros métodos que estão sendo desenvolvidos.

A desvulcanização térmica é o processo que utiliza fornos de altas temperaturas entre 180°C a 260°C por longos períodos de tempo, podendo empregar reagentes químicos para plastificar a borracha. (DE, ISAYEV, KHAIT, 2005)

O processo panela “pan process” é um dos mais antigos e simples para a reciclagem industrial da borracha. Neste processo a borracha finamente triturada é misturada com óleos e agentes de reciclagem, tais como compostos aromáticos contendo enxofre, dissulfetos e óleos aromáticos e posteriormente colocada em bandejas à temperatura de 180 °C por 5 à 10 horas.

No processo digestivo “digester process” de desvulcanização, a borracha triturada é misturada com agentes como solventes, água, óleos plastificantes e se necessário com agentes de reciclagem antes de ser aquecida em autoclaves equipadas com agitadores em temperaturas de 180 a 210 °C por 5-24 horas. (RAJAN et al., 2006)

O processo de desvulcanização mecânica é realizado em temperatura ambiente, por meio do fluxo forçado da borracha intumescida com solventes

em orifícios para a diminuição do tamanho de partículas. Este processo provoca a cisão de ligações químicas e redução da densidade de ligações cruzadas. ([INTEGRATED WASTE MANAGEMENT BOARD, 2004])

Técnicas que utilizam agentes químicos para a desvulcanização da borracha mostram-se predominantes no âmbito industrial. Pesquisas relacionadas a este tema vêm se tornando frequentes, proporcionando a utilização de diferentes substâncias. (WARNER, 1994) Em estudos realizados com tratamento químico, utilizando cloreto de ferro (II ou III) e fenil-hidrazina em temperatura ambiente, pressão atmosférica e na presença de oxigênio foi verificado a formação de hidroperóxidos no sistema que podem causar a cisão da cadeia principal. (DE, ISAYEV, KHAIT, 2005)

O hidróxido de sódio (NaOH) também pode ser utilizado na desvulcanização química, o qual é capaz de atacar e quebrar as ligações cruzadas, por meio da abstração de um próton da borracha, formando água e substâncias sulfurosas. (DE, ISAYEV, KHAIT, 2005)

Estudos realizados com compostos orgânicos dissulfitos e mercaptanos mostraram que estes agentes são capazes de quebrar as ligações polissulfídicas, tanto para borrachas naturais como sintéticas. A desvulcanização do SBR na forma de pó e utilizando como agente, o sulfeto de alquil-fenol, a 188°C com uma pressão de 175 psi por 4 horas também foi o foco de alguns estudos. (WARNER, 1994)

Estudos utilizando solvente orgânico (2-butanol) como agentes de desvulcanização em altas temperaturas e altas pressões demonstraram que a massa molar da borracha tratada é mantida e a sua microestrutura não sofreu alterações significativas no processo de desvulcanização. Porém, o processo é

extremamente lento e requer a separação da borracha desvulcanizada do solvente. O processo é utilizado somente em borrachas moídas e aplicado somente em escalas pequenas. (GOODYEAR TIRE & RUBBER CO, 1999)

A desvulcanização via oxidação controlada com ácido nítrico apresenta-se como uma técnica viável para a redução dos resíduos gerados por pneus usados devido ao custo baixo dos reagentes. A reação inicialmente é de oxidação das ligações cruzadas de enxofre e se não houver um controle das condições de reação, pode acarretar a quebra das cadeias principais. (RIOS et al., 2006)

A desvantagem da desvulcanização via química é a toxicidade dos componentes químicos utilizados e as condições em que devem ser realizadas.

Pesquisas relacionadas com a desvulcanização microbiana estão em desenvolvimento constante. Sabe-se que alguns micro-organismos são capazes de quebrar as ligações enxofre-enxofre e enxofre-carbono dos rejeitos de borracha, facilitando a adesão entre a borracha triturada e a matriz virgem. Exemplos de micro-organismos que podem oxidar o enxofre são do gênero *Thiobacillus* e *Thermoacidophiles*. O problema desta técnica é que os micro-organismos são sensíveis aos aditivos presentes na borracha, necessitando desintoxicar a borracha antes de fazer a reciclagem por via biológica. Outro ponto importante é o tamanho da borracha que é reciclada; partículas menores tem maior área superficial de exposição ao micro-organismo, produzindo melhores resultados na desvulcanização. (HOLST et al., 1998; BREDBERG, et al., 2002)

A técnica de desvulcanização por ultra-som baseia-se na capacidade das ondas de ultra-som de produzir cavitação na borracha, gerando tensões

que acabam por quebrar as ligações químicas. (YASHIN E ISAYEV, 2004) Os processos de desvulcanização por ultra-som requerem níveis altos de energia para quebrar as ligações carbono-enxofre e enxofre-enxofre. A vantagem de usar o ultra-som na desvulcanização é a possibilidade de aplicação em modo contínuo, em processos rápidos e sem o uso de reagentes químicos. (DE, ISAYEV, KHAIT, 2005)

Tratamentos de desvulcanização com ultra-som em processo contínuo demonstraram ser um método viável de reciclagem de borracha. A borracha é continuamente forçada através de um orifício estreito, no qual as partículas de borracha são expostas por vibrações de ultra-som em um fluxo direcional transversal, durante alguns segundos. Como resultado do tratamento tem-se a degradação da rede da borracha por meio da ruptura simultânea das ligações cruzadas e da cadeia do polímero, permitindo que a borracha seja reprocessada e revulcanizada. (ADHIKARI, 2000)

A amplitude das ondas do ultra-som, a pressão na zona de desvulcanização e o tempo de residência são os principais parâmetros que afetam o grau e a taxa de desvulcanização. (DE, ISAYEV, KHAIT, 2005)

Estudos utilizando o ultra-som como fonte de desvulcanização foram feitos tanto para borracha natural (NR), estireno butadieno (SBR) e borrachas de silicone, quanto para misturas mais complexas e com cargas inorgânicas, como é o caso da borracha utilizada em pneus. (ISAYEV et al., 1999; ISAYEV, 1999; ISAYEV et al., 1998)

A desvulcanização por micro-ondas é um método que se utiliza da energia eletromagnética para quebrar as ligações S-S e C-S em borrachas trituradas. Com a aplicação das micro-ondas, a temperatura do material

aumenta rapidamente, alcançando de 260 a 350° C e as ligações cruzadas são rompidas preferencialmente. Por este método, as propriedades da borracha recuperada apresentam melhor desempenho que nas borrachas obtidas por outros métodos de reciclagem. (RAJAN et al., 2006)

Um ponto importante que se deve salientar em todos os processos de desvulcanização é a dificuldade de trituração da borracha. O custo da moagem da borracha aumenta exponencialmente com a diminuição do tamanho da partícula. Dependendo da técnica utilizada para a moagem da borracha podem ser produzidos diferentes tamanhos e formatos de partículas que influenciam diretamente na desvulcanização.

1.3.Fundamentos básicos do sistema de micro-ondas

As micro-ondas pertencem à região do espectro eletromagnético com comprimento de onda entre 1mm e 1m, correspondendo a frequências entre 300 MHz e 300 GHz (Figura 19). Esta faixa de frequências é utilizada para telefones celulares, radares e comunicação por satélite. Em fornos de micro-ondas para processamento de materiais e alimentos, geralmente são utilizadas duas frequências específicas, que são de 0,915 GHz e 2,45 GHz . (SIORES, REGO, 1995; BARBOZA et al., 2001)

Figura 19. Características do espectro eletromagnético.

O componente principal do forno de micro-ondas é o sistema de alta voltagem. Os componentes de alta-voltagem aumentam a tensão elétrica do sistema e convertem a corrente alternada (AC) proveniente da alimentação para corrente contínua (DC), a qual será utilizada para gerar a emissão das micro-ondas. (GALLAWA, 2000)

Atualmente estão disponíveis diferentes tipos de núcleos do sistema de alta-voltagem (geradores de micro-ondas). O magnétron é um dos geradores normalmente usados na construção dos fornos de micro-ondas domésticos por serem eficientes e confiáveis. Este consiste em um tubo de elétrons do tipo diodo que é usado para produzir micro-ondas com frequência de 2450 MHz. A estrutura interna (Figura 20) dos magnétrons consiste em ânodo, cátodo, antena e imã. Os diferentes modelos de magnétrons diferenciam-se somente por suas configurações externas. (GALLAWA, 2000)

O ânodo (ou prato) é um cilindro oco de ferro do qual se estendem números iguais de pás no seu interior. As aberturas na forma de trapézio entre as pás são cavidades ressonantes que servem como circuitos direcionadores e determinam a produtividade da radiação do tubo.

O cátodo (ou filamento) está localizado no centro do magnétron, e está apoiado por largos e rígidos filamentos orientados, os quais são cuidadosamente selados e protegidos no tubo.

A antena é um dispositivo que está conectado no ânodo e estende-se para o interior de uma das cavidades. A antena é acoplada a um guia de onda, uma área delimitada oca de metal, na qual a antena transmite as ondas eletromagnéticas.

Os imãs geram um campo magnético forte e permanente e estão dispostos em volta do magnétron, gerando um campo paralelo ao eixo do cátodo.

Figura 20. Esquema do magnétron de micro-ondas.

FONTE: (THOSTENSON, CHOU, 1999)

Uma diferença de potencial constante é aplicada entre o ânodo e o cátodo. Os elétrons são acelerados do cátodo para o ânodo, mas a presença do campo magnético faz com que os elétrons descrevam uma trajetória curva e sigam um caminho em espiral, produzindo as micro-ondas. Posteriormente, por um mecanismo mais complexo, ocorrerá a emissão de ondas eletromagnéticas através da antena colocada diretamente sobre o ânodo. As ondas produzidas serão direcionadas por um guia de onda até a cavidade que contém o material a ser aquecido. (THOSTENSON, CHOU, 1999)

Nos processos térmicos convencionais a energia é transferida para o material através do calor por convecção e condução que requer a presença de um meio material. Por outro lado, no aquecimento por micro-ondas, a energia é distribuída diretamente para o material através das interações moleculares com o campo elétrico, ou seja, as micro-ondas podem penetrar no material e

transferir energia. O calor pode então ser gerado por todo o volume do material. (THOSTENSON, CHOU, 1999)

O aquecimento dielétrico por micro-ondas é regido por dois mecanismos: orientação de dipolos e condução iônica. Dependendo da estrutura molecular da substância que é exposta às micro-ondas, pode haver a ação de um único mecanismo ou ações simultâneas.

No mecanismo de orientação dos dipolos, somente substâncias que possuem momento dipolar podem gerar calor quando são irradiadas por micro-ondas. (AL-HARAHSEH, KINGMAN, 2004)

O dipolo é sensível ao campo elétrico externo e tentará se alinhar com este campo através da rotação. Em baixas frequências de irradiação, a molécula girará em fase com as oscilações do campo elétrico e o calor gerado por este alinhamento é muito pequeno. Já em altas frequências os dipolos não têm tempo suficiente para responder as oscilações do campo e não ocorre a rotação. Nas micro-ondas, como os dipolos se re-orientam para alinhamento destes com o campo elétrico, o campo é alterado e gera uma fase diferente entre as orientações do campo e o dipolo. A orientação fora de fase provoca perda de energia dos dipolos pela fricção das moléculas e colisões, proporcionando o aumento do calor dielétrico. (AL-HARAHSEH, KINGMAN, 2004)

O tempo de relaxação requerido para os dipolos reduzirem o ordenamento dependerá fundamentalmente do tamanho das moléculas e da viscosidade do meio. (BARBOZA et al., 2001)

Em fase condensada, o tempo de relaxação também dependerá da barreira de energia associada com a interação entre as moléculas, que precisa

ser transposta no processo de re-orientação molecular. Haverá, na verdade, uma faixa de tempos de relaxação; pois, existe certo número de estados de equilíbrio para os dipolos separados por barreiras de potencial de diferentes magnitudes. Em relação ao aquecimento de uma substância por micro-ondas, pode se dizer que se uma amostra possuir uma frequência de relaxação próxima da frequência da onda eletromagnética, então a quantidade de calor produzida será elevada. Em outras palavras, é importante que haja sincronismo entre o tempo de relaxação molecular e a frequência de micro-ondas aplicada. (BARBOZA et al., 2001)

Outro mecanismo importante de aquecimento por micro-ondas é a condução iônica. Quando um campo de micro-ondas é aplicado em uma solução contendo íons, eles são movidos devido a suas cargas inerentes. O choque dos íons provoca a conversão de energia cinética para energia térmica. Como a concentração dos íons aumenta na solução, mais colisões ocorrem, provocando um aquecimento rápido da solução. (AL-HARAHSEH, KINGMAN, 2004)

Os principais parâmetros que governam o aquecimento por meio da energia de micro-ondas são o campo de micro-ondas e a resposta dielétrica do material. Se um material possui valor alto de constante dielétrica (ϵ), então maior quantidade de energia pode, a princípio, ser armazenada. Esta capacidade que as micro-ondas tem de aquecer os materiais em tempos mais curtos é largamente usada no meio industrial para a secagem de cerâmicas, refratários, moldes e também para a própria vulcanização da borracha. (BARBOZA et al., 2001; SIORES, REGO, 1995; THOSTENSON, CHOU, 1999)

No entanto, a dissipação de energia é outro fator muito importante, variando com a temperatura e significativamente com a frequência das micro-ondas utilizada. Em relação a esta última variável, mesmo utilizando uma frequência ressonante com a frequência de relaxação dielétrica, muitas vezes, a produção de calor, para uma dada substância, é pequena, pois pode ocorrer baixa penetração das ondas eletromagnéticas no material. A penetração da radiação eletromagnética é inversamente proporcional à sua frequência. (BARBOZA et al., 2001)

Materiais poliméricos apresentam baixa condutividade térmica e o aquecimento por meio da aplicação de micro-ondas reduz significativamente o tempo de processo, resultando em uma economia de energia. Porém, nem todos os materiais podem ser aquecidos rapidamente por micro-ondas. De acordo com a resposta gerada durante a incidência da radiação de micro-ondas, os materiais são classificados como transparentes, refletores e absorvedores das micro-ondas. A Figura 21 ilustra a interação das micro-ondas nestes três tipos de materiais. (THOSTENSON, CHOU, 1999; JONES et al., 2002)

Os materiais transparentes às micro-ondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Um exemplo dessa categoria de materiais é a alumina, em temperatura ambiente. As cerâmicas são em geral transparentes às micro-ondas; no entanto, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura (temperatura crítica), passam a absorver mais eficientemente a radiação de micro-ondas. (MENEZES et al., 2007)

Os materiais opacos (refletores) refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria e, portanto eles não são efetivamente aquecidos por micro-ondas. (NATIONAL RESEARCH COUNCIL STAFF, 1994)

Figura 21. As características de absorção das micro-ondas dos materiais transparentes (a), refletores (b) e absorvedores (c).

