

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**TESE DE DOUTORADO**

**USO DE RESÍDUO DE SBR PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE CALÇADOS EM  
COMPOSIÇÕES DE SBR**

**Carmen Luisa Reis Serrano**

Porto Alegre  
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**USO DE RESÍDUO DE SBR PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE CALÇADOS EM  
COMPOSIÇÕES DE SBR**

Carmen Luisa Reis Serrano  
Química

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2009

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

Dr<sup>a</sup>. Tatiana Louise Ávila de Campos Rocha

Prof. Dr. Ademir José Zattera, UCS

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi, PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família cujo incentivo foi decisivo para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Dr. Carlos Arthur Ferreira pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI pelo apoio técnico e material, contribuições valiosas para a realização deste trabalho.

À Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS pelo suporte de horas disponibilizadas e indispensáveis para a execução deste trabalho.

Aos colegas de trabalho do SENAI e da Unisinos, pelo companheirismo, amizade e apoio permanente.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

## **TRABALHOS PUBLICADOS**

### **Artigos completos publicados em periódicos**

1. SERRANO, C. L. R., REICHERT, I. K., METZ, L.E.G. Levantamento de resíduos sólidos. *Tecnicouro.* , v.22, p.123 - 131, 2001.
2. SERRANO, C.L.R, KUYVEN, P. FERREIRA,C.A; Use of analysis of variance and linear regression as a prediction tool for mechanical performance of SBR rubber; *Plastics, Rubber and Composites*, submetido em setembro de 2009.

### **Livros publicados**

1. SERRANO, C. L. R., BERNARDES, D., PACHECO, G. *et al.*, Método Adaptado DoE. Porto Alegre: Senai/Sebrae, 2005, v.1, 60 p.

### **Capítulos de livros publicados**

1. SERRANO, C. L. R., REICHERT, I. K., METZ, L.E.G, Aproveitamento de resíduos poliméricos gerados pela indústria calçadista In: *gestão Ambiental Urbana e Industrial* ed.Porto Alegre : EDIPUCRS, 2003, p. 347-358.
2. SERRANO, C.L.R. Valorização de resíduos sólidos da indústria calçadista In: *Gerenciamento de Resíduos e Certificação Ambiental*.1 ed.Porto Alegre : EDIPUCRS, 2000, v.1, p. 305-316.

### **Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)**

1. SERRANO,C.L.R. Reciclagem de Elastômeros In: *IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*, 2004, Porto Alegre. *IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*. ABES, 2004. v. 1. p.013 - 013
2. SERRANO, C. L. R., FERREIRA, Carlos, Influência da adição de SBR vulcanizado nas propriedades mecânicas de uma formulação do próprio copolímero In: *7º Congresso Brasileiro de Polímeros e X International Macromolecular Colloquium*, 2003, Belo Horizonte. *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros e X International Macromolecular Colloquium*. abpol, 2003.

3. SERRANO, C. L. R., REICHERT, I. K., METZ, L.E.G Levantamento dos resíduos sólidos gerados pela indústria calçadista In: 3º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Cadeia Couro-Calçado, 2001, Novo Hamburgo. Anais do 3º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Cadeia Couro-Calçado. Novo Hamburgo: ASSINTECAL, 2001. v.1. p.25 - 36

4. SERRANO, C. L. R., REICHERT, I. K., METZ, L.E.G, mapeamento dos resíduos poliméricos da indústria calçadista na região do Vale do Rio dos Sinos In: 6º Congresso Brasileiro de Polímeros e 4º Colóquio Internacional de Macromoléculas, 2001, Gramado. Anais do 6º Congresso brasileiro de Polímeros. São Carlos: ABPOL, 2001. v.1.

#### **Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)**

1. SERRANO, C. L. R., REICHERT, I. K., METZ, L.E.G, Análises dos resíduos sólidos produzidos pela indústria calçadista na região do Vale do Rio dos Sinos. In: Congresso Internacional das Instituições de Pesquisa Tecnológica/Biennial Congress Waitro, 2002, Porto Alegre. Congresso Internacional das Instituições de Pesquisa Tecnológica/Biennial Congress Waitro. , 2002.

2. SERRANO, C. L. R., SILVA, I. F. Aplicação de SBR oriundo da indústria calçadista em formulações para solados In: Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica nas Engenharias, 2002, São Leopoldo.

## SUMÁRIO

### SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>01</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>03</b>
2.1 Objetivo geral .....	03
2.2 Objetivos específicos.....	03
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>04</b>
<b>3. 1 Produção e consumo de borrachas</b> .....	<b>04</b>
<b>3.2 Resíduos de borracha</b> .....	<b>14</b>
<b>3.3 Composição elastomérica</b> .....	<b>27</b>
3.3.1 Elastômero .....	27
3.3.2 Sistema de reticulação .....	30
3.3.3 Cargas.....	31
3.3.3.1 Características das cargas .....	33
3.3.3.2 Escolha das cargas .....	34
3.3.3.3 Tipos de cargas.....	35
<b>3.4 Interações entre compostos elastoméricos e cargas</b> .....	<b>43</b>
3.4.1 Interações polímero/polímero.....	51
3.4.2 Interações polímero reciclado/polímero.....	52
<b>4 EXPERIMENTAL</b> .....	<b>60</b>
<b>4.1 Preparo e caracterização do resíduo SBR</b> .....	<b>60</b>
<b>4.2 Definição da formulação elastomérica</b> .....	<b>60</b>
<b>4.3 Determinação da influência do tamanho de partícula e do teor de resíduo SBR nas propriedades reométricas, mecânicas e térmicas</b> .....	<b>65</b>
4.3.1 Ensaio reométrico .....	65
4.3.2 Índice de inchamento .....	66
4.3.3 Propriedades mecânicas da composição .....	67
4.3.4 Propriedades térmicas.....	71
4.3.4.1 Análise termogravimétrica.....	71

4.3.4.2 Análise por calorimetria diferencial de varredura .....	71
4.4 Análise morfológica .....	71
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>72</b>
<b>5.1 CARACTERÍSTICAS DO RESÍDUO DE SBR.....</b>	<b>72</b>
5.1.1 Análise termogravimétrica .....	72
5.1.2 Espectrometria de infravermelho.....	74
5.1.3 Característica granulométrica.....	75
<b>5.2 Propriedades reométricas .....</b>	<b>77</b>
<b>5.3 Propriedades mecânicas .....</b>	<b>89</b>
5.3.1 Propriedades mecânicas das fases 1 e 2.....	89
5.3.2 Propriedades mecânicas da fase 3 .....	100
5.3.2.1 Análise mecânico-dinâmica.....	100
5.3.2.2 Análise de variância .....	102
5.3.2.3. Análise de regressão linear .....	110
<b>5.4 Propriedades térmicas.....</b>	<b>123</b>
5.4.1 Análise termogravimétrica .....	128
5.4.2 Análise por calorimetria exploratória diferencial .....	128
<b>5.5 Análise morfológica .....</b>	<b>133</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>135</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>139</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>151</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial de borracha sintética .....	04
Tabela 2 – Resíduos produzidos pela indústria de calçados .....	09
Tabela 3 – Materiais para solados por tipo de calçado .....	11
Tabela 4 – Impacto potencial de produtos de borracha .....	15
Tabela 5 – Destino dos resíduos elastômeros nos países industrializados.....	17
Tabela 6 – Desempenho de borrachas no processo <i>De Link</i> .....	24
Tabela 7 – Classificação das cargas quanto à composição e morfologia .....	32
Tabela 8 – Propriedades das cargas brancas .....	36
Tabela 9 – Parâmetro de solubilidade Hildebrand.....	48
Tabela 10 – Propriedades mecânicas de formulações com resíduos de borracha ...	55
Tabela 11 – Comparação das propriedades mecânicas em diferentes formulações.	56
Tabela 12 – Composição polimérica fase 1 e 2.....	62
Tabela 13 – Composição polimérica fase 3 .....	63
Tabela 14 – Tamanhos de partículas de resíduos de SBR .....	65
Tabela 15 – Métodos empregados na realização dos ensaios mecânicos .....	67
Tabela 16 – Especificações para os ensaios físicos em borrachas compactas .....	70
Tabela 17 – Composição básica do resíduo de SBR .....	73
Tabela 18 – Tamanhos de partículas do resíduo SBR SBR .....	75
Tabela 19 – ANOVA – Propriedades mecânicas com repetição .....	103
Tabela 20 – ANOVA – Propriedades mecânicas sem repetição .....	106
Tabela 21 – Análise de regressão linear – Propriedades mecânicas com repetição	111
Tabela 22 – Análise de regressão linear – Propriedades mecânicas sem repetição	116
Tabela 23 – Teor de resíduo de degradação obtido dos termogramas – Fase 2 .....	125
Tabela 24 – DTG para composições da fase 3 .....	127
Tabela 25 - Transições térmicas do DSC.....	131

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção borracha na América Latina .....	05
Figura 2 – Consumos de borracha na América Latina .....	05
Figura 3 – Produção de artefatos de borracha no Brasil .....	06
Figura 4 – Descarte de pneus (USA) .....	07
Figura 5 – Lixão particular (a) – aterro de resíduos (b) .....	08
Figura 6 – Resíduos sólidos da indústria de calçados .....	10
Figura 7 – Linha histórica dos materiais utilizados para solados .....	12
Figura 8 – Laminados para solados .....	13
Figura 9 – Fórmula estrutural plana do SBR .....	28
Figura 10 – Tamanho da partícula de sílica .....	36
Figura 11 – Propriedades mecânicas das fibras .....	39
Figura 12 – Mecanismo de ligação dos silanos.....	46
Figura 13 – Termograma do resíduo SBR .....	72
Figura 14 – Estrutura geral das moléculas do elastômero SBR.....	73
Figura 15 – Espectro infravermelho do resíduo SBR .....	74
Figura 16 - Frequência por tamanho de partícula de SBR .....	76
Figura 17 – Curva reométricas da fase 1 .....	78
Figura 18 – Curva reométrica da fase 2 .....	79
Figura 19 – T90: (a) Fase 1 e (b) Fase 2 .....	80
Figura 20 – T90 - Fase 3.....	81
Figura 21 – Torque mínimo: (a) Fase 2 e (b) Fase 3.....	83
Figura 22 – Parâmetros da fase 2 .....	85
Figura 23 – Parâmetros da fase 3 .....	87
Figura 24 – Tensão à ruptura (a) Fase 1 e (b) Fase 2 .....	89
Figura 25 – Tensão à ruptura (a) Fase 1 e (b) Fase 2 .....	90
Figura 26 – Resistência ao rasgamento (a) Fase 1 e (b) Fase 2 .....	91
Figura 27 – Resistência ao flexionamento (a) Fase 1 e (b) Fase 2.....	92

Figura 28 – Resistência à abrasão (a) Fase 1 e (b) Fase 2 .....	93
Figura 29 – Resistência ao descolamento (a) Fase 1 e (b) Fase 2 .....	94
Figura 30 – DMA – Módulo de perda - Fase 2 .....	96
Figura 31 – DMA – Tangente $\delta$ - Fase 2 .....	98
Figura 32– DMA – (a) Tangente $\delta$ (b) Módulo de perda - Fase 3.....	101
Figura 33 – ANOVA (a) Tensão de ruptura e (b) Alongamento.....	104
Figura 34 – ANOVA -Resistência ao rasgamento .....	105
Figura 35 – ANOVA -Resistência ao flexionamento.....	107
Figura 36 – ANOVA -Resistência à abrasão .....	108
Figura 37 – ANOVA -Resistência ao descolamento.....	109
Figura 38 – ANOVA - Dureza Shore A .....	110
Figura 39 – Análise de regressão linear - Tensão de ruptura .....	113
Figura 40 – Análise de regressão linear - Alongamento.....	114
Figura 41 – Análise de regressão linear - Resistência ao rasgamento .....	115
Figura 42 – Análise de regressão linear - Resistência ao flexionamento .....	118
Figura 43 – Análise de regressão linear - Resistência à abrasão .....	119
Figura 44 – Análise de regressão linear - Resistência ao descolamento .....	121
Figura 45 – Análise de regressão linear – Dureza Shore A .....	112
Figura 46 – Termograma para as composições da fase 2 .....	124
Figura 47 – Termograma para as composições da fase 3 .....	126
Figura 48 – Termograma DSC - composições da fase 2 .....	128
Figura 49 – Termograma DSC - composições da fase 3 .....	129
Figura 50 – Temperatura de transição vítrea Tg - fase 3 .....	132
Figura 51 – Micrografia MEV – 100x - Fase 3.....	133
Figura 52 – Micrografia MEV – (a) 100x (b) 200x e (c) 1000x.....	134
Figura 53 – Componentes básicos na construção de um calçado .....	152
Figura 54 – Desenvolvimento do produto.....	153
Figura 55 – Corte, costura e cabedal .....	154
Figura 56 – Design de solados.....	155
Figura 57 – Etapas da produção de um calçado .....	155

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABES: Associação brasileira de engenharia sanitária  
ABNT: Associação brasileira de normas técnicas  
ARIP: Aterro de resíduos industriais perigosos  
ASTM: American society for testing and materials  
BET: método de determinação de área superficial de Brunauer, Emmet e Teller  
DSC: Calorimetria exploratória diferencial  
EVA – Etileno Vinil Acetato  
G\*: módulo complexo  
G': módulo de armazenamento  
G'': módulo de perda  
MH: torque máximo  
ML: torque mínimo  
MEV: Microscopia eletrônica de varredura  
NMR: Ressonância magnética nuclear  
NR: borracha natural  
phr: partes por cem de borracha  
PVC Policloreto de vinila  
S\*: torque complexo  
S': torque elástico  
S'': torque viscoso  
SBR: poli (estireno-co-butadieno)  
Tan  $\delta$ : fator de perda  
Tg: Transição de transição vítrea  
TR – Borracha Termoplástica  
T90: tempo ótimo de cura

TS1: tempo de pré-vulcanização

Tan  $\delta$ : fator de perda

Tg: Temperatura de transição vítrea

PU: Poliuretano

TPU: Poliuretano termoplástico

## RESUMO

Este trabalho foi realizado para o desenvolvimento e caracterização de compostos à base do copolímero aleatório de poli (estireno-co-butadieno) – SBR, contendo resíduo do próprio polímero oriundo de aparas de solados da indústria calçadista. Foi estudada a influência da incorporação de diferentes concentrações do resíduo SBR nas propriedades mecânicas e térmicas dos compostos de SBR para solados. As propriedades mecânicas e térmicas destas composições foram comparadas a formulações contendo diferentes concentrações de sílica. Os resultados mostraram que aumentando o teor de resíduo de SBR na formulação ocorre um aumento na viscosidade, devido à estrutura já reticulada do resíduo. Foi verificado que o aumento no tamanho de partícula do resíduo de SBR incorporado acentuou esta tendência. A redução do número de ligações cruzadas nas misturas pela elevação do teor de resíduo SBR reduz o índice de inchamento e provoca a diminuição nas propriedades mecânicas de tensão à ruptura, alongamento e resistências à abrasão, rasgamento e à flexão. Já a elevação na dureza, densidade e resistência à descolagem, se devem à redução na mobilidade entre as cadeias poliméricas provocado pelo acréscimo do resíduo SBR, que contém estrutura super segmentada, oriunda das reticulações existentes, o que diminui a flexibilidade da matriz polimérica onde for incorporado. Pelo uso da metodologia estatística de análise de variância (ANOVA) os resultados das propriedades mecânicas de tensão à ruptura, alongamento e resistências ao rasgamento foram validados para além da amostra analisada. Já pela análise de regressão linear foi possível afirmar que as concentrações de sílica e de resíduo SBR têm efeito sobre as propriedades mecânicas e esta relação pode ser expressa através de modelos de comportamento, que podem ser representados graficamente. Também é possível prever um modelo de comportamento mecânico incluindo concentrações intermediárias não medidas experimentalmente dentro dos limites observados da amostra.

## **ABSTRACT**

In this study the development and characterization of compounds based on the random styrene-butadiene copolymer poly (styrene-co-butadiene) rubber (SBR), containing residue of the polymer itself originating from sole scraps of the shoe industry, was carried out. The influence of the incorporation of different concentrations of SBR residue on the mechanical and thermal properties of SBR for sole compounds was studied. The mechanical and thermal properties of these compositions were compared with formulations containing different silica concentrations. The results showed that increasing the SBR residue content in the formulation led to an increase in viscosity, due to the already cross-linked structure of the residue. It was verified that the increase in the particle size of the SBR residue incorporated enhanced this tendency. The reduction in the number of cross-links in the mixtures with an increase in the SBR residue content reduces the swelling index and causes a decrease in the mechanical properties of stress rupture, elongation, and abrasion, tearing and flexion resistances. The increases in hardness, density and resistance to debonding are due to the reduction in mobility between the polymer chains caused by the increase in SBR residue, which contains a super segmented structure, originating from the existing cross-links, which decreases the flexibility of the polymer matrix wherever it is incorporated. Through the use of the statistical methodology analysis of variance (ANOVA) the results for the mechanical properties of stress rupture, elongation and tearing resistance were validated beyond the sample analyzed. It was possible to affirm through the linear regression analysis that the silica and SBR residue concentrations have an effect on the mechanical properties and this relation can be expressed through behavior models, which can be represented graphically. It is also possible to predict a mechanical behavior model including intermediate concentrations not experimentally measured within the observed limits of the sample.

## 1. INTRODUÇÃO

O elevado volume de resíduos sólidos urbanos e industriais é uma das grandes preocupações deste século. Resíduos são partes significativas dos ciclos da natureza e da economia, onde pode ocorrer perdas de matéria e energia. A industrialização elevou a quantidade de resíduos consideravelmente, os quais, muitas vezes, tem destino final inadequado ou não aceitável do ponto de vista econômico e ambiental. Hoje, há a opção por produção mais limpa, tecnologia que atua desde o projeto de um produto de forma a diminuir ou eliminar a geração de subprodutos. A intervenção no produto se dá na etapa que antecede a fabricação, evoluindo até o processo de fabricação objetivando o uso racional dos recursos e o planejamento para melhor recuperação ou alocação dos resíduos gerados, através da reciclagem ou reaproveitamento. Este trabalho versa sobre este enfoque, voltando-se exclusivamente a resíduos do copolímero aleatório de poli (estireno-co-butadieno) – SBR gerados pela indústria de calçados. Polímeros que devido às ligações cruzadas de suas cadeias pós-processamento não são passíveis de fusão ou solubilização, o que dificulta sua recuperação e acaba, por consequência, levando suas aparas aos aterros industriais.

Mundialmente diversos estudos têm sido realizados para determinar o destino dado aos resíduos de borrachas.

Para Adhikari – De – Maite (2000) a conversão das interligações tridimensionais das borrachas em produtos termoplásticos bidimensionais, flexíveis, plásticos, com baixo módulo, processáveis e essencialmente reticuláveis, simulando as propriedades do elastômero virgem, é denominada de recuperação. Há diferentes tipos de reaproveitamentos com ou sem beneficiamento do resíduo elastomérico. Podem ser utilizados métodos de recuperação química, onde o elastômero é desvulcanizado, ou, recuperação física, onde o resíduo apenas é misturado a uma matriz polimérica. Estudo desenvolvido por Serrano, C. et al. (2001) mostrou ampla variabilidade de tipos de polímeros encontrados entre os resíduos sólidos gerados pelas indústrias calçadistas

na região do Vale do Rio dos Sinos, no Estado do Rio Grande do Sul. Entre eles, destacaram-se as aparas de solados em borracha SBR, somando aproximadamente 25% do total dos resíduos analisados. Material gerado pela confecção de solados na indústria de calçados, cujo maior entrave para a reciclagem ou reaproveitamento é ser um elastômero vulcanizados, que decorre das reticulações presentes em sua estrutura molecular. Essas reticulações geram uma estrutura na forma de uma rede tridimensional, que restringe a mobilidade das macromoléculas, dificultando e inviabilizando o reprocessamento. Neste estudo busca-se valorar estes resíduos de SBR através da recuperação física da borracha. As aparas de SBR são pulverizadas e reincorporadas em uma nova formulação de solado, possibilitando seu reingresso ao processo produtivo.

O estudo da influência do grau de incorporação e do tamanho de partícula do resíduo SBR nas propriedades de um composto do próprio polímero para solado é o foco principal desta pesquisa. Além de propor um avanço nas técnicas de avaliação de resultados através da utilização de metodologias estatísticas de análise de variância (ANOVA) e de regressão linear. Ambas aplicadas, respectivamente, com o intuito de prever o desempenho mecânico da nova formulação. Aplica-se, assim, o princípio das emissões zero onde, segundo Pauli, G., 1994, resíduos devem torna-se insumos de novos processos. Com isto, possibilita-se a diminuição na quantidade de resíduos dispostos em aterros além, de contribuir com o desenvolvimento sustentável.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a utilização de resíduo de copolímero aleatório poli (estireno-co-butadieno) – SBR proveniente da indústria calçadista como carga em composições do próprio SBR.

### 2.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar a influência da concentração do resíduo SBR nas:
  - propriedades mecânicas da composição;
  - propriedades térmicas;
  - características de reticulação;
  - morfologia das diferentes misturas;
  
- ✓ Comparar o desempenho mecânico de formulações contendo diferentes concentrações do resíduo SBR com composições contendo sílica, carga tradicionalmente utilizada em solados;
  
- ✓ Verificar se é possível prever o desempenho mecânico e buscar encontrar um modelo capaz de correlacionar os fatores concentração de sílica e de resíduos de borracha SBR no desempenho de cada propriedade analisada.
  
- ✓ Contribuir para o aproveitamento deste resíduo, diminuindo o passivo ambiental gerado pelo setor calçadista;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, grandes quantidades de borrachas são consumidas mundialmente. Mas quase que integralmente a borracha pós-consumo requer um longo tempo para sua degradação, não somente devido à estrutura reticulada, mas também pela presença de estabilizadores e outros aditivos presentes em sua formulação. Em termos mundiais, a utilização dos pneumáticos e o crescente aumento da produção de veículos deram início a uma fonte permanente de refugos industriais, tornando-se o mais importante item em termos de volume.

#### 3.1 Produção e consumo de borrachas

O desenvolvimento e a industrialização aumentaram o consumo mundial de borracha, e, conseqüentemente houve o crescimento significativo de sua produção, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Produção mundial de borracha sintética

<b>PRODUÇÃO</b> (10 <sup>3</sup> toneladas / ano)	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
<b>América do Norte</b>	2.500	2.790	2.410
<b>União Européia</b>	720	*684	691
<b>América Latina</b>	2.718	2.684	2.502
<b>Demais Países da Europa</b>	1.262	1.297	1213
<b>África</b>	67	71	78
<b>Ásia/Oceania</b>	5.248	5.916	5.926
<b>TOTAL</b>	<b>12.515</b>	<b>13.442</b>	<b>12.891</b>

Fonte: Rubber Statistical Bulletin, 2008

O Brasil é o país da América Latina com maior produção de elastômero sintético, conforme mostra a Figura 1.

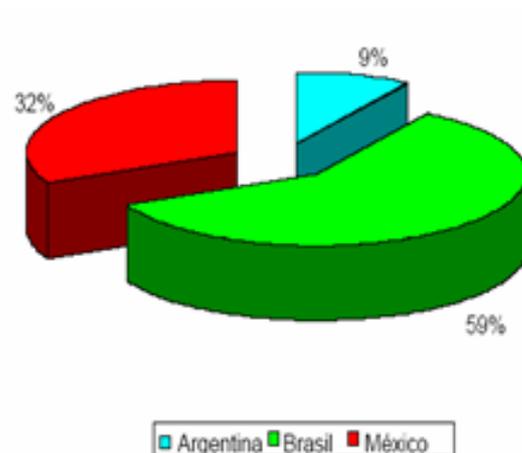


Figura 1 – Produção de borracha na América Latina  
Fonte: TEM/RAIS, 2005

O Brasil também é o país de maior consumo de borracha sintética na América Latina, conforme Figura 2.

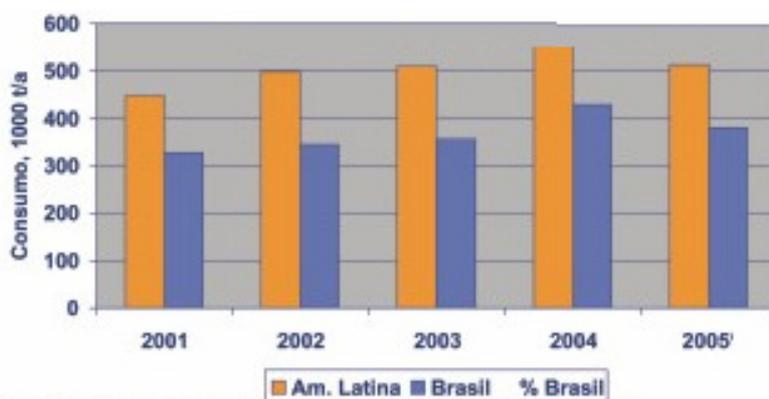


Figura 2 – Consumo de borracha na América Latina  
Fonte: Borracha Atual, 2005

Considerando a atividade de fabricação de artigos de borracha no Brasil, envolvendo o abastecimento de toda e qualquer operação produtiva, a composição deste segmento pode ser demonstrada conforme Figura 3.

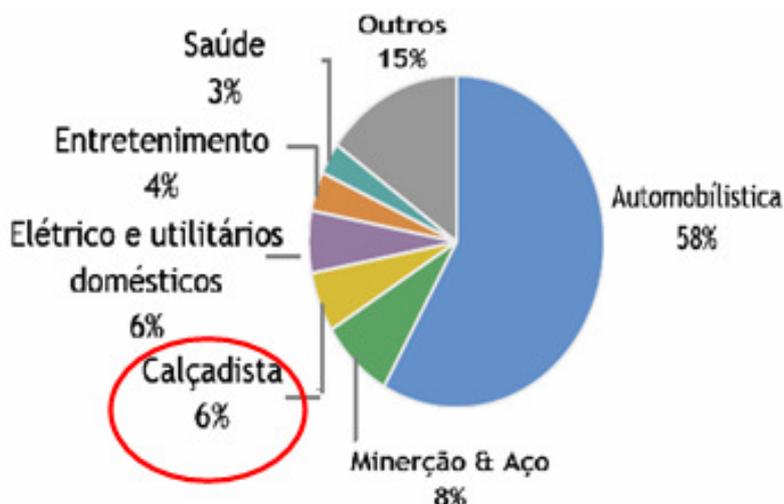


Figura 3 - Produção de artefatos de borracha no Brasil  
Fonte: ARBIAB, 2008

O setor automotivo é o de maior consumidor de elastômeros, seguido pelos eletro-eletrônicos e calçados. De acordo com Juma, M (2006) e Fukumori (2002) os principais elastômeros utilizados na manufatura de pneus são as borrachas SBR e borracha natural NR.

Segundo dados da Associação Nacional das Empresas de Reciclagem de Pneus e Artefatos de Borrachas - AREBOP (2008), o Brasil reciclou cerca de 270 mil toneladas em 2007. Já o descarte estimado é de 330 mil e 350 mil toneladas. Estima-se que pelo menos 50 % dos pneus produzidos estão sendo descartados e dispostos em locais inadequados e que o passivo ambiental seja superior a 100 milhões de pneus. Para o Rubber Manufacturers Association - RMA (2009), considerando apenas os Estados Unidos, o consumo em pneus atinge 295 milhões/ano, o que equivale a mais

de dois milhões de toneladas de borrachas. Os maiores mercados para os pneus pós-consumo são: uso como combustível (54%), produtos manufaturados com borrachas moídas (17%), construção civil (11%), aterros (13%) e exportação (3%). Liu - Mead - Stacer (1998), mostra que há dez anos atrás o destino era o uso como combustível (76%). Mas, apesar da diversificação deste mercado nos últimos anos, ainda 38 milhões de pneus são dispostos em aterros, conforme Figura 4.