Os materiais que absorvem a radiação por micro-ondas são chamados de dielétricos e apresentam importantes propriedades. Eles têm poucas cargas livres e quando um campo elétrico externo é aplicado, estas cargas são conduzidas para a matriz do material; as moléculas ou átomos exibem comportamento dielétrico e apresentam movimentos dipolares. (JONES et al., 2002)

É possível quantificar as propriedades dielétricas de um material e, consequentemente, sua capacidade de interação com as micro-ondas por meio da constante dielétrica (ϵ') e do fator de perda dielétrica (ϵ'') que descrevem, respectivamente, as componentes capacitivas e condutivas do material e que geralmente são descritas em termos da constante dielétrica complexa ϵ^* (THOSTENSON, CHOU, 1999):

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \text{Equação 1}$$

Outro termo comum usado para expressar a resposta dielétrica é a tangente de perda:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Equação 2}$$

Existem várias propriedades que contribuem para a resposta dielétrica do material como polarização eletrônica, polarização atômica, condução iônica, polarização dos dipolos (orientação) e os mecanismos de polarização Maxwell-Wagner.

1.4. Desvulcanização por micro-ondas

A desvulcanização de elastômeros por micro-ondas tem sido utilizada em alguns estudos para a recuperação de borracha. Um destes estudos demonstrou efeitos expressivos na desvulcanização da borracha de bromobutil (BIIR). Neste estudo, as amostras de BIIR foram irradiadas em frequência de (2,45 GHz) com energia de 1000W, 2000W e 3000W e em tempos de aquecimentos entre 9 e 25 min sem a utilização de agentes químicos. A desvulcanização da borracha BIIR com a utilização de micro-ondas foi significativa apresentando em alguns casos a tendência de vulcanizar novamente. A versatilidade desta técnica permite avanços tecnológicos e

perspectivas para atender as necessidades específicas de acordo com determinadas aplicações. (LANDINI et al., 2007)

Estudos sobre a desvulcanização de borracha moída de pneu em micro-ondas foram feitos com diferentes tempos de exposição (1-5 min). Neste trabalho, modificações na estrutura química foram observadas por meio da análise de TG, DSC e teor gel. De acordo com os resultados obtidos, o processo de desvulcanização mostrou-se um método viável para produzir um material passível de ser moldado, de forma semelhante a uma borracha virgem. (SCURACCHIO, et al., 2007)

As análises da decomposição térmica de alguns tipos de borrachas (NR, SBR e EPDM) que foram submetidas a diferentes intensidades da energia de micro-ondas (360-935 kJ/kg) foram realizada e apresentaram uma diminuição da temperatura de decomposição inicial, indicando que houve um possível aumento de substâncias orgânicas não poliméricas no material. (KLEPS et al., 2000)

As medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos materiais desvulcanizados foram utilizadas no estudo da desvulcanização da borracha moída de pneu . Foi observado que quanto maior a quantidade de desvulcanização sofrida pela amostra, menor a viscosidade da mesma e provavelmente menor a massa molar do polímero. Em termos de processamento, a diminuição da viscosidade representa uma menor quantidade de energia necessária para o fluxo do material e maior a facilidade de processamento. (SCURACCHIO et al, 2004)

2.OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa foi estudar 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 determinar em quais condições a borracha sofre desvulcanização e esclarecer melhor os fenômenos e reações químicas envolvidas.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Princípios teóricos das técnicas de caracterização

3.1.1.Teor de Gel

Muitas propriedades importantes das borrachas estão relacionadas com a fração de gel do material. A determinação da fração de gel é capaz de fornecer subsídios para um controle do processo de produção de borracha e também da qualidade do produto final.

Os testes de extração permitem verificar a porcentagem de gel referente ao teor de ligações cruzadas da borracha e comparar as diferentes formulações de borracha.

A fração de gel é a porcentagem de massa de polímero insolúvel ou residual em um solvente específico depois da extração sobre condições pré-estabelecidas. Por outro lado, a fração sol é a porcentagem de polímero em massa arrastada pelo solvente durante a extração. (ASTM, 2006)

Para calcular a porcentagem de extrato e a porcentagem de gel, são utilizadas as Equações 3 e 4, respectivamente, sendo:

$$\% Extrato = \frac{m_s}{m_i - m_c} \quad \text{Equação 3}$$

m_s é a massa da amostra solúvel após a extração, m_i a massa da amostra antes da extração e m_c a massa de carga na composição da borracha.

$$\% Gel = 100 - (\% Extrato) \quad \text{Equação 4}$$

3.1.2.Densidade de ligações cruzadas

É um método que se baseia no princípio de que amostras de elastômeros vulcanizados em diferentes graus de cura mostram diferentes condições de inchamento em solventes. (DE, et al., 2006)

A porcentagem de ganho de massa ($Q(t)$) da borracha inchada em solvente é calculada usando a Equação 5, sendo:

$$Q(t) = \frac{M_t - M_i}{M_i} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

M_i é a massa inicial da amostra antes do inchamento e M_t é a massa da amostra após um determinado tempo (t) de inchamento.

A fração de volume da borracha, Φ_r , é calculado usando a Equação 6, sendo:

$$\frac{1}{\phi_r} = 1 + \frac{\omega_s \rho_r}{\omega_r \rho_s} \quad \text{Equação 6}$$

ω_r e ω_s são as massas da amostra da borracha seca e intumescida com solvente e ρ_s e ρ_r são as densidades do solvente usado e da mistura da borracha, respectivamente.

A massa molar média entre as ligações cruzadas (M_c) da borracha é uma relação direta da densidade de ligações cruzadas (v_e) (Equação 7):

$$v_e = \frac{1}{M_c} \quad \text{Equação 7}$$

De acordo com a teoria de Flory-Rehner é possível determinar a massa molar média entre as ligações cruzadas em borrachas (SOBHY et al., 1997) pela Equação 8, sendo:

$$M_c = \frac{-V_1 \rho_r \left\{ \phi_r^{1/3} - \frac{\phi_r}{2} \right\}}{\ln(1 - \phi_r) + \phi_r + \mu \phi_r^2} \quad \text{Equação 8}$$

V_1 é o volume molar do solvente, Φ_r é a fração em volume da borracha, e μ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins entre o solvente e o polímero.

As propriedades físicas de alguns solventes são importantes para o cálculo de densidade de ligação cruzada (Tabela 6).

Tabela 6- Propriedades físicas de alguns solventes a temperatura de 20°C.

Solvente	Massa molar (g/mol)	V_1 (cm ³ /mol)	ρ_s (g/cm ³)
Clorofórmio	119,38	80,12	1,490
Benzeno	78,11	90,30	0,865
Acetato etílico	88,10	97,89	0,900
Tolueno	92,14	105,91	0,870
Acetona	58,08	73,52	0,790
DMF	73,10	76,95	0,950

FONTE: (SOBHY et al., 1997)

Vários autores aplicam a técnica de inchamento do SBR para estimar o M_c usando tolueno como solvente. (MARZOCCA, 2007) Contudo, para o mesmo sistema SBR/tolueno existe uma gama de valores de parâmetro de interação de Flory-Huggins (μ) como pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetro de interação de Flory-Huggins (μ) para o sistema SBR/tolueno.

μ	Referência
0,310	(RAY, RAY, 2006; PAN, 2004)
0,316	(SMITH, STEDRY, 1960)
0,378	(GEORGE et al., 1999; ABD-EL-MESSIEH, ABD-EL-NOUR, 2003)
0,390	(SCURACCHIO et al., 2004)
0,391	(CHO et al., 2000)
0,410	(TRAEGER, CASTONGUAY, 1966)
0,446	(DENG, ISAYEV, 1991; SALGUEIRO et al., 2004)

FONTE: (MARZOCCA, 2007)

3.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é usada para transformações que envolvem a absorção ou evolução de gases de uma espécie que se encontra em fase condensada, por meio da variação da massa da amostra em função da temperatura. (SPEYER, 1994)

Esta técnica é empregada no estudo de borrachas desvulcanizadas para avaliar parâmetros como temperatura inicial de decomposição, temperatura de máximo de decomposição e comportamento de decomposição, além de analisar mecanismos de decomposição, cinética de decomposição, características estruturais e outras propriedades físicas e químicas do material vulcanizado e desvulcanizado.

Os resultados de análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG) de borracha natural vulcanizada e desvulcanizada mostraram que após a desvulcanização a borracha apresentou uma diminuição significativa tanto na temperatura inicial de decomposição quanto na largura do pico de decomposição em relação à borracha vulcanizada. As amostras não apresentaram separação entre regiões de decomposição referentes às substâncias não poliméricas e as substâncias poliméricas, indicando que as borrachas desvulcanizadas contêm moléculas intermediárias de baixa massa molar. (KLEPS et al., 2000)

3.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica para medição da energia térmica absorvida ou emitida pelo material em processos químicos e físicos de natureza endotérmica ou exotérmica que ocorrem no material com a variação da temperatura. (CANEVAROLO, 2003) Os sistemas de fluxo de calor e compensação de potência são adotados nos equipamentos disponíveis no mercado (Figuras 22 e 23).

Figura 22. Sistema de DSC por fluxo de calor

Figura 23. Sistema de DSC por compensação de potência.

Para elastômeros, o DSC é usado principalmente para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) do material ou da fusão (T_f) em baixas temperaturas, caso ocorra.

3.1.5. Ensaio Térmico Dinâmico- Mecânico (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica tem sido amplamente usada como técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópicos quanto molecular. (CANEVAROLO, 2003) Informações como o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e de amortecimento mecânico ($\tan\delta = E''/E'$) do material podem ser detectadas por esta técnica.

Quando um material é solicitado através da aplicação de uma deformação senoidal, sendo:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad \text{Equação 9}$$

$\varepsilon(t)$ é a deformação a um dado tempo, ε_0 é a deformação na amplitude máxima, ω é a frequência de oscilação e t é o tempo.

A resposta da tensão de um material elástico será uma deformação senoidal, sendo:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(wt) \quad \text{Equação 10}$$

$\sigma(t)$ é a tensão a um dado tempo, σ_0 é a tensão na amplitude máxima.

Diferentemente de um material elástico, a resposta do material plástico nas mesmas condições, será senoidal, com um atraso de 90° com relação à solicitação, sendo:

$$\sigma(t) = \eta w \varepsilon_0 \cos(wt) \quad \text{Equação 11}$$

η é a viscosidade do material.

Figura 24. Solicitação cíclica e resposta de um material elástico e plástico.

Quando a um material viscoelástico é aplicada uma tensão oscilatória, a resposta do material apresenta-se defasada (Figura 25), sendo:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(wt + \delta) \quad \text{Equação 12}$$

δ é o ângulo de fase ou defasagem. Este atraso é o resultado da dissipação de energia no material, associada aos fenômenos de relaxação das cadeias poliméricas ou segmentos desta, ou então de grupos laterais.

A equação 12 pode ser reescrita utilizando a regra de sen (A+B) = senA.cosB+senB.cosA, então :

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\text{sen}(wt) \cos(\delta) + \cos(wt) \text{sen}(\delta)] \quad \text{Equação 13}$$

Figura 25. Resposta do material viscoelástico.

A equação de tensão resposta pode ser separada em duas componentes:

- **Energia elástica armazenada:** componente em fase com a deformação: $\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(wt) \cos(\delta)$
- **Energia viscosa dissipada:** componente 90° fora de fase com a deformação: $\sigma(t) = \sigma_0 \cos(wt) \text{sen}(\delta)$

Dividindo as duas componentes de tensão resposta pela deformação cíclica, temos:

- **Módulo de armazenamento:**

$$E' = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t)}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} \cos(\delta) \quad \text{Equação 14}$$

- **Módulo de perda:**

$$E'' = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t)}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} \sin(\delta) \quad \text{Equação 15}$$

O módulo de armazenamento e o módulo de perda podem ser representados no plano imaginário, sendo o E'' é a componente imaginária e E' a componente real. O vetor resultante é o módulo complexo E^* .

Matematicamente o módulo complexo pode ser escrito como:

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Equação 16}$$

A razão entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda define uma grandeza chamada de tangente de perda ($\tan\delta$):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Equação 17}$$

Os ensaios de DMA podem ser realizados em modos de solicitação diferentes: flexão em três pontos, flexão em dois pontos, tração/ compressa, torção e cisalhamento.

A partir das análises de DMA é possível obter informações que estão relacionadas à transição vítrea, fusão, comportamento viscoelástico e características mecânicas em diversas faixas de temperatura, etc. (HATAKEYAMA, QUINN, 1999)

3.1.6. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à região do espectro eletromagnético situada entre o espectro visível e as micro-ondas, sendo que a FTIR é uma técnica que auxilia na identificação de compostos orgânicos, baseada na presença de bandas de absorção características que correspondem a grupos químicos presentes nas amostras. (SILVERSTEIN, et al., 1979)

A radiação no infravermelho de frequência na faixa de 10000-100 cm⁻¹ quando absorvida pela amostra converte-se em energia de vibração molecular. Somente vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional.