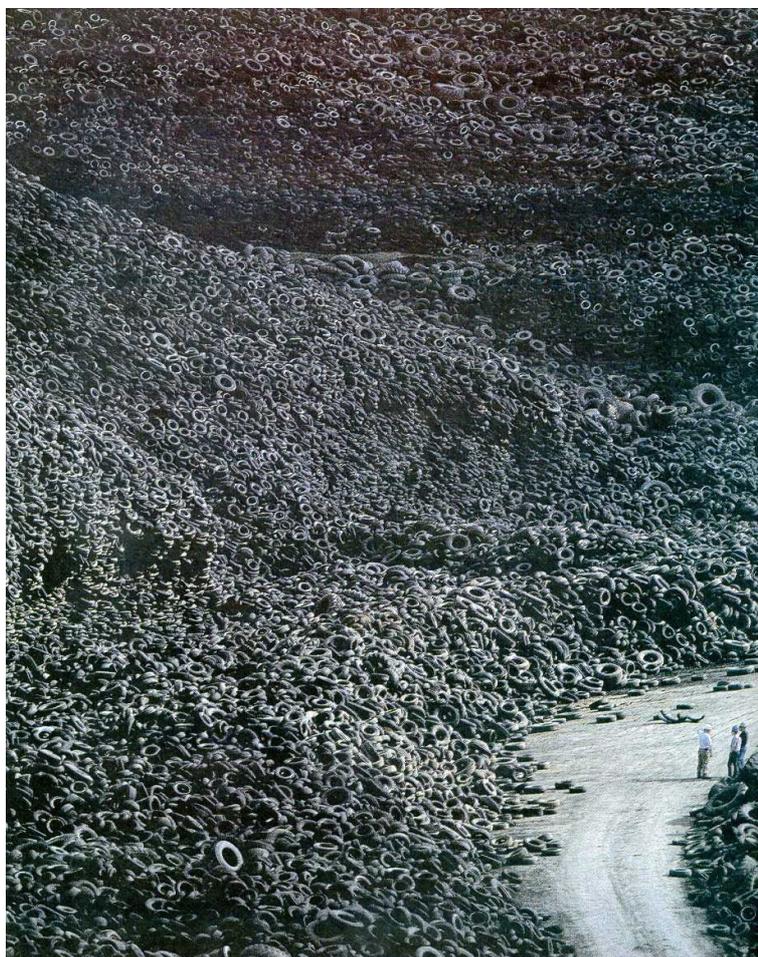


Figura 4 – Descarte de Pneus (USA)  
Fonte: ABES (1998).

Para o SINBORSUL (2009), o segundo maior consumidor nacional de borracha é o setor calçadista, sendo um dos mais fortes segmentos industriais no Estado do Rio Grande do Sul. Apesar do grande aporte e desempenho econômico, principalmente na Região do Vale dos Sinos, este setor é também o detentor de títulos como o de maior gerador de resíduos sólidos industriais. Em 1998, dados do inventário nacional de resíduos sólidos industriais da FEPAM - Fundação de Proteção Ambiental, mostravam que o setor coureiro calçadista, no Estado do Rio Grande do Sul, era responsável por 86 por cento dos resíduos classe 1, perigosos. Estes materiais acabam sendo depositados em lixões ou aterros industriais, conforme Figura 5. Em 2002, houve diminuição na quantidade de resíduos: 49,27 por cento para resíduo classe 1 e 50,73 por cento de resíduos classe 2 A, não-inertes<sup>a</sup>.



Figura 5 – (a) Lixão particular (b) Aterro de resíduo industrial

<sup>a</sup> Classe 2 - Resíduos não-inertes: são os resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Em 2001, Serrano, C.L.R. *et al* identificaram os resíduos sólidos gerados pelo setor calçadista na Região do Vale do Rio dos Sinos. Na definição do plano de amostragem foram utilizados como critérios, além da localização, o porte da indústria instalada, conforme ACI-NH (2001). A pesquisa foi realizada em linhas de produção de calçados femininos destinados aos mercados interno e externo e incluíram coleções de inverno e verão. Os resíduos foram recolhidos ao final de um dia, separados por componentes, pesados e posteriormente identificados.

Também foi determinado o número médio de pares de calçados produzidos e a quantidade de resíduo gerado, por porte de empresa. Os resultados obtidos estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Resíduos produzidos pela indústria de calçados.

Total por Componente	Percentual (%)			
	Grandes	Médias	Pequenas	Total
Não-tecido	0,03	1,66	1,09	0,75
Tecido	5,13	0,56	8,21	3,93
Malha	3,52	0,83	1,25	2,27
Laminados	1,53	9,71	12,24	5,86
Espumas	15,47	2,61	2,51	9,19
Contraforte	7,25	0,57	1,96	4,18
Palmilha	8,77	3,28	2,03	5,92
Sola	11,03	3,82	3,53	7,48
Couro	24,64	25,59	50,61	28,47
Chapas de elastômeros	16,32	43,66	9,49	25,01
Papel e papelão	4,00	3,29	3,25	3,65
Outros	2,34	4,40	3,83	3,27
<b>Total de Resíduos (Kg/dia)</b>	<b>4.402,11</b>	<b>3.033,12</b>	<b>1.154,38</b>	<b>8.588,90</b>

Com base nos dados da Tabela 2 e considerando a geração de 22 dias de produção, se pode afirmar que houve a geração de aproximadamente 189 toneladas/mês de resíduos.

Conforme SERRANO *et al*, (2001 a), há uma grande diversificação de materiais poliméricos presentes entre os resíduos, conforme mostra a Figura 6.

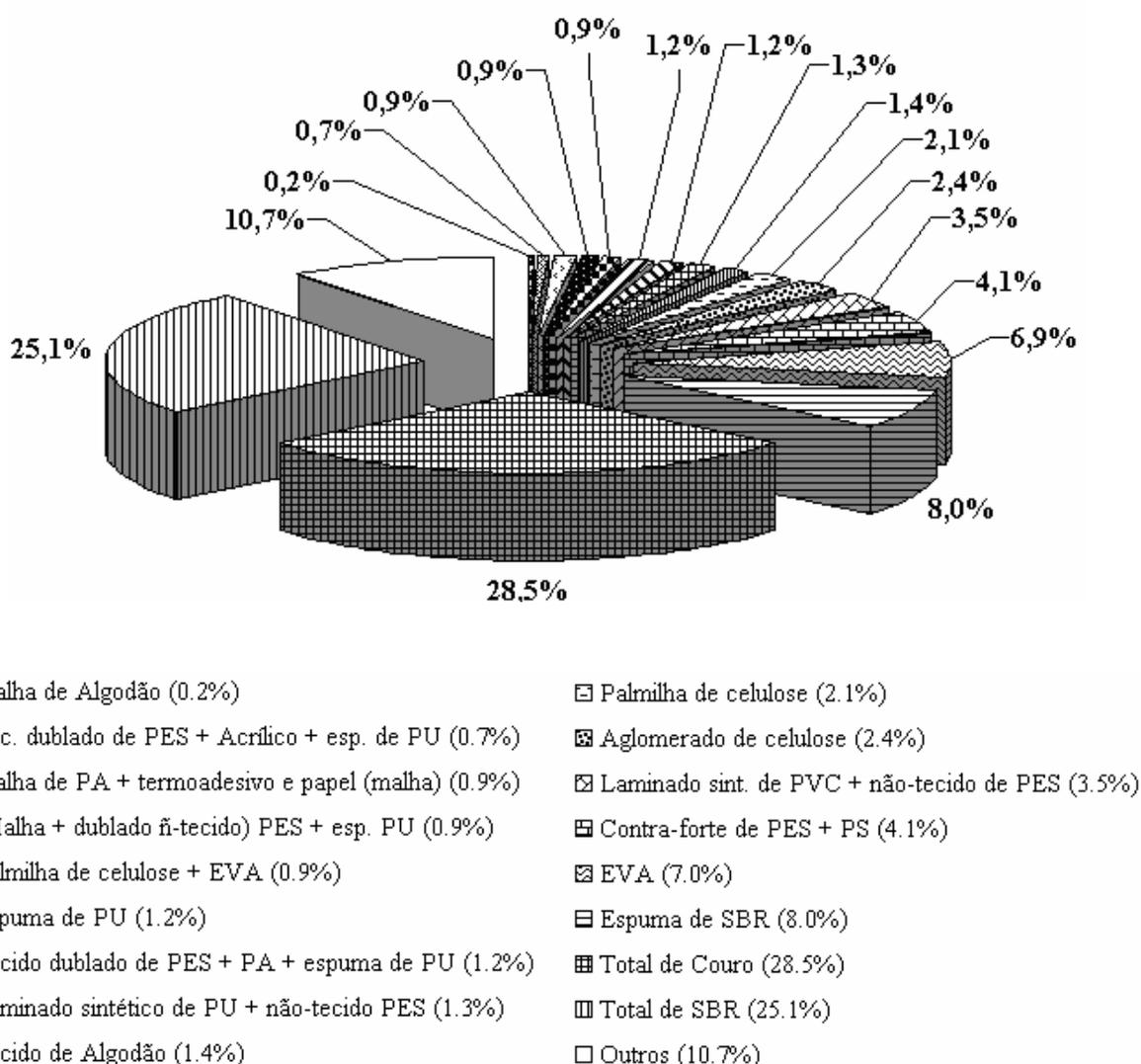


Figura 6 – Resíduos sólidos da indústria de calçados.  
Fonte: SERRANO *et al*, (2001 a),

Destas, aproximadamente 68% são resíduos poliméricos de origem sintética, onde se destacam aparas de borracha SBR. Estas aparas são geradas durante a etapa da construção inferior do calçado, conforme descrito no anexo A. A geração destes resíduos varia de acordo com o tipo de calçado e solado utilizado. O solado pode ser produzido pelo processo de injeção, corte em couro ou em laminado sintético. No processo de injeção são utilizados principalmente polímeros termoplásticos, que devido a sua estrutura de cadeias são passíveis de reciclagem.

Para identificar a origem do elevado volume de resíduos de SBR é necessário identificar os processos de produção de solados.. O destaque para aparas de SBR na pesquisa de Serrano, C.L.R. *et al* (2001) origina-se da produção de solados a partir do processo de laminação.

Segundo Tormento, L.A. (2005), entre os materiais vulcanizados empregados em solados encontram-se inúmeras borrachas, as mais utilizadas são o SBR, a nitrílica, o polibutadieno e a natural, cada qual por uma característica peculiar à aplicação. Por exemplo, a borracha natural é muito utilizada em solas tipo crepe (não vulcanizados) e em calçados masculinos. A Tabela 3 mostra que a escolha do polímero para solado varia em função do tipo de calçado produzido.

Tabela 3 – Materiais para solados por tipo de calçado

<b>Tipo</b>	<b>Couro (%)</b>	<b>EVA (%)</b>	<b>TR (%)</b>	<b>PU (%)</b>	<b>SBR (%)</b>	<b>SBR (%)</b>	<b>PVC (%)</b>	<b>Outros (%)</b>
<b>Masculino</b>	13	8,7	26,8	13,7	<b>16,1</b>	13,3	6,2	2,9
<b>Feminino</b>	4,4	10,9	19,3	34,2	<b>10,2</b>	7	10,3	3,8
<b>Infantil</b>	0,7	2,2	70,2	21,2	<b>1,6</b>	0,1	3,4	0,5
<b>Esportivo</b>	0	21,5	5,9	16,9	<b>44,8</b>	0,5	10,5	0
<b>Segurança</b>	0	0	0	92,8	<b>0</b>	0	0	7,2
<b>Subtotal</b>	<b>4</b>	<b>10,7</b>	<b>24,2</b>	<b>29,9</b>	<b>13,1</b>	<b>5,9</b>	<b>9,2</b>	<b>3</b>
<b>Chinelo</b>	0	1,2	0,2	0	<b>0</b>	98,6	0	0
<b>Total</b>	<b>2,8</b>	<b>7,9</b>	<b>17,1</b>	<b>21,1</b>	<b>9,2</b>	<b>33,3</b>	<b>6,5</b>	<b>2,1</b>

Fonte: NICOLAU (2002).

Pela Tabela 3 pode ser observado que a borracha SBR é um dos polímeros utilizados na produção de solado para calçado feminino. Devido ao alto custo da borracha natural, o SBR tomou grande parte do seu uso ao longo das últimas décadas sendo hoje considerado o elastômero principal na indústria do calçado.

No processo de injeção são utilizados polímeros termoplásticos, que devido a sua estrutura de cadeias são passíveis de reciclagem. Os resíduos gerados por este método são reciclados no próprio processo de fabricação. Conforme Figura 7, os termoplásticos têm substituído os materiais convencionais nas últimas décadas.

	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005
% Mercado								
Couro	22	17	13	10	9	8	7	6
Borracha	58	48	36	24	20	20	21	21
PVC	11	18	27	38	41	40	36	33
TPE	0	4	11	15	16	14	16	17
TPU	1	5	5	6	6	7	8	9
Outros	9	8	8	8	8	11	12	14

Figura 7 – Linha histórica dos materiais utilizados para solados

Fonte: Tormento, L. A (2005)

Pela Figura 7, se observa que a borracha vem diminuindo sua utilização, cedendo espaço para outros materiais como borracha termoplástica - TPE, poliuretano termoplástico - TPU e para poli (cloreto de vinil), PVC. Na prática se observa, entretanto que o uso de borracha ainda é bastante significativo em função do baixo custo do

produto final. Pois, pelo método de prensagem de chapas e posterior recorte do solado, conforme Figura 8, evita-se a construção de um molde para cada número de sola produzido.



Figura 8 – Laminados para solados  
Fonte: Amapá (2009)

Conforme ilustra o anexo A, a maioria das etapas do processo de fabricação de um calçado é manual. Toda construção ocorre a partir de um modelo (gabaritos), gerado pelo setor de projeto de produto já numa escala pré-estabelecida. Na etapa seguinte os diferentes materiais que serão utilizados devem ser cortados, costurados e posteriormente montados. Como a maioria dos materiais é fornecida na forma de rolo ou placa, nesta etapa, devem ser observados o posicionamento e o encaixe de cada modelo, pois disso dependerá o bom aproveitamento da matéria prima. É nesta fase que ocorre a maior geração de resíduos sólidos do processo de produção de um calçado e onde as aparas de SBR são originadas.

De acordo com os critérios da NBR-10.004 (ABNT, 2004) os resíduos de borracha são classificados como 2A, não-inertes e devem ser destinados a aterro de resíduo industrial - classe 2. Mas, nas fábricas de calçados onde não há separação por classe, estes resíduos podem ser contaminados e encaminhados às valas de resíduos classe 1, principalmente devido à mistura com retalhos de couro ao cromo.

Portanto, a escolha do tipo de solado empregado e a não segregação de resíduos é responsável pelo passivo ambiental da indústria de calçados, comprometendo espaços físicos que devem ser monitorados por incalculáveis gerações.

### **3.2 Resíduos de borracha**

Historicamente, a geração de passivos ambientais oriundo da indústria de borracha não ocorre apenas no Brasil. Até o final dos anos 50 apenas um quinto das borrachas usadas nos USA e Europa era recuperada. A expectativa do século 21 é que, devido ao aumento da consciência ambiental, haja maior consumo de borrachas recuperadas. Alguns países já baniram o uso de descartar pneus em aterros. Pelo volume consumido, os pneus são responsáveis por grande parte dos resíduos de borracha. No Brasil, em 2008, de acordo com Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos – ANIP, o setor automotivo colocou no mercado aproximadamente, 64,2 milhões de pneus novos, sendo que 61,5 milhões são resultados da produção nacional e 2,7 importados. Neste mesmo ano, de acordo com a RECICLANIP (entidade voltada para a coleta e destinação de pneus inservíveis que nasceu para consolidar o Programa Nacional de Coleta e Destinação de Pneus Inservíveis, criado em 1999 pela ANIP) coletou 160 mil toneladas de pneus inservíveis. A expectativa para 2009 é de 240 mil toneladas sejam recolhidas, o que equivale a 48 milhões de pneus de automóvel.

Cabe ressaltar que, hoje, o Brasil ocupa o 2º lugar no ranking mundial de recauchutagem de pneus, o que lhe confere uma posição vantajosa junto a vários países na luta pela conservação ambiental.

Segundo o National Approach to Waste Tyres (2001), a não recuperação de resíduos elastoméricos gera diferentes impactos ambientais que variam de acordo com a etapa do ciclo do produto, conforme mostra Tabela 4.

Tabela 4 – Impacto potencial de produtos de borracha

<b>Etapa da Vida</b>	<b>Processo</b>	<b>Impactos</b>
<b>Material Cru</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Produção de borracha natural</li> <li>➤ Produção de borracha sintética</li> <li>➤ Produção e fabricação do aço</li> <li>➤ Produção de vários outros aditivos incorporados</li> <li>➤ Transporte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Diminuição dos recursos</li> <li>➤ Uso de energia.</li> <li>➤ Agricultura (para a NR)</li> <li>➤ Outros desperdícios de emissões atmosféricas, sólidas e líquidas.</li> </ul>
<b>Manufatura</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Produção de componentes básicos (laminados, extrudados, etc.) usados na construção de pneus ou outros produtos vulcanizados e acabados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Uso de energia</li> <li>➤ Emissões atmosféricas, sólidas e líquidas</li> </ul>
<b>Uso</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Consumo do produto pelo tipo de design</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Pneus têm impacto significativo nos veículos, resultando no consumo de energia e geração de emissões, poeira pelo desgaste e rasgamento.</li> </ul>
<b>Reciclagem/ Reuso</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Triturados para recuperação energética ou</li> <li>➤ Perfurados inteiros e esmigalhados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Uso de energia.</li> <li>➤ Emissões atmosféricas, sólidas e líquidas.</li> </ul>
<b>Disposição</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Disposição em lixões</li> <li>➤ Controlados</li> <li>➤ Disposição em aterros não controlados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Lixiviação e erosão</li> <li>➤ Fogo</li> <li>➤ Presença de larvar de mosquitos, vermes, etc.</li> <li>➤ Impacto visual</li> </ul>
<b>Transporte</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Transporte matérias primas</li> <li>➤ Transporte de novos produtos</li> <li>➤ Transporte de produtos usados para disposição ou re-processamento</li> <li>➤ Transporte de pneus usados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Uso de energia</li> <li>➤ Emissões atmosféricas, sólidas e líquidas</li> <li>➤ Ruídos</li> </ul>

Fonte: A NATIONAL APPROACH TO WASTE TYRES (2004)

O impacto pelo uso de composições elastoméricas poderia ter sua extensão diminuída se os resíduos materiais gerados fossem re-manufaturados, usando o princípio da ecologia industrial que, segundo afirma Bendz, D. (1999), considera o meio industrial como parte de um universo mais amplo, o meio ambiente.

Ramos (2001) também afirma que a ecologia industrial consiste na busca do equilíbrio semelhante ao dos ecossistemas naturais. Assim a solução para o problema de uma indústria; como por exemplo, custo da disposição de resíduos, pode estar na união de esforços com outras empresas próximas a ela. Possibilitando o desenvolvimento de novas tecnologias de re-utilização, tornando sua re-manufatura não apenas viável, mas associando-a a vários benefícios como economia de energia e de recursos naturais. Assim, o resíduo gerado por um setor pode ser reaproveitado como matéria prima por ele ou outro. E, considerando estes princípios, um dos caminhos para minimizar o impacto gerado pela sua utilização é a valorização dos resíduos gerados durante seu processo de fabricação ou após o término de sua vida útil, reaproveitando-os como matéria prima reintegrando-os em novos processos.

Neste intuito muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com diferentes enfoques para disposição e recuperação de resíduos de borracha. Para Adhikari – De – Maite (2000), destacam os destinos com ou sem beneficiamento do resíduo de borracha.

Entre os destinos dos resíduos elastoméricos sem beneficiamento são encontrados:

#### **a. Disposição em aterros**

Neste intuito muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com diferentes enfoques para disposição e recuperação de resíduos de borracha. Para Adhikari – De – Maite (2000), se destacam os destinos com ou sem beneficiamento do resíduo de borracha. Entre os destinos dos resíduos elastoméricos sem beneficiamento são encontrados:

Os principais destinos dado aos resíduos de borracha nos países industrializados estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Destino dos resíduos elastoméricos nos países industrializados

Método de Tratamento	França (1996)	Alemanha (1996)	Itália (1996)	Inglaterra (1996)	Bélgica (1996)	Noruega (1996)	Suécia (1996)	USA 2009**	Japão 1998*
Recauchutagem (%)	20	17,5	22	31	20	60	5	-	21
Reciclado (%)	16	11,5	12	16	10	12	12,5	17	19
Energia (%)	15	46,5	23	27	30	28	64	54	48
<b>Aterros (%)</b>	<b>45</b>	<b>4</b>	<b>40</b>	<b>23</b>	<b>5</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>13</b>	<b>-</b>
Exportado (%)	4	16	2	2,5	25	NA	7	3	12

Fonte: Adhikari – De – Maite (2000), Fukumori (1998)\* e RMA (2009) \*\*

No Brasil desde o início de 2002 está em vigor a resolução 258 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA que obriga as empresas produtoras ou importadoras de pneumáticos a dar uma destinação final ambientalmente correta a pneus velhos de automóveis, caminhões, motos e bicicletas. A reciclagem ou destruição é realizada por empresas credenciadas por órgãos ambientais estaduais. No Brasil em 2006, de acordo com Lagarinhos *et al.* (2008), foram reciclados 240,62 mil toneladas de pneus inservíveis, o equivalente a 48,12 milhões de pneus de automóvel. As atividades de laminação, trituração e fabricação de artefatos de borracha representaram 50,02% do total destinado, o co-processamento em fornos de clínquer representou 35,73%, a regeneração de borracha sintética representou 13,22% e a extração e tratamento de minerais 1,03%.

#### b. Uso como fonte de energia

Refugo de borracha pode ser usado como combustível, pois da constituição de um pneu 90% são materiais orgânicos e têm poder calorífico de 32,6 mJ/kg (14.000

BTU) maior que o carvão 18,6-27,9 MJ/kg (8.000-12.000 BTU). Assim, o processo de incineração de borracha pode gerar eletricidade, vapor, etc. (Adhikari, 2000). Pneu moído tem sido queimado em fornalhas de caldeira, mas a obtenção do tamanho reduzido e a própria moagem do pneu tem sido um fator limitante. Além do que, esta técnica gera novos problemas de poluição atmosférica. Adkins (1997) patenteou um processo para reciclar borrachas oriundas de pneus para gerar combustível num processo de oxidação fechada, o qual é livre de emissões perigosas. O processo envolve a decomposição do material elastomérico por oxidação seletiva pelo rompimento das duplas ligações C-C, C-S e S-S. O processo inclui a adição das tiras de pneus automotivos em um banho de isocianato, poliuretano, látex e óleo de soja. A mistura resultante é aquecida a 390 °C por 10 min, obtendo-se óleo, aço, cloreto de vinil e carbono. A adição do óleo de soja ao banho fornece um processo mais seguro e econômico.

Segundo Lagarinhos *et al.* (2008), a Environmental Protection Agency – EPA fez uma simulação de queima de pneus usados em uma câmara de combustão controlada, realizando um estudo sobre as emissões produzidas. Estas emissões caracterizam uma queima real, porém suas concentrações podem não ser representativas. Os dados apresentados revelaram que as emissões de compostos orgânicos semi-voláteis representavam entre 10 a 50 g/kg do pneu queimado, sendo maiores as emissões de hidrocarbonetos mono e poliaromáticos. Verificaram-se, ainda, emissões de outros compostos, como o benzeno, em concentrações maiores que uma parte por milhão (1ppm), podendo constituir risco a saúde pública. Registrou-se também a presença de zinco e chumbo nas emissões gasosas. Os dois subprodutos que constituem o maior risco de contaminação ao meio ambiente são: o óleo pirolítico e as cinzas. Devido às condições de diminuição da quantidade de oxigênio no ar e o calor intenso que se gera durante uma queima incontrolada de pneus, ocorrem reações de pirólise, produzindo como consequência um alcatrão oleoso. Esse produto do óleo pirolítico consiste em uma mistura de nafta, benzeno, tiazóis, aminas, etilbenzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos. Existem igualmente metais como o cádmio, o cromo, o níquel e o zinco.

### c. Co-Processamento

Segundo TRANSFORMA (2002), o co-processamento de resíduos em fornos de cimento, apresenta-se como solução para o problema de destinação final de resíduos industriais basicamente através de três processos: aproveitamento energético; aproveitamento de materiais e processo de inertização.

### d. Métodos físicos e químicos

Ainda de acordo com Adhikari – De – Maite (2000), no destino dos resíduos elastoméricos com beneficiamento, ocorre a conversão de refugos e resíduos de borracha em formas usáveis, que pode se dar pelos métodos físicos, químicos:

No **método físico** – a rede tridimensional é quebrada na presença de diferentes fontes de energia. Devido à quebra, a estrutura molecular de rede tridimensional é transformada em fragmentos de baixo peso molecular, que facilmente possam ser miscíveis em resina virgem durante a composição. O produto pode ser usado como carga. Neste tipo de recuperação, segundo Adhikari – De – Maite (2000) se destacam os processos de recuperação:

- mecânica, termo-mecânica e criomecânico;
- método por microondas;
- ultra-som e
- desvulcanização contínua e desodorização.

Na recuperação mecânica, de acordo com Adhikari – De – Maite (2000), a borracha esfarelada é obtida pela passagem entre dois cilindros e a moagem é feita a altas temperaturas. A decomposição se dá devido ao cisalhamento à alta temperatura. Em vez de cilindros para o refino, também podem ser empregados rotores com uma zona de cisalhamento axial no qual a borracha é friccionada helicoidalmente por ação do rotor. Já na recuperação termo-mecânica envolve a degradação da borracha

vulcanizada. O vulcanizado é inchado em solvente adequado e então transferido para um moinho para formar um pó fino (20  $\mu\text{m}$ ). Este pó de borracha é revulcanizada com ingredientes de cura. O produto assim obtido mostra propriedades levemente inferiores às daquelas do original vulcanizado.

Ainda segundo Adhikari – De – Maite (2000), a recuperação criomecânica o processo de recuperação envolve: primeiro quebrar a borracha em pequenos pedaços na presença de nitrogênio líquido e, posteriormente, transferi-la para um moinho de bolas, no qual, mantida a atmosfera, é transformada em pó fino (de 595 -149  $\mu\text{m}$ ) e é controlado pelo tempo de imersão no nitrogênio líquido e pela abertura da peneira usada. A vantagem do uso deste processo é na alta produtividade da moagem e o produto obtido apresenta melhores características de fluxo que os moídos à temperatura ambiente. A natureza única da morfologia das superfícies das partículas do recuperado facilita a dispersão na borracha virgem não vulcanizada, reduzindo a tendência ao aparecimento de bolhas após a cura.

No método por microondas, uma dose controlada de microondas é usada a um nível de frequência e energia específico em uma quantidade suficiente para clivar ligações carbono-carbono. Assim, o resíduo de elastômero pode ser recuperado sem despolimerização gerando um material capaz de ser recomposto e revulcanizado, tendo suas propriedades físicas essenciais equivalentes ao vulcanizado original. O mecanismo de desvulcanização por energia de microondas gera calor a uma temperatura de 260 °C produzindo uma massa que alimenta uma extrusora que gera uma borracha a temperatura de 90-125 °C. O extrudado pode ser usado como um composto. Scuracchio, C. H. *et al.* (2006) estudaram o uso da borracha de pneu pós-consumo previamente particulada submetida a um tratamento em microondas, pesquisando sobre a influência das variáveis do processo, tais como tempo de exposição e número de etapas de tratamento. Após o tratamento, estes materiais foram caracterizados em termos de suas propriedades térmicas e reológicas. Também foi feita extração de solúveis em soxhlet, para avaliar a quantidade de borracha que foi

efetivamente desvulcanizada durante o tratamento por microondas. A técnica de desvulcanização por microondas foi capaz de gerar um material com propriedades bastante diferentes da borracha vulcanizada original. Dentre as propriedades, a que de maior destaque, no que se refere à possibilidade do material ser reciclado, é a capacidade de fluir e ser moldado. Esta característica, juntamente com a capacidade que o material tem de ser re-vulcanizado, aponta para a grande aplicabilidade da desvulcanização do material por microondas. No entanto, em nenhuma condição de desvulcanização utilizada foi possível obter um material 100% solúvel, ou seja, totalmente desvulcanizado. A análise térmica indicou que ocorre um processo semelhante ao envelhecimento do material durante o tratamento com as microondas.