A interpretação de espectros para polímeros é normalmente feita empiricamente, comparando-se as frequências vibracionais observadas com as

frequências fundamentais dos grupos funcionais característicos, com base nas frequências de monômero, do oligômero e de substâncias homólogas. A utilização de informações complementares como a difração de raios-X, análise térmica, ressonância nuclear magnética, espectros de absorção no visível e ultravioleta, também podem contribuir para consistência da atribuição espectral. (CANEVAROLO, 2003)

3.1.7. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) se fundamenta nas propriedades de momentos magnéticos (e conseqüentemente spin) não nulos que alguns núcleos atômicos apresentam. O momento angular da carga em movimento pode ser descrito em termos do número de spin “I”. (SILVERSTEIN, et al., 1979) O número quântico de spin dos átomos está relacionado com o número de massa (A) e o número atômico (Z), que podem assumir os valores:

- se A e Z são pares: $I = 0$;
- se A ímpar e Z ímpar ou par: $I = 1/2, 3/2, 5/2$, etc;
- se A par e Z ímpar: $I = 1, 2, 3$, etc;

Ao introduzir a radiação com frequência apropriada na amostra, o momento magnético (μ) do núcleo tende a se alinhar com o campo magnético externo aplicado, elevando-se para o nível de energia mais alto. Quando a radiação é suprimida, os núcleos tendem a retornar para os níveis mais baixos de energia, emitindo radiação característica que é detectada e usada para identificá-lo.

No estudo de RMN os núcleos das amostras encontram-se fracamente blindados pelas nuvens eletrônicas que os cercam, situação que varia com o ambiente, dando origem a diferentes posições no espectro de RMN. A diferença na posição do próton relativa a um próton de referência é chamada de deslocamento químico (δ). As referências comumente utilizadas são o tetrametilsilano (TMS) para análises a baixas temperaturas e o hexametildisiloxano (HMDS) para análises a altas temperaturas.

Devido às interferências de elétrons de ligação, ocorre um fenômeno chamado de acoplamento de spin-spin que é um desdobramento das linhas do espectro de RMN produzido pelas contribuições ao campo magnético dos elétrons circulantes (blindagem), (CANEVAROLO, 2003) mais o efeito dos outros núcleos magnéticos na molécula, como mostra a Figura 26.

Figura 26. Efeito do acoplamento entre spins vizinhos em um espectro de RMN ^1H .

No estudo da microestrutura dos polímeros, a espectroscopia de RMN de alta resolução é a mais versátil, a mais confiável, e geralmente, a mais aplicável. Os últimos desenvolvimentos da técnica já permitem realizar estudos de polímeros tanto em solução, como em gel ou em estado sólido.

Inicialmente a técnica de RMN era limitada a utilização do RMN de ^1H , porém com o aparecimento da técnica de pulso com transformada de Fourier (FT) tornou-se possível estudos de núcleos de pouca abundância natural como a RMN de ^{13}C .

Com a técnica de RMN é possível fazer determinação de: taticidade em homopolímeros, regiorregularidade, determinação das seqüências em copolímeros e terpolímeros e cálculo das razões de reatividade, assim como, a determinação de mecanismos de reação.

3.2.Materiais

3.2.1.SBR (Copolímero Aleatório de Estireno-Butadieno)

O elastômero utilizado neste trabalho foi a Borracha Sintética SBR 1502 fornecido pela SPP Agaprint.

3.2.2.Enxofre

O agente de vulcanização utilizado foi enxofre puro, gentilmente doado pela Bann Química Ltda, na quantidade de 2 phr em relação à quantidade de borracha.

3.2.3.Acelerador

Como acelerador da vulcanização do SBR foi utilizado 1,3 phr de N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) comercial, gentilmente doado pela Bann Química Ltda.

3.2.4.Negro de Fumo

O negro de fumo Vulcan do tipo N 330 Sacaria fornecido pela SPP Agaprint, foi incorporado como carga ativa no elastômero.

3.3.Métodos

3.3.1.Mistura da borracha

A borracha SBR inicialmente foi cortada na forma de pedaços cúbicos com massa média de 150 gramas para a incorporação do negro de fumo em proporções conforme apresentado na Tabela 8 em um misturador de rolos fabricado pela Prenmar Ltda à temperatura ambiente, e posteriormente foram adicionados o enxofre e o acelerador, controlando a temperatura da mistura.

Tabela 8- Composição das borrachas.

Amostra	Composição							
	SBR		NF		AC		S	
	phr	%m/m	phr	%m/m	phr	%m/m	phr	%m/m
0V20	100	96,81	0	0	1,3	1,26	2	1,94
40V20	100	69,78	40	27,91	1,3	0,91	2	1,40
60V20	100	61,24	60	36,74	1,3	0,80	2	1,22
100V20	100	49,19	100	49,19	1,3	0,64	2	0,98

* SBR- Borracha estireno-butadieno, NF – Negro de Fumo, AC – Acelerador e S – Enxofre.

** phr – percentagem em relação a cem unidades de borracha

3.3.2.Vulcanização da Borracha

A mistura da borracha com os aditivos foi cortada em pedaços de aproximadamente 5x5 cm, os quais foram espalhados uniformemente no molde de área de 225 cm² e 0,29 cm de profundidade com a temperatura controlada de 180°C e comprimidos a uma pressão de 150 bar em uma prensa hidráulica, Tecnal TE-098-E2, durante dois minutos.

3.3.3.Moagem

A moagem foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa a borracha vulcanizada foi fragmentada em um moinho de facas à temperatura ambiente. Em uma segunda etapa o material foi imerso em nitrogênio e moído em um moinho de rolos para alcançar a granulometria desejada.

3.3.4.Avaliação de Tamanhos de Partículas

Duas granulometrias diferentes foram obtidas na peneiração manual, utilizando peneiras de 20 e 30 mesh para posterior análise da influência do tamanho de partícula no grau de desvulcanização.

Nesta etapa foi possível analisar a eficiência dos diferentes métodos de moagem. Peneiras da série de Tyler de 20, 30, 40, 50 e 60 mesh foram utilizadas para avaliar a distribuição de tamanho da borracha ao longo do processamento.

As peneiras foram colocadas, umas sobre as outras, na ordem decrescente de abertura das malhas, e abaixo da última peneira foi colocada uma bandeja para o recolhimento das partículas que não ficaram retidas.

O conjunto de peneiras foi agitado mecanicamente e ao final do ensaio a massa da amostra retida em cada peneira e na panela do fundo foi medida em uma balança analítica.

3.3.5.Desvulcanização da Borracha

A desvulcanização da borracha foi executada em processo de batelada e em modo contínuo.

3.3.5.1.Desvulcanização em processo Batelada

No processo em batelada foi utilizado um forno de micro-ondas Electrolux modelo 27E, com um magnétron de potência nominal de 700 Watts. O forno foi adaptado a um sistema de agitação que é composto de uma haste e um motor com controlador de velocidade. (Figura 27)

Figura 27. Desenho Esquemático do Sistema de Desvulcanização em Batelada.

A borracha em pó foi submetida ao tratamento de micro-ondas em porções de aproximadamente 60 gramas. O sistema de agitação foi ajustado

para 40 rpm e a potência do magnétron para os máximos valores do equipamento com tempo de exposição das amostras de dois minutos.

3.3.5.2.Desvulcanização em processo Contínuo

3.3.5.2.1. Sistema de desvulcanização contínuo com duas fontes de radiação acoplado a extrusora

O primeiro sistema usado para a desvulcanização contínua foi acoplado em uma extrusora e utilizava duas fontes de radiação provenientes de um forno de micro-ondas Electrolux modelo 27E, com magnétron de potência nominal de 700 Watts. As micro-ondas atingiam o material que era conduzido por uma rosca através de um cilindro de vidro e posteriormente era encaminhado para a extrusora. (Figura 28)

Figura 28. Sistema de desvulcanização em modo contínuo com duas fontes de radiação acoplado a extrusora.

O primeiro sistema de desvulcanização foi alimentado por 60 gramas de borracha em pó através do funil. A velocidade de agitação foi ajustada para a menor velocidade possível e os dois magnétrons foram ligados ao mesmo tempo, enquanto o material passava pela rosca e saía no final da extrusora. As temperaturas ajustadas para a extrusora foram de 80°C para todas as zonas de aquecimento e a velocidade de rosca de extrusão foi de 35 rpm.

3.3.5.3. Sistema de desvulcanização contínuo com duas fontes de radiação

No segundo sistema (Figura 29) foram utilizadas as duas fontes de micro-ondas do primeiro sistema, porém o sistema foi desacoplado da extrusora e instalou-se um sistema redução composto por uma correia e duas polias de razão 1:10 para diminuir a velocidade da rosca de condução.

Figura 29. Desenho esquemático do sistema de desvulcanização com duas fontes de micro-ondas.

O segundo sistema de desvulcanização foi alimentado por 60 gramas de borracha em pó através do funil. A velocidade de agitação foi ajustada em dez vezes menor em relação ao primeiro sistema. Ao atravessar a rosca, o material sofre a incidência da radiação eletromagnética dos dois magnétrons. A borracha desvulcanizada é depositada em um recipiente na parte inferior do equipamento.

3.3.5.3.1. Sistema de desvulcanização contínuo com uma única fonte de radiação

No terceiro processo de desvulcanização foi utilizado um forno de micro-ondas Dako modelo M0DK018SD2AABR, com um magnétron de potência nominal de entrada de 1200 W e saída de 700 W. O forno foi adaptado para trabalhar em modo contínuo (Figura 30), sendo composto por um funil de alimentação, uma rosca com velocidade controlada, um forno de micro-ondas e uma zona de saída.

Figura 30. Desenho Esquemático do Sistema de Desvulcanização Contínuo

O terceiro sistema de desvulcanização foi alimentado por 60 gramas de borracha em pó através do funil. A borracha foi desvulcanizada utilizando uma única de radiação à medida que a borracha atravessava a cavidade interna do micro-ondas.

3.3.6.Revulcanização da Borracha

Na revulcanização da borracha temos: 50% em massa de borracha desvulcanizada, 50% de borracha virgem e quantidades adequadas de acelerador, enxofre e negro de fumo para manter a proporção da borracha vulcanizada inicial; formando , assim, uma blenda de borracha virgem com borracha tratada.

3.3.7.Ensaio de Caracterização da Borracha SBR

Na caracterização das borrachas vulcanizadas, desvulcanizadas e revulcanizadas foram utilizadas as técnicas de análise conforme apresentadas no diagrama da Figura 31.

Figura 31. Fluxograma do procedimento experimental realizado.

3.3.7.1. Extração Soxhlet

A quantidade de gel das borrachas vulcanizadas e desvulcanizadas foi determinada utilizando um extrator Soxhlet (Figura 32). Amostras de aproximadamente 5 gramas foram submetidas a extração, tendo como solvente o tolueno por 24 horas. Depois da extração, o material foi colocado em uma estufa a 70 °C por 12 horas para completa evaporação do solvente e posterior determinação da porcentagem de gel.

Figura 32. Sistema de Extração Soxhlet

As frações resultantes da extração Soxlet foram a base para outras análises como esquematizado na Figura 31. A fração gel foi utilizada para a determinação do teor de gel e no cálculo de densidade de ligação cruzada. Já as análises de FTIR e RMN, em que era necessária a ausência de negro de fumo no material, foram realizadas com a fração sol.

3.3.7.2.Densidade de ligação cruzada

No cálculo de densidade de ligações cruzadas, os valores de densidade da borracha e do solvente devem ser determinados. A densidade do solvente é facilmente encontrada em tabelas na literatura, enquanto a densidade da borracha deve ser determinada para cada composição.

3.3.7.2.1.Determinação da densidade das borrachas

Na determinação da densidade da borracha com diferentes quantidade de negro de fumo foram preparadas amostra com dimensões de aproximadamente 10 mm de largura, 12 mm de comprimento e 2 mm de espessura. As borrachas foram pesadas em uma balança analítica Mettler HK60 no Departamento de Engenharias de Materiais da EEL – USP.

Posteriormente duas metodologias diferentes foram aplicadas. A primeira técnica foi baseada no conceito de empuxo de Arquimedes, um béquer com álcool etílico ($d = 0,8816 \text{ g/cm}^3$) foi colocado em um apoio na balança analítica, a borracha suspensa por um fio de nylon foi imersa no líquido contido no béquer, e a amostra foi pesada.

A partir do princípio de Arquimedes de empuxo pode-se calcular (Equação 18) a densidade das borrachas, sendo:

$$d_{amostra} = \left(\frac{m_{amostra}}{m_{amostra} - m_{líquido_deslocado}} \right) \cdot d_{líquido} \quad \text{Equação 18}$$

d = densidade e m = massa.

Em uma segunda técnica a densidade da borracha foi determinada pela Equação 19. A partir das dimensões das amostras foram estimados os seus volumes e com os dados de massa pode-se calcular a densidade do material.

$$d_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}} \quad \text{Equação 19}$$

3.3.7.2.2.Determinação do grau de inchamento da borracha

Aproximadamente 0,5 gramas da amostra da fase gel obtida depois da extração que estava seca e livre de qualquer material solúvel foram pesadas. Em seguida esta foi imersa em tolueno por 24 horas, ficando nesta condição até atingir o equilíbrio. O excesso do solvente é retirado do material para posterior pesagem e avaliação do grau de inchamento.

3.3.7.3.Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento Shimadzu, TG 50, disponível no Departamento de Engenharia de Química da EEL – USP. As amostras de massa 10 – 15 mg foram ensaiadas, utilizando a temperatura ambiente como inicial até 900°C, com rampa de aquecimento de 10°C/ min em atmosfera inerte.

3.3.7.4.Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise da calorimetria exploratória diferencial foi realizada em um equipamento TA Instruments modelo Q10, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL – USP. Amostras de aproximadamente 5 mg foram analisadas, utilizando como temperatura inicial -90°C e final 200°C, com rampa de aquecimento de 20°C/ min em atmosfera inerte.