Para Saron, C; Paulo, G.D. (2007) estudaram a desvulcanização de elastômeros oriundos de pneus utilizando técnica de desvulcanização por microondas combinada com agentes químicos do tipo sal inorgânico e ácido nítrico. O tratamento das amostras apenas com microondas ou combinada com solução de ácido nítrico ou com  $Zn^{2+}$  provoca a desvulcanização de 14% do material. Entretanto, em presença de  $Cu^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  mais  $HNO_3$  e  $Bi^{3+}$  e  $Cd^{2+}$  mais  $HNO_3$  o grau de desvulcanização alcançou valores acima de 50%. A ação mais significativa dos íons metálicos na desvulcanização é verificada com o uso do íon  $Bi^{3+}$ , alcançando graus de desvulcanização de 67% na ausência de ácido e de 60% na presença deste.

Saron, C *et al.* (2007) também estudaram a desvulcanização do SBR contendo negro de fumo em sistema contínuo e em batelada, verificando o grau de reticulação remanescente no material por meio do teor de gel e da estabilidade térmica (TGA). A propagação de micro-ondas no material depende de suas propriedades dielétricas. Para o SBR, a presença do negro de fumo incorporado como carga melhora esta propriedade.

Scagliusi<sup>1</sup>. S. *et al.* (2005) estudaram a utilização do processo de microondas para o reaproveitamento de policloropreno. As amostras analisadas apresentaram

perda nas propriedades físicas como resistência à tensão e alongamento e aumento na dureza.

Método por ultra-som, patenteado por Pelofsky (1973) e por Levin *et al.* (1996). No primeiro, pneus são imersos em um líquido e então submetido a uma fonte de energia ultra sônica onde o volume de borracha é efetivamente desintegrado e dissolvido no líquido. Para obtenção de pó é usada uma radiação de 20 kHz e 100 W. No segundo, a desvulcanização da borracha SBR é realizada a temperaturas de 121, 149 e 176 °C, em diferentes amplitudes de oscilações ultra sônicas. O trabalho mostrou que redes tridimensionais são quebradas dentro de um curto espaço de tempo, em segundos ou menos. Borrachas tratadas por ultra-som tornam-se flexíveis, permitindo seu re-processamento, moldagem e revulcanização.

Há, também, a desvulcanização contínua e desodorização, método desenvolvido por Fukumori (2002) para desvulcanizar borracha oriunda de peças automotivas em EPDM. Após moagem (menos de 5 mm) os resíduos são colocados em um reator com parafuso onde, na primeira zona, são transformados pelo alto cisalhamento e aquecimento rápido, ocorrendo a reação completa de desvulcanização. Na segunda zona, as finas partículas de resíduos vulcanizados tornam-se altamente alongadas pelo carregamento e cisalhamento com os elementos de amassamento de disco, e assim são plastificados. Após a desvulcanização o material é extrudado e resfriado continuamente.

No **método químico** são utilizados compostos químicos como agentes de regeneração. Esses processos apresentam a vantagem de possibilitar a quebra seletiva das reticulações polissulfídicas, sem que ocorra uma ruptura significativa da cadeia principal.

Para Warner, W.C. (1994), vários compostos químicos têm sido investigados para esse fim, tais como: trifenilfosfina e fosfito de di-n-butil de sódio, esses compostos

foram utilizados na regeneração de borracha natural curada com enxofre. A trifenilfosfina converte as ligações polissulfídicas (C-S<sub>x</sub>-C) em ligações monossulfídicas (C-S-C) e, numa menor extensão, em ligações dissulfídicas (C-S<sub>2</sub>-C). O fosfito de di-n-butil de sódio rompe as ligações polissulfídicas, porém deixa intactas as ligações monossulfídicas e as de carbono-carbono (C-C). O autor ainda estudou o uso de reagentes amina-tiol, sistema propanotiol/piperidina que rompe as ligações polissulfídicas, mas deixa as ligações monossulfídicas, dissulfídicas e as de carbono-carbono intactas e o uso do hexano-1-tiol, que rompe tanto ligações polissulfídicas quanto dissulfídicas, contudo as ligações monossulfídicas permanecem incólumes. Relata-se ainda que a ruptura das ligações dissulfídica e polissulfídicas ocorre, principalmente, quando são usadas misturas binárias de tióis e aminas. Também, o fenil-lítio e hidretos de alumínio e lítio rompem ligações dissulfídicas e polissulfídicas, deixando as ligações monossulfídicas intocadas. Há ainda o iodeto de metila, um reagente capaz de romper as ligações monossulfídicas. Infelizmente, há estudos que comprovam ser esse composto um agente carcinogênico.

Rios, R.V.A. *et al* (2006) estudaram a desvulcanização da borracha SBR via oxidação controlada com ácido nítrico. Os resultados sugerem que o ácido nítrico promove dois processos: (i) a desvulcanização por oxidação das pontes de enxofre e (ii) a oxidação da cadeia carbônica levando à formação de grupos -COOH e -NO<sub>2</sub>. Em condições mais drásticas de reação, a cadeia polimérica é fortemente oxidada e se fragmenta formando uma fração altamente oxigenada, de baixo peso molecular e solúvel em água.

Há, também, a recuperação por compostos inorgânicos. Myers *et al.* (1997) desenvolveram e patentearam um processo para recuperação de pneus e dos resíduos de sua fabricação. Os refugos sofrem dessulfurização, a partir de raspas inchadas em solventes como tolueno, nafta, benzeno, cicloexano. Após, adiciona-se um metal alcalino, como o sódio, para a suspensão. O metal cliva ligações cruzadas de mono, di, e polissulfetos da borracha inchada a 300 °C na ausência de oxigênio. O autor sustenta que a borracha assim obtida tem o mesmo peso molecular que a borracha original.

Em 1997, Kohler registrou uma tecnologia utilizando um material chamado De-Vulc®, desenvolvido e patenteado por Sekhar (1995), para retirar enxofre de borracha reticulada. A técnica foi designada por processo De-Link. Nele a recuperação do elastômero curado com enxofre inicia com a mastigação do material em temperaturas abaixo de 50 °C com uma mistura feita de sal de zinco de dimetilditiocarbamato e da mercaptobenzotiazol (na proporção de 1:1 a 1:12) dispersados em dióis e na presença do ácido esteárico, de óxido de zinco e de enxofre. Esta mistura, denominada De-Link é adicionada a raspas de borrachas de pneus ou de outras borrachas vulcanizadas, nas concentrações de 6 partes da pasta para cada 100 de resíduo de borracha em um misturador aberto ou fechado. Tais compostos podem ser usados diretamente em bens moldados, ou, serem misturados a um composto elastomérico virgem. A Tabela 6 mostra o desempenho das borrachas natural e SBR, ambos com 30% da borracha desvulcanizada.

Tabela 6 – Desempenho de borrachas no processo De Link

Amostra	Viscosidade Mooney	Módulo 300% (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Resistência ao Rasgamento (MPa)	Resistência à Compressão (%)
NR	61,9	13,56	29,14	543	3,49	19,5
NR-D	72,3	14,68	27,44	489	2,51	22,0
SBR	96,6	20,88	26,48	358	1,60	15,0
SBR-D	109,2	19,95	24,44	345	1,53	13,6

Fonte: Kohler (1997).

### e. Reuso industrial

nele os resíduos de borracha podem ter diferentes destinos, onde se destacam:

- **Pirólise** – genericamente definido como a decomposição química por calor na ausência de oxigênio. Nele há geração de gás e óleo que podem ser tratados como combustível, possibilitando outras aplicações. Liu - Yang e Cui (1999) estudaram a pirólise de compostos de pneus. A borracha piroliza formando resíduo sólido, óleo e gás; O óleo condensado é separado por fracionamento. O gás é uma combinação de etileno, propileno e butileno. O óleo contém 1% de enxofre. Alta temperatura produz mais gás e menos líquido. O negro-de-fumo é separado por filtro. Farris (2004) propôs a utilização dos resíduos sólidos resultantes da pirólise como plastificante em formulações de borrachas virgens.

- **Mistura Asfáltica** – a adição da borracha ao concreto asfáltico pode ser feita a quente de duas formas básicas: como agregado: quando a borracha triturada é misturada com o agregado e é envolvida pelo ligante asfáltico (CAP), em um processo denominado “à seco” ou “agregado - borracha” ou como modificador do ligante: neste processo o ligante modificado pela borracha é usado para aglutinar as partículas de agregado num processo denominado “úmido” ou “asfalto – borracha”.

Segundo Marcon – Salini (1998) Hesp (1998), os compostos de borracha sintética empregados em pneus possuem excelentes propriedades e, quando misturado ao asfalto, trazem uma série de melhorias ao pavimento. Trazem benefícios em termos de durabilidade da via: geram uma excelente proteção para as diversas camadas do pavimento e diminuem sensivelmente o problema da oxidação do asfalto. Este é mais resistente ao envelhecimento devido à incorporação de anti-oxidantes e inibidores de raios UV existentes na borracha; Tem maior elasticidade, maior coesão e menor sensibilidade a temperaturas extremas. Os compostos de borracha melhoram as características de deformação do composto final, fatores de grande influência na vida

do pavimento. Obtém também maior resistência à trinca e à fratura por congelamento; Há redução do nível de ruído do tráfego. Melhoram as condições de aderência dos pneus dos veículos, beneficiando a segurança dos usuários.

- **Mistura Com Xisto** – ocorre no Brasil a partir de pneus inservíveis, reaproveitados para produção de óleo combustível e gás, na unidade de industrialização do xisto - SIX, em São Mateus do Sul, Paraná. Os pneus cortados são re-processados junto com o xisto, através de tecnologia de pirólise, desenvolvida pela Petrobrás. Segundo Araújo (2002) a capacidade de processamento é de 140 mil t/ano. Os resíduos de pneus, na proporção de 5% são picotados e misturados a 95% de xisto betuminoso em seu processo de pirólise. Sob alta temperatura, o mineral então libera matéria orgânica em forma de óleo e gás.

#### f. **Processo biotecnológico**

neste processo a desvulcanização dos refugos de borracha pelo uso de uma suspensão de bactérias Chemolithotropic com adição de ar, até que o enxofre seja separado parcial ou completamente, na forma elementar ou de ácido sulfúrico.

Segundo Straube (2002) as bactérias de Chemolithotropic, por exemplo, a espécie *Thiobacillus* rompe as pontes do sulfeto da borracha. O método tem custo baixo e sem adição de produtos químicos. O óxido do zinco e outros óxidos de metal são retirados junto com o enxofre. Outros materiais presentes no resíduo de borracha, por exemplo, negro-de-fumo, betumes, e ácido esteárico permanecem na borracha recuperada.

Observa-se que vários têm sido os métodos de recuperação de elastômeros vulcanizados relatados. No entanto, são capazes de reverter apenas parcialmente o processo de reticulação do elastômero. De todos os métodos, os físicos, os químicos e os físico-químicos é que tem possibilitado à obtenção de um material capaz de ser

reprocessado, substituindo parte da borracha virgem em novas mistura. Mas, como uma composição a base de elastômero envolve a adição e mistura de diversos produtos químicos, se faz necessário conhecer as substâncias presentes em cada formulação para definir qual o método de recuperação mais adequado.

### **3.3. Composição Elastomérica**

Um artefato de borracha pode ser fabricado em níveis de qualidade diferentes, apresentando com isso custo e durabilidade diversos, independente do seu aspecto externo. O tipo e a proporção dos componentes são muito variáveis em função das propriedades do produto que se deseja obter.

Para BARLOW, (1993). No desenvolvimento de formulações para compostos elastoméricos utiliza-se um grande número de aditivos como carga, agente de cura, ativador, acelerador, retardador, auxiliar de processo, plastificante, antidegradantes ou antioxidantes, que ajudam a proteger a borracha contra os efeitos de deterioração por envelhecimento, exposição à luz solar e ozônio e outras substâncias com funções mais específicas como, por exemplo, retardantes de chama, agentes de expansão, dentre outros. Cada um desses ingredientes desempenha um papel de impacto tanto nas propriedades quanto no custo da formulação.

Portanto, uma borracha contém produtos com propriedades diferentes, com atuações individuais específicas que ao interagirem entre si formam um sistema complexo. Os principais constituintes de uma formulação de borracha são:

#### **3.3.1 Elastômero**

Segundo Canevarolo (2002), elastômero é um polímero que à temperatura ambiente pode ser deformado repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirado o esforço, deve voltar rapidamente ao tamanho original. É um material orgânico (ou inorgânico) de alta massa molecular (acima de dez mil, podendo chegar a dez milhões), cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades (meros), unidas por ligação covalente.

A escolha do elastômero depende da especificação do artigo a ser fabricado. O primeiro passo é a escolha da família do elastômero de acordo com as propriedades mais importantes e, dentro da família, o tipo, considerando as características de processamento. Conforme as propriedades esperadas escolhem-se um ou mais polímeros.

Segundo PETROFLEX (2004), no copolímero estatístico estireno-butadieno existe aproximadamente 25% de unidades de estireno que estão distribuídas ao acaso entre 75% de unidades de butadieno ao longo da cadeia molecular. Sua fórmula estrutural está descrita na Figura 9.

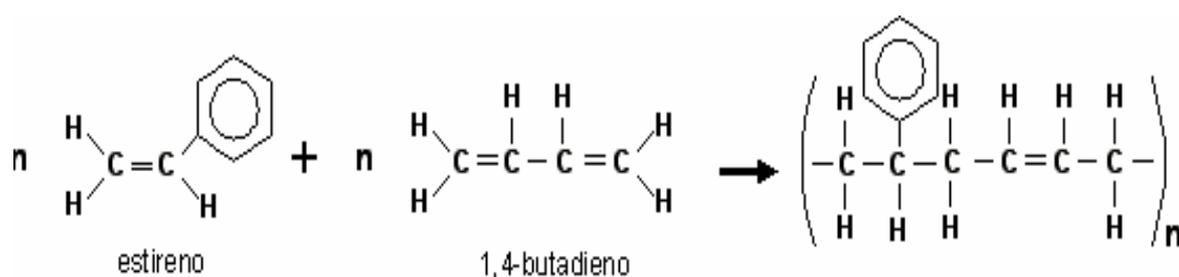


Figura 9 – Fórmula estrutural plana do SBR

Fonte: VULCANIZAR, 2009.

Em sua preparação, o SBR é obtido por copolimerização de butadieno e estireno. Reação que pode ser realizada em solução ou em emulsão (principalmente), esta última podendo ser a quente ou a frio.

Borrachas SBR utilizadas em solados para calçados são preparadas por emulsão. Um sistema por emulsão típico contém água, monômeros iniciadores e um emulsionante. A polimerização inicia no monômero solubilizado na micela de sabão da fase aquosa. A reação é iniciada por radicais gerados pela decomposição de um peróxido ou peroxidissulfato (comumente empregados são  $K_2S_2O_8$ , peróxido de benzoíla, azo-bis-isobutironitrila). Como a velocidade de formação dos radicais livres pelo iniciador é dependente da temperatura as primeiras polimerizações em emulsão eram efetuadas a 50° C ou superiores para obter razoável velocidade de polimerização. É conhecida por técnica à quente. Pesquisas posteriores conduziram à descoberta de outras reações de oxi-redução capazes de gerar radical em número suficiente que imprima velocidade de polimerização adequada a baixas temperaturas (menor que 10°C). É conhecida por técnica a frio. A combinação de peroxidissulfato de potássio com um mercaptano tal como o dodecil mercaptano é usada na polimerização; o mercaptano, nos trabalhos à quente, tem a dupla função de fornecer radicais livres para bloquear cadeias em crescimento, e iniciar o crescimento de outras. Interrompido o processo, encontram-se ainda, grandes quantidades de butadieno e estireno não combinado, o látex é purgado destes monômeros residuais, por vácuo e esgotamento por vapor, que são recuperados e reciclados para novo processamento. Ao látex produzido é adicionado um agente antioxidante, pode-se fazer a extensão com óleo, até o limite de 31%. Seguem-se as fases de coagulação, lavagem, secagem, prensagem e embalagem. A operação de coagulação objetiva a separação das partículas do elastômero, da água contendo resíduos dos produtos químicos utilizados na reação. A operação de lavagem tem a finalidade de reduzir as impurezas dos coágulos do elastômero a um mínimo. Na etapa de secagem, o teor de água é reduzido a um valor menor que 0,4%, utilizando-se ar aquecido. A polimerização do butadieno ocorre pela adição de uma unidade à outra.

De acordo LANEXX (2009) as borrachas de SBR são as mais comercializadas mundialmente e representam cerca de 70 a 75% do mercado. Dois terços da produção mundial de SBR são consumidos na fabricação de pneus. A parte restante é utilizada na fabricação de uma gama muito grande de artefatos, nos quais não são requeridos

valores críticos para propriedade térmicas ou químicas. Entre estes artefatos destacam-se solados e tacões para a indústria de calçados, pisos, tapetes e outros itens domésticos; correias transportadoras, mangueiras, revestimentos de cilindros, pneus de bicicleta, rolhas, arruelas, gaxetas e um grande número de outros componentes industriais. Cerca de 10% da produção mundial de SBR são comercializados sob a forma de látex, incluindo látices modificados, como os carboxilados e os com vinil piridina. Esses látices encontram aplicação na fabricação de espumas de látex e laminados de espumas, indústria do papel, impregnação de tapetes e pisos sintéticos, revestimentos de paredes, vedantes e adesivos, emulsões asfálticas etc.

Quanto às propriedades o elastômero SBR em relação à borracha natural, o elastômero SBR apresenta maior resistência à abrasão, maior resistência à flexão, ao calor, melhor retenção e uniformidade de cor. Porém, apresenta uma resiliência bem menor. Em seu processamento possui maior estabilidade de plasticidade, menor tendência a pré-vulcanização, ciclo de mistura mais curto, menor tendência à reversão e deste modo de perder propriedades.

### **3.3.2 Sistema de Reticulação**

A reticulação consiste na formação de redes moleculares por ligações químicas cruzadas que unem cadeias poliméricas independentes. Na estrutura dos elastômeros vulcanizados, sintéticos ou naturais, estas ligações são obtidas pela introdução de agentes de reticulação, formando uma rede tridimensional, não muito rígida. Ao submeter-se o elastômero a um esforço, deforma-se a rede sem haver rompimento dos pontos onde se formaram as ligações cruzadas; cessado o esforço, a rede volta à sua posição inicial. Este comportamento é responsável pela principal característica do

material: a elasticidade. Se a concentração do agente de reticulação introduzida for muito elevada, esta propriedade pode ser atenuada ou mesmo perdida.

De acordo com Perez *et al.* (2006), o sistema são usualmente formados por enxofre, acelerador e óxido de zinco como ativador. O enxofre elementar é convertido em uma variedade de ligações poli-sulfídicas cuja distribuição depende do tipo e da quantidade do acelerador utilizado, bem como do tempo, da temperatura, da razão molar entre acelerador e enxofre e da concentração do ativador.

Para Costa, H et al. (2003) num sistema típico de reticulação para elastômeros insaturados também são usados um ácido graxo (geralmente ácido esteárico) e um ou mais promotores orgânicos. A reação ocorre em uma faixa de temperatura de  $150 \pm 30$  °C. Para elastômeros saturados, a vulcanização é conduzida através de radicais livres gerados por peróxidos, compostos halogenados ou radiação de alta energia. Segundo estes autores, os fatores a serem considerados na seleção dos sistemas de vulcanização devem incluir o tipo de elastômero, o tipo e a quantidade de óxido de zinco e ácido graxo. A eficiência do ácido esteárico como co-ativador na vulcanização deve-se à sua solubilidade no elastômero, peso molecular e ponto de fusão, a velocidade de vulcanização, a resistência requerida à fadiga e às condições de serviço.

### 3.3.3 Cargas

Segundo MARTINS *et al.*, 2002, cargas são classificadas como inertes, quando o objetivo da sua introdução nas formulações é baixar o custo do artefato, ou reforçar, caso também contribuam para melhorar as propriedades do polímero base. O termo reforço, em tecnologia de polímeros, significa aumento do desempenho mecânico,

principalmente em resistências ao rasgamento, à tração e à abrasão. O reforço causado por cargas é mais efetivo em elastômeros não-cristalizáveis.

Também para Dias (1982) os componentes conhecidos como cargas são utilizados em composições elastoméricas com dois objetivos: reforçar, ou seja, conferir características físico-mecânicas melhores e/ou reduzir custos. Na produção de componentes de borrachas as cargas afetam estes dois fatores. As cargas utilizadas com o objetivo preponderante de reforçar são chamadas ativas ou de reforço. Aquelas que simplesmente aumentam o volume, reduzindo o custo, são chamadas cargas inertes, diluentes ou de enchimento.

As cargas podem ser classificadas de acordo com sua composição química ou estrutura morfológica, conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Classificação das cargas quanto à composição e morfologia

<b>POR MORFOLOGIA:</b>	<b>POR COMPOSIÇÃO:</b>
CRISTALINAS - Fibras - Plaquetas - Poliedros - Massas Irregulares	INORGÂNICAS - Carbonatos - Hidróxidos - Óxidos - Metais - Silicatos - Sulfitos
AMORFO - Fibras - Flocos - Esferas Sólidas - Esferas Ocas - Massas irregulares	ORGÂNICAS - Celulose - Ácido esteárico - Polialqueno - Poliamidas - Poliaminas - Poliaromáticos - Poliésteres - Proteínas

Fonte: ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY (1982).

A maioria dos produtos fabricados com elastômeros contém determinada concentração de carga, e suas propriedades físicas e características de processo dependem, em grande parte, da natureza e da concentração da carga utilizada. Não se conhece nenhum material que satisfaça todos os requisitos para ser considerada carga completa, uma vez que, são muitas as características exigidas num artefato elastomérico. Entre elas destacam-se o baixo custo, baixa densidade, estabilidade térmica, obtenção rápida e fácil, neutralidade química, fácil manipulação e não tóxico.

### 3.3.3.1 *Características das Cargas*

As principais características das cargas, que por interagirem com os polímeros, influenciam as propriedades de reforço das composições elastoméricas, de acordo com Halim, S.F. *et al.* (2009), Voet (1980) são:

- Área superficial: carga com uma área superficial inferior a 15 m<sup>2</sup>/g tem pouco ou nenhuma ação de reforço. Assim, são excluídos produtos como argilas e carbonato de cálcio natural. O tamanho da partícula está diretamente relacionado à área superficial por simples considerações geométricas, na ausência de porosidade. Por isso, partículas pequenas são necessárias quando se deseja reforço e partículas maiores quando é apenas carga de enchimento.

- Morfologia dos agregados: partículas elementares de carga podem aglutinar-se em agregados de formas irregulares. Por sua vez, esses agregados, podem formar grandes aglomerados por ação das forças atrativas do tipo Van Der Waals. Estas estruturas tridimensionais dos agregados formam volume dentro da matriz de borracha.

- Porosidade: partículas frequentemente são porosas. Em particular a presença de microporos, de diâmetros inferiores a 0,5 nm, exclui parte da superfície da partícula da interação com as moléculas do elastômero, deste modo influenciando no reforço.

- Características químicas da superfície: de grande importância na partícula é a presença na superfície de sítios ativos, permitindo a interação química com o elastômero. A eliminação destes sítios, por tratamento com calor, reduz a ação de reforço da carga.

### 3.3.3.2 *Escolha das Cargas*

Durante as últimas décadas, a indústria da borracha tem estimulado o interesse por produtos não dependentes do petróleo e que exijam menos gasto de energia para sua produção. Muitas cargas para elastômeros têm origem em fontes naturais.

O uso de cargas inorgânicas pela indústria de elastômeros data da primeira metade do século dezanove. A proposta original era apenas reduzir o custo da borracha natural. Hoje há centenas de cargas inorgânicas e orgânicas que melhoram a desempenho dando à composição elastomérica várias opções na escolha custo-benefício. As vantagens no uso de diluentes minerais são a reduções de custo e a diminuição da concentração de polímero na mistura.

De acordo com Lewin et al (2005), entre as cargas estão minerais ou rochas como o calcário (calcita, dolomita), o filito, a mica (muscovita, flogopita, biotita), sílica (quartzo, zeólita), talco, pirofilita (agalmatolito), gesso, barita, wolastonita, esmectita (bentonita, montmorilonita, hectorita, saponita) e illita .

A concentração ótima de carga em uma composição é geralmente determinada pelo balanceamento funcional de todas as propriedades físicas da composição em relação ao custo.

### 3.3.3.3. Tipos de Cargas

#### a. Cargas Brancas

Há vários tipos de cargas brancas. Mas, com o surgimento da sílica precipitada houve um grande avanço no que se refere à obtenção de produtos brancos com boas propriedades físico-mecânicas. A Tabela 8 apresenta as principais propriedades de algumas cargas brancas.

Tabela 8 – Propriedades das cargas brancas

Determinação	Sílica Pirogênica	Sílica Precipitada	Silicato de Alumínio	Silicato de Cálcio	Carbonato de Cálcio
Perda por secagem %	< 1.5	4 a 7	5 a 9	5 a 9	< 1
Perda por calcinação %	0 a 2	8 a 12	12 a 17	13 a 17	< 40
Teor de SiO <sub>2</sub> %	98.5	83 a 90	65 a 73	63 a 80	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0 a 0.05	0.3	7 a 10	-	-
CaO %	-	-	-	4 a 19	< 55
Na <sub>2</sub> O %	-	2.5	7 a 9	1 a 3	-
Superfície BET, (m <sup>2</sup> /g)	100/500	40 /250	60/180	35/80	10/30
Tamanho médio partículas (nm)	7/16	15/100	20/50	30/50	30/35
Absorção de DBP %	-	175/285	170/220	165/220	50
pH (4 e 5 % em água)	3.6 / 4.3	6 a 9	6 a 9	9 a 10	8

Fonte: VULCANIZAR, 2009.

A **sílica** natural que constitui 50 % da crosta terrestre é a principal matéria prima, encontrada sob a forma de quartzo (sílica cristalina anidra) ou kieselguhr (sílica amorfa hidratada). Em 1950 os fabricantes de composições elastoméricas começaram a utilizar as sílicas sintéticas como cargas de reforço. A produção de sílicas precipitadas (RODHIA, 2003), inicia-se pela solubilização de areia em soda fundida, obtendo-se silicato de sódio. A sílica é precipitada por ácido sulfúrico, lavada e seca. O sílico aluminato de sódio,  $4xSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$  é obtido pela reação de silicato de sódio com sulfato de alumínio.

Segundo GARBELLOT (2003), as características dos produtos obtidos dependem do controle rigoroso de diversos parâmetros, como pH, concentração dos reagentes, temperatura, velocidade de agitação e velocidade de incorporação dos reagentes. A sílica e o sílico aluminato de sódio são constituídos de partículas primárias de diâmetro na ordem de 20 a 30 nm. Estas partículas não existem isoladamente e sim em forma de agregados coesos e indestrutíveis com diâmetro compreendido entre 80 e 200 nm, os quais formam aglomerados com coesão menos intensa e que podem ser destruídos por moagem. Os aglomerados apresentam diâmetros superiores a 10  $\mu m$ , conforme Figura 10.

A característica mais importante de uma sílica, sob o ponto de vista de reforço, é sua área superficial, que está relacionada com tamanho de partícula e com a porosidade. A área superficial externa, área acessível ao polímero, é determinada por absorção de brometo de cetil trimetil amônia, ensaio conhecido por CTAB.