3.3.7.5.Análise Termo-Dinâmico- Mecânica (DMTA)

A análise termo-dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento DMTA V Rheometric, disponível no Instituto de Química – Unicamp. Borrachas vulcanizadas e revulcanizadas com dimensões de aproximadamente 8 mm de comprimento, 2,5 mm de largura e 2,15 mm de espessura foram analisadas

com temperatura inicial de -145°C e temperatura final de 100°C em uma frequência de 1 Hz com rampa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.3.7.6. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras da fase sol obtidas da extração, que não apresentavam resíduos do negro de fumo, foram secas a temperatura ambiente por 24 horas e posteriormente colocadas em estufa por 24 horas a 70°C .

No equipamento Perkin Elmer Spectrum One disponível no Departamento de Engenharia Química da EEL – USP foram analisadas com resolução de 2 cm^{-1} amostras espalhadas em finas camadas sobre janelas de NaCl. Somente o acelerador foi dissolvido em nujol (meio de dispersão) para a realização da análise.

3.3.7.7. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Amostras vulcanizadas e desvulcanizadas da fase sol obtidas da extração foram secas a temperatura ambiente por 24 horas e posteriormente colocadas em estufa por 24 horas a 70°C .

No equipamento RMN 300 MHz, modelo Mercury, marca Varian disponível no Departamento de Engenharia Química da EEL – USP foram analisadas as amostras diluídas em clorofórmio deuterado.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Vulcanização

As amostras da borracha SBR foram vulcanizadas sob as mesmas condições de cura, porém o grau de reticulação da borracha pode ser alterado, dependendo da composição da borracha e o tempo após vulcanização. Com a finalidade de avaliar o grau de cura das borrachas vulcanizadas foram feitas análises do teor de gel em períodos de tempos diferentes após a vulcanização.

O teor de gel das borrachas vulcanizadas foi calculado a partir dos valores obtidos da extração Soxhlet. A Tabela 9 mostra o teor de gel para as borrachas com 0, 40, 60 e 100 phr de negro de fumo analisadas nos períodos 30 dias e 300 dias após a vulcanização.

Tabela 9. Teor de gel das borrachas vulcanizadas em função do período após a reticulação.

Amostra	NF (phr)	Teor de Gel (%)	
		30 dias	300 dias
0V20	0	91	96
40V20	40	79	86
60V20	60	87	91
100V20	100	72	85

Nota-se que os resultados da Tabela 9 para as amostras em diferentes composições no período após 30 dias da vulcanização apresentam teores de gel menores com o aumento de quantidade de negro de fumo, exceto a borracha com 60 phr de negro de fumo que demonstrou um comportamento anômalo. A redução da quantidade de ligações cruzadas é causada

provavelmente por dois fatores: o efeito estérico do negro de fumo e a diminuição da fração em massa do acelerador e enxofre nas amostras.

Com o aumento das partículas do negro de fumo dispersas na borracha aumenta-se a distância entre as cadeias poliméricas, dificultando a formação das ligações cruzadas. Este impedimento estérico pode ser uma das causas para a diminuição do teor de gel.

Na Tabela 8 pode-se observar que a proporção de acelerador e enxofre em phr de todas as amostras foi a mesma. Porém, ao avaliar os valores de fração em massa com diferentes quantidades de negro de fumo, observa-se que o acelerador e o enxofre apresentam frações menores à medida que a quantidade de negro de fumo aumenta, ou seja, estes aditivos estão mais diluídos na borracha, diminuindo a probabilidade de ocorrer reações dos agentes de reticulação com as cadeias lineares.

Portanto, as alterações feitas na composição da borracha influenciaram no grau de vulcanização, e consequentemente nas propriedades finais da borracha.

Outro fator relevante em relação ao grau de reticulação é o tempo pós-cura. Na Tabela 9, observa-se que as amostras com as mesmas composições nos primeiros 30 dias após a cura apresentaram teores de gel mais baixos que as amostras que foram submetidas às análises após 300 dias de cura. Entre a primeira análise (30 dias após a vulcanização) e a segunda análise (300 dias após a vulcanização) a borracha foi armazenada em temperatura ambiente com ausência de luz. Sob estas condições o agente reticulante foi capaz de promover a formação das ligações cruzadas em uma parcela das cadeias lineares que não haviam sido reticuladas.

4.2.Moagem

Na reciclagem de materiais elastoméricos a moagem é uma das etapas do processo que apresenta maior dificuldade, pois este tipo de polímero tem temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente, ou seja, o material não é rígido o suficiente para que exista a propagação de trincas durante as colisões com as ferramentas do equipamento.

Assim, o objetivo da moagem neste trabalho foi preparar o material para a desvulcanização e determinar a melhor metodologia para obtenção da borracha vulcanizada com granulometrias de 20 mesh e 30 mesh para avaliar a influência da área superficial no grau de desvulcanização.

A primeira tentativa de moagem foi conduzida em um moinho de facas de bancadas. Entretanto, devido a sua cavidade interna ser muito reduzida, causando o aquecimento excessivo do material e possível degradação térmica, o procedimento foi transferido para um moinho de facas piloto. Neste equipamento, não havia o superaquecimento da borracha. Porém, o tempo de residência necessário para atingir a granulometria desejada tornava o procedimento inviável. O procedimento para a redução do tamanho de partículas das borrachas somente foi bem sucedido após ser feita uma moagem prévia no moinho de facas piloto, seguida por um resfriamento com nitrogênio líquido e imediata moagem posterior em um moinho de rolos (calandra).

Como mostra a Figura 33, por meio do resfriamento com nitrogênio, é possível observar uma diminuição de tamanho das partículas ao longo dos processamentos sequenciais.

Figura 33. Classificação granulométrica da borracha após moagem em: moinho de facas (a); e moinho de rolos a crio: 3 vezes (b), 6 vezes (c) e 9 vezes (d).

De acordo com a Tabela 10 nota-se que o material que fica retido na peneira de 20 mesh tem tamanho de partículas maior que 0,883 mm, ou seja, a

medida que o número de mesh aumenta, menores são as partículas retidas nas peneiras.

Tabela 10. Escala de peneiras normalizados por Tyler.

Malha (mesh)	Abertura de malha (mm)
20	0,883
30	0,590
40	0,420
50	0,297
60	0,246

A partir da Figura 33 (a) pode-se observar que a maior parte da borracha triturada no moinho de facas fica retida na peneira de malha 20 mesh, demonstrando que o moinho de facas não seria ideal para alcançar a granulometria desejada neste trabalho (20 e 30 mesh).

Posteriormente a borracha triturada no moinho de facas foi processada pelo moinho de rolos com resfriamento por 3 vezes (Figura 33 - b). Observa-se que a porcentagem de material retido na peneira de 20 mesh aumentou. Este comportamento pode ser explicado pela distribuição irregular do tamanho das partículas, ou seja, as partículas da borracha trituradas no moinho de faca que ficaram retidas na peneira de 20 mesh, apresentavam tamanhos variados e na etapa de moagem a frio no moinho de rolos puderam ser uniformizados.

Ao processar a borracha no moinho de rolos 6 vezes (Figura 33 - c) e 9 vezes (Figura 33 - d), a curva granulométrica apresentou características de uma curva de distribuição normal. À medida que a borracha é reprocessada a curva é deslocada, e a quantidade de material com menor tamanho de partículas aumenta.

Portanto, a metodologia adotada utilizando o moinho de facas e moinho de rolos com resfriamento e com mais de 6 reprocessamentos para diminuir o tamanho da borracha foi o mais adequado para o objetivo deste trabalho. Esta técnica mostrou-se mais eficiente que as demais utilizadas, pois não apresentava grande perda de material e a produtividade foi mais alta.

4.3.Desvulcanização em processo Batelada

4.3.1. Temperatura de desvulcanização

Na desvulcanização em batelada os tempos de exposição das amostras com quantidades distintas de negro de fumo e granulometria de 20 mesh foram os mesmos. Contudo, de acordo com a Tabela 11, as temperaturas medidas após o tratamento com as micro-ondas são diferentes. É possível observar que com o aumento da quantidade de negro de fumo, a temperatura medida na borracha aumenta. Este comportamento é devido à constante dielétrica ser maior no negro de fumo do que na borracha estireno-butadieno, provocando maior absorção da radiação micro-ondas.

Tabela 11- Temperaturas das borrachas após exposição às micro-ondas.

Nome	Condições		
	Tempo Exposição (min)	Massa (g)	Temperatura (°C)
0B20	2	60,05	73
40B20	2	60,07	127
60B20	2	60,6	185
100B20	2	60,53	190

4.3.2. Teor de Gel

4.3.2.1. Efeito do tempo na desvulcanização

Um fator que se tornou relevante foi o comportamento da borracha após a desvulcanização. Notou-se que a borracha desvulcanizada por micro-ondas apresentou alterações no comportamento decorrido alguns dias após o tratamento, como mostra a Tabela 12.

Tabela 12. Teor de Gel da borracha desvulcanizada SBR com 100 phr de negro de fumo ao longo do tempo.

Tempo (dias)	Teor de gel (%)
1	73
15	71
30	63

O teor de gel (grau de reticulação) da borracha desvulcanizada SBR com 100 phr de negro de fumo (Tabela 12) diminui ao longo do tempo, indicando que os processos de desvulcanização da borracha ocorreram mesmo após a retirada da fonte de micro-ondas.

Durante o tratamento com micro-ondas parte da rede de reticulação da borracha foi desfeita e os produtos destas reações poderiam se tornar agentes degradantes capazes de atacar outras ligações cruzadas entre as cadeias e diminuir o teor de gel.

Assim, o período entre o tratamento com micro-ondas e a análise das amostras deve ser o mais curto possível, a fim de se evitar possíveis erros na interpretação dos resultados comparativos.

4.3.2.2. Efeito do teor de negro de fumo na desvulcanização

Por meio da extração Soxhlet foi possível calcular o teor de gel da borracha vulcanizada e da borracha desvulcanizada e avaliar o grau de desvulcanização das diferentes composições da borracha. Na Tabela 13 pode-se observar que borrachas vulcanizadas demonstraram diminuição do teor de gel com o aumento da quantidade de negro de fumo. Este fenômeno pode ter ocorrido devido à diluição dos agentes de vulcanização em função do aumento da quantidade de negro de fumo para amostras que utilizaram os mesmos parâmetros de cura (tempo e temperatura).

Tabela 13- Teor de Gel das diferentes composições da borracha vulcanizada e desvulcanizada.

NF (phr)	Teor de Gel (%)		Massa Efetivamente Desvulcanizada (%)
	Vulcanizado	Desvulcanizado	
0	91	90	0
40	79	81	0
60	87	77	10
100	72	64	8

Assim, para avaliar o efeito da desvulcanização nas borrachas em diferentes composições foi necessário calcular o grau de desvulcanização, ou seja, a diferença entre o teor de gel do vulcanizado e do desvulcanizado.

As borrachas com 0 e 40 phr de negro de fumo não apresentaram qualquer modificação significativa no grau de desvulcanização, indicando que o tempo de dois minutos foi insuficiente para que a borracha sofresse desvulcanização. Entretanto, pode-se observar que as borracha contendo 60 e

100

100 phr de negro de fumo, respectivamente, sofreram desvulcanização, sendo que na borracha com 60 phr de negro de fumo, o tratamento foi mais efetivo.

Este efeito reflete a capacidade do negro de fumo absorver a radiação das micro-ondas e facilmente converter esta energia em calor. Assim, a radiação das micro-ondas promovem, através do calor, a quebra das ligações cruzadas de enxofre.

Portanto, no processo de desvulcanização por micro-ondas, a quantidade de negro de fumo nas formulações é um fator determinante no grau de desvulcanização da borracha.

4.3.3.Densidade de Ligações Cruzadas

A densidade de ligação cruzada parte do princípio de que as borrachas com diferentes graus de reticulação mostram diferentes condições de inchamento em solventes. Para a determinação deste parâmetro foi necessária a medição das densidades das borrachas com diferentes composições de negro de fumo. A Tabela 14 mostra os resultados de densidade da borracha obtidos por meio do método partindo do conceito de Arquimedes e do método utilizando diretamente a razão entre a massa e o volume das amostras.

Tabela 14 – Densidade das borrachas vulcanizadas com diferentes quantidades de negro de fumo (NF) através do conceito de Arquimedes (Método 1) e através da razão massa/volume (Método 2).

NF (phr)	D Amostra (g/cm ³)	
	Método 1	Método 2
0	1,40	1,08
40	1,22	1,16
60	1,30	1,22
100	1,28	1,23

A determinação da densidade da borracha utilizando o Método 1 mostrou-se deficiente para a borracha sem negro de fumo em comparação com os resultados do Método 2. Observa-se um aumento crescente nos valores da densidade da borracha com a adição de carga, tanto para o Método 1 quanto para o Método 2, porém a densidade da borracha sem negro de fumo para o Método 1 mostra-se um valor muito acima do esperado.

Uma das dificuldades do Método 1 é a influência do fio de suporte nas medições que pode ter ocasionado um erro experimental, então para o cálculo da densidade da ligação cruzada foram utilizados os resultados do Método 2.

Para calcular a porcentagem de ganho de massa com inchamento, a massa molar média entre as cadeias e a densidade de ligações cruzadas utiliza-se as Equações (5), (7) e (8), respectivamente. Os resultados dos cálculos para a borracha vulcanizada e desvulcanizada com diferentes quantidades de negro de fumo estão representados na Figura 34.

Nota-se que tanto nas amostras vulcanizadas como nas desvulcanizadas, o aumento do teor de negro de fumo provoca o aumento da densidade de ligações cruzadas, demonstrando a forte influência da interação química ou física do negro de fumo com a borracha.

Figura 34. A porcentagem de massa ganha com inchamento (a), massa molar média entre as cadeias (b) e a densidade de ligações cruzadas (c) das borrachas vulcanizadas (—■—) e desvulcanizadas (--○--) com diferentes quantidades de negro de fumo (0/40/60/100 phr).

As borrachas vulcanizadas e desvulcanizadas sem negro de fumo não apresentaram alterações significativas nos valores de densidade de ligações cruzadas, indicando que não sofreram qualquer tipo de reação após o tratamento com as micro-ondas.

Já as borrachas desvulcanizadas com 40 e 60 phr de negro de fumo mostram densidade de ligações cruzadas maior do que nas amostras

vulcanizadas correspondentes. Este fato demonstra que o tratamento com as micro-ondas pode ter inicialmente provocado a desvulcanização dos segmentos de cadeias mais externas das partículas da borracha (Figura 35), ou seja, regiões que apresentaram maior exposição à radiação, enquanto que o núcleo das partículas poderiam inclusive apresentar uma concentração maior de pontos de reticulação, resultando em um aumento na densidade de ligações cruzadas da fase gel.

Figura 35. Esquema da desvulcanização por micro-ondas.

Por outro lado, o material desvulcanizado com 100 phr de negro de fumo apresentou densidade de ligação cruzada menor do que na amostra

vulcanizada correspondente. Neste caso, o maior teor de negro de fumo pode ter permitido a maior propagação de calor e consequente desvulcanização nas partes externas e também no interior das partículas da borracha (Figura 35).

De acordo com os resultados de densidade de ligações cruzadas, a radiação de micro-ondas pode produzir diferentes mecanismos de desvulcanização. O material desvulcanizado pode apresentar cadeias livres provenientes de duas regiões diferentes da estrutura da borracha, uma região seria situada na superfície da partícula reticulada, ou seja, as pontas cadeias que são mais susceptíveis ao ataque das micro-ondas. Uma outra região seria no núcleo da partícula reticulada, onde a radiação de micro-ondas atacaria principalmente as ligações cruzadas da rede.

4.3.4. Análises Termogravimétricas (TG)

O comportamento térmico das borrachas vulcanizadas e desvulcanizadas para diferentes quantidades de negro de fumo foi determinado pela análise termogravimétrica (TG).

Na Figura 36 observa-se que as curvas de TG das borrachas vulcanizadas e desvulcanizada apresentam dois processos distintos de perda de massa situados no intervalo de 156°C à 318°C e 335°C à 519°C. O primeiro processo refere-se possivelmente à decomposição térmica de moléculas de baixa massa molar (cadeias livres) e o segundo processo à fração do material reticulado. Nota-se ainda que na faixa entre 500°C e 900°C, as amostras não apresentam perda de massa e a porcentagem de resíduo corresponde exatamente à quantidade de negro de fumo presente em cada amostra.

Figura 36. Curvas de TG da borracha vulcanizadas (a) e desvulcanizada (b) com 0 phr (—■—), 40 phr (—○—), 60 phr (—△—) and 100 phr (—◇—) de negro de fumo.

Comparando as curvas de TG e dTG da borracha vulcanizada com a borracha desvulcanizada da amostra com 0 phr de negro de fumo (Figura 37) nota-se que a perda de massa está situada no intervalo de 140°C à 307°C e 321°C à 521°C e que acima de 500°C todo material foi decomposto, confirmando a ausência do aditivo (negro de fumo). Os termogramas não apresentaram mudança em suas curvas, ou seja, o material ao ser tratado com micro-ondas não sofreu modificações na sua estrutura química. Uma das causas para este fenômeno é a ausência de negro de fumo nas amostras, pois é este aditivo que proporciona o aquecimento do material por micro-ondas e conseqüentemente a quebra das ligações cruzadas.

Figura 37. Resultados das análises termogravimétricas (a) e a derivada da perda de massa com a temperatura (b) das borrachas vulcanizada (—■—) e desvulcanizada (--○--) para 0 phr de negro de fumo.

O comportamento térmico da borracha com 40 phr de negro de fumo (Figura 38) demonstra ser semelhante a da borracha com 0 phr de negro de fumo, ou seja, não ocorreu o processo de desvulcanização para esta quantidade de aditivo. As borrachas vulcanizadas e desvulcanizadas com 40 phr apresentam perda de massa nas temperaturas no intervalo de 166,7°C à 316,6°C e 333,4°C à 520°C e a porcentagem em massa de resíduo acima de 500 °C refere-se à quantidade de negro de fumo presente na composição da borracha (aproximadamente 29% em massa).

Figura 38. Resultados das análises termogravimétricas (a) e a derivada da perda de massa com a temperatura (b) da borracha vulcanizada (—■—) e desvulcanizada (--○--) para 40 phr de negro de fumo.

Já no termograma da borracha desvulcanizada com 60 phr (Figura 39) não é possível observar claramente a existência de dois processos distintos de perda de massa como na borracha vulcanizada. Nota-se que o pico presente na curva de DTG da borracha desvulcanizada apresenta um alargamento, indicando que os dois picos presentes na DTG da borracha vulcanizada possam ter convoluído.

A união dos picos nas curvas de TG da borracha desvulcanizada pode estar relacionada com a formação de moléculas livres com massa molar menor do que na estrutura reticulada e maior que as das moléculas livres de uma borracha vulcanizada, indicando que o tratamento com as micro-ondas iniciou o processo de desvulcanização, porém ainda não completou totalmente a reação.

Figura 39. Resultados das análises termogravimétricas (a) e a derivada da perda de massa com a temperatura (b) da borracha vulcanizada (—■—) e desvulcanizada (--○--) para 60 phr de negro de fumo.

As curvas termogravimétricas da borracha desvulcanizada com 100 phr de negro de fumo apresentam duas etapas distintas de decomposição situadas no intervalo de 160°C à 329°C e 342,2°C à 515,1°C, porém com um comportamento diferente do material vulcanizado (Figura 40). Existe uma perda mais intensa na primeira etapa de decomposição na borracha desvulcanizada, indicando que uma fração maior de moléculas de menor massa molar ou menos agregadas à estrutura da rede polimérica estaria presente na borracha, ou seja, as ligações cruzadas foram desfeitas e o resultado foi o aumento de moléculas menos estáveis termicamente.

Figura 40. Resultados das análises termogravimétricas (a) e a derivada da perda de massa com a temperatura (b) da borracha vulcanizada (—■—) e devulcanizada (--○--) para 100 phr de negro de fumo.

De acordo com as análises termogravimétricas para diferentes quantidades de negro de fumo o comportamento térmico das borrachas se altera mais intensamente com o aumento do negro de fumo. Porém, apenas nas amostras de 60 e 100 phr é possível observar um processo de devulcanização efetivo.

Na Tabela 15 são apresentados resultados obtidos nas análises termogravimétricas.

Tabela 15-Resultados das análises termogravimétricas das borrachas desvulcanizadas em processo batelada.

NF (phr)	Borracha	Resíduo (%)	Evento	Δm (%)	ΔT (°C)	T _{média} (°C)
0	VR*	1,74	1°	7,41	135,0 - 307,3	221,8
			2°	90,61	324,9 - 529,8	472,3
	DR**	1,42	1°	7,07	146,0 - 306,2	222,7
			2°	90,91	317,0 - 512,0	468,7
40	VR*	29,00	1°	4,71	160,7 - 317,1	244,1
			2°	65,44	337,3 - 526,3	479,1
	DR**	31,98	1°	4,59	172,7 - 316,1	238,1
			2°	62,21	329,5 - 515,3	472,4
60	VR*	37,21	1°	4,26	160,4 - 312,3	234,5
			2°	57,49	338,6 - 520,4	475,2
	DR**	37,26	1°	7,12	159,2 - 328,8	252,8
			2°	53,51	346,2 - 519,9	474,0
100	VR*	48,84	1°	3,96	156,6 - 312,7	222,1
			2°	46,15	333,6 - 515,1	471,2
	DR**	46,54	1°	11,25	163,4 - 345,3	250,8
			2°	40,98	350,8 - 514,8	467,8

*Borracha Vulcanizada; ** Borracha Desvulcanizada.

A partir dos resultados de TG (Tabela 15) é possível calcular o grau de desvulcanização, que corresponde a diferença entre a massa perdida pela borracha desvulcanizada e a massa perdida pela borracha vulcanizada no primeiro evento (260°C). Para a borracha desvulcanizada com 60 phr de carga foi feita uma deconvolução do primeiro evento e do segundo evento, utilizando a média dos valores de temperatura de cada etapa para calcular o grau de desvulcanização.

A Tabela 16 mostra uma comparação entre os resultados do grau de desvulcanização para análises de TG e de extração Soxhlet.

Tabela 16 – Resultados do Grau de Desvulcanização através das análises de TG e extração Soxhlet das borrachas desvulcanizadas em processo batelada.

Técnica	NF (phr)	Borracha		Massa Efetivamente Desvulcanizada
		VR*	DR**	
Termogravimetria	0	7	7	0
Teor de Sol (%)	40	5	5	0
	60	4	7	3
	100	4	11	7
Extração Soxhlet	0	90	90	0
Teor de Gel(%)	40	79	81	0
	60	87	77	10
	100	72	64	8

*VR: Borracha Vulcanizada; **DR: Borracha Desvulcanizada.

A Tabela 16 mostra que os cálculos de teor de gel e os resultados das análises TG indicam uma tendência, ou seja, o aumento do teor de negro de fumo na composição da borracha aumenta o grau de desvulcanização.

Comparando os valores de grau de desvulcanização (Tabela 16) calculado pelas análises termogravimétricas e pelas análises de teor de gel nota-se que existem diferenças nos valores absolutos entre as duas técnicas que podem ser relacionadas a precisão de ambas as técnicas. Nas análises de teor de gel a fração sol é removida da porção reticulada por um solvente através de extração Soxhlet. Contudo, os métodos de extração são intrinsicamente imprecisos devido a erros de propagação durante todo o processo, tais como a retenção de cadeias livres ao agregado da carga ou das reticulações, perda de material no filtro ou em outras partes do sistema de extração, problemas com o solvente ou na determinação da massa final.

Já nas análises de TG o material é aquecido e as moléculas menos estáveis termicamente são decompostas primeiramente. Considerando que as moléculas menos instáveis são as cadeias livres e a região de reticulação se

decompõe em temperaturas mais altas, esta técnica se torna mais precisa que a extração Soxhlet, pois apresenta menos erros de análise.

4.3.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica permite avaliar as relaxações que ocorrem nos polímeros em função do tempo ou da temperatura, permitindo assim comparar as propriedades viscoelásticas de materiais que foram modificados em suas composições.

Na Figura 41 tem-se uma comparação entre a curva de módulo de armazenamento (E') da borracha vulcanizada e da blenda da borracha revulcanizada com borracha virgem para diferentes quantidades de negro de fumo.

Pode-se observar que acima de 27°C o módulo de armazenamento da blenda de borracha revulcanizada sem negro de fumo ($\text{NF}=0$) é mais rígida que a borracha vulcanizada. Alterações na rigidez não foram observadas entre a borracha vulcanizada e a revulcanizada na composição com 40 e 60 phr de negro de fumo ($\text{NF}=60$). Já na borracha com 100 phr de negro de fumo ($\text{NF}=100$) o acréscimo de borracha desvulcanizada na composição da blenda provocou uma diminuição no módulo de armazenamento do material, indicando que a flexibilidade da borracha tenha melhorado.

Figura 41. Comparação do Módulo de armazenamento da borracha vulcanizada (—) e revulcanizada(---) com quantidades de Negro de Fumo de 0 phr (a) e 100 phr (b).

Nota-se que existe uma tendência do material tornar-se mais flexível com o aumento de grau desvulcanização. Como discutido anteriormente, o teor de gel diminui com o aumento de carga, indicando que o material com uma

quantidade maior de carga apresentou um grau de desvulcanização maior. Então, o aumento na flexibilidade das borrachas com negro de fumo em maiores quantidades, quando comparada com a mesma composição vulcanizada pode ser devido à presença de cadeias menores que foram geradas após o tratamento com micro-ondas e que atuariam como plastificantes.

A curva de módulo de perda (E'') apresentada na Figura 42 da borracha vulcanizada e da blenda da borracha revulcanizada representam a capacidade de dissipação de energia do material.

É possível verificar a existência de um pico na curva de E'' em todas as amostras em torno de -41°C que representaria uma relaxação referente a transição vítrea (T_g) da borracha. Uma análise mais precisa desta relaxação pode ser feita por meio da tangente de perda ou amortecimento ($\tan\delta$), que é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento (Figura 43).

Figura 42. Comparação do Módulo de perda da borracha vulcanizada (—) e revulcanizada(---) com quantidades de Negro de Fumo de 0 phr (a) e 100 phr(b).

Observa-se na Figura 43 que a maior parte dos picos que representam a relaxação da transição vítrea da borracha revulcanizada sofreu um pequeno deslocamento em torno de 3°C em relação à borracha vulcanizada. Somente

as borrachas com 100 phr de negro de fumo não apresentaram mudanças significativas nos valores referentes à relaxação da T_g .

O aumento na temperatura de relaxação das blendas de borracha revulcanizadas em relação à borracha vulcanizada pode estar ligado ao surgimento de cadeias com pouca mobilidade provenientes da fase gel da borracha irradiada com micro-ondas. À medida que a borracha apresenta um grau maior de desvulcanização, a diferença entre as temperaturas de relaxação do vulcanizado com a blenda diminui.

A proximidade das temperaturas de relaxação das borrachas vulcanizadas e desvulcanizadas com 100 phr de negro pode ser explicada pela inserção de uma quantidade maior de cadeias de baixa massa molar, geradas depois do tratamento de desvulcanização em relação a cadeias com pouca mobilidade.

O equilíbrio entre o teor de moléculas de baixa massa molar e as regiões reticuladas das borrachas desvulcanizadas contidas na blenda podem influenciar no aumento ou na diminuição da temperatura de relaxação e da rigidez do material.

Figura 43. Comparação tangente de perda ou amortecimento (Tanδ) da borracha vulcanizada (—) e revulcanizada(---) com quantidades de Negro de Fumo de 0 phr (a) e 100 phr (d).