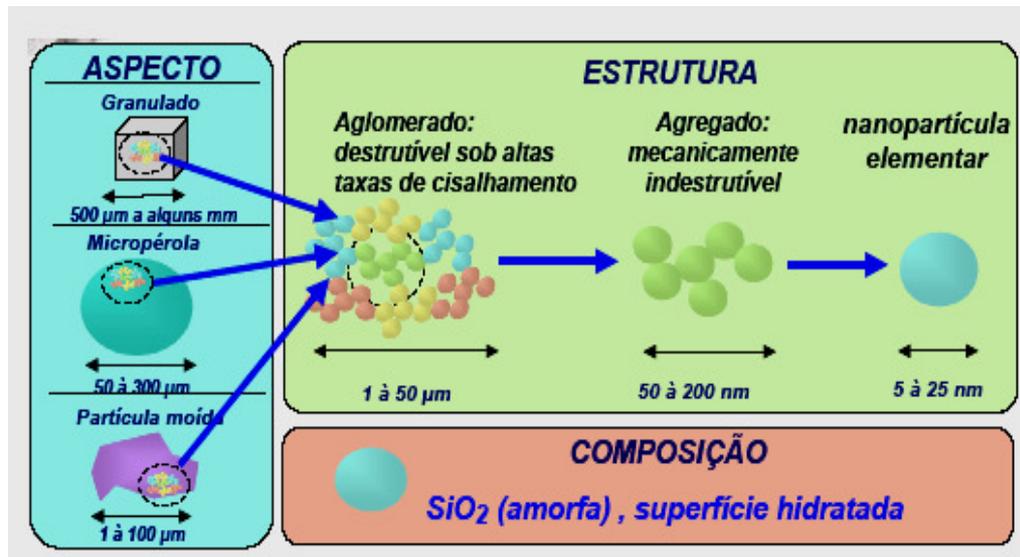


Figura 10 – Tamanho de partícula da sílica  
Fonte: GARBELLOTT (2003).

A área superficial total que inclui a porosidade das partículas de sílica é determinada por absorção de nitrogênio, ensaio conhecido por BET. A porosidade da sílica é uma das características responsáveis pelo consumo de aceleradores e pelo retardamento da vulcanização.

A sílica precipitada é utilizada como carga de reforço na indústria de artefatos elastoméricos, principalmente nos segmentos de solados para calçados, pneus e peças técnicas. Permite a fabricação de artefatos brancos, coloridos ou transparentes com excelentes propriedades físicas.

Segundo Costa *et al.* (2003 - a) carga como a sílica influencia de modo adverso a vulcanização e exige que novos ingredientes sejam incorporados às formulações, tais como aminas ou glicóis. Os ativadores indicados são: dietilenos glicol (DEG), polietileno glicol (PEG) e trietanolamina (TEA), numa proporção de 2 % sobre o total de sílica precipitada. Em outro estudo, Costa *et al.* (2003 - b), afirma que a sílica é, juntamente com o negro-de-fumo, a carga de reforço mais usada em polímeros, em particular em composições elastoméricas. O caráter ácido da sílica, no entanto, provoca retardamento da reação de vulcanização se nenhuma substância que possa corrigir o

pH for adicionada. Outro problema é o fato de ser uma carga relativamente cara e, por conseguinte, produzir vulcanizados onerosos. Portanto, a busca por materiais que possam substituir total ou parcialmente a sílica, sem prejuízo das propriedades, torna-se importante.

Há várias outras cargas brancas que podem ser empregadas em formulações de borrachas:

- Menough (1987), afirma que o caulim (silicato de alumínio hidratado) é depois da sílica, a carga branca mais usada. Segundo Florea (1986), há dois tipos de caulim que diferem entre si quanto a área superficial: o rígido (22-26 m<sup>2</sup>/g) produz um composto elastomérico duro e o frágil (8-15 m<sup>2</sup>/g), que confere menor dureza à composição. Há também o carbonato de cálcio pulverizado utilizado como carga inerte com o objetivo específico de baixar custo. Há o carbonato de magnésio, carga muito utilizada antes do surgimento das sílicas precipitadas. É utilizado em compostos translúcidos, que necessitem de boas características mecânicas. Ainda há o talco, silicato de magnésio hidratado (4SiO<sub>2</sub> 3MgO H<sub>2</sub>O), que confere as mesmas características do carbonato, mas com a vantagem de ser mais resistente aos ácidos, apresentar melhor resistência dielétrica e melhor acabamento.

### ***b) Negro- de- Fumo***

Esta carga de reforço ocupa um lugar de destaque na indústria por diversas razões, entre as quais, melhora de propriedades físicas e mecânicas dos compostos e artefatos, faz com que o composto tenha seu custo reduzido e não aumenta de forma considerável a densidade da composição. Atua, também, como pigmento além de outras variações nas diversas propriedades. Pó preto, obtido por combustão incompleta de óleo ou gás. Trata-se de um derivado do petróleo. Dependendo do processo de fabricação, são obtidos diferentes tipos de negro-de-fumo com poder de reforço variável, que depende, principalmente, da área superficial e da estrutura de suas

partículas. É constituído em 90 a 99 % de carbono. O restante são outros elementos como: hidrogênio (0,05 a 0,6%), enxofre (0 a 1 %), oxigênio (0 a 3,5 %) e cinzas (0 a 1 %)

### c) *Fibras*

Nos últimos anos um grande interesse mundial tem surgido pelo desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental. Neste contexto os materiais poliméricos sintéticos têm recebido especial atenção por originarem várias questões que devem ser focalizadas, principalmente a não-biodegradabilidade e a dificuldade de reciclagem, o que acaba por gerar um grande acúmulo deste tipo de material em depósitos, lixões e na própria natureza.

A Figura 11 apresenta alguns valores de propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas como reforço em materiais compósitos segundo Bledzki, A. K. & Gassan, J. (1999).

Fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Alongamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Modulo de Young (GPa)
Algodão	1,5-1,6	7,0-8,0	287-597	5,5-12,6
Juta	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5
Rami	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128
Linho	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
Sisal	1,5	2,0-2,5	5511-635	9,4-22
Fibra de côco	1,2	3,0	175	4,0-6,0
Vidro-E	2,5	2,5	2000-3500	70,0
Vidro-S	2,5	2,8	4750	86,0
Aramida (normal)	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63,0-67,0
Carbono (padrão)	1,4	1,4-1,8	4000	230,0-240,0
Curauá	1,4	4,2	890-4.200	50,4

Figura 11 – Propriedades mecânicas de fibras  
Fonte: Bledzki, A. K. & Gassan, J. (1999).

De acordo com Marinelli, A. L. *et al.* (2008), várias pesquisas e trabalhos na área de compósitos poliméricos foram e estão sendo realizados para garantir à preservação ambiental. Dentre as pesquisas nesta área, que vêm crescendo e que aparecem em destaque, são as que buscam a aplicação para modificadores naturais, principalmente quanto à utilização de fibras naturais. Segundo os autores, no Brasil, existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. As fibras e cargas naturais vegetais, originadas ou não de resíduos, citadas na literatura especializada como potenciais modificadores de polímeros termoplásticos são: Fibras nativas brasileiras: sisal, coco, juta, rami, curauá, fibra de bagaço de cana de açúcar e soja. No exterior são as fibras kenaf, hemp. Ainda tem os amidos, resíduos de madeira, casca de arroz, trigo e outros cereais.

Ainda segundo Marinelli, A. L. *et al.* (2008), as fibras naturais são aplicadas como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas e, mais recentemente, a utilização como materiais absorventes de metais pesados no tratamento de resíduos industriais, entre outras aplicações. A desvantagem é que no processamento ocorre a formação de vapores com a consequente formação de um produto poroso. A presença de água absorvida pode também agravar a degradação térmica do material celulósico. Porém há muitas vantagens na utilização de fibras de vegetais são: materiais renováveis e sua disponibilidade podem ser considerados ilimitados; são menos abrasivas que as fibras artificiais usualmente utilizadas como reforço, como, por exemplo, fibra de vidro, e assim geram um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento; são materiais biodegradáveis, característica crucial para componentes que após esgotar a sua vida útil devem ser descartados; os compósitos reforçados com fibras naturais, que também utilizam matrizes biodegradáveis, são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente e podem ser compostados ao final de sua utilização; possuem baixa densidade e alta deformabilidade quando comparadas com materiais similares neste campo de aplicação; e apresentam baixo custo, em relação aos reforços atualmente empregados. Estudos sobre a estrutura interna de fibras vegetais mostraram a presença de impurezas naturais e artificiais na superfície dessas fibras provenientes do

beneficiamento. Esses resíduos presentes na superfície das fibras diminuem a adesão quando estas fibras são utilizadas em materiais compósitos. Os autores recomendam o uso de agentes de acoplagem/compatibilização para promoção de uma melhor interface fibra/matriz e auxiliares de fluxo para aumento da processabilidade também devem ser utilizados.

Muitas fibras de origem vegetal têm sido estudadas adicionadas a elastômeros, entre elas se destacam a fibras de celulose, onde paredes de células colapsadas de vegetais cujo formato aproxima-se ao de uma fita.

Costa *et al.* (2002) estudaram composições não-vulcanizadas de borracha natural com celulose regenerada (preparadas por co-coagulação de misturas de látex natural e xantato de celulose). Os resultados mostraram uma excelente dispersão da carga celulósica na matriz polimérica e sua grande influência nas propriedades viscoelásticas da NR sem, no entanto, modificar o perfil do comportamento reológico desta borracha. Anthoine, G. *et al.*, 1976 já havia constatado que fibras curtas aderidas à matriz polimérica têm maior poder de reforço em sistemas elastoméricos constituído por borracha natural/estireno-butadieno do que em poli (etileno-propileno-dieno).

- **Fibras de Coco** - Bledzki, A. K. & Gassan, J. (1999) e Arumugam - Tamare Selvy - Venkata Rao (1989) pesquisaram diferentes formulações de elastômero com concentrações diversas de fibras de coco, como agentes de reforço. Observaram que a interação entre o elastômero e a carga foi melhorada pela adição de agentes de ligação, como o resorcinol-formaldeído, comprovado pelo bom desempenho nas propriedades mecânicas.

Trabalho realizado por ISHIZAKI, M.H. *et al.* (2006) em compósitos polímero-fibra celulósica, a matriz polimérica é responsável pela distribuição da tensão aplicada ao compósito e sua escolha é limitada principalmente pela temperatura necessária ao processamento, já que as fibras lignocelulósicas degradam em temperaturas elevadas.

Desse modo, a temperatura de processamento deve ser tal que permita a obtenção de misturas homogêneas, sem ocorrência de degradação de fibra.

- **Fibras Curtas de Seda** – Setua – De (1983) mostraram que a seda pode ser utilizada como carga de reforço para a NR. Sua estrutura celular assemelha-se a uma fibra sintética, contendo muitos grupos funcionais reativos (como  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ , e  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) na superfície, melhorando resistência ao desgaste. Porém há aumento na dureza e redução na resiliência e no alongamento a ruptura.

- **Fibras de Juta** – Murty – De (1982) estudaram o efeito de diferentes sistemas de ligações e concentrações de juta nas propriedades físicas da NR. Observaram a ligação entre a fibra de juta e a matriz polimérica é fraca sem um agente de ligação (resorcinol e hexametilenotetramina). Em outro trabalho Murty – De (1984) estudaram as características de processamento, inchamento anisotrópico, e propriedades mecânicas de fibras curtas de juta e de vidro, reforçando uma composição do SBR. Observa-se que a juta produz melhor reforço que o vidro. Portanto, no uso de fibra pode-se afirmar que a melhor dispersão na matriz polimérica ocorre quando as fibras são pré-tratadas (encapsuladas em filme), gerando um melhor desempenho mecânico na composição. Todas as técnicas convencionais para processamento de elastômeros são aplicáveis para composições de borrachas contendo fibras. Entretanto, sempre que uma composição contendo pequenas fibras é obrigada a escoar, as fibras alinham-se em uma direção preferencial, que mostra reforço superior. Orientação aleatória é obtida somente quando a cinética de escoamento é controlada cuidadosamente, para que haja um balanceamento na orientação das forças em todas as direções.

#### ***d) Cinza de casca de arroz***

Costa et al. (2003 b) estudaram sua incorporação em borracha natural (NR). Foi observado que a adição da cinza da casca de arroz aumenta a velocidade de reticulação. Haxo – Mehta (1975) pesquisaram a utilização da cinza de casca de arroz

como carga para composições elastoméricas. A cinza contém considerável quantidade de sílica (86-97,3 %). É um material fino (72 % é menor que 200 mesh) e com área superficial alta (BET de 30-60 m<sup>2</sup>/g). Os dados mostram resultados superiores às sílicas minerais. Resultados equivalentes foram encontrados em reforço e outras propriedades ao negro-de-fumo, com partícula entre 201 a 500 nm. Costa et al. (2003 b) estudaram sua incorporação em borracha natural (NR). Foi observado que a adição da cinza da casca de arroz aumenta a velocidade de reticulação.

### 3.4 Interações presentes entre elastômeros e cargas

Estudos sobre o comportamento morfológico das interações entre cargas e matriz polimérica, bem como o efeito do grau de incorporação na determinação das propriedades de uma dada formulação, têm sido caracterizados por diversos autores, ao longo dos últimos anos.

Leblanc, Jean. L. (2000) afirma que as fortes interações entre o elastômero e as cargas de enchimento são as responsáveis pelo desempenho do composto. De acordo com o autor, estas interações conduzidas são definidas pela morfologia do polímero e da carga presente. Uma típica interação mecânica é a oclusão de moléculas de elastômero em agregados de cargas. Aqui o efeito de reforço é hidrodinâmico, desde que as moléculas poliméricas oclusas sejam, ao menos parcialmente, protegidas da deformação pelo agregado. Interação física (adsorção) conduz a formação de limitado número de camadas parcialmente imobilizadas de moléculas de polímeros ao redor de partículas de carga. Interação química conduz a uma ligação permanente entre a partícula de carga e o elastômero, podendo ser direta, pela reação do elastômero com o sítio ativo da partícula, ou indireta, por meio de agentes acopladores, geralmente materiais bifuncionais capaz de ligar-se a carga e ao polímero. Outra forma de interação química é o enxerto direto de cadeias poliméricas

em sítios ativos de cargas. Também para Voet (1980) as interações mecânica, física e química entre partícula e elastômero são as responsáveis pela aderência e pelo poder de reforço no uso do negro-de-fumo como carga.

Conforme Mascia (1982) alguns polímeros têm a capacidade intrínseca de formar fortes ligações interfaciais, como as pontes de hidrogênio. As cargas inorgânicas de natureza hidrofílica facilitam o acúmulo de água na interface e assim favorecem a sua difusão através de uma matriz polimérica. Estas ligações são fracas ou deterioram-se com o envelhecimento em meio úmido. Por esta razão as fibras são pré-revestidas com os agentes de acoplamento, como os silanos e titanatos,

Segundo Calvi (1992), na utilização de negro-de-fumo o mecanismo de reforço ocorre devido à interação mecânica, onde o elastômero penetra nos espaços formados pela ruptura de seus aglomerados durante o cisalhamento na mistura. Siqueira *et al.* (2001) constatou que a diminuição no teor de negro-de-fumo numa formulação elastomérica, conjuntamente com o aumento de cargas minerais, leva a um desempenho inferior. Esta afirmação se baseia na maior compatibilidade do negro-de-fumo com o elastômero, acarretando características de reforço no compósito, em comparação à interação da carga mineral com o polímero. Já, para Mingshi – Huanzihi (1987) o grau de reforço fornecido pelo negro-de-fumo depende da estrutura de rede, tamanho de partículas, características de interface e da natureza da interação carga-polímero nesta interface. Em geral força de Van der Waals são suficientes para aumentar o reforço, mas para reforços superiores deve haver um alto grau de adesão entre carga e polímero, produzido pela interação química e física entre as moléculas livres. Entretanto ligações e oclusões de borracha são freqüentemente usadas como critério de interação carga-polímero.

Legrand *et al.* (1992) estudou a influência da adição de sílica e negro-de-fumo através da espectroscopia NMR, em elastômeros polibutadieno e SBR. Observaram que a incorporação das cargas no elastômero está associada com a formação de ligações nas borrachas, as quais resultam de interações entre a superfície do sólido e o

polímero. Estas interações são dependentes da reatividade do sólido e afetam a mobilidade das cadeias poliméricas nas proximidades das partículas sólidas.

O mecanismo de reforço, ao se utilizar carga branca, não obedece, necessariamente, aos mesmos princípios que o negro-de-fumo, apesar de que na superfície das partículas de sílica também exista hidrogênio e grupos hidroxilas.

Voet, A., 1980, evidencia que a interação entre sílica e elastômero é prejudicada pela existência de agregados não dispersos na matriz elastomérica, o que faz com que haja um decaimento nas propriedades mecânicas.

Para Silva, M. E. (2005), o uso de cargas como sílicas e silicatos podem perder seu caráter reforçante pela presença de íon de zinco (usado como ativador de reticulação) que se fixa na superfície da partícula, absorvendo grande quantidade de aceleradores, impedindo a reticulação eficiente.

O ácido esteárico atua como catalisador para esta interação sílica-zinco durante a mistura e vulcanização. Para evitar a fixação do íon zinco é necessário recorrer ao uso de um glicol. Este, além de impedir a interação sílica-zinco, ativa a cura. A temperatura durante a mistura também é observada, pois o excessivo calor pode retirar a umidade livre da superfície da partícula, retardando sensivelmente a velocidade da vulcanização. O uso de glicóis mantém esta umidade.

As sílicas e silicatos são hidrófilos o que os torna menos compatíveis com borracha a base de hidrocarbonetos. Esta afinidade com a umidade residual da borracha afeta o seu desempenho, pois cargas "hidratadas" eliminam facilmente estas moléculas de água quando submetidas a grandes alongamentos, formando vazios, resultando em módulo baixo e quebra prematura. Para diminuir ou ainda eliminar o caráter hidrófilo (aumentando o caráter hidrófobo), é necessário recorrer ao tratamento superficial da partícula com ácido esteárico, estearatos, ácido propiônico, resinas surfactantes e óleos. Esta sílica hidrófoba reage quimicamente com o elastômero,

devido aos seus quatro enxofres, junto ao enxofre e aceleradores adicionais, ligando as partículas da carga com a matriz do elastômero, conforme Figura 12 (a).

Assim, o ácido esteárico terá tempo suficiente para tratar a superfície da partícula. Para o tratamento superficial é necessário recorrer aos chamados "silanos e organossilanos", que são adicionados durante o ciclo normal da mistura. Quimicamente correspondem à estrutura dos mercapto-propil-trimetoxy-silanos, e dos tetra-sulfetos de trietoxi-silil-propil.

O mecanismo de ligação ocorre em duas fases: na primeira ocorre a reação de hidrofobação, onde o silano reage quimicamente com a sílica, a expensas dos seus grupos etoxi ( $C_2H_5O$ ), formando ligações mais estáveis chamadas siloxanos, tornando-se, ao mesmo tempo, partículas hidrófobas. Na segunda fase, há a reação de reticulação, ambas ocorrem conforme Figura 12 (a) e (b).

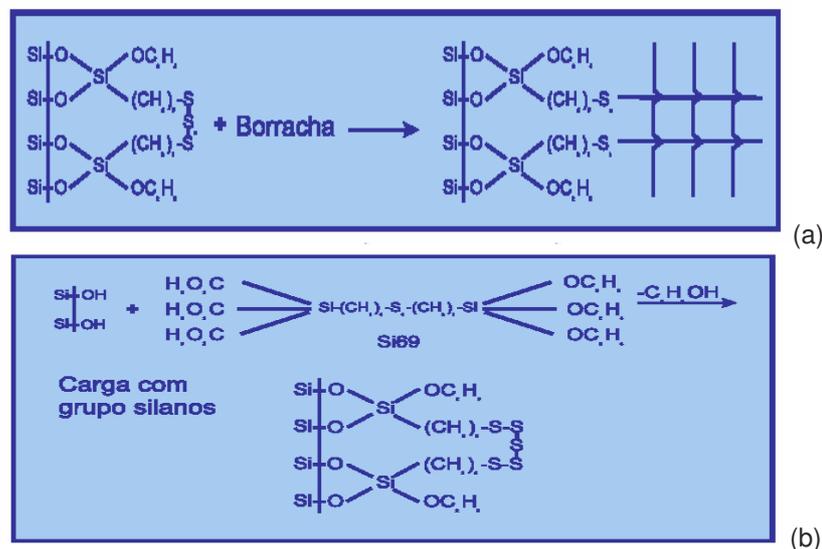


Figura 12 – Mecanismo de ligação dos silanos, (a) Reação de hidrofobação (b) Reação de reticulação.  
Fonte: Silva (2005).

Os autores ainda afirmam que como o ácido esteárico catalisa a interação sílica-zinco, o óxido de zinco deve ser adicionado somente no final do ciclo da mistura, se for possível junto com os aceleradores.

Choi (2001) afirma que, em geral, o uso de agentes compatibilizante, como bis-(3-(trietoxisilyl)-propil)-tetrasulfito (TESPT) é usado para melhorar a dispersão das cargas. Portanto, para borrachas carregadas com sílica o uso de agentes de acoplamento silanos melhora a dispersão da carga.

De acordo com Dierkes, W. (2005), o tamanho médio de agregados de sílica em uma matriz de borracha depende da concentração dos grupos silanol: um número mais elevado de grupos por área de superfície resulta em um aumento do tamanho agregado, conduzindo a uma concentração mais elevada de borrachas oclusas. A área de superfície relativa tem uma influência ambivalente no processamento e em propriedades de um composto de borracha: por um lado influencia negativamente no processamento, quando tem área superficial elevada, resultando em uma viscosidade mais alta, e na inativação de aceleradores na superfície da carga. Por outro lado, uma área superficial elevada tem uma influência positiva na dispersão da carga.

Para Dierkes, W (2005) e Jansen *et al.* (2002), um dos modelos para interação sílica polímero é a adsorção do polímero pela superfície da carga. A intensidade da molhabilidade da carga por um polímero depende da diferença dos parâmetros de solubilidade: a concentração de cadeias adsorvidas é inversamente proporcional à diferença dos parâmetros de solubilidade entre o polímero e a carga, conforme Tabela 9.

Quando um agente de acoplamento é usado, um escudo hidrofóbico é formado em torno da partícula da carga e seu parâmetro de solubilidade é reduzido. A diferença nos parâmetros de solubilidade entre carga e polímero diminui e a compatibilidade dos dois aumenta.

Tabela 9 – Parâmetro de solubilidade Hildebrand

<b>MATERIAIS</b>	<b>HILDEBRAND PARÂMETRO DE</b>
Silicones	7-7,5
PE, EPM, EPDM	8
NR, BR, IIR	8-8,5
SBR, resinas de baixo peso molecular	8,5-9
CR, CSM, alguns NBR	9-9,5
Lubrificantes e auxiliares de processos	8,5-9,5
PVC, ECO, ACM, alguns NBR	9,5-10
Negro de fumo	12-15
Caulim, talco	13-14
Sílica (não tratada)	14-18

Fonte: Jansen et al. (2002)

Comparando-se os parâmetros de solubilidade da sílica e do SBR, nota-se uma grande diferença, o que indica a necessidade do uso de agentes que modifiquem este comportamento.

Nunes – Furtado – Siqueira (1994) pesquisaram a respeito da incorporação de mica à borracha SBR, em substituição total ou parcial a cargas ativas convencionais, como o negro-de-fumo, com o objetivo de diminuir custos. Observaram que as mais importantes características da mica são tamanho, forma, área superficial e a combinação de distribuição de tamanho e forma, isto é a razão de empacotamento. O grau de adesão na interface dos dois componentes exerce uma influencia considerável nas propriedades mecânicas do vulcanizado.

A mica tem um efeito marcante na densidade de reticulação evidenciada nas características de cura e das propriedades físico-mecânicas. É uma carga de baixa atividade que pode diminuir custos ao substituir parte do negro-de-fumo empregado em formulações de SBR. Em 2000, Furtado - Nunes - Leblanc estudaram o uso de mica em formulações de SBR, contendo Sílica como carga, com e sem agente de acoplamento. Observaram que a adição de mica em pequenas concentrações tem um efeito positivo no módulo e não afeta a tensão à ruptura, alongamento e rasgamento. Porém, a adição de mica em misturas que contenha silano como agente de acoplamento para sílica-borracha, afeta a resistência à fadiga.

Rueda – Chamorro – Rodriguez (1988) pesquisaram sobre a adição de fibras curtas em composições de SBR. As fibras de vidro, carbono, celulose, poliamida e poliéster foram adicionadas a uma matriz de borracha SBR, empregando-se 18 partes, em volume, de carga. Os resultados indicam orientação das fibras na matriz polimérica em mais de 60 %. O efeito da adição das fibras depende do tipo e da adição de um sistema de compatibilização. O emprego de agente como resorcinol-formaldeído aumenta a adesão fibra-polímero e melhora as propriedades do compósito, especialmente no caso de poliéster. Nos compósitos utilizando-se fibra de vidro e de carbono, por causa da quebra da fibra durante o processamento, não foram observadas melhorias nas propriedades. No caso da fibra de celulose a adição de um adesivo não se faz necessário, devido a este tipo de fibra já conter um agente compatibilizante.

Os efeitos mais importantes são obtidos nos compósitos contendo fibras de poliéster e poliamidas, devido a boa interação fibra/matriz. Foi observado, também, que as propriedades, tanto nas composições curadas como não curadas, são marcadamente anisotrópicas. Isto se deve ao fato da fibra, durante o processo, tender a orientar-se na direção do fluxo.

Rueda –Chamorro – Rodriguez (1987) já haviam pesquisado sobre a adição de fibras curtas a composições de SBR, estudando a variação nas propriedades mecânicas e dinâmicas de composições de SBR, contendo diferentes concentrações de

PET, usando sepiolite, um silicato, como agente compatibilizante. Observaram que um aumento na concentração da fibra melhora a tensão à ruptura e a resistência ao rasgo. Também, foi notado um comportamento anisotrópico pela composição, evidenciado pelo alto grau de orientação da fibra. Quando há aumento na quantidade de fibra na formulação, também aumenta o módulo de armazenamento, que diminui ao aumentar a amplitude de deformação e a temperatura. Os autores comprovaram que quando se emprega um sistema de acoplamento, aumenta a força de união entre a fibra e a matriz elastomérica. No caso um sistema sílica-fenol-formaldeído foi escolhido. Porém, a sílica foi substituída pela sepiolita, dada à superior atividade superficial deste silicato. A presença de quantidades crescente de fibra na formulação produz um aumento no tempo de vulcanização.

Os efeitos da interação das partículas e a variação de seus tamanhos na evolução dos defeitos em elastômeros carregados foram estudados por Knauss – Zhong (2000). Eles desenvolveram uma simulação computacional, onde o composto elastômero/carga é tratado como dois constituintes de um modelo de elementos finitos. São consideradas as variáveis volume de carga e tamanho das partículas. Pelas características das partículas, matrizes e interface carga/elastômero, o completo processo de rompimento interfacial, com o crescimento de vazios formados na interface, é analisado numericamente e mostra que:

- quando a fração volumétrica é alta, até uma pequena variação de tamanho da partícula de carga pode ter um grande efeito local na evolução da falha;

- para uma grande diferença de tamanhos de partículas, os defeitos ocorrem na interface entre as partículas grandes e a matriz polimérica, enquanto que nas pequenas partículas não ocorre ou, se existe, é um defeito limitado.

### 3.4.1. Interações Polímero / Polímero

Propriedades dos compostos poliméricos, muitas vezes, não são fornecidas exclusivamente por um único polímero, mas sim, pela mistura de dois ou mais. Inúmeras misturas têm sido desenvolvidas, possuindo melhores propriedades físicas e de processamento que seus compostos originais. No caso das borrachas, um bom conjunto de propriedades é atingido quando são misturados diferentes tipos de elastômeros adicionados de cargas de reforços.