4.3.6. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR é uma das técnicas mais utilizadas para analisar a presença de grupos químicos em compostos orgânicos. A presença de bandas características de cada tipo de ligações torna possível o estudo das estruturas dos compostos.

Neste trabalho a FTIR foi utilizada para avaliar as mudanças químicas ocorridas no SBR e nos aditivos incorporados no material após os processos de desvulcanização das borrachas.

A Tabela 17 apresenta a relação de espectros de FTIR realizados e a descrição das alterações químicas que foram avaliadas em cada combinação de espectros.

Tabela 17- Descrição das análises de FTIR

Material	Espectros	Grupos químicos e mudanças químicas avaliadas
Acelerador	Nujol; Mistura acelerador + Nujol.	Presença de ligações aminas, carbono-enxofre, carbono-nitrogênio e anel benzênico na mistura acelerador+nujol.
Borracha Vulcanizada	Borracha vulcanizada; Borracha virgem; Acelerador.	Mudanças na estrutura da borracha vulcanizada em relação à borracha virgem.
Extraído da Borracha Vulcanizada	Extraído da borracha vulcanizada; Borracha vulcanizada; Tolueno.	Presença de bandas características do tolueno no extraído da borracha vulcanizada.
Borracha Vulcanizada e Borracha Desvulcanizada	Detalhamento de regiões de absorção dos espectros.	1-) 3700-2500 cm^{-1} –alteração na quantidade de ligações C-H e S-H.
		2-) 2500-2000 cm^{-1} – possíveis alterações na estrutura.
		3-) 2000-1500 cm^{-1} –alteração na quantidade de carbonila e duplas ligações.
		4-) 1500-500 cm^{-1} – alteração na quantidade dos compostos de enxofre.

4.3.6.1. Acelerador

Na Figura 44 pode-se observar que o espectro de FTIR do Nujol e da mistura Nujol + acelerador apresenta quatro bandas intensas em $2923,5\text{ cm}^{-1}$, $2853,5\text{ cm}^{-1}$, $1459,5\text{ cm}^{-1}$ e 1377 cm^{-1} , respectivamente. Quando se compara o espectro do Nujol e da mistura Nujol e acelerador é possível identificar que o acelerador apresenta absorções características do anel aromático principalmente pelas bandas em $752,5$ e $725,5\text{ cm}^{-1}$ referentes à deformação simétrica e assimétrica angular fora do plano das ligações de hidrogênio no anel.

Figura 44. Espectro no infravermelho do Nujol (---) e da mistura de Acelerador + Nujol (—).

A presença de uma banda de absorção de fraca intensidade em 3213 cm^{-1} denota a existência de uma amina secundária ligada a um cicloalcano

característica da estrutura do acelerador. As bandas no intervalo de 1560 e 1685 cm^{-1} referem-se, possivelmente, a dupla ligação carbono-nitrogênio, e a banda em 675,5 cm^{-1} refere-se à ligação carbono-enxofre

Assim, as bandas identificadas como sendo do acelerador CBS ocorrem em 752,5, 725,5, 3213, 1560, 1685 e 675,5 cm^{-1} .

4.3.6.2. Borracha vulcanizada

Na comparação dos espectros da borracha virgem e da borracha após a vulcanização sem a presença de negro de fumo não foram observadas mudanças significativas nas bandas de absorção (Figura 45); houve somente uma diminuição de intensidade em algumas bandas da borracha vulcanizada que estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18. Grupos químicos e suas bandas de absorção características no FTIR.

Grupo Químico	Tipo de vibração	Bandas de absorção no FTIR (cm^{-1})
C=C	Deformação da dupla ligação.	1640
=C-H	Deformação da ligação de hidrogênio com o carbono da dupla ligação.	3080-2850/ 1830/ 980 / 900
Deformação das ligações dos carbonos presentes no anel aromático.	1600/ 1450 / 1430
Deformação das ligações de hidrogênio com os carbonos do anel aromático.	755 / 705

Nota-se que o acelerador também não mostrou influência no espectro da borracha vulcanizada.

Figura 45. Espectro de FTIR da borracha vulcanizada(—), da borracha virgem (---) e da mistura acelerador+ nujol (---).

Possivelmente a borracha vulcanizada apresentou diminuição da quantidade de ligações duplas devido à formação das ligações cruzadas e a quantidade de acelerador na borracha vulcanizada não foi suficiente para que pudesse ser identificada no espectro.

4.3.6.3. Extraído de Borracha Vulcanizada

Defini-se como extraído o material solúvel (ou fração sol) em tolueno que foi obtido por meio da Extração Soxhlet. Para identificar a mudança de estrutura química das diferentes composições das borrachas após a desvulcanização foram feitas análises de FTIR da fração sol.

Com o objetivo de avaliar as diferenças entre a borracha vulcanizada e a fração de borracha solúvel em tolueno obtida nas extrações em Soxhlet comparou-se os espectros do tolueno, da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo e do extraído da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo. (Figura 46)

Figura 46. Espectro de FTIR do tolueno (---), do extraído da borracha vulcanizada com 0 de negro de fumo (—) e da borracha vulcanizada sem negro de fumo. (---).

Nota-se na Figura 46 que os espectros de FTIR da borracha vulcanizada e do extraído da borracha vulcanizada apresentam perfis de bandas distintos, mostrando que a estrutura química destes dois materiais também é diferente. A comparação dos espectros das borrachas com o espectro do tolueno revela

que a concentração do solvente na amostra do extraído de borracha vulcanizada é muito pequena e não prejudicou a interpretação dos resultados.

4.3.6.4. Borracha Vulcanizada e Borracha Desvulcanizada

Com o objetivo de observar mudanças na estrutura da borracha após a radiação por micro-ondas, foram feitas comparações entre os espectros da borracha vulcanizada e do extraído da borracha desvulcanizada. (Figura 47).

Figura 47. Espectro de FTIR do extraído da borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada (b) com teor de negro de fumo de 100 phr.

Nas Figuras 48 a 51 são feitas comparações entre os espectros de FTIR em regiões definidas, de modo a facilitar a visualização dos resultados.

4.3.6.4.1. Região de absorção de 3700-2500 cm^{-1}

O intervalo de número de onda de 3700 a 2500 cm^{-1} apresenta no espectro de FTIR bandas mais intensas referentes à ligação C-H. A Figura 48 apresenta o espectro de FTIR das amostras de borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo e do extraído da borracha desvulcanizada de 100 phr de negro de fumo.

Figura 48. Espectro de FTIR do extraído borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo (b) com 100 phr de negro de fumo na região de 3700 à 2500 cm^{-1} .

Nota-se na Figura 48 a presença de uma banda em 2670 cm^{-1} que pode ser da ligação S-H, e esta diminui de intensidade nas amostras

desvulcanizadas. Este efeito pode indicar que a desvulcanização provoca a diminuição de grupos S-H presentes na borracha vulcanizada. Também é presumível que a desvulcanização mediante a cisão de ligações de enxofre não produza grupos químicos de enxofre ligados a átomos de hidrogênio.

4.3.6.4.2. Região de Absorção de 2500-2000 cm^{-1}

A Figura 49 apresenta o espectro de FTIR das amostras de borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo e das borrachas desvulcanizadas de 100 phr de negro de fumo no intervalo de 2500-2000 cm^{-1} .

Nos espectros da Figura 49 pode-se observar somente na borracha vulcanizada algumas bandas de baixa intensidade em torno de 2350 cm^{-1} que desaparecem no extraído. Estes sinais podem representar impurezas relacionadas a compostos contendo nitrogênio, pois o mesmo efeito de diminuição ocorre no comprimento de onda de 3500 cm^{-1} que está relacionado com a ligação nitrogênio- hidrogênio.

Figura 49. Espectro de FTIR do extraído borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo (b) com 100 phr de negro de fumo na região de 2500 à 2000 cm^{-1} .

4.3.6.4.3. Região de Absorção de 2000-1500 cm^{-1}

No intervalo de 2000-1500 cm^{-1} , apresentado na Figura 50, pode-se observar uma banda intensa em 1704 cm^{-1} em ambas as amostras de borracha vulcanizada e desvulcanizadas contendo 100 phr de negro de fumo. Esta banda é referente à vibração axial da dupla ligação oxigênio-carbono (carbonila). Não é observado um aumento significativo na intensidade da banda da carbonila, indicando que não houve a degradação da cadeia principal por processos oxidativos.

Figura 50. Espectro de FTIR do extraído borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo (b) com 100 phr de negro de fumo na região de 2000 à 1500 cm⁻¹

Por outro lado, nota-se que existe uma diminuição na intensidade das bandas entre 1640 e 1820 cm⁻¹ que podem caracterizar a diminuição da quantidade das ligações duplas entre átomos de carbono. As duplas ligações de carbono são muito importantes para o processo de vulcanização, pois é por meio desta estrutura que o enxofre forma as ligações cruzadas. Então, a diminuição deste tipo de estrutura pode dificultar a revulcanização e afetar as propriedades elastoméricas do material.

4.3.6.4.4. Região de Absorção de 1500- 500 cm^{-1}

A Figura 51 apresenta os espectros de FTIR das amostras de borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo e das borrachas desvulcanizadas contendo 100 phr de negro de fumo no intervalo de 1500-500 cm^{-1} .

Figura 51. Espectro de FTIR do extraído borracha desvulcanizadas (a) e da borracha vulcanizada sem a presença de negro de fumo (b) com 100 phr de negro de fumo na região de 1500 à 500 cm^{-1} .

As bandas entre 1070 e 1370 cm^{-1} têm intensidade menor na borracha desvulcanizada. Isto pode indicar uma diminuição de compostos contendo ligações enxofre-oxigênio, como sulfóxidos, sulfonas, sulfonamidas.

A vibração axial atribuída à ligação C-S ocorre na região de 700 a 600 cm^{-1} . A maior parte das bandas dentro deste intervalo apresenta intensidade mais baixa na borracha desvulcanizada que na borracha vulcanizada. Somente a banda de 699,5 cm^{-1} mantém-se constante, mostrando que, possivelmente, apenas um tipo de ligação C-S não é afetado pela desvulcanização. Grupos contendo dissulfetos não puderam ser analisados, pois estes se encontram em bandas abaixo de 500 cm^{-1} .

Os resultados de FTIR associados aos dados da Tabela 5 sugerem que a desvulcanização produz rompimento preferencial das ligações com energias mais baixas como as ligações polissulfídicas. A partir destas informações é possível propor um esquema que representa as modificações químicas ocorridas no elastômero durante a desvulcanização. (Figura 52)

Figura 52. Proposta de Mecanismo de desvulcanização por micro-ondas.

De acordo com o mecanismo proposto, a borracha vulcanizada é formada por cadeias conectadas entre si por ligações de enxofre e também por seguimentos de cadeias carbônicas contendo enxofre na sua estrutura.

Depois do processo de desvulcanização por micro-ondas cadeia principal não sofre cisão, mas ocorre a quebra das ligações de polissulfídicas e perdas de compostos de enxofre que induzem a diminuição das duplas ligações.

4.3.7. Ressonância Magnética (RMN)

Estudos foram feitos em relação as mudanças de estrutura da borracha estireno-butadieno com diferentes cargas durante a vulcanização, utilizando a técnica de caracterização RMN de ^{13}C e observou-se que após o processo de reticulação, os espectros de RMN indicaram algumas bandas características dependendo da formulação adotada. (PELLICOLI et. al, 2002)

Na Tabela 19, pode-se observar as principais bandas mostradas no espectro de RMN de ^{13}C antes e após a vulcanização da borracha estireno-butadieno sem a adição de carga.

Tabela 19. Bandas características da borracha vulcanizada estireno-butadieno.

ANTES DE VULCANIZAÇÃO		APÓS DE VULCANIZAÇÃO	
ppm	Estrutura	ppm	Estrutura
27,6	Cis-butadieno	50,2	Monossulfídica ou Polissulfídica
32,9	Trans-Butadieno	51	Carbono α -metilênico em estrutura polissulfídica
114,5	Vinil =CH ₂	49,3	Grupo pendente do acelerador
142,8	Vinil =CH	66,7	Polissulfidica
155,5	Fenila		

Os estudos mostraram também que nos processos de vulcanização com a adição de negro de fumo, as bandas anteriormente citadas não aparecem no espectro, porém no espectro da borracha vulcanizada aparece um pico em 47,6 ppm que pode ser relativo as ligações monossulfídicas.

Os materiais extraídos da borracha vulcanizada e desvulcanizada em batelada foram analisados pela técnica de Ressonância Magnética (RMN). As mudanças na estrutura química da borracha após o tratamento com micro-ondas são mostradas nas Figuras 53 e 54.

Figura 53. Espectro de RMN de ^{13}C da borracha vulcanizada (—) e da borracha desvulcanizada (----) na região de 67 à 27 ppm.

Nas Figuras 53 e 54 são feitas as comparações entre os espectros de RMN de ^{13}C da borracha vulcanizada e da desvulcanizada. Observa-se que na Figura 54 fica evidente que o pico referente a estrutura monossulfídica 47,6

ppm praticamente desaparece na borracha desvulcanizada, indicando diminuição das ligações monossulfídicas, ou seja, as micro-ondas provocam a quebra das ligações cruzadas.

Figura 54. Espectro de RMN de ^{13}C da borracha vulcanizada (—) e da borracha desvulcanizada (----) na região de 50 à 40 ppm.

Nenhuma outra mudança significativa entre a borracha vulcanizada e a desvulcanizada foi observada a partir de comparações em outras regiões do espectro de RMN de ^{13}C . Análises realizadas por meio das técnicas de ATP e ^1H também não apresentaram resultados relevantes para o estudo da estrutura química do material desvulcanizado.

4.4.Desvulcanização em processo Contínuo

4.4.1.Estudo dos sistemas de desvulcanização em processo contínuo

O desenvolvimento do sistema de desvulcanização em processo contínuo foi testado em três conjuntos distintos. O primeiro sistema de desvulcanização foi composto por duas fontes de radiação e acoplado em uma extrusora. O segundo sistema também possuía duas fontes de radiação, porém foi desacoplado da extrusora, e o último sistema empregou uma única fonte de radiação, com o conjunto desacoplado da extrusora.

4.4.1.1. Sistema de desvulcanização com duas fontes de radiação acoplado a uma extrusora

A eficiência do sistema contínuo de desvulcanização (Figura 28) com duas fontes de radiação acoplada a extrusora em relação a desvulcanização em batelada (Figura 27) foi avaliada por meio do teor de gel, das análises de DSC e análises termogravimétricas (TG).

A Tabela 20, mostra que os teores de gel da borracha desvulcanizada em modo batelada são menores que da borracha vulcanizada, demonstrando que houve diminuição da fase reticulada (processo de desvulcanização); enquanto que o teor de gel da borracha desvulcanizada em modo contínuo apresentou-se maior em relação a borracha vulcanizada. Este resultado demonstra que a borracha submetida ao tratamento por micro-ondas em modo contínuo apresentou um grau de reticulação maior, ou seja, o material foi vulcanizado (processo inverso da desvulcanização). Este fato pode ser explicado pela presença de resíduos de agentes de vulcanização que com o

fornecimento de energia foram capazes de promover a reticulação das cadeias livres da borracha.

Tabela 20- Resultados das análises da extração Soxhlet e DSC da borracha com 100 phr de negro de fumo.

Borracha	Teor de Gel (%)	Tg (°C)
Vulcanizada	80	-47.79
Desvulcanizada em modo contínuo acoplado a extrusora	89	-47.31
Desvulcanizada em modo batelada	68	-48.49

Nas análises de DSC (Tabela 20) realizadas com as amostras de borracha vulcanizada e da borracha desvulcanizada nos dois sistemas de (batelada e contínuo com duas fontes de radiação acopladas a extrusora), não foi possível notar mudanças significativas nas temperaturas de transição vítrea. Assim, as análises de DSC não podem ser conclusivas para indicar mudanças na estrutura da borracha após o tratamento.

As análises termogravimétricas (Figura 55 e 56) representam o comportamento térmico da borracha vulcanizada e desvulcanizada pelos dois sistemas já citados. Nota-se que as curvas de TG e DTG apresentam dois eventos distintos; o primeiro no intervalo de 127,8°C à 335,6°C e o segundo no intervalo de 343,1°C à 513,4°C. Como anteriormente relatado, o primeiro evento pode estar relacionado com as cadeias livres e o segundo evento com a fase reticulada presentes na borracha.

Figura 55. Curva de TG da borracha vulcanizadas (-■-), borracha desvulcanizada em modo contínuo com duas fontes de radiação acoplado a extrusora (-○-) e borracha desvulcanizada em modo batelada(-△-) com 100 phr de negro fumo.

Figura 56. Curva de DTG da borracha vulcanizadas (-■-), borracha desvulcanizada em modo contínuo com duas fontes de radiação acoplado a extrusora (-○-) e borracha desvulcanizada em modo batelada(-△-) com 100 phr de negro fumo.

As análises termogravimétricas confirmaram que de fato a borracha que foi tratada no sistema contínuo de micro-ondas com duas fontes de radiação acoplada a extrusora não foi desvulcanizada, pois a borracha submetida à desvulcanização em modo contínuo não apresentou mudanças no comportamento da curva em relação à borracha vulcanizada. Todavia a borracha desvulcanizada em batelada apresentou uma quantidade significativa de material que sofreu decomposição em temperatura no intervalo de 127,8°C à 335,6°C, demonstrando o surgimento de moléculas com massa molar mais baixa após o tratamento.

Este sistema de desvulcanização em modo contínuo não demonstrou ser eficaz para a desvulcanização da borracha, não havendo alteração nas propriedades do material após o tratamento e nem modificação visual no aspecto da borracha. Uma das causas da falta de êxito deste sistema foi a dificuldade no controle da velocidade da rosca. O ajuste do sistema para velocidades muito baixas causava vibrações, impedindo que a passagem do material na região de radiação fosse lenta, fazendo com que o tempo de retenção da borracha no sistema fosse insuficiente para que as ligações cruzadas pudessem ser quebradas.

4.4.1.2. Sistema de desvulcanização com duas fontes de radiação

A próxima etapa para o desenvolvimento do sistema de desvulcanização em modo contínuo foi o desacoplamento da extrusora e a instalação de uma redução de 10:1 no motor para diminuir a velocidade da rosca. Essa velocidade pode ser controlada com uma precisão maior e consequentemente houve um aumento no tempo de exposição da borracha às micro-ondas, porém, os

magnétrons que geram as micro-ondas apresentaram defeitos constantes, impedindo que o material pudesse ser desvulcanizado neste segundo sistema.

A distância entre as antenas que emitem as micro-ondas e a parede do cilindro pode ter sido a causa destas falhas. Comparando as dimensões da cavidade interna do micro-ondas em batelada (comprimento = 29 cm; altura = 17,5 cm; profundidade = 26 cm) com as dimensões do sistema contínuo (diâmetro = 10 cm em uma altura = 32,5 cm) podemos observar que a distância entre a fonte de radiação e a parede é diferente para os dois sistemas. Enquanto no sistema em batelada, a distância é de 29 cm, no sistema contínuo é de 10 cm, ou seja, a radiação emitida percorria uma distância insuficiente para que as ondas eletromagnéticas fossem espalhadas, provocando a queima do equipamento.

4.4.1.3. Sistema de desvulcanização com uma única fonte de radiação

Finalmente um terceiro sistema de desvulcanização foi proposto (Figura 30). Uma rosca de transporte foi inserida na cavidade do forno de micro-ondas doméstico. A rosca apresenta um controlador de velocidade que é capaz de arrastar o material de forma constante para dentro do forno.

Os resultados do teor de gel da borracha vulcanizada e desvulcanizada (processo batelada e contínuo) de 100 phr estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21- Comparação dos diferentes sistemas de desvulcanização com a borracha vulcanizada com 100 phr de negro de fumo e granulometria de 20 mesh

Tipo de borracha	Sistema	Teor de Gel (%)
Vulcanizada	-	72
Desvulcanizado	Batelada/ 1 fonte radiação/ 2 min	64
Desvulcanizada	Contínuo/ 1 fonte radiação/ 2 ciclo de 2 min	65

A borracha desvulcanizada em processo contínuo apresentou um teor de gel próximo a da borracha desvulcanizada no processo em batelada e abaixo do teor de gel da borracha vulcanizada, demonstrando que o terceiro sistema de desvulcanização foi capaz de quebrar a ligações cruzadas, gerando um material com uma quantidade maior de cadeias não reticuladas.

4.4.2. Desvulcanização em processo contínuo com uma única fonte de radiação

4.4.2.1. Teor de Gel

O grau de desvulcanização da borracha com diferentes composições e com diferentes granulometrias foi calculado por meio do teor de gel. A Tabela 22 mostra os resultados do teor de gel da borracha vulcanizada e desvulcanizada e a porção que foi efetivamente desvulcanizada.

Tabela 22- Teor de Gel das diferentes composições da borracha vulcanizada e desvulcanizada em processo contínuo.

NF (phr)	Tamanhos partículas (mesh)	Teor de Gel (%)		Massa Efetivamente Desvulcanizada (%)
		VR*	DR**	
0	20	96	90	6
0	30	-	91	5
40	20	86	85	1
40	30		85	1
60	20	91	94	0
60	30	-	93	0
100	20	85	82	3
100	30	-	100	0

*VR: Borracha Vulcanizada; **DR: Borracha Desvulcanizada.

Nota-se que as borrachas com 0 e 40 phr de negro de fumo apresentaram valores significativos para a massa efetivamente desvulcanizada, enquanto que o processo sofrido pelas borrachas de 60 e 100 phr após o tratamento com micro-ondas foi o inverso ao da desvulcanização, pois os valores de teor de gel da borracha desvulcanizada foram maiores que da borracha vulcanizada.

Estes resultados estão em desacordo com os valores apresentados no sistema de desvulcanização em batelada o qual mostrou um aumento no grau de desvulcanização à medida que se aumentou a quantidade de negro de fumo. Neste caso as borrachas com teores menores de negro de fumo é que apresentaram valores maiores de massa efetivamente desvulcanizada.

Um ponto que deve ser considerado é que todas as borrachas vulcanizadas que foram tratadas no processo contínuo apresentaram-se com fração de gel próximo de 90%, situação que não ocorreu nas amostras desvulcanizadas no processo em batelada. Assim, este grau de reticulação

poderia ser a fração de equilíbrio, na qual a borracha vulcanizada poderia iniciar a quebra das ligações cruzadas ou continuar a reticulação das cadeias livres dependendo da energia fornecida ao material.

O tamanho de partícula da borracha não se mostrou significativo para os valores de massa efetivamente desvulcanizada para a maioria das amostras, indicando que no processo de desvulcanização contínuo a borracha com granulometria menor não sofreu uma desvulcanização mais intensa e o gasto com energia para a redução de tamanho de 20 para 30 mesh não se justificaria.

Portanto, no tratamento de desvulcanização contínuo os valores de teor de gel demonstraram que quanto maior a quantidade de negro de fumo nas borrachas menor é o grau de desvulcanização e que o tamanho das partículas da borracha não influencia no processo de desvulcanização.

4.4.2.2. Análises Termogravimétrica

O comportamento térmico das borrachas vulcanizadas e desvulcanizadas em processo contínuo para diferentes quantidades de negro de fumo e distintas granulometrias foi determinado pela análise termogravimétrica (TG), como mostra as Figuras 57-60.

Figura 57. Resultados das análises termogravimétricas da perda de massa com a temperatura (a) e sua derivada (b) das borrachas vulcanizada de 20 mesh (-■-), devulcanizada em modo contínuo de 20 mesh (-○-) e desvulcanizada em modo contínuo 30 mesh (-◁-) com 0 phr de negro de fumo.

Figura 58. Resultados das análises termogravimétricas da perda de massa com a temperatura (a) e sua derivada (b) das borrachas vulcanizada de 20 mesh (-■-), devulcanizada em modo contínuo de 20 mesh (-○-) e desvulcanizada em modo contínuo 30 mesh (-◁-) com 40 phr de negro de fumo.

Figura 59. Resultados das análises termogravimétricas da perda de massa com a temperatura (a) e sua derivada (b) das borrachas vulcanizada de 20 mesh (-■-), devulcanizada em modo contínuo de 20 mesh (-○-) e devulcanizada em modo contínuo 30 mesh (-◁-) com 60 phr de negro de fumo.

Figura 60. Resultados das análises termogravimétricas da perda de massa com a temperatura (a) e sua derivada (b) das borrachas vulcanizada de 20 mesh (-■-), devulcanizada em modo contínuo de 20 mesh (-○-) e devulcanizada em modo contínuo 30 mesh (-◁-) com 100 phr de negro de fumo.

Nota-se que as curvas de TG e DTG apresentam dois eventos distintos; o primeiro, no intervalo de 155,9°C à 303,4°C e o segundo no intervalo de 311,9°C à 520,3°C. O primeiro evento pode estar relacionado com as cadeias livres e o segundo com a fase reticulada presentes na borracha.

Comparando as curvas de TG e dTG da borracha vulcanizada com a borracha desvulcanizada de todas as amostras, (Figuras 56-59) nota-se que a perda de massa na região de 155,9°C à 303,4°C não sofreu alteração, mesmo após o tratamento com as micro-ondas em modo contínuo, indicando que a estrutura química material não foi alterada.

Uma das causas para este fenômeno seria que as micro-ondas poderiam estar caminhando para fora do aparelho ou sendo totalmente absorvidas pela rosca que transporta a borracha. Este fato pode ser confirmado através da Tabela 23, que mostra a perda de massa, temperatura de pico e temperaturas inicial e final de cada evento para as amostras com 0, 40, 60, 100 phr com granulometria de 20 e 30 mesh.

Tabela 23-Resultados das análises termogravimétricas das borrachas desvulcanizadas em processo contínuo.

NF (phr)	Malha (mesh)	Borracha	Resíduo (%)	Evento	Δm (%)	ΔT (°C)	T _{Média} (°C)
0	20	VR*	1,29	1°	7,16	124,2 - 305,4	221,3
				2°	89,54	306,0 - 519,4	470,4
	20	DR**	1,03	1°	6,8	142,9 - 306,0	228,8
				2°	89,21	306,6 - 523,7	471,6
	30	DR**	0,63	1°	5,34	140,4 - 265,4	219,7
				2°	88,73	293,7 - 524,5	468,8
40	20	VR*	33,78	1°	4,77	154,8 - 312,3	237,6
				2°	58,29	318,5 - 522,6	472,9
	20	DR**	23,61	1°	4,57	156,0 - 289,9	232,4
				2°	59,15	302,6 - 523,4	467,7
	30	DR**	20,11	1°	5,17	160,4 - 305,4	231,7
				2°	63,6	315,0 - 521,5	475,1
60	20	VR*	36,21	1°	4,35	155,2 - 316,1	246,5
				2°	57,02	324,2 - 522,8	477,1
	20	DR**	33,16	1°	3,63	166,7 - 312,2	244,1
				2°	57,21	320,7 - 522,5	476,5
	30	DR**	32,77	1°	4,26	167,4 - 314,2	236,2
				2°	56,41	314,4 - 517,2	473,1
100	20	VR*	48,22	1°	3,4	181,8 - 306,8	239
				2°	44,58	321,9 - 517,2	472,2
	20	DR**	41,48	1°	3,69	164,3 - 312,9	236,2
				2°	44,81	314,2 - 514,4	471,1
	30	DR**	40,13	1°	3,85	156,3 - 303,1	228,3
				2°	43,55	315,2 - 514,5	467,2

*VR: Borracha Vulcanizada; **DR: Borracha Desvulcanizada.

A partir dos resultados de TG é possível calcular o grau de desvulcanização (Tabela 24), que seria a diferença entre a massa perdida pela borracha desvulcanizada e a massa perdida pela borracha vulcanizada no primeiro evento (155,9 - 303,4°C).