Thielen – Schuster – Hallensleben (1993) pesquisaram a morfologia de complexas misturas multicomponentes de borrachas. Constataram que a fase dominante define as propriedades finais do produto. Segundo os autores, o comportamento de uma blenda polimérica resulta das inúmeras propriedades individuais dos polímeros originais e são difíceis de serem controladas. O tamanho, a forma, o grau de distribuição das fases poliméricas, as características de vulcanização, bem como os parâmetros de interação e o histórico reológico dos numerosos compostos que constituem a formulação da borracha são fatores que determinam as fases morfológicas presentes. A miscibilidade e a solubilidade parcial de ingredientes de baixo peso molecular como os óleos minerais e resinas de hidrocarbonetos são os mais importantes em quantidade. Distribuem, durante a mistura, em diferentes níveis, as fases discretas de uma blenda polimérica, assim conduzindo a uma mudança na composição e na polaridade da fase e finalmente na tensão interfacial. Uma redução na tensão interfacial conduz a uma redução de domínio de uma fase polimérica e frequentemente a distribuição mais homogênea das cargas e agentes de cura.

Wu - Tang – Wen (1990) constataram que as propriedades de polímeros multifásicos são dependentes da morfologia da estrutura das fases poliméricas e cargas presentes e que a estrutura morfológica, é afetada pelas condições de processamento. Estudo desta interdependência ou interação entre reologia e morfologia dos materiais

foi realizado pesquisando blendas formadas por poliamida 6 adicionada à borracha nitrílica, com e sem o uso de carbonato de cálcio como carga. Foi observado que as propriedades reológicas da poliamida e da borracha nitrílica fundidos são inteiramente diferentes. A poliamida comporta-se como um fluido newtoniano, enquanto, a borracha tem um comportamento muito viscoelástico. Ambos mantêm suas características independentes de seus domínios no sistema de mistura. O comportamento do fluxo total é resultante da contribuição dos dois componentes. A contribuição das suas concentrações é dependente do grau de interação entre as fases, em outras palavras, da dispersão da fase incompatível misturada.

Martins – Visconte – Nunes (2002), estudaram as propriedades de misturas de NR e SBR. Observaram que os ingredientes normalmente adicionados distribuíam-se de modo diferente dependendo de sua afinidade com cada uma das borrachas, o que influencia a velocidade e o grau de vulcanização bem como no desempenho final do composto. Concluíram que a maneira como os aditivos são incorporados influencia nas propriedades mecânicas. As melhores propriedades são obtidas quando se favorece a vulcanização daquela borracha, que quando isolada, tem propriedades inferiores, ao mesmo tempo em que se procura preservar as boas qualidades da outra.

Misturas com borracha são freqüentemente usadas para se conseguir o balanço das propriedades desejadas e também, em alguns casos, a redução de custos. As misturas elastoméricas são normalmente sistemas multifásicos e a distribuição dos aditivos entre as fases não é necessariamente uniforme.

Alcântara, A. F. *et al.* (2004), estudaram o polibutadieno (BR) misturado ao elastômero SBR na proporção 1:1 em peso, sendo que a incorporação dos aditivos foi realizada de quatro formas diferentes, variando-se a ordem de abastecimento dos aditivos (exceto aceleradores). Após a avaliação das propriedades reométricas e a vulcanização, foram estudadas as propriedades mecânicas para cada composição. Os

resultados mostram que os diferentes modos de preparo de uma mesma formulação podem provocar mudança significativa nas propriedades mecânicas de misturas envolvendo essas duas borrachas. No caso das misturas BR/SBR estudadas, as propriedades apresentaram valores intermediários aos das borrachas isoladas.

Ismail – Hairunezam (2001) pesquisaram sobre misturas entre o elastômero SBR e a NR epoxidada (ENR), relacionando o efeito do uso de um compatibilizante nas características de cura, propriedades mecânicas e resistência a óleo. Os resultados indicam que aumentando a concentração de ENR, na presença do copolímero triblocado estireno (butadieno epoxidado) estireno (ESBS) como agente compatibilizante, há melhora na processabilidade e nas propriedades mecânicas. Também há uma diminuição no tempo de cura e uma melhora da resistência a óleo, quando comparada com a mesma mistura sem o agente compatibilizante.

#### **3.4.2. Interações polímero/ polímero reciclado**

Esforço em grande escala também tem sido realizado pelas indústrias de polímeros para desenvolver técnicas com custos efetivos para converter refugos de polímeros em produtos processáveis. Estudos da utilização de resíduos de borrachas têm sido relatados por diversos pesquisadores:

Gujel, A. *et al.* (2008) estudaram a reciclagem de elastômeros vulcanizados oriundo de pneu de automóvel como uma carga, em uma formulação típica para banda de rodagem de pneu de motocicleta. Os autores caracterizaram o resíduo e identificaram a presença de SBR e borracha natural, Também compararam as propriedades de compostos com e sem o pó de pneu incorporado. Concluíram que a caracterização do resíduo é primordial quando a incorporação ocorre em composições do processo produtivo. Pois, ao buscar um desempenho técnico semelhante à

formulação original sem resíduo, e mantendo propriedades de interesse tecnológico, obtiveram a redução dos custos da formulação. A otimização do processo foi possível a partir da caracterização do resíduo.

Martins, M.A.P.M. *et al.* (2008), determinaram o perfil físico-químico dos compósitos formados a partir de borracha SBR, proveniente de pneu, com polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD) em diferentes proporções do polietileno e borracha. Constataram que até a proporção de 45% de PEBD e 55% de SBR, e de 40% de PEAD e 60% de SBR é possível a formação de compósitos. Obtiveram um material com densidade baixa e com absorção de água quase que nula, sendo que na concentração acima de 55% de borracha SBR, observaram-se um crescimento da absorção de água em ambos os compósitos. O ponto de fusão aumentou com a adição da carga de borracha. Nos compósitos formados houve um decréscimo no índice de fluidez em função das partículas de borrachas SBR que dificultaram o escoamento do material.

Saxena *et al.* (1999), desenvolveu técnicas para o reuso de látex de NR, oriundo da fabricação de preservativos, como carga potencial em SBR. Em contraste com borrachas recuperadas, os rejeitos de látex de NR são borrachas de hidrocarbonetos de alta qualidade levemente reticuladas. Os autores estudaram a condutividade térmica de cinco amostras de SBR/NR, incluindo SBR puro e carregado com 10, 20, 30 e 40 partes de NR, com tamanho de partícula de 5 mm. Observaram que a variação da condutividade dos compósitos SBR carregados com variadas quantidades de borracha natural aumenta linearmente com o aumento de temperatura até um valor pico no qual a linha mantém-se dentro da região da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A condutividade cai para um mínimo para composições com 10 phr e a adição de mais carga resulta numa compensação desta queda devido à diminuição da densidade de reticulação das composições pelo aumento da concentração da carga.

Mathew *et al.* (1996) também relataram o uso de resíduos de NR como carga potencial em compostos de SBR. A influência do tamanho da partícula e do grau de concentração nas características de cura e nas propriedades mecânicas foi investigada. Os resultados mostram que o emprego de resíduo de NR é muito atrativo por causa da simplicidade da técnica de moagem e da natureza da carga. Foi observado que a elevação na proporção da carga provoca diminuição no tempo ótimo de cura e um aumento na velocidade de cura e na elasticidade da composição, enquanto a densidade de reticulações mostra uma gradual redução.

Kim (1999) estudou o comportamento à fratura de sistemas de dois componentes, a base de NR, borracha acrilonitrila butadieno (NBR) e SBR. Prensou e vulcanizou placas NR/NBR, SBR/NR e NBR/SBR, contendo grânulos de NR, oriunda de pneus de caminhão. Usando microscópio óptico observou que a ruptura tem início na cavidade que envolve o grânulo de borracha, pela ação da tensão exercida. As propriedades mecânicas das diferentes formulações contendo resíduos de borracha são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas de formulações com resíduos de borracha

PROPRIEDADES	NBR/C*/NBR	NBR+C*/NBR+C*	NBR/NBR	NR/C*/NR	NR+C*/NR+C*	NR/NR
<b>TENSÃO RUPTURA (Kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	167	110	302	163	140	207
<b>Alongamento (%)</b>	439	352	585	486	458	563
<b>Rasgamento (Kgf/cm)</b>	73	53	80	34	11	48

C\*, grânulos de borracha; NBR/C\*/NBR, grânulos de borracha inserida entre duas chapas de NBR prensado e vulcanizado; NBR+C\*/NBR+C\*, duas chapas de NBR carregadas com grânulos de borracha prensadas e vulcanizadas; NBR/NBR, duas chapas de NBR prensadas e vulcanizadas, sem grânulos.

Fonte: KIM (1999).

O resultado mostra que amostras de borrachas quando tracionadas apresentam fratura com início na superfície. Alto alongamento provoca o aparecimento de estrias nas amostras e um rompimento parabólico ocorre quando o alongamento atinge 200%. Tensões superiores provocam a quebra definitiva a partir do ponto anterior. O rasgamento também tem início na cavidade localizado à volta do grânulo de resíduo de borracha. A cavidade deforma-se na direção do alongamento desenvolvendo grandes aberturas. Regiões altamente distendidas causam maior tensão na superfície possível de fratura criando nova área de rompimento. Assim sendo, o comportamento à fratura do elastômero carregado com grânulos de borracha começa com a iniciação da fratura, seguindo pela propagação da quebra. O grânulo inicia o rasgamento pelo fato de ser arrancado quando do alongamento da amostra. A Tabela 11 compara as propriedades mecânicas de compostos elastoméricos não-carregados com àqueles carregados com grânulos de borrachas.

Tabela 11 – Comparação das propriedades mecânicas em diferentes formulações

<b>PROPRIEDADES</b>	<b>NR</b>	<b>NBR</b>	<b>SBR</b>	<b>NR/NBR</b>	<b>NR/SBR</b>	<b>NR + C*/NBR + C*</b>	<b>NR + C*/SBR + C*</b>
<b>Tensão ruptura (Kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	225	298	267	236	227	46	28
<b>Alongamento (%)</b>	605	559	545	542	511	254	197
<b>Resistência ao rasgamento (Kgf/cm)</b>	51	87	87	59	70	27	16

C\*, grânulos de borracha; NBR/C\*/NBR, grânulos de borracha inserido entre duas chapas de NBR prensado e vulcanizado; NBR+C\*/NBR+C\*, duas chapas de NBR carregadas com grânulos de borracha prensadas e vulcanizadas; NBR/NBR, duas chapas de NBR prensadas e vulcanizadas, sem grânulos.

Fonte: KIM (1999).

Kim – Burford (1998) estudaram a utilização de grânulos de borracha, oriunda de pneus, incorporados a uma matriz elastomérica não polar NR e uma matriz polar NBR, ambas contendo sílica em diferentes proporções. Os grânulos, com tamanho de partículas entre 100-190  $\mu\text{m}$ , foram tratados previamente em uma solução alcoólica de ácido tricloroisocianúrico (Hychlor) – reagente altamente oxidante e, posteriormente seco. Nas misturas foi usado, como compatibilizante, uma resina de hidrocarboneto alifático, para elevar o grau de dispersão dos grânulos na matriz elastomérica. Os grânulos, por já estarem vulcanizados, dificultam a mistura com outros polímeros o que normalmente conduz a uma diminuição nas propriedades mecânicas dos compostos obtidos. Neste estudo, os autores concluíram que o tratamento prévio produziu uma melhora mecânica para as misturas com NBR e diminuição nos compostos a base de NR. Este comportamento é reforçado mais ainda quando é usado agente de compatibilização.

Klarskov–Timling (1992) estudaram a adição de pó de pneu, com granulometria até 0,4 mm, às borrachas EPDM, NBR e SBR com Polibutadieno - BR. Foi demonstrado que há perda nas propriedades físicas, como tensão e resistência à abrasão, que podem ser minimizadas por ajuste do grau de cura. O pó de borracha é mais adequado como carga nas composições de SBR/BR.

Massarotto, M. *et al.* (2006) caracterizou o uso de resíduos de SBR expandido geradas durante a operação de corte de palmilhas para calçados que não são aproveitados no processo produtivo. Nesse estudo o resíduo SBR (SBR-r) foi caracterizado quanto a sua granulometria e propriedades térmicas e morfológicas foram analisadas. Essa caracterização está diretamente relacionada ao conhecimento de seus constituintes permitindo o seu reaproveitamento, o que acarreta em vantagens econômicas e ambientais.

Baêta, D. A *et al.* (2006) estudaram a compatibilização não reativa na reciclagem de SBR oriundo da fabricação de palmilhas, como carga em composições a base de borracha nitrílica, utilizando como agente interfacial a borracha SBR modificada com grupos mercaptana, ácido 1-dodecanotiol (SBRSD). Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração e deformação na ruptura para as amostras estudadas mostraram que a melhor combinação de propriedades foi obtida para as amostras compatibilizadas com SBRSD. Sugeriram também a adição do agente compatibilizante para promoção de uma diminuição do valor do volume de borracha na rede inchada em todas as composições. Os autores a partir destes concluíram que a utilização da compatibilização não reativa é uma metodologia potencialmente vantajosa na reciclagem de resíduos elastoméricos.

Em todos os estudos pesquisados se constata a preocupação na recuperação de borracha de diferentes origens. Diversas metodologias são propostas para reciclagem e reaproveitamento de borracha SBR. Pelo volume gerado e seu forte impacto ambiental, diversas propostas são encontradas para recuperação de resíduos de pneus, onde a borracha, em geral, está misturada a outro elastômero. Não foi encontrado estudo específico para recuperação física de resíduo de solados de SBR, oriundo do setor calçadista.

Alguns trabalhos também têm sido desenvolvidos utilizando elastômeros reticulados como carga. Pesquisas fortemente embasadas na miscibilidade e propriedades reológicas das novas formulações, focando as interações entre os diferentes materiais presentes.

Nos diferentes métodos de recuperação de borracha pesquisados, se adicionam diferentes concentrações de resíduos numa dada formulação ou se compara seu uso com outra carga tradicional. Na análise de propriedades é comum variar uma determinada concentração de carga, mantendo-se os outros fatores constantes na

formulação e se verifica a resposta num dado parâmetro. E, de acordo com a média dos resultados observados, se toma a decisão sobre o melhor nível do respectivo fator. Desta forma se avalia cada variável separadamente, não permitindo a análise das interações entre diferentes fatores. É uma análise descritiva da amostra estudada, o que não permite conclusões seguras a respeito da replicação dos resultados observados num sistema após o experimento (validação).

O presente trabalho se propõe a estudar a influência da concentração do resíduo SBR em formulações contendo diferentes concentrações do resíduo SBR e compará-las com composições contendo sílica, carga tradicionalmente utilizada em solados. Mas, também se propõe a verificar a possibilidade de prever o desempenho mecânico e buscar encontrar um modelo capaz de correlacionar os fatores concentração de sílica e de resíduo de SBR no desempenho de cada propriedade analisada. Além de tentar validar os dados encontrados para além da amostra analisada. Neste intuito são utilizadas ferramentas de estatísticas como a análise de variância – ANOVA. Também se buscou determinar se existência de um modelo capaz de relacionar os fatores concentração de sílica e de resíduo de borracha no desempenho da composição elastomérica, através da análise de regressão linear. A veracidade das conclusões obtidas é dependente do projeto do experimento e da forma como se executam os ensaios.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1. Preparo e Caracterização do Resíduo SBR

Para transformar as aparas de SBR oriundas do setor calçadista em pó fino pelo empregado a recuperação física, pelo processo de criogenia. As dimensões do pó de SBR obtido apresentaram tamanhos de partículas inferiores a 425, 500 e 750  $\mu\text{m}$ , conforme norma ASTM 5644-96 empregada.

Para caracterização dos resíduos de SBR foram empregadas as técnicas de análise termogravimetria e espectrometria de infravermelho. A análise termogravimetria foi realizada conforme ASTM D6370-99 (Reap. 2003), com taxa de aquecimento 20°C/min, cadinho de platina, em uma termobalança TGA modelo Q500 da empresa TA Instruments. O ensaio de espectrometria de infravermelho foi executado conforme ASTM D 3677, sendo a análise realizada em um equipamento da Perkin Elmer, modelo Spectrum S1000.

### 4.2. Definição da Formulação Elastomérica

Os experimentos foram divididos em três fases de execução. Os resíduos de SBR foram adicionados à formulação elastomérica básica para solados em tamanhos distintos de partículas de acordo com a fase experimental.

As fases foram assim identificadas e caracterizadas:

**Fase 1** – fase inicial, onde foram acrescentados diferentes níveis de concentração de resíduos de SBR: 0, 10, 20 e 30 phr, com partículas de tamanhos 710 e 500  $\mu\text{m}$ .

**Fase 2** – fase onde ocorreu alteração no número de níveis de concentração de resíduos de SBR, passando a 0, 20, 40, 60, 80 e 100 phr. Também, houve redução do tamanho de partícula empregada: 710 e 425  $\mu\text{m}$ .

**Fase 3** – fase onde as formulações tiveram seus níveis de concentração de resíduo SBR alterados e extrapolados, passando a 0, 50 e 200 phr, com um único tamanho de partículas de 425  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos foram comparados a formulações com sílica nas concentrações de 0, 25 e 50 phr.

A mistura e vulcanização dos corpos de prova da fase 1 foi realizada em escala de produção, nas dependências da empresa Sintesul, do Grupo Amazonas.

As misturas das fases 2 e 3 foram executadas em escala de laboratório para melhor controle das variáveis analisadas. Ambas realizadas nas dependências do Centro Tecnológico de Polímeros SENAI RS, laboratório credenciado pelo Instituto Nacional de Metrologia - INMETRO.

As fases 2 e 3 foram executadas conforme ASTM 3182-89 (2001), em misturador aberto com capacidade de 1kg de formulação. O misturador trabalha com dois cilindros de 150 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento, com rotações diferentes para cada cilindro, variando numa relação de 1:1,4, sendo utilizado 12 e 16 rpm para este ensaio. O equipamento marca COPE do Brasil, possui dois motores de 5 CV. Para moldagem e vulcanização dos corpos de prova foi utilizado prensa hidráulica (FKL) à temperatura de operação de 160°C. A força de aplicação da prensa no molde varia de 69 - 180  $\text{Kgf/cm}^2$  de acordo com o corpo de prova.

As composições poliméricas das fases 1 e 2, expressas em unidades de partes por 100 de elastômero – phr, estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Composições poliméricas das fases 1 e 2

Formulação		Concentração (em phr)									
		Fase 1					Fase 2				
SBR 1507		100					100				
Óxido de Zinco		2					3				
Ácido esteárico		1					1				
Antioxidante <sup>a</sup>		1					1				
Antiozonante <sup>b</sup>		1					1				
Óleo Aromático		10					10				
Struktol		3					-				
TEA-Trietanolamina		1					1				
Vaselina		2,5					-				
Enxofre		3					2				
MBTS		3					1,5				
TMTD		0,1					0,3				
PEG		3					3				
Sílica		52					50				
Resíduo de SBR	Concentração (phr)	0	10	20	30	0	20	40	60	80	100
	Tamanho de partículas (µm)	-	500	500	500	-	425	425	425	425	425
		-	710	710	710	-	710	710	710	710	710

<sup>a</sup> Banox (Fase 1), Naugard Q (Fase 2), <sup>b</sup> Prozone

A Tabela 13, apresenta a formulação polimérica empregada na fase 3.

Tabela 13 – Composição polimérica fase 3

<b>Formulação</b>	<b>Concentração (phr)</b>								
SBR 1507	100								
Óxido de Zinco	3								
Ácido esteárico	1								
Antioxidante <sup>a</sup>	1								
Óleo Aromático	10								
Enxofre	2								
MBTS	1,5								
TMTD	0,3								
PEG	3								
Sílica	0	0	0	25	25	25	50	50	50
Resíduo de SBR	0	50	200	0	50	200	0	50	200
Referência	1	2	3	4	5	6	7	8	9

<sup>a</sup> 2,2,4- Trimetil -1,2- Dihidroquinolina (Banox H, da Bann Química)

O elastômero SBR 1507 empregado foi produzido pela Petroflex Indústria e Comércio. É um copolímero obtido por polimerização em emulsão a frio, com teor de 23,5% de estireno combinado. Os monômeros estão aleatoriamente distribuídos na estrutura do polímero. Sua microestrutura é constituída de cis-1,4 (9%), trans,1,4 (76%) e vinil, 1,2 – butadieno (15%).

As principais características do polímero SBR 1507 empregado são:

<b>Características</b>	<b>padrão</b>	<b>limites</b>
Material volátil	0,75% (máximo)	
Teor de cinzas	1,50	
Teor de sabão residual	0,50	
Ácido orgânico	6,0 %	+/-1,2
Estireno Combinado	23,50%	+/-1
Viscosidade, ML (1+4) a 100°C	36	+/-6
Densidade	0,94g/cm <sup>3</sup>	
Temperatura de Transição Vítea	-42 °C	

É um polímero muito utilizado em composições elastoméricas para solados por apresentar boas propriedades físicas. Devido a sua baixa viscosidade é empregado tanto em objetos moldados por injeção quanto por calandragem. É o polímero básico desta formulação.

A sílica foi a Sicosil 45, fabricada pela Rhodia SA, com partículas primárias da ordem de 20 a 30 nm formando agregados coesos e indestrutíveis com diâmetro compreendido entre 80 e 200 nm. As principais características da sílica empregada são:

Características	mínimo	máximo
▪ Materiais voláteis a 105°C (2h)	4,00 %	7,00 %
▪ Superfície específica	155 m <sup>2</sup> /g	195 m <sup>2</sup> /g
▪ pH	5,8	7,0
▪ Conductividade	-	1400 μS
▪ Resíduo no Peneiro 100 DIN	-	8,00 %

O resumo de cada uma das fases e a descrição de suas diferenças estão na Tabela 14

Tabela 14 – Tamanhos de partículas de resíduos de SBR.

Fase	Tamanhos de Partículas do Resíduo de SBR inferiores a ( $\mu\text{m}$ )		Concentração de Resíduos de SBR na formulação básica (phr)						Concentração de Sílica (phr)
			0	10	20	30	-	-	
1	710	500	0	10	20	30	-	-	52
2	710	425	0	20	40	60	80	100	52
3	-	425	0	50	200	-	-	-	0 25 50

#### 4.3. Determinação da influência do tamanho de partícula e do teor de resíduo SBR nas propriedades reométricas, mecânicas e térmicas.

##### 4.3.1. Ensaio Reométrico

O ensaio reométrico é usado para determinar as características de processamento e de vulcanização da composição elastomérica.

Os compostos não curados são caracterizados pela determinação do tempo ótimo de cura ( $T_{90}$ ), sendo definido como o tempo necessário para elevar a viscosidade em 18 unidades, a partir da viscosidade mínima utilizando-se rotor pequeno.

O  $T_{90}$  – Tempo Ótimo de Cura necessário para atingir 90 % do torque máximo, é determinado por:

- $T_{90} = (MH - ML) \cdot 0,9 + ML$

Onde: ML é o torque mínimo e MH é o torque máximo.

Segundo Costa, H.M. *et al.* (2004), o tempo ótimo de cura ( $T_{90}$ ) é o tempo necessário durante a vulcanização para que uma dada quantidade de ligações cruzadas seja formada, conduzindo a um nível desejado de propriedades.

Foi usado um Reômetro Monsanto, R100 e o tempo da reação de cura foi calculado pelas curvas do reométricas, conforme ASTM D-2084. A partir dos reogramas, foram determinados os valores de torque máximo (MH), torque mínimo (ML), tempo de pré-cura ( $T_{S1}$ ) e tempo ótimo de cura ( $T_{90}$ ).

#### 4.3.2. Índice de Inchamento

O índice de inchamento foi medido de acordo com a norma DIN EN 344: 1997 – item 5.19 – modo operatório conforme ISO 1817 item 8.2: resistência da rola à ação de combustível (2,2,4 – Trimetilpentano), método escolhido em função da origem dos

resíduos de SBR, que são aparas de solados da indústria de calçados. E foi calculado usando a relação:

$$Q (\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $m_0$  e  $m$  são as massas das amostras antes e depois do inchamento.

#### 4.3.3. Propriedades mecânicas da composição

Os ensaios para a caracterização das propriedades mecânicas das formulações desenvolvidas foram realizados de acordo com os métodos apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Métodos empregados na realização dos ensaios mecânicos

<b>Ensaio</b>	<b>Método empregado</b>
Resistência à tração	DIN 53504/1994
Dureza	NBR 7318/1982
Resistência ao rasgamento	DIN 53507
Resistência ao flexionamento	DIN 53543 (item 6.4 baseado no aparelho de MATTIA)
Massa específica	ASTM D 297-1994
Resistência à abrasão	DIN 53516
Resistência ao descolamento	DIN 53293, (baseado no item 5.2, descascamento)

Foram utilizadas duas ferramentas estatísticas para analisar o desempenho mecânico de formulações da fase 3: a análise de variância – ANOVA e análise de regressão linear. O objetivo é determinar a influência do teor de resíduos de SBR em formulação básica para solados em comparação com o uso de sílica.

Pela análise de variância (ANOVA), segundo Callegari-Jacques (2003) e Freund e Simon (2000), se estuda os efeitos de dois ou mais fatores separadamente e suas interações. A técnica compara a média de uma variável resposta (quantitativa) entre diferentes grupos (diferentes níveis de um ou mais fatores), informando se a diferença observada entre as médias das amostras do experimento é significativa a ponto de se poder afirmar que, ao replicar o experimento, os efeitos continuarão sendo verificados. Em cada variável analisada (fator), a ANOVA avalia se a variabilidade entre os grupos formados pelos seus diferentes níveis é significativamente maior do que a variabilidade dentro deles. Isto é confirmado pelo cálculo do valor-p. Se ele for menor ou igual a 5%, isto indica que a probabilidade de erro, ao afirmar que um fator tem efeito significativo sobre a média da variável resposta, é de no máximo 5%. Salienta-se que, sempre que um fator apresentar efeito significativo, deve ser realizado teste de comparações múltiplas de médias - Teste de Tukey, que visa identificar quais as médias que, tomadas duas a duas, diferem significativamente entre si e quais não diferem em relação à média da variável resposta.

Neste trabalho, a ANOVA, técnica possibilitou avaliar o impacto das concentrações de sílica e de resíduo de SBR nas propriedades mecânicas, analisando-as individualmente e também suas respectivas interações. Foi empregado fator duplo, com repetição nos ensaios de tensão de ruptura, alongamento e resistência ao rasgamento. Para estes, também, foi realizado o teste de comparações múltiplas de Tukey. Para os demais ensaios mecânicos foi usado fator duplo sem repetição. Foi realizado um experimento com dois fatores controláveis: a concentração de resíduo de SBR e a concentração de sílica. Cada fator foi analisado com três níveis fixos. As variáveis de saída foram os ensaios mecânicos. O teste é chamado de ANOVA com fator duplo e pode ser realizado com e sem repetição. Neste conjunto de experimentos

foi empregado fator duplo com repetição apenas nos ensaios de tensão de ruptura alongamento e resistência ao rasgamento. Os demais ensaios foram realizados sem repetição. A análise de variância – ANOVA foi realizada a partir do software SPSS® 10.0 para Windows®.