Pode-se observar na Tabela 24 que os resultados de teor de sol das análises termogravimétricas demonstram que a massa efetivamente desvulcanizada de todas as amostras tendem a zero indicando que o material

não foi desvulcanizado; uma possível explicação para este fato seria o caminho percorrido pelas micro-ondas dentro do sistema.

Tabela 24 - Resultados do Grau de Desvulcanização através das análises de TG e teor de gel das borrachas desvulcanizadas em processo contínuo.

Técnica	NF (phr)	Malha (mesh)	Borracha		Massa Efetivamente Desvulcanizada
			VR*	DR**	
Termogravimetria	0	20	7	7	0
Teor de Sol (%)	0	30	-	5	0
	40	20	5	5	0
	40	30	-	5	0,40
	60	20	4	4	0
	60	30	-	4	0
	100	20	3	4	0,29
	100	30	-	4	0,45
Extração Soxhlet	0	20	96	90	6
Teor de Gel(%)	0	30	-	90	6
	40	20	86	84	2
	40	30		85	1
	60	20	91	95	0
	60	30	-	93	0
	100	20	85	82	3
	100	30	-	100	0

*VR: Borracha Vulcanizada; **DR: Borracha Desvulcanizada.

Comparando as duas técnicas de análises (Extração Soxhlet e a Termogravimetria) nota-se que os resultados não coincidem. Como foi dito anteriormente no estudo da desvulcanização em batelada os métodos de extração são intrinsecamente imprecisos enquanto que a técnica de termogravimetria apresenta menos erros experimentais. Portanto, a técnica mais confiável e utilizada como referência para este estudo foi a análise termogravimetria.

5.CONCLUSÃO

O processo de desvulcanização por micro-ondas no modo em batelada mostrou-se capaz de gerar modificações nas propriedades químicas da borracha estireno-butadieno (SBR), enquanto que o sistema de desvulcanização contínuo desenvolvido não demonstrou eficiência.

No processo de desvulcanização por micro-ondas em modo batelada, o aumento da quantidade de negro de fumo produz aumento de temperatura e o calor gerado no material aumenta a desvulcanização gerada na borracha, indicando que a presença de carga é responsável pelo processo de desvulcanização.

O tratamento de micro-ondas em batelada mostrou que a borracha sofreu alterações na sua estrutura química com a diminuição de alguns tipos de ligações sulfídicas, porém, este de tipo energia não foi capaz de atacar a cadeia principal da borracha.

Dos sistemas de desvulcanização em modo contínuo analisados, somente o sistema com uma única fonte de radiação apresentou resultados positivos para a realização do estudo das condições de processo. Porém, este sistema não mostra repetição dos resultados ao se examinar amostras com composições de negro de fumo e granulometria diferentes.

Assim, a desvulcanização utilizando micro-ondas em modo batelada mostra-se como uma técnica viável para geração de moléculas livres que podem facilitar o reprocessamento de materiais elastoméricos e conseqüentemente contribue para a diminuição de rejeitos poliméricos no meio ambiente; porém, a utilização desta técnica em modo contínuo ainda não foi

capaz de demonstrar resultados que correspondam às expectativas, como no processo em batelada.

REFERÊNCIAS

- ABD-EL-MESSIEH, S. L.; ABD-EL-NOUR, K. N. Effect of curing time and sulfur content on the dielectric relaxation of styrene butadiene rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v.88, n.7, p.1613-1621. 2003.
- ADHIKARI, B. Reclamation and recycling of waste rubber. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 909-948, 2000.
- AKIBA, M.; HASHIM, A. S.. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v.22, n.3, p.475-521, 1997.
- AHMED,R.; KLUNDERT, A.; LARDINOIS, I. **Rubber waste options for small-scale resource recovery – urban solid waste series 3**. The Netherlands: Waste, 1996. 125p.
- AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S.W. Microwave-assisted leaching—a review. **Hydrometallurgy**, v. 73, p. 189–203, 2004.
- ALLEN, N. S. et al. Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview. **Polymer Degradation and Stability**, v.61, n.2, p.183-199, 1998.
- ASTM **D 2765-01**, Standard test methods for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics, 2006.
- BARLOW, F.W. **Rubber compounding: principles, materials and techniques**. 2nd ed., New York: Marcel Dekker, 1993. 294p.
- BARBOZA, A. C. et al. Heating in microwave ovens/developing of basic concepts. **Química Nova**, v.24, n.6, p.901-904, 2001.
- BLAZSO, M. Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymer. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 39, p. 1-25, 1997.
- BARBOZA, A. C. R. N. et al. Aquecimento em forno de micro-ondas-desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v. 24, p. 901-904, 2001.
- BREDBERG, K. et al. Microbial detoxification of waste rubber material by wood-rotting fungi. **Bioresource Technology**, v.83, n.3, p.221-224, 2002.
- BRYDSON, J. A. **Rubbery materials and their compounds**. London: Elsevier applied Science, 1988. 496p.
- CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. 496p.

CARBON BLACK INTERACTIVE LEARNING MODULE. Produzido Cabot Corporation, Disponível em: <http://www.cabot-corp.com/Research-and-Development/Understanding-Our-Products>, acesso em 23 de abril de 2009.

CASTELLANO, M. et al. Influence of the silane modifiers on the surface thermodynamic characteristics and dispersion of the silica into elastomer compounds. **Journal of Physical Chemistry B**, v.111, n.17, p.4495-4502, 2007.

CHO K. et al. Fatigue crack growth of elastomers in the swollen state. **Polymer**, v.41, n.1, p.179-183, 2000.

COLEMAN, M. M. et al. Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v.13, n.3, p.154-165, 1974.

COSTA, H.M.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 125-129, 2003.

COWIE, J. M. G. **Polymer :chemistry and physics of modern materials**. 2nd ed., London: Blackie, , 1991. 520p.

DE S.K; ISAYEV A.I; KHAIT, K.; **Rubber recycling**. New York: Taylor & Francis, 2005. 528p.

DE, D. et al. Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent. **European Polymer Journal**, v.42, n.4, p.917-927, 2006.

DENG J.S., ISAYEV I. Injection molding of rubber compounds:Experimentation and simulation. **Rubber Chemistry and Technology**, v.64, n.2, p.296-324, 1991.

EPA Office of Compliance Sector Notebook Project. **Profiel of the rubber and plastics industry**. 2nd ed., Washington: Epa Notebooks, 2005. 158p.

FERREIRA, A. B. H. **Novo dicionário da língua portuguesa**. 4. ed., Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2000. 790p.

GALLAWA, J. C. **Complete microwave oven service handbook: operation, maintenance, troubleshooting, and repair (hardcover)**. Gahanna: Prentice Hall, 1989. 406p.

GENT, A.N. **Engineering with rubber – how to design rubber components**. 2nd ed., Cincinnati: Hanser, 2000. 364p.

GEORGE S.C., NINAN K.N., THOMAS S. Effect of degree of crosslinking on swelling and mechanical behaviour of conventionally vulcanized styrene–butadiene rubber membranes. **Polymers & Polymer Composites**, v. 7, p. 343-353, 1999.

GOODYEAR TIRE & RUBBER CO. **Devulcanising cured rubber to re-curable rubber**. EP 0942034-A2, 15 settembre 1999.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science**. 2nd ed., Chichester: John Wiley, 1999. 180p.

HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**. New York: Hanser, 1988. 651p.

HOLST, O.; STERNBERG, B.; CHRISTIANSSON, M. Biotechnological possibilities for waste tyre-rubber treatment. **Biodegradation**, v. 9, p. 301–310, 1998.

INTEGRATED WASTE MANAGEMENT BOARD. **Evaluation of waste tire devulcanization technologies**. Sacramento: Calrecovery, 2004. 93p.

ISAYEV, A.I.; **Science and technology of ultrasonic devulcanization of rubber**. Akron: Institute of Polymer Engineering of the University of Akron, 1999. Progress Report No 1.

ISAYEV, A. I.; DIAO, B; LEVIN, V.Y. Basic study of continuous ultrasonic devulcanization of unfilled silicone rubber. **Rubber chemistry and technology**, v. 72, p. 152-164, 1998.

ISAYEV, A. I. et al. **Science and technology of ultrasonic devulcanization of rubber**. Akron: National Science Foundation, 1999.

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

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

LANDINI, L. et al. Preliminary analysis to BIIR recovery using the microwave process. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2725–2731, 2007.

LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. **Progress in Polymer Science**, v.27, n.4, p.627-687. 2002.

MARZOCCA, A. J. Evaluation of the polymer-solvent interaction parameter χ for the system cured styrene butadiene rubber and toluene. **European Polymer Journal**, v.43, n.6, p.2682-2689, 2007.

MARZOCCA, A. J.; MANSILLA, M. A. Vulcanization kinetic of styrene-butadiene rubber by sulfur/TBBS. **Journal of Applied Polymer Science**, v.101, n.1, p.35-41, 2006.

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

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

OECD. **Improving recycling markets**. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2006. 172p.

PAN X-D. Relationship between the dynamic softening transition and wet sliding friction of elastomer compounds. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 42, p. 2467-2478, 2004.

PELLICIOLI, L. et al. Solid state ^{13}C NMR applied to styrene-butadiene rubbers study of the rubber vulcanized network structures. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 75, n. 1, p. 65-76, 2002.

PINHEIRO, J.H.M.; SOARES, J. B. **Caracterização de misturas asfálticas com borracha produzidas pelos processos úmido e seco**. 2003, Mestrado (Engenharia de Transportes) Universidade Federal do Ceará.

RABELO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000. 242p.

RAJAN, V.V. et al. Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 811-834, 2006.

RAY S., RAY S.K. Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked rubber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 270, p. 132-145, 2006.

RENUKAPPA, N. M. et al. Studies on physicomechanical and electrical properties of SBR-Carbon black composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.25, n.11, p.1173-1178, 2006.

Resolução CONAMA, Legislação de 21/03/2002. Produzido pelo Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=364>> , acesso em 22 de Abril de 2008.

RIOS, R. V. A. et al. Devulcanization of styrenebutadiene (SBR) waste tire by controlled oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v 17, p. 603-608, 2006.

RODGERS, B. **Rubber compounding: chemistry and applications**. New York: Marcel Dekker, 2004. 645p.

SALGUEIRO W. et al. Dependence of network structure of cured styrene butadiene rubber on the sulfur content. **Polymer**, v.45, n.17, p.6037-6044, 2004.

SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; BRETAS R.E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por micro-ondas. **Polímeros**, v. 16, p. 46-52, 2006.

SCURACCHIO, C. H.; BRETAS, R. E. S.; ISAYEV AI. Blends of PS with SBR devulcanized by ultrasound: Rheology and morphology. **Journal of Elastomers and Plastics**, v.36, n.1, p.45-75, 2004.

SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; SILVA, M. L. C. P. Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 893–897, 2007.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 506p.

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

SMITH T.L., STEDRY P.L. Time and temperature dependence of the ultimate properties of an SBR rubber at constant elongations. **Journal Of Applied Physics**, v. 31, p. 1892-1898, 1960.

SOBHY, M.S. et al. Effect of waste rubber powder in SBR formulations on the swelling of different organic solvents. **Polymer Testing**, v. 16, p. 349-362, 1997.

SPEYER, R. F. **Thermal analysis of materials**. New York: Marcel Dekker, 1994. 285p.

SUKONTASUKKUL ,P.; CHAIKAEW C. Properties of concrete pedestrian block mixed with crumb rubber. **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 450–457, 2006.

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

TRAEGER R.K., CASTONGUAY T.T. Effect of c-radiation on the dynamic mechanical properties of styrene–butadiene rubbers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.10, n.4, p.491-535, 1966.

VALENTE, M. A. et al. Structural and electrical properties of polystyrene-carbon composites. **Solid State Communications**, v.112, n.2, p.67-72. 1999.

WARNER, W. C. Methods of devulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 67, p. 559-566, 1994.

YASHIN, V. V.; ISAYEV A. I.; The effect of polydispersity on structure of ultrasonically treated rubbers. **Polymer**, v. 45, p. 6083-6094, 2004.

ÍNDICE DE ASSUNTO

A

aceleradores.....	39
agentes de vulcanização.....	32
análise térmica dinâmico-mecânica	
conceito	72
Asfalto de borracha	49

B

borracha de Estireno-Butadieno...	31
borrachas naturais.....	30

C

Calorimetria Exploratória Diferencial	
conceito	71
cargas	43
concreto	50
condução iônica	62
convencional, vulcanização.....	35

D

Densidade de ligações cruzadas	
conceito	68
desvulcanização.....	51
desvulcanização mecânica.....	53

desvulcanização microbial.....	55
desvulcanização por microondas.	56
desvulcanização por ultra-som	55
desvulcanização química.....	54
desvulcanização térmica	53
doadores de enxofre.....	39

E

eficiente, vulcanização.....	35
elastômeros	30
enxofre.....	32
Espectroscopia no Infravermelho	
conceito.....	76, 91
estabilizantes	43
estruturas químicas de borrachas	
vulcanizadas	34

F

Força de ligação dos diferentes

tipos de ligações na rede de

borracha.....

formulação típica de borracha SBR	
.....	36

fração de gel

conceito67

I

incineração50

L

Lubrificantes43

M

magnétron59

materiais opacos as microondas ..64

materiais que absorvem microondas
.....64

materiais transparentes às
microondas63

mecanismo de reticulação.....32

**Mecanismo de vulcanização de
aceleradores baseados em
sulfenamidas42**
microondas.....58

N

Negro de Fumo44

O

orientação dos dipolos61

P

Parâmetro de interação de Flory-

Huggins 70

peróxidos 32

Pirólise 50

propriedades dielétricas..... 65

R

radicalar, vulcanização 36

Recapeamento 51

Reciclagem de materiais
elastoméricos 48

S

semi-eficiente, vulcanização 35

sílica 46

T

tempo de relaxação 61

tipos de aceleradores 40

tipos de desvulcanização..... 53

trituração da borracha..... 57

V

vulcanização 33