A técnica de análise de regressão linear é aplicada em situações que se supõe uma relação de causa-efeito entre duas ou mais variáveis quantitativas e se deseja expressar matematicamente essa relação. Ela é usada quando se tem um conjunto de dados com duas medidas para cada elemento e o problema é encontrar uma equação que seja capaz de relacionar as duas medidas. Em termos gráficos a equação é representada por uma linha reta que minimize as distâncias entre os dados observados e esta linha. Em um estudo de regressão, os valores da variável independente ( $x$ ) podem ser escolhidos, e para cada valor observa-se o valor de  $y$  correspondente. O objetivo é avaliar uma possível dependência de  $y$  em relação a  $x$  e esta relação pode ser expressa matematicamente através de uma equação modelo formada por:

Equação:  $y = \alpha + \beta x$

- $\alpha$  – é a constante que é o intercepto na linha  $y$  quando o  $x = 0$ .
- $\beta$  – é a inclinação da reta

Os pré-requisitos para a utilização da análise de regressão são: os valores da variável resposta  $y$  devem ter uma distribuição normal para cada valor da variável preditora.

A análise de regressão linear foi realizada a partir do software SPSS® 10.0 para Windows e seus gráficos foram produzidos pelo software Origin 6.0.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos foram comparados às especificações utilizados pelas indústrias de borracha, de acordo com Boyen (2002) e Fischer - Nickolaus (1987), ambas descritas na Tabela 16.

Tabela 16 – Especificações para os ensaios físicos em borrachas compactas

<b>ESPECIFICAÇÃO</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
O $T_{90}$ – tempo ótimo de cura necessário para atingir 90 % do torque	O $T_{90}$ – tempo ótimo de cura necessário para atingir 90 % do torque
Resistência ao rasgamento	Chapas ou lâminas, a força de rasgamento deve ser, no mínimo de 7N/mm
Alongamento	Placas de SBR maciça, com densidade de 1,0 à 1,3 g/cm <sup>3</sup> , o alongamento na ruptura , mínimo de 250%
Ensaio de tração	Placas de SBR maciça, com densidade de 1,0 à 1,3 g/cm <sup>3</sup> , a resistência à tração na ruptura deve ser, no mínimo 5 MPa
Resistência à abrasão	Aceitáveis solas de composições elastoméricas vulcanizadas, ou de outros materiais poliméricos, com densidade maior que 0,9 g/cm <sup>3</sup> , quando apresentarem um resultado de até 150 mm <sup>3</sup> .
Resistência ao descolamento	Resistência mínima a alcançar N/mm de largura dependente do tipo de aplicação.

Fonte: Boyen (2002) e Fischer - Nickolaus (1987).

A análise dinâmico-mecânica – DMA foi realizada nas formulações com o objetivo de avaliar os módulos de perda e armazenamento elástico, de compressão ou de cisalhamento em função da temperatura quando a amostra é submetida a um programa de temperatura. Este ensaio foi realizado em um analisador da TA Instruments modelo 2980 (até 600 °C), sob ar. As amostras foram resfriadas até –150 °C e, em seguida, aquecidas até 200 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C/min. A frequência utilizada foi de 1Hz, a amplitude de 15 µm e a força dinâmica de 0,5N.

#### 4.3.4. Propriedades Térmicas

##### 4.3.4.1. *Análise termogravimétrica*

Este ensaio foi realizado em uma termobalança TGA 2050 da TA Instruments. As amostras, pesando entre 5 e 10 mg foram aquecidas até 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e, posteriormente, até 1000 °C, sob ar comprimido, ambas a 20 °C/min.

##### 4.3.4.2. *Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

Para realização dos ensaios de DSC, foi utilizado um Calorímetro diferencial de Varredura da TA Instruments, modelo 2010. As amostras pesando entre 5 e 15 mg foram resfriadas até -150 °C e, em seguida, aquecidas até 200 °C. Tanto o aquecimento quanto o resfriamento foram realizados com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera de nitrogênio.

#### 4.4 Análise morfológica

As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e as superfícies de fraturas foram metalizadas com ouro. Posteriormente, as amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL - JSM 6060.

O ensaio foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Características do resíduo de SBR

Os resultados da caracterização do resíduo de SBR empregado neste estudo são apresentados a seguir:

#### 5.1.1. Análise termogravimétrica

A Figura 13 mostra o resultado da análise termogravimétrica para o resíduo de SBR empregado em todas as formulações deste trabalho.

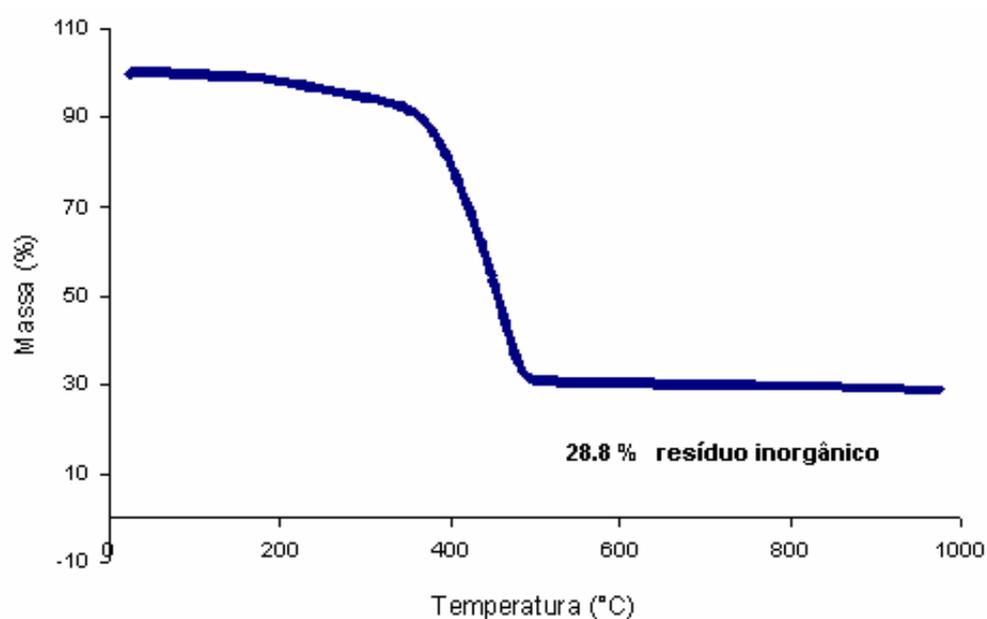


Figura 13 – Termograma do resíduo de SBR

Pela análise termogravimétrica do resíduo de SBR, apresentado na Figura 13, evidenciam-se os estágios de perda de massa no resíduo SBR. A concentração de massa em cada um destes estágios é apresentada na Tabela 17.

Tabela 17 – Composição básica do resíduo de SBR

Material	Temperatura (°C)	Concentração (%)
- Orgânico: corresponde ao elastômero SBR	290 < T < 500	66,5
- Outros orgânicos voláteis: podem ser óleos, plastificantes, antidegradantes, aceleradores, auxiliares de processo, ácido esteárico, etc.	Até 290	4,7
- Inorgânico: pela origem do resíduo, caulim usado como carga de enchimento em formulações de solados de calçados.	>500	28,8

A Figura 14 apresenta, de forma geral, a estrutura da borracha do tipo SBR.

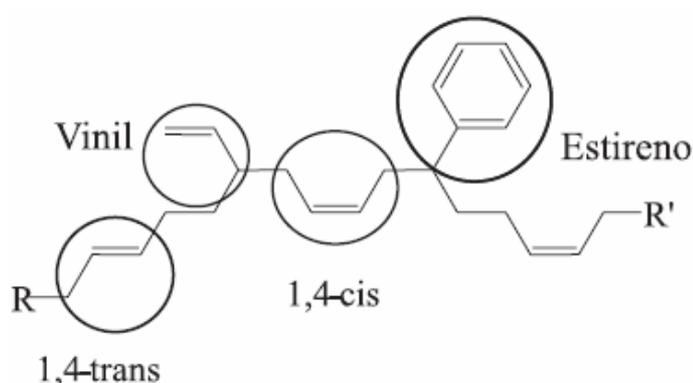


Figura 14 – Estrutura geral das moléculas do elastômero SBR  
Fonte: Rocha, 2004.

### 5.1.2. Espectrometria de Infravermelho

Para a identificação do polímero presente no resíduo utilizado foi usada a espectrometria de infravermelho, apresentada na Figura 15.

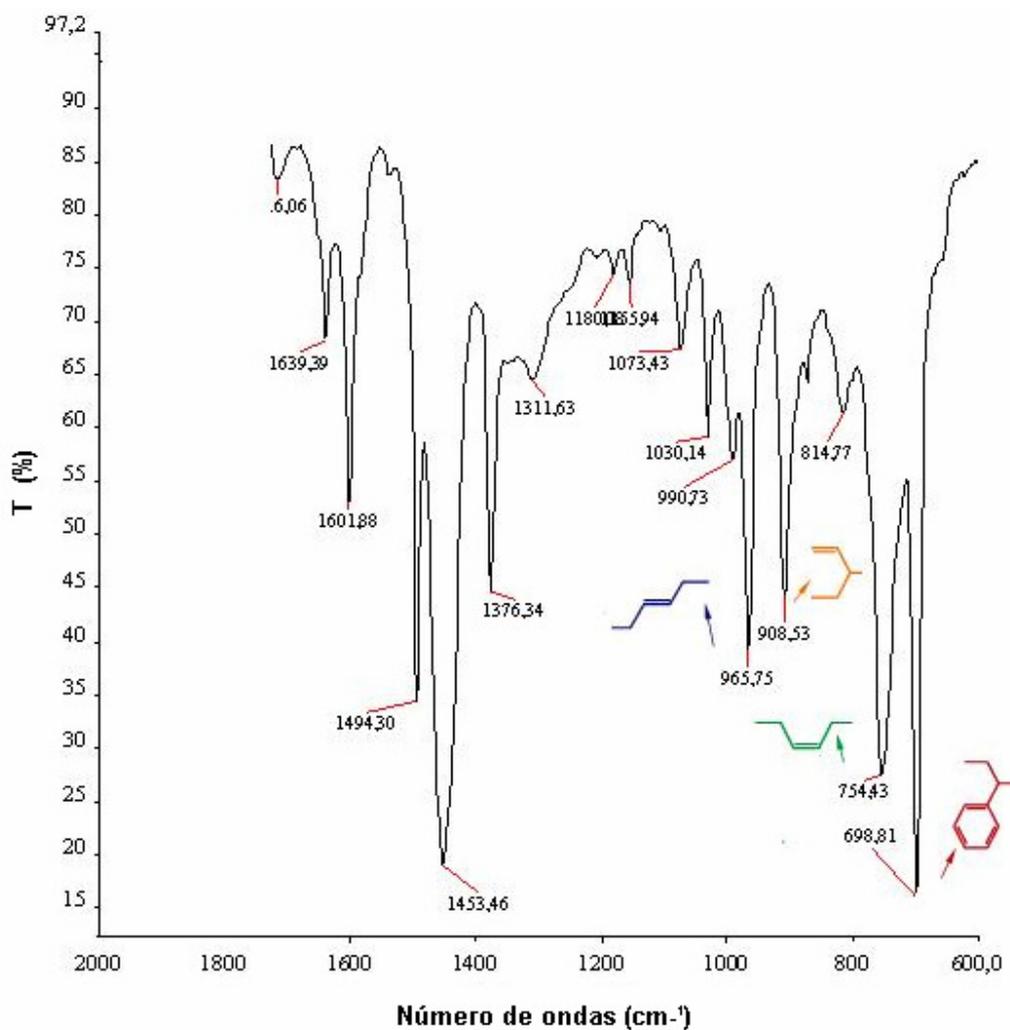


Figura 15 – Espectro Infravermelho do resíduo SBR

A análise do espectro da Figura 15 mostra diferentes bandas de absorção que, conforme Rocha (2004), são características dos grupamentos: estirênico ( $698,81\text{ cm}^{-1}$ ), 1,4 cis-butadieno ( $754,43\text{ cm}^{-1}$ ), 1,4-trans butadieno ( $965,75\text{ cm}^{-1}$ ) e unidades 1,2 butadieno ( $908,53\text{ cm}^{-1}$ ). Estas absorções são típicas de unidades estirênicas e butadiênicas, presentes em amostra de SBR. Portanto, a análise por espectrometria de infravermelho confirma a presença de unidades estirênicas e butadiênicas, caracterizando assim as aparas de solados como resíduo de SBR.

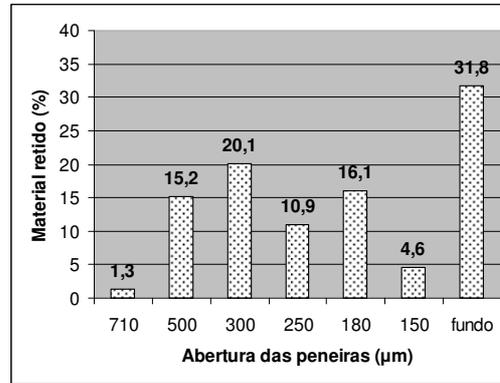
### 5.1.3. Característica granulométrica

Os resíduos de SBR, após moagem criogênica, foram caracterizados quanto ao tamanho de partículas. A granulometria do pó de borracha e sua concentração na amostra (expressa em % passante) são apresentados na Tabela 18, de acordo com tamanho de grão utilizado em cada uma das fases.

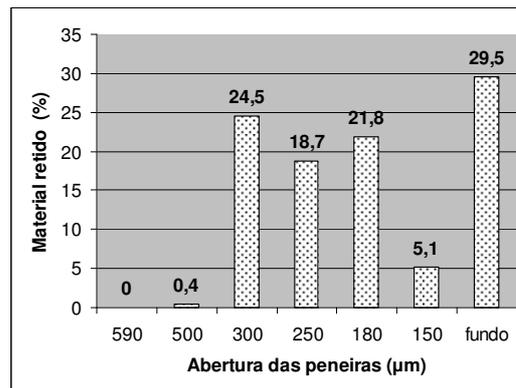
Tabela 18 – Tamanhos de partículas do resíduo SBR

<b>Fase</b>	<b>Abertura de peneira menor que (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Freqüência (% passante)</b>
1	710	98,7
	500	99,6
2	710	98,7
	425	99,9
3	425	99,9

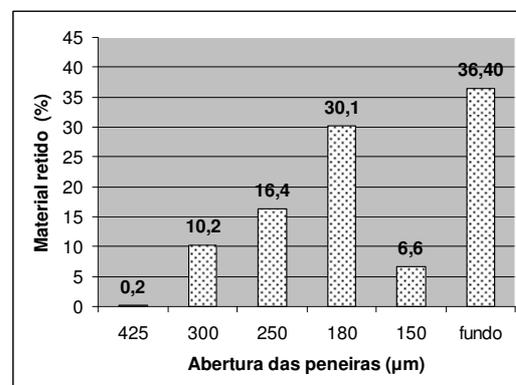
A Figura 16 (a), (b) e (c) apresenta a classificação granulométrica do pó de SBR empregado em cada uma das fases do experimento, expresso em % de material retido por peneira.



a)



(b)



(c)

Figura 16 - Frequência por tamanho de partícula de SBR (a) 710 µm (b) 500 µm (c) 425 µm.

A caracterização granulométrica dos resíduos SBR, quanto à concentração de material retido em peneira, Figura 16 (a), (b) e (c), mostra que aproximadamente:

- 80 % do resíduo de SBR caracterizado com tamanho de partícula menor que 710  $\mu\text{m}$ , continham tamanhos menores que 300  $\mu\text{m}$ .

- 75 % do resíduo de SBR caracterizado com tamanho de partícula menor que 500  $\mu\text{m}$ , continham tamanhos menores que 250  $\mu\text{m}$ .

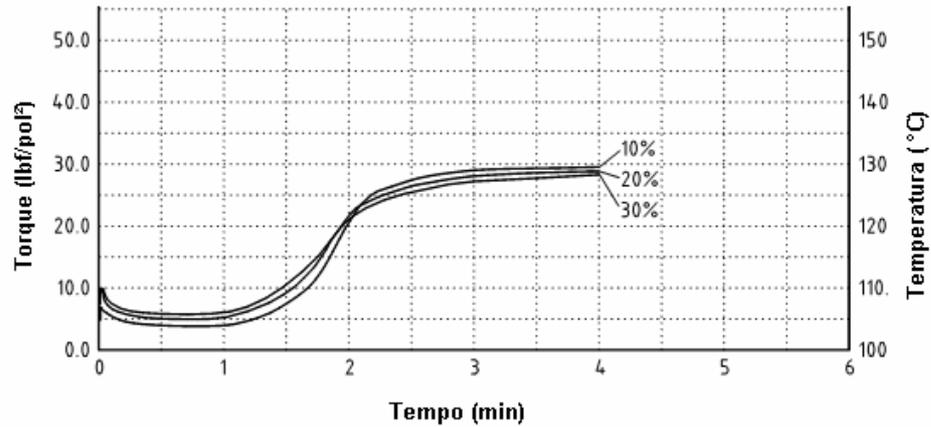
- 75 % do resíduo de SBR caracterizado com tamanho de partícula menor que 425  $\mu\text{m}$ , continham tamanhos menores que 180  $\mu\text{m}$ .

Segundo, Burford, R.P. (1983), pelo processo de moagem por criogenia é possível a obtenção de uma granulometria fina, cujas superfícies de partículas são relativamente lisas e angulares, o que promove uma baixa aderência entre as superfícies poliméricas presentes. Segundo o autor, é o processo escolhido para moagem de SBR utilizado como base de grama sintética em campos esportivos, por ter boa drenagem e suas partículas impedem a aglutinação da borracha mesmo sob o esforço do jogo atlético.

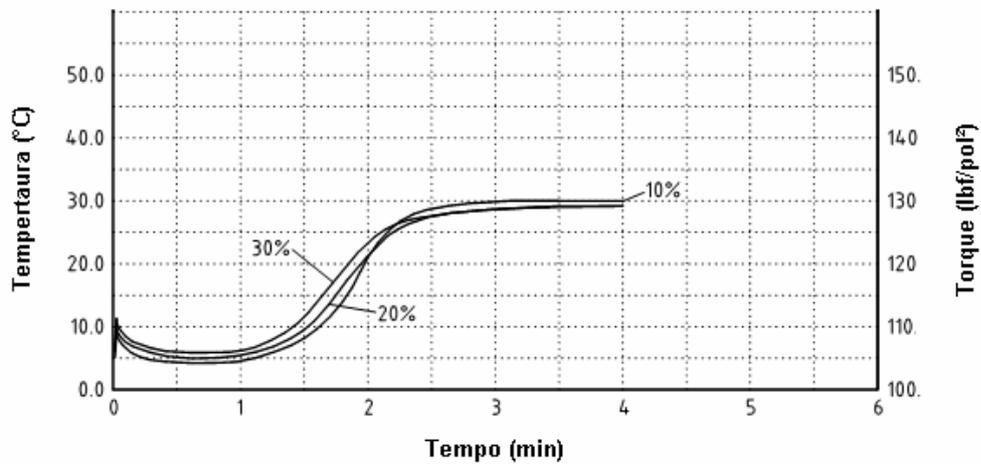
## **5.2. Propriedades reométricas**

Os resultados dos ensaios das propriedades reométricas serão apresentados em ordem de execução de cada uma das fases.

As curvas reométricas para as composições das Fases 1 são apresentados na Figura 17 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura 17 – Curva reométricas da fase 1 - Tamanhos de partículas (a) 500 µm (b) 710 µm

Pela Figura 17 se observa que quando a mistura ocorre em escala de produção - fase 1, o aumento no teor de resíduo SBR não provoca uma alteração significativa no  $T_{90}$ , independente do tamanho de partícula utilizada.

A Figura 18 apresenta a curva reométrica obtida na fase 2, para composições contendo resíduo de SBR com tamanho de partícula de 425  $\mu\text{m}$ .

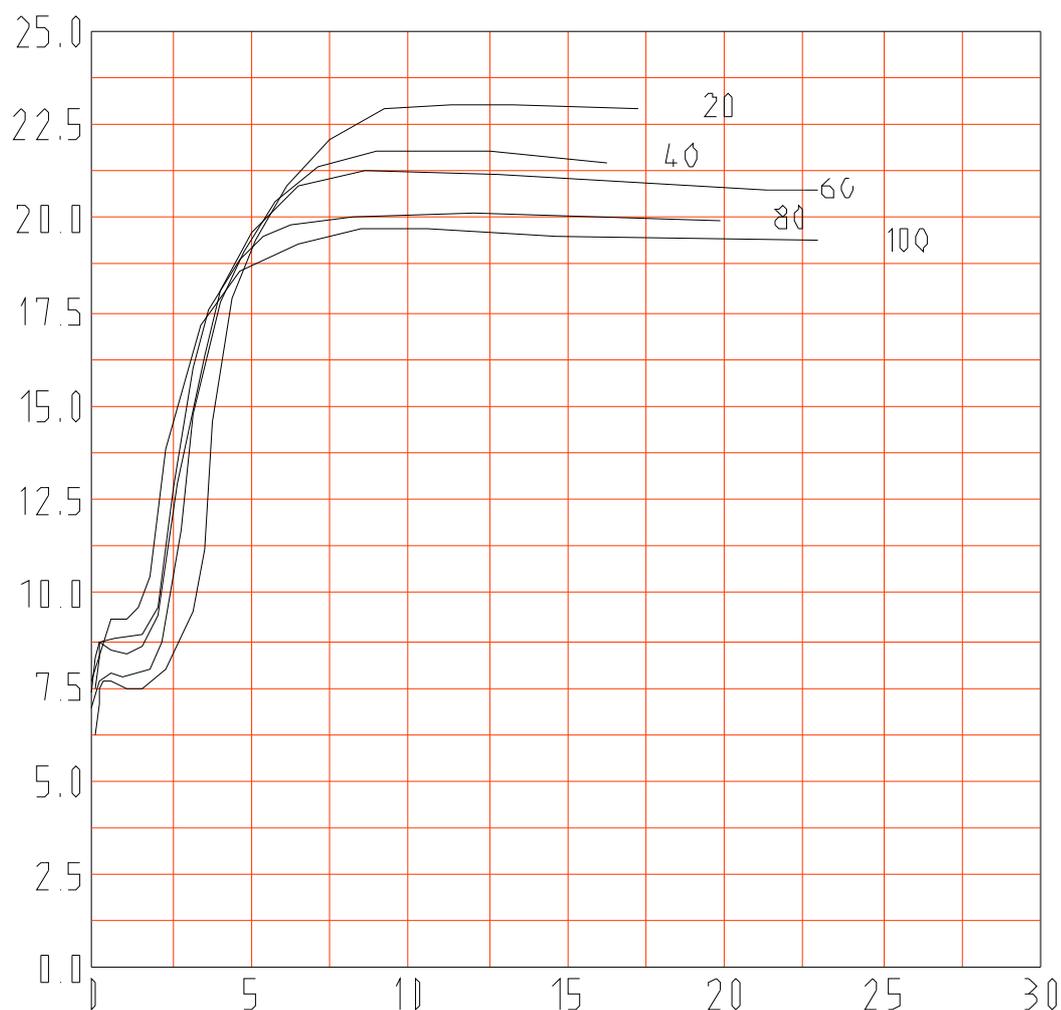
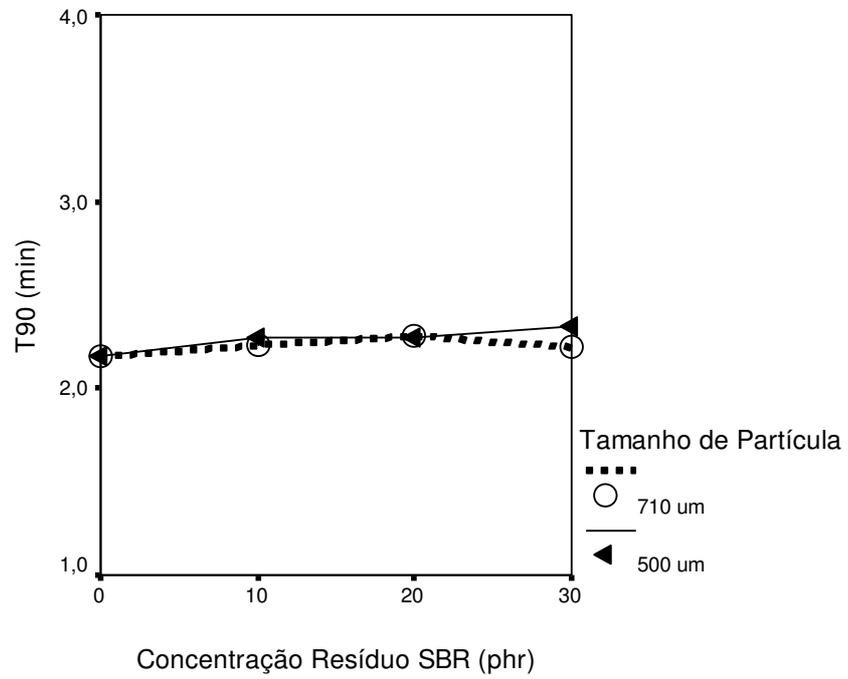


Figura 18 – Curva reométrica da fase 2 - Tamanho de partícula 425  $\mu\text{m}$ .

A Figura 19 (a) e (b) apresenta como a adição de resíduo de SBR está relacionada com os tempo ótimo de cura para as composições das fases 1 e 2.



(a)

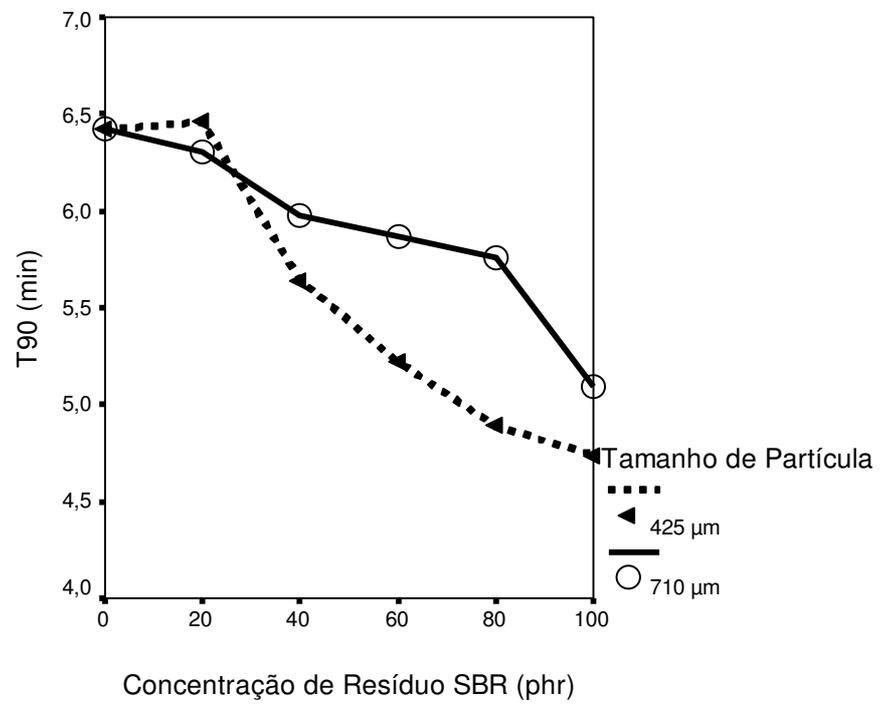


Figura 19 – T90: (a) Fase 1 e (b) Fase 2

Ao analisar a Figura 19 (a) observa-se quando os teores de resíduo de SBR na composição são próximos, como na fase 1, onde são utilizadas concentrações de 10, 20 e 30 phr, não há diferença significativa no  $T_{90}$ . Entretanto, quando ocorre um aumento progressivo no teor de resíduo SBR, ocorre uma diminuição no  $T_{90}$ , pois este material já está reticulado. Esta tendência ao decaimento se acentua quando se utiliza partículas menores de resíduo SBR, pois neste caso há melhor dispersão da carga no meio polimérico, o que acelera o processo de cura.

O  $T_{90}$  para as composições da fase 3 são apresentados na Figura 20.

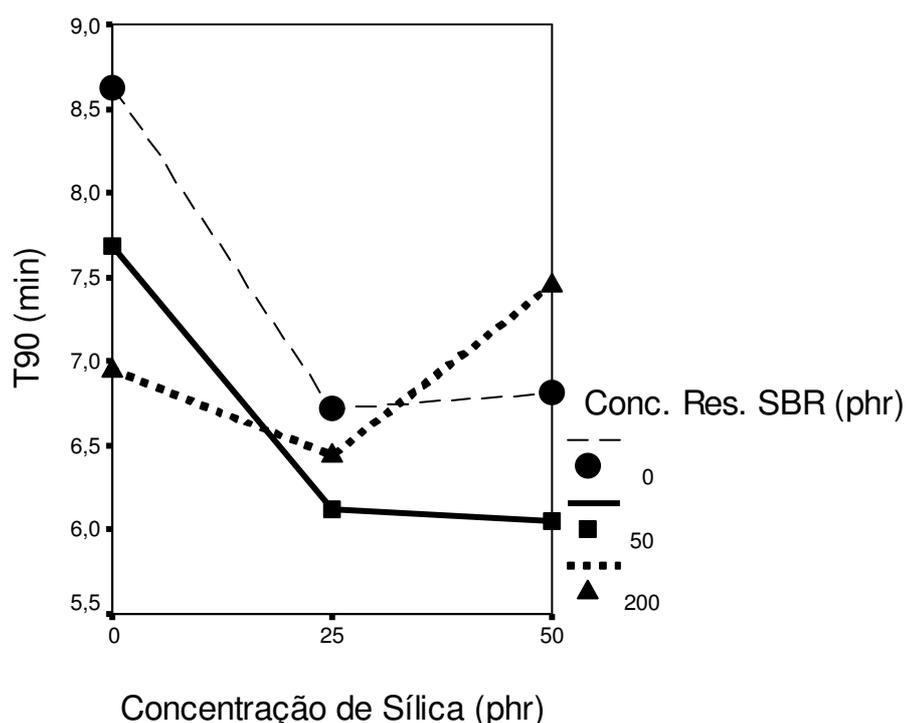


Figura 20 – T<sub>90</sub> - Fase 3

Na fase 3, pela Figura 20, também se observa que a elevação no teor resíduo de SBR diminui o  $T_{90}$  da composição. Porém, aqui devido ao aumento no teor de sílica

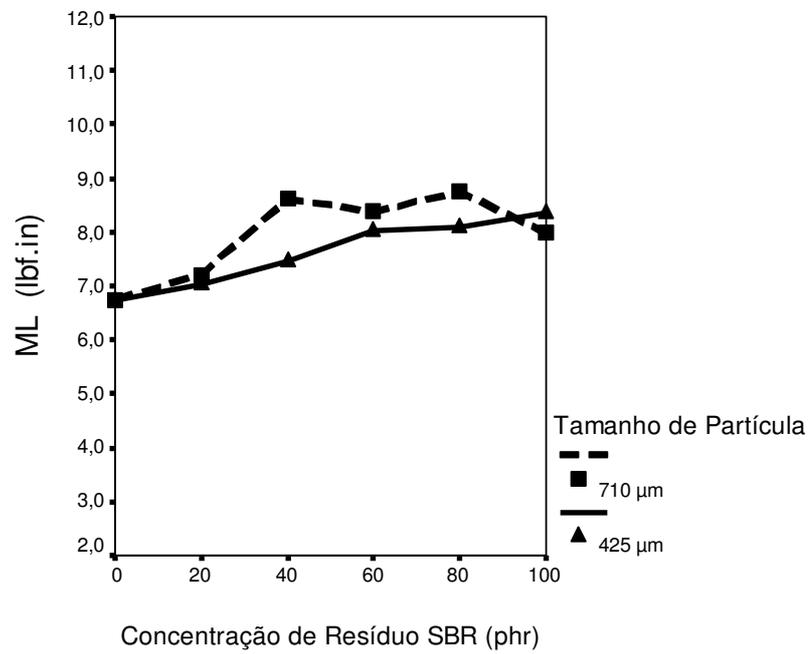
este comportamento tende a reverter. De acordo com Costa, H.M. *et al.* (2003), o caráter ácido da sílica provoca retardamento da reação de vulcanização, o que pode ser evitado se ingredientes como aminas ou glicóis, sejam incorporados na formulação. Entre eles, os mais indicados são: dietileno glicol (DEG), polietileno glicol (PEG) e trietanolamina (TEA), numa proporção de 2 % sobre o total de sílica precipitada.

Fetternan, M.Q. (1973), estudando a influência que a sílica exerce sobre a vulcanização de borrachas concluiu que o retardamento, indicado pelo maior tempo de cura e também a menor densidade de ligações cruzadas, é diretamente proporcional à área específica, à quantidade e ao tamanho de partícula de sílica presente no sistema.

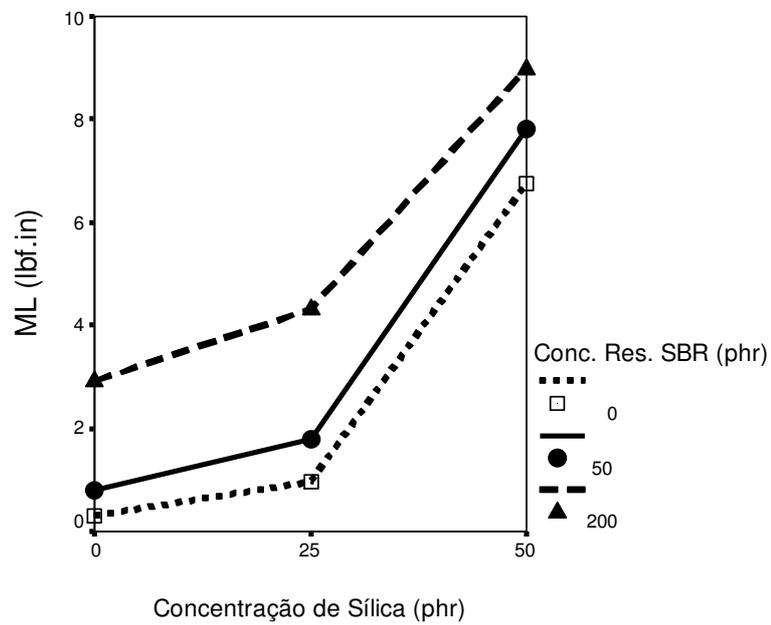
Neste estudo, na formulação básica foram adicionados 3 phr de PEG no intuito de neutralizar a ação de retardamento da sílica. Mesmo assim ocorreu aumento do  $T_{90}$ , que foi ao máximo quando, simultaneamente, houve elevação do teor de resíduo SBR (200 phr) e sílica (50 phr). Num processo produtivo de borracha esta informação é fundamental, uma vez que irá interferir em tempo e otimização do sistema de produção.

Segundo Guerra, B. (2004) o torque mínimo (ML) reflete a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada. Costa, H.M. *et al.* (2004) também afirmam que o torque mínimo está relacionado com a viscosidade ou plasticidade da composição não vulcanizada, enquanto o torque máximo (MH) indica se o estado de cura está sendo reduzido substancialmente ou não por um dado fator.

Neste estudo, pela (MH) se pode constatar que a viscosidade é alterada pela incorporação de resíduo de SBR na composição, como se evidencia na Figura 21 (a) e (b).



(a)



(b)

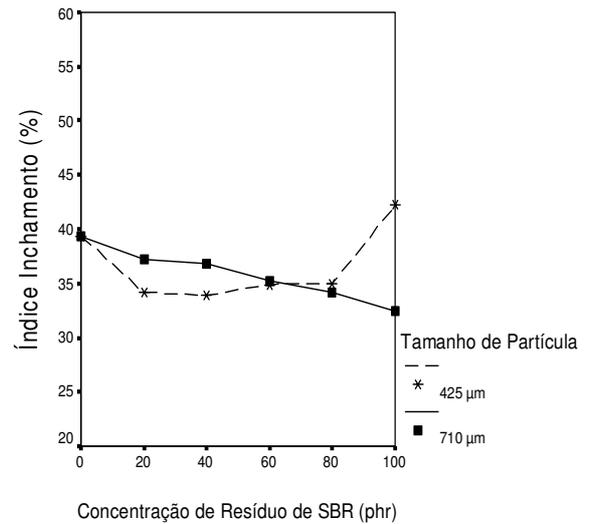
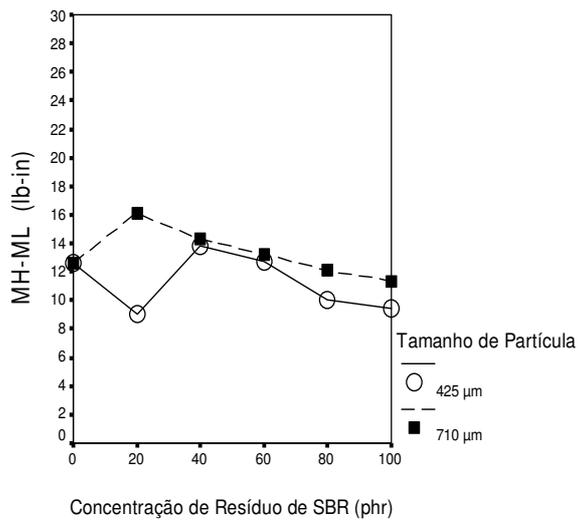
Figura 21 – Torque mínimo: (a) Fase 2 e (b) Fase 3.

Pela Figura 21 (a), na fase 2 nota-se que a viscosidade aumenta não somente pela elevação do teor de resíduos de SBR na composição, como também pelo tamanho de partícula empregada. Este aumento na viscosidade será maior em função do resíduo de SBR ser um polímero já reticulado que resistirá a fluir durante o processo de cura, interferindo assim no ML. Este efeito na viscosidade é mais pronunciado à medida que são adicionadas partículas maiores, que por consequência terão mais dificuldade de serem dispersas na composição.

Na fase 3, Figura 21 (b), se observa que a elevação nos teores de sílica na composição também provoca aumento no torque mínimo, elevando-o de forma acentuada, e, indicando assim aumento da viscosidade da composição. Este aumento, segundo Dierkes (2005), é devido à superfície da sílica ser coberta por grupos silanol, responsáveis pela força inter-partículas, que dificultam sua dispersão. Este comportamento faz com que as partículas de sílica se re-aglomerem após a mistura, tendo como consequência a redução da processabilidade, provocando o aumento da viscosidade do composto.

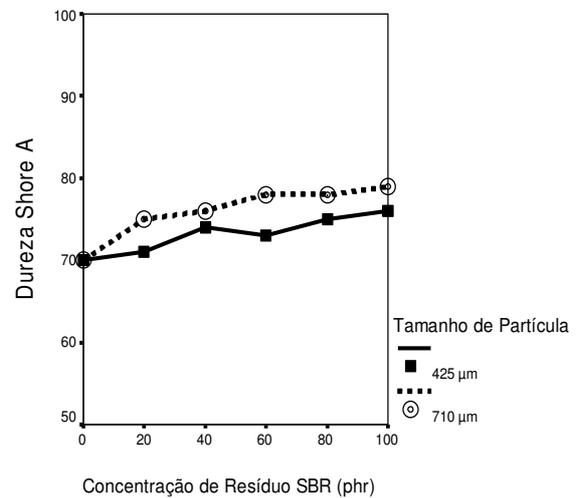
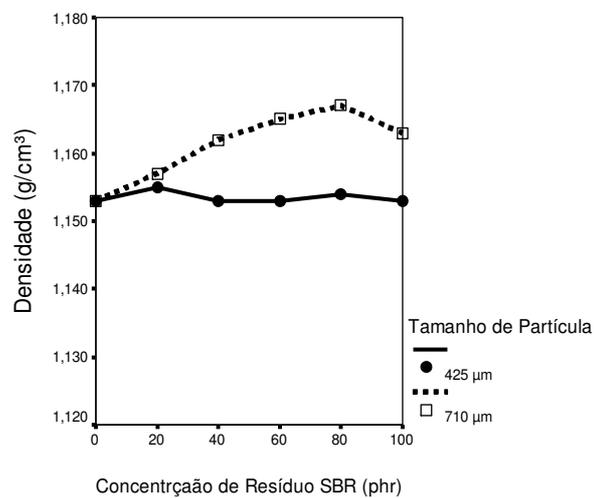
Também Pérez, D. León (2006) afirma que a sílica pode agregar-se de forma intensa, exibindo uma geometria complexa, o que aumenta a viscosidade do sistema, por diminuir a área superficial exposta e assim reduzir suas interações com a borracha. Além disso, a sílica apresenta baixa afinidade química com elastômeros não polares, como no caso do SBR usado neste estudo. Para aumentar a dispersão da carga e a compatibilidade entre borracha SBR e sílica é recomendado modificar a superfície pela adição de um agente acoplante que reaja com os grupos silanol formando ligações siloxanas. Porém, neste estudo não foi adicionado agente de acoplamento nas formulações empregadas.

A Figura 22 (a), (b), (c) e (d) apresenta, respectivamente, a diferença entre torque máximo e mínimo (MH – ML), o índice de inchamento, a densidade e a dureza para as composições das fases 2.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 22 – Parâmetros da Fase 2: (a) diferença entre torque máximo e mínimo (MH – ML), (b) índice de inchamento, (c) densidade e (d) dureza Shore A

Conforme a Figura 22 observa-se que o aumento no teor de resíduo SBR na formulação provoca alterações nos parâmetros analisados:

- em (a) nota-se a diminuição na diferença entre o torque máximo e mínimo MH-ML;
- em (b) o índice de inchamento diminui, com a elevação do teor de resíduos de SBR na composição;
- em (c) há elevação na densidade do composto final, principalmente quando aumenta o tamanho de partícula e
- em (d) há aumento na dureza do composto.

De acordo com D.M. Carmo *et al.* (2002), a diferença entre o torque máximo e o torque mínimo (MH – ML) é um indicativo da densidade de ligações cruzadas numa composição elastomérica. Neste estudo a diminuição desta diferença indica a ocorrência de redução na densidade de reticulações. Isto pode ser atribuído à menor presença de sítios passíveis de reticulação no resíduo de SBR por já ter sofrido reticulações.

Segundo Sobhy *et al.* (2003) o número de ligações cruzadas restringe o grau de inchamento de polímeros. Para o autor este índice de inchamento é uma medida direta do grau de reticulação. Neste estudo a adição do SBR já reticulado restringe o inchamento da composição à medida que seu teor vai sendo elevado na composição.

O aumento na densidade do composto pela adição do resíduo de SBR na formulação básica se deve às ligações cruzadas que o deixa mais rígido que a matriz polimérica onde foi incorporado. Também se observa que o aumento no teor de resíduo eleva a dureza composição básica no qual foi adicionado.

A Figura 23 (a), (b), (c) e (d) apresenta, respectivamente, a diferença entre torque máximo e mínimo (MH – ML), o índice de inchamento, a densidade e a dureza para as composições das fases 3.

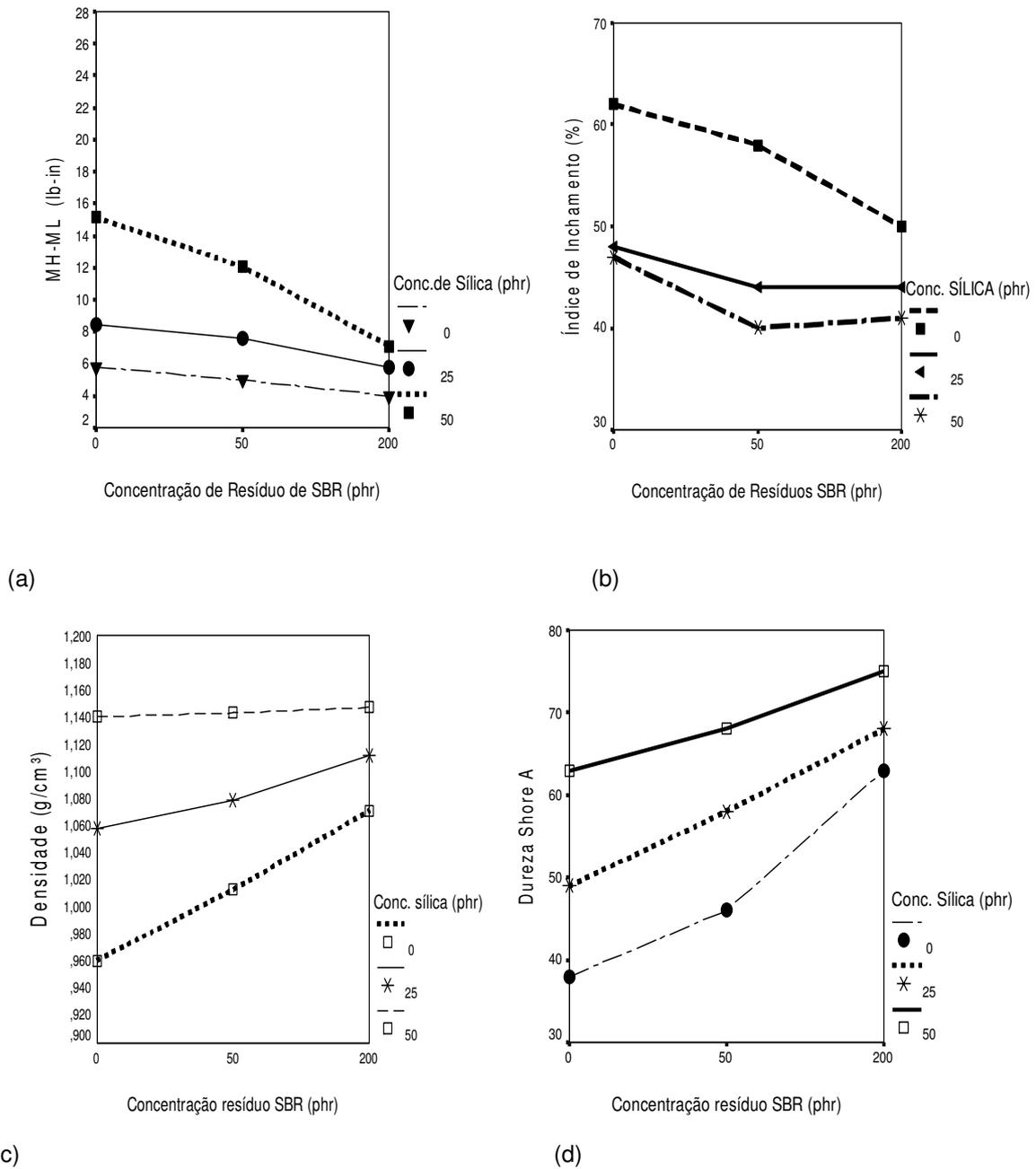


Figura 23 – Parâmetros da fase 3: (a) diferença entre torque máximo e mínimo (MH – ML), (b) índice de inchamento, (c) densidade e (d) dureza Shore A

Pela Figura 23 observa-se que tanto o teor de resíduo SBR quanto a concentração de sílica têm efeito direto sobre os parâmetros analisados.

De acordo com Dierkes, W (2005), as cadeias do elastômero são presas nos vazios dos aglomerados e dos agregados de sílica, sendo assim imobilizadas e protegidas da deformação. Não contribuem ao comportamento elástico da matriz, porque suas propriedades se assemelham às propriedades das partículas rígidas da carga e não às propriedades das cadeias livres elásticas e flexíveis do polímero. Isto indica que a interface sílica/polímero agiria como se fosse uma ligação cruzada. O que justifica que a borracha oclusa aumenta eficácia da carga e assim contribui no módulo, independente da tensão.

Pela figura 23 (a) observa-se que a diminuição do valor MH-ML, indica diminuição da densidade de reticulações. A adição de sílica diminui ainda mais esta diferença, indicando um efeito negativo na interface polímero/sílica, pela redução da interação entre ambos. Além disto, a sílica pode agregar-se e assim diminuir sua área superficial exposta. Desta forma, como afirma Pérez, D. León (2006), reduz suas interações com a borracha, o que também pode aumentar o volume da composição.

Pela Figura 23 (b) se nota que o índice de inchamento diminui com a elevação do teor de resíduos de SBR na composição. A elevação do teor de sílica acentua este comportamento e confirma que ela é a responsável pela interação com a cadeia polimérica básica restringindo assim o inchamento.

Também se observa que o aumento no teor de resíduo de SBR eleva a densidade do composto. Constata-se ainda que densidade se mantém praticamente inalterada quando a sílica alcança seu teor máximo (em 50 phr), independente do teor de resíduo SBR empregado. Tanto o teor de sílica quanto o de resíduo SBR têm efeito sobre a dureza Shore A. Ambos os fatores influenciam o aumento da dureza, cuja especificação máxima para o uso em solado é de 85 Shore A, de acordo com BOYEN, 2002.

### 5.3. Propriedades mecânicas

A análise das propriedades mecânicas foi realizada através dos ensaios de tração, resistência à abrasão, ao rasgamento e a análise dinâmico-mecânica – DMA.

#### 5.3.1. Propriedades mecânicas fases 1 e 2

##### a. Tensão de ruptura

A Figura 24 mostra como a composição elastomérica básica comporta-se à medida que aumenta a concentração de resíduo de SBR e altera-se o tamanho de partícula, quando a variável de saída é a propriedade de tensão de ruptura.

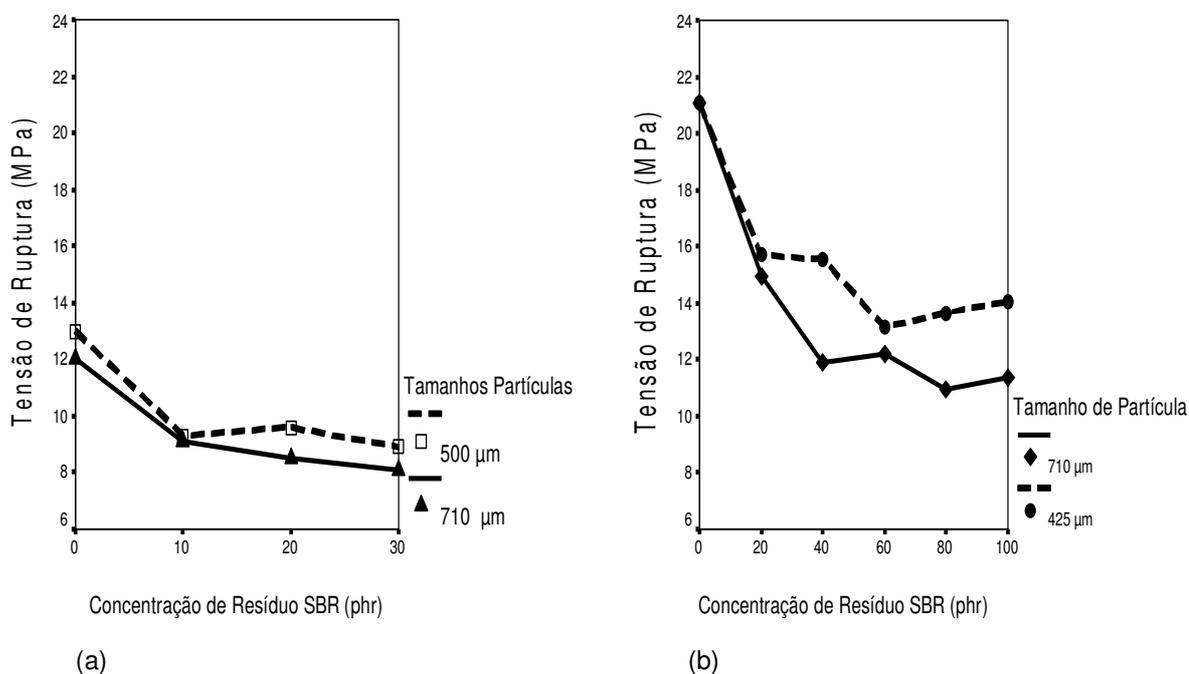
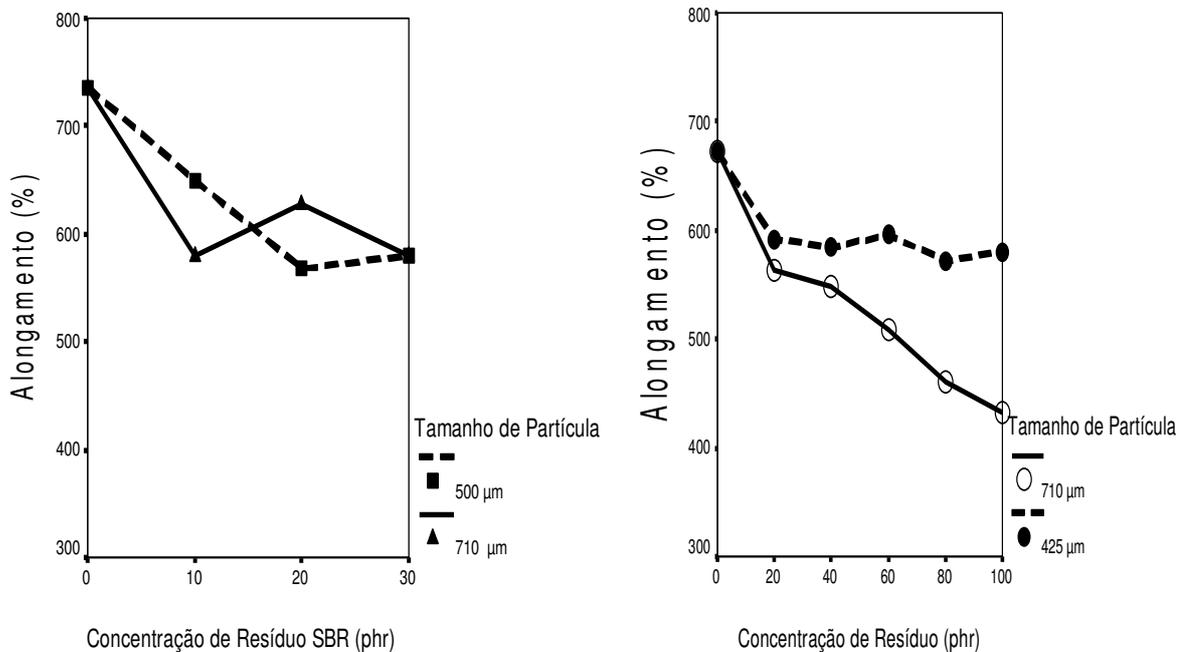


Figura 24 – Tensão à ruptura (a) Fase 1 e (b) Fase 2

Pela análise da Figura 24 os gráficos (a) e (b) evidenciam a diminuição da tensão de ruptura à medida que aumenta a concentração de resíduo de SBR na formulação básica, tanto em escala de produção, fase 1 quanto em laboratório, fase 2.

### b. Alongamento

A Figura 25 apresenta o alongamento da composição à medida que aumenta a concentração de resíduos de SBR na formulação das Fases 1 e 2.



(a)

(b)

Figura 25 – Alongamento – (a) Fase 1 e (b) Fase 2

Observa-se uma significativa diminuição no alongamento com o aumento da concentração de resíduo de SBR na formulação básica, tanto em escala de produção, fase 1, quanto em bancada, fase 2.

O comportamento de queda da tensão de ruptura e alongamento pode ser atribuído a dificuldade de dispersar o resíduo de SBR já reticulado na matriz polimérica, ocasionando uma perda nesta propriedade à medida que ocorre a elevação de seu teor na composição.

### c. Resistência ao rasgamento

A Figura 26 mostra os resultados obtidos no ensaio de resistência ao rasgamento para as composições elastoméricas das Fases 1 e 2.

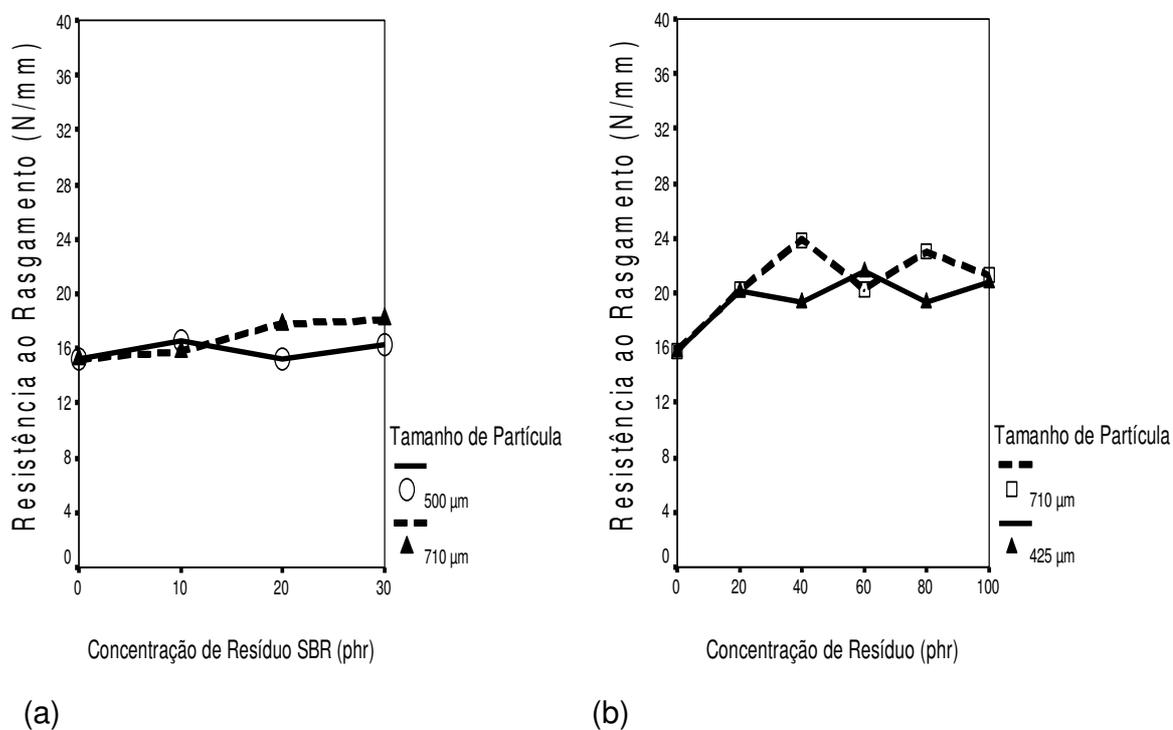
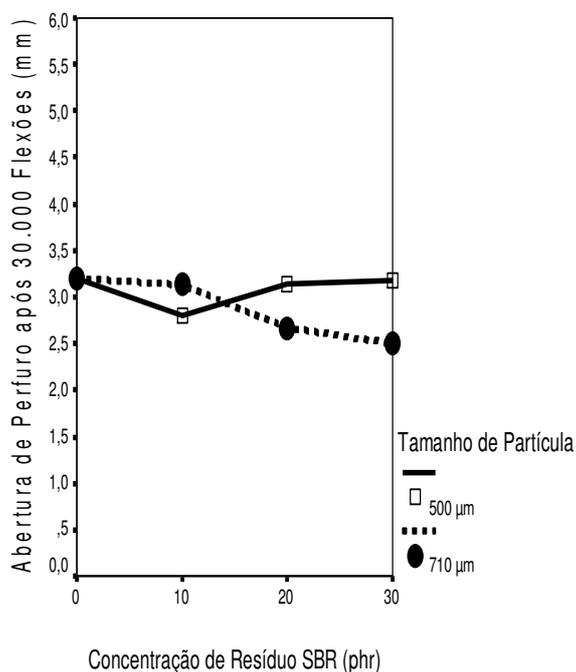


Figura 26 – Resistência ao rasgamento (a) Fase 1 e (b) Fase 2

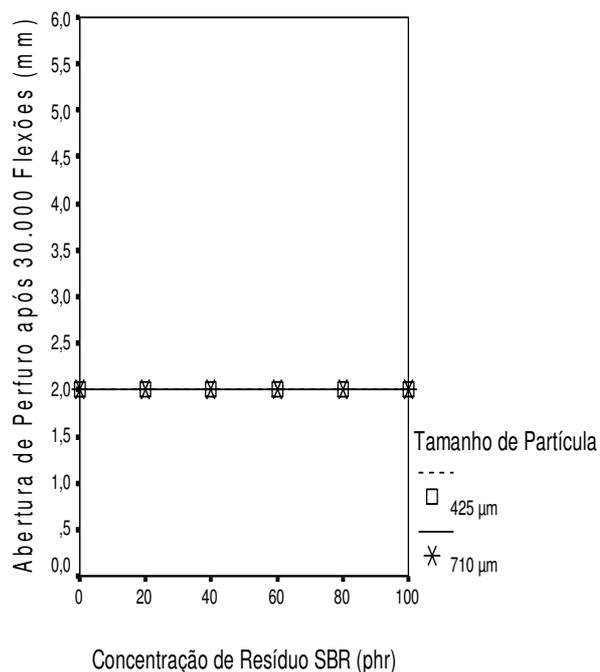
Pela análise da Figura 26 constata-se que há melhora na resistência ao rasgamento até a adição de 20 phr de resíduo SBR na formulação básica, tanto na escala de produção como em laboratório. A partir desta concentração o comportamento é dependente não apenas da quantidade como do tamanho de partícula.

#### d. Resistência ao flexionamento

A Figura 27 apresenta o desempenho das composições elastoméricas das fases 1 e 2. Este ensaio mede o aumento que ocorre num perfuro inicial de 2 mm existente no corpo de prova, após 30.000 flexões contínuas.



( a )



( b )

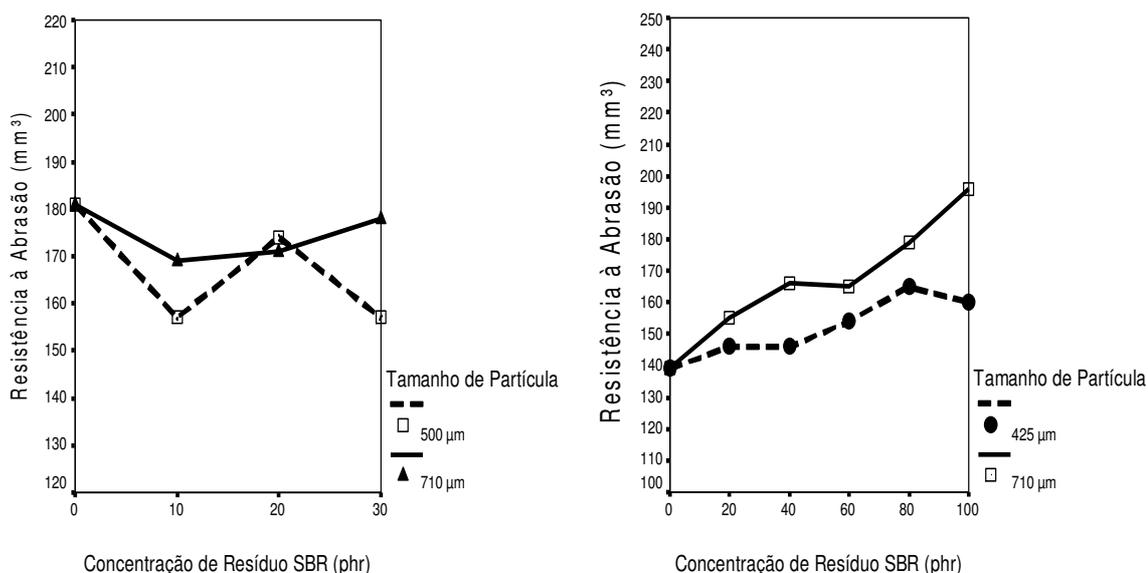
Figura 27 – Resistência ao flexionamento (a) Fase 1 e (b) Fase 2

A partir da Figura 27 (a) observa-se que a abertura do perfuro inicial é alterada na medida em que o teor de resíduo de SBR aumenta. A diferença no comportamento se deve à dispersão do resíduo na composição ter ocorrido em processo industrial, não padronizado para este tipo de carga.

Na fase 2, Figura 27 (b), o perfuro de 2 mm não é alterado quando a mistura é realizada em laboratório, permanecendo constante independente do teor de SBR acrescentado na composição. Este comportamento pode ser atribuído a uma melhor dispersão do resíduo SBR na matriz polimérica.

#### e. Resistência à abrasão

A Figura 28 apresenta o resultado obtido no ensaio de resistência à abrasão, para as composições das fases 1 e 2.



(a)

(b)

Figura 28 – Resistência à abrasão (a) Fase 1 e (b) Fase 2

A Figura 28 (b) mostra uma diminuição da resistência à abrasão na medida em que ocorre a elevação da concentração de resíduos SBR e pelo aumento do tamanho de partícula. Este comportamento é evidenciado pelo aumento na perda de volume (em  $\text{mm}^3$ ), conforme mostra o Gráfico (b). Em produção, fase 1, este comportamento não é uniforme. Entretanto, nas duas fases, os resultados obtidos indicam que não há uma boa interação entre a matriz polimérica e o resíduo de SBR.

#### f. Resistência ao descolamento

A Figura 29 mostra o resultado do ensaio de resistência descolamento para as composições das Fases 1 e 2.

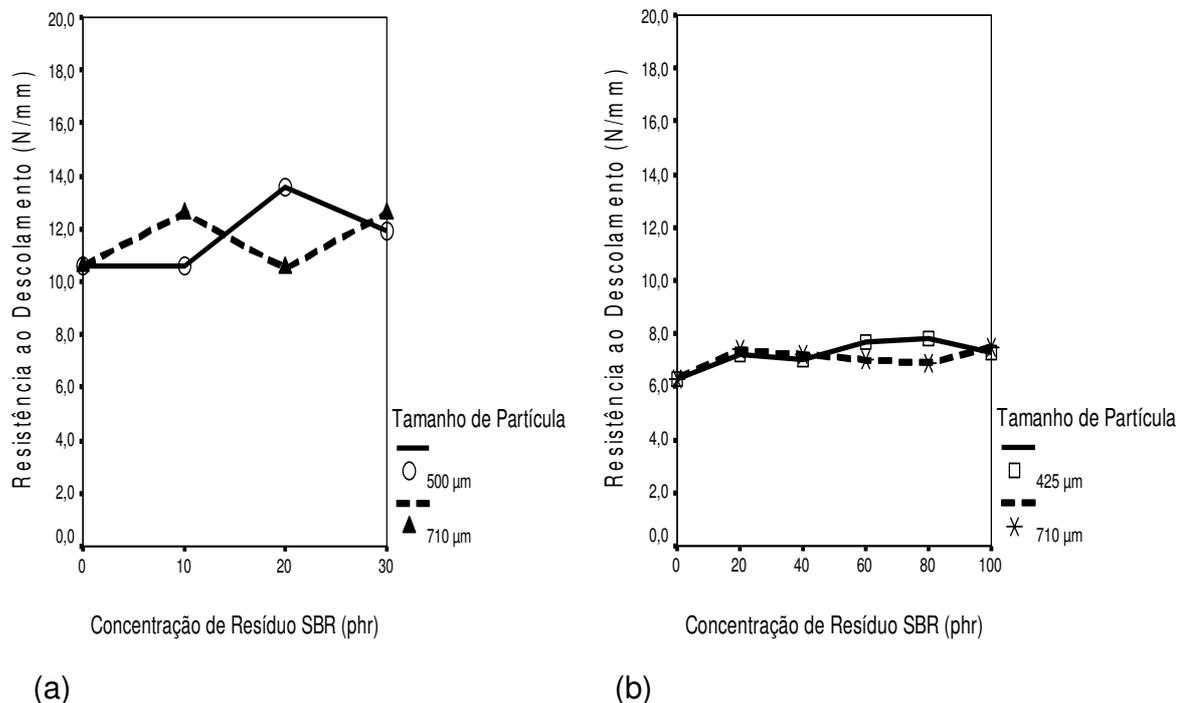


Figura 29 – Resistência ao descolamento (a) Fase 1 e (b) Fase 2

Na Figura 29 (a) e (b) se observa que o aumento da concentração de resíduo SBR provoca alteração na resistência ao descolamento em relação à prova em branco. Na fase 1, pela Figura 29 (a), em escala de produção, estas alterações são mais evidenciadas. Porém, não há uma correlação entre o fator teor de resíduo de SBR e a variável analisada. Provavelmente a má dispersão do resíduo é a origem desta não uniformidade

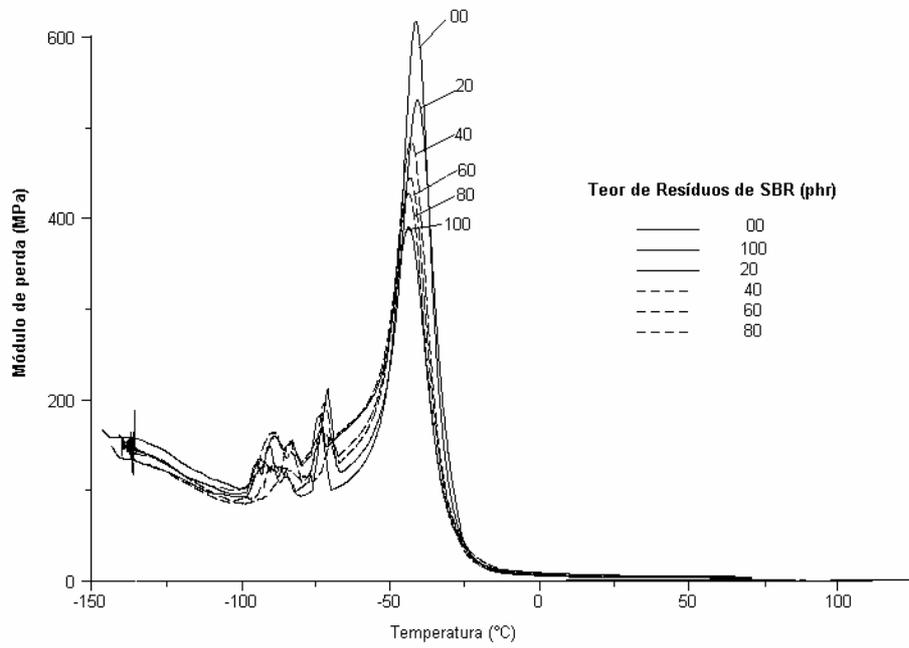
A partir da análise dos resultados obtidos nos ensaios de tração, resistência à abrasão, ao rasgamento observa-se que a inserção de borracha já reticulada numa formulação produz um comportamento de queda nas propriedades mecânicas analisadas. Isto se deve a menor interação da matriz elastomérica com o resíduo de SBR pela menor presença de sítios passíveis de reticulação, também evidenciada pela menor densidade de reticulações.

A gradual melhora que ocorre na resistência ao descolamento se deve à dispersão não uniforme do resíduo na matriz polimérica, aumentando assim a rugosidade da superfície, o que permite a ancoragem mecânica do adesivo ao substrato. E, por consequência melhora a resistência ao descolamento.

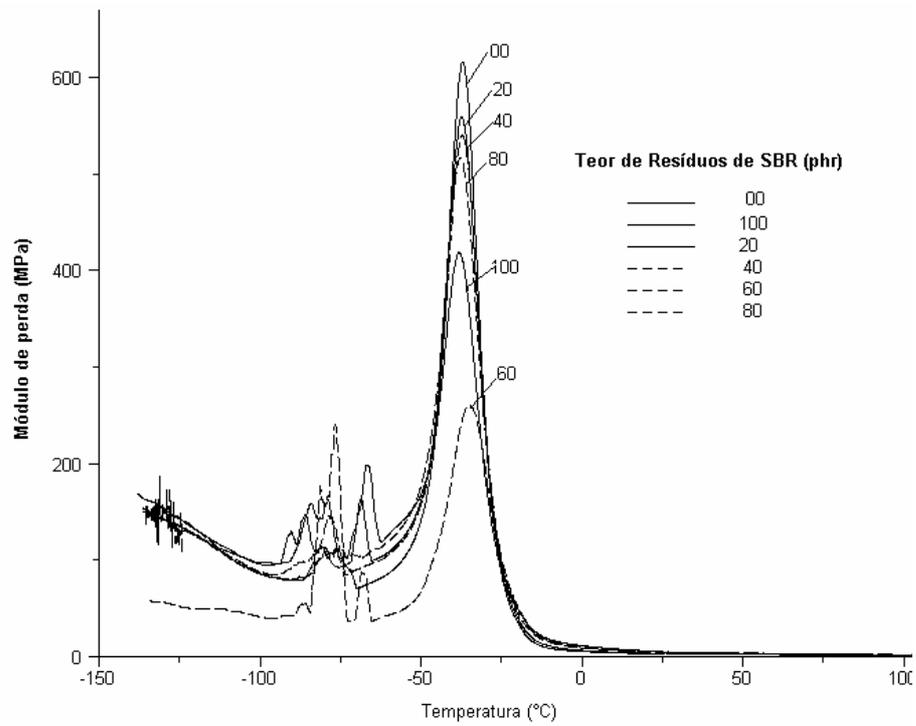
Não foi evidenciada influência significativa do tamanho de partícula nas propriedades mecânicas.

#### g. Análise dinâmico-mecânica – DMA

A Figura 30 (a) e (b) apresenta os resultados obtidos para o módulo de perda para as composições da fase 2 com tamanhos de partículas 710  $\mu\text{m}$  e 425  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



(a)



(b)

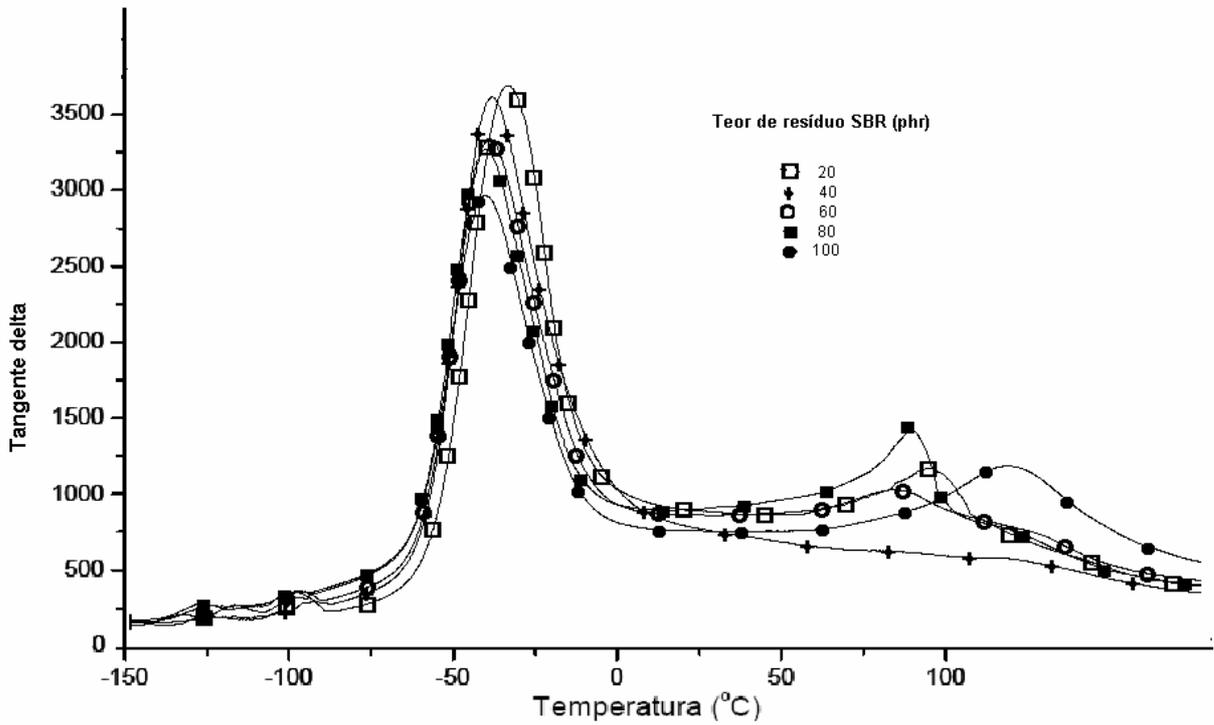
Figura 30 – DMA – Módulo de perda fase 2 - (a) Tamanho de partícula 710  $\mu\text{m}$  e (b) Tamanho de partícula 425  $\mu\text{m}$

Pela Figura 30 (a) e (b) observa-se que a elevação da concentração de resíduo SBR provoca a diminuição do módulo de perda, indicando que o escoamento diminui independente do tamanho de partícula, pois há redução da mobilidade da cadeia da matriz polimérica.

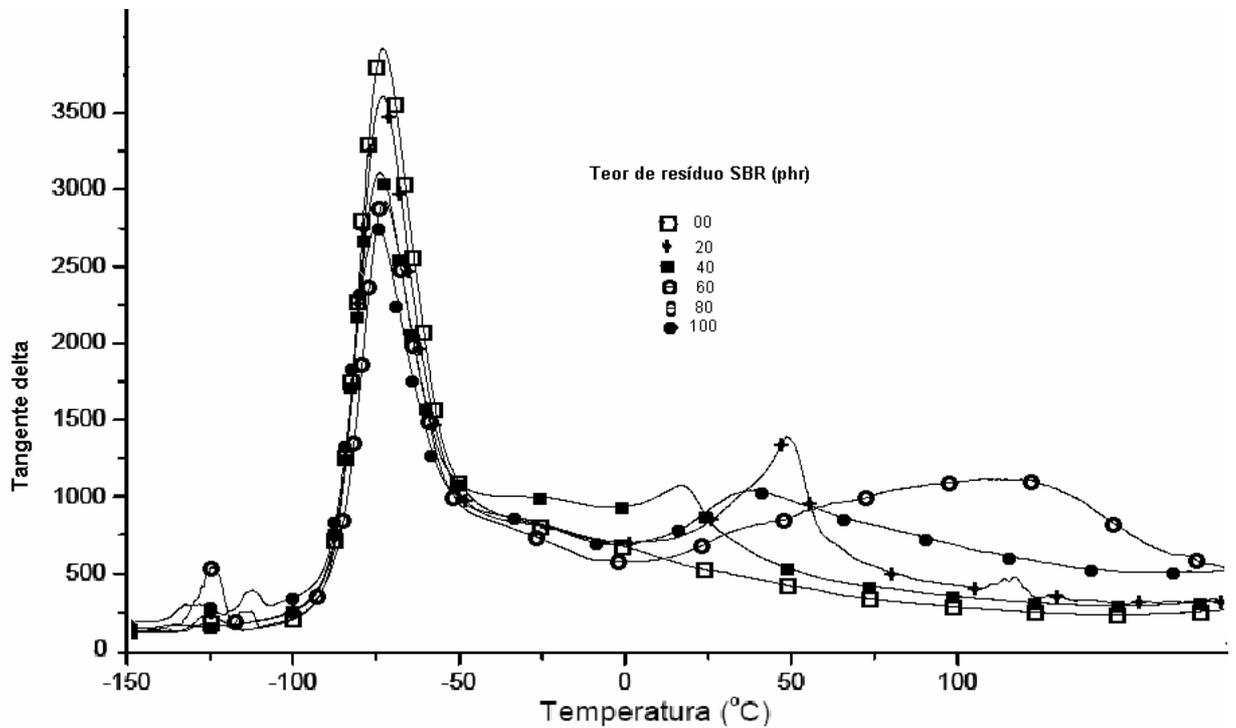
Na Figura 30 (b), a posição da curva contendo 60 phr de resíduo de SBR está deslocada da tendência de comportamento do resto do conjunto de amostras. A causa é pontual e se deve a má dispersão do resíduo de SBR na composição. deslocada

Pela Figura 30 (a) e (b), são observadas relaxações secundárias, que ocorrem a temperatura inferior à  $T_g$ , independente do tamanho de partícula. Segundo Cassu e Felisberti (2005) estas relaxações são classificadas na seqüência em que ocorrem  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , etc. e estão relacionadas aos grupos laterais que executam movimentos rotacionais em torno da ligação que os unem à cadeia principal. Ao realizar este movimento, o grupo move-se de um mínimo de energia potencial para outro, sem necessariamente realizar uma rotação completa, necessitando ainda, de uma contribuição do movimento cooperativo da cadeia principal. As relaxações secundárias envolvem movimentos moleculares mais localizados porque abaixo da  $T_g$  a mobilidade das cadeias é reduzida. Apesar desta limitação, estes movimentos moleculares podem ter um efeito significativo sobre as propriedades macroscópicas de materiais poliméricos, que pode se manifestar como mudanças em propriedades mecânicas e físicas, tal como o módulo, a constante dielétrica e o coeficiente de expansão térmica.

A Figura 31 (a) e (b) apresenta os resultados obtidos para o tangente  $\delta$  para as composições da fase 2 com tamanhos de partículas 710  $\mu\text{m}$  e 425  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



(a)



(b)

Figura 31 – DMA – Tangente  $\delta$  Fase 2, Tamanho de partícula (a) 710  $\mu\text{m}$  e (b) 425  $\mu\text{m}$

A dependência da razão de perdas mecânicas ( $\tan \delta$ ), relação entre módulo de armazenamento e módulo de perdas, com a concentração de carga pode ser um indicativo da atuação da carga no elastômero. Uma avaliação da interação do resíduo de SBR com a matriz polimérica através deste parâmetro mostra, pelos gráficos tangente  $\delta$  Figura 31 (a) e (b), que a elevação de sua concentração provoca a diminuição do módulo de perda, indicando que o escoamento diminui independente do tamanho de partícula de resíduo SBR utilizado.

Segundo Cvorkov, L *et al.*, 1994, algumas relaxações ocorrem acima da transição vítrea. Este fenômeno é denominado de transição  $\lambda$  e ocorre na região viscoelástica. Frequentemente são três relaxações:  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ . Em copolímeros estas relaxações podem ser observadas em número maior. Akopyan, L.A. *et al.*, 1985, afirma que estas relaxações estão associadas à mobilidade de estrutura super segmentadas. As relaxações  $\lambda$  são determinadas pelo tempo de vida de micro regiões (estruturas de micro blocos) que atuam como se fossem pontos nodais na rede polimérica. O tempo de relaxação a 20 °C variam de  $10^2$  a  $10^6$  segundos, dependendo da composição e da natureza do elastômero. Este tempo de relaxação da transição  $\lambda$  não é devido à atividade da carga ou a sua concentração. É atribuído ao fato da dispersão da carga influenciar a mobilidade da estrutura  $\lambda$  como um fator cinético individual.

Pela Figura 31 (a) e (b), podem ser observadas alterações nas curvas acima da  $T_g$ , indicando a existência de fenômenos de transição  $\lambda$ . Considerando que a carga empregada é o SBR reticulado, tudo indica que esta transição  $\lambda$  está associada a estrutura das cadeias deste resíduo que passam a atuar como se fossem micro regiões.

Também pela Figura 31 (a) e (b), nota-se que à medida que aumenta a concentração de resíduo de SBR na formulação ocorre uma diminuição na variação da razão de perdas mecânicas, relação entre módulo de armazenamento e módulo de perdas ( $\tan \delta$ ), com a temperatura, onde a transição de fase é caracterizada pela temperatura de máximo destas curvas. A interpretação clássica deste parâmetro associa o valor da razão de perdas à viscosidade dinâmica do material, deste ponto de

vista a elevação do teor de resíduo de SBR reduz a mobilidade entre as cadeias poliméricas, reduzindo o amortecimento do material, ou seja, o tempo de resposta em deformação é menor com o aumento de sua concentração devido à diminuição da viscosidade dinâmica do material.

### **5.3.2. Propriedades mecânicas da fase 3**

Na fase 3 é avaliada a influência da adição de resíduo de SBR nas propriedades mecânicas da composição básica em comparação à sílica. Neste intuito foram realizadas as análises dinâmico-mecânica, variância e regressão linear.

#### *5.3.2.1 - Análise dinâmico-mecânica*

A Figura 32 apresenta os resultados obtidos pela análise dinâmico-mecânica para as composições da fase 3.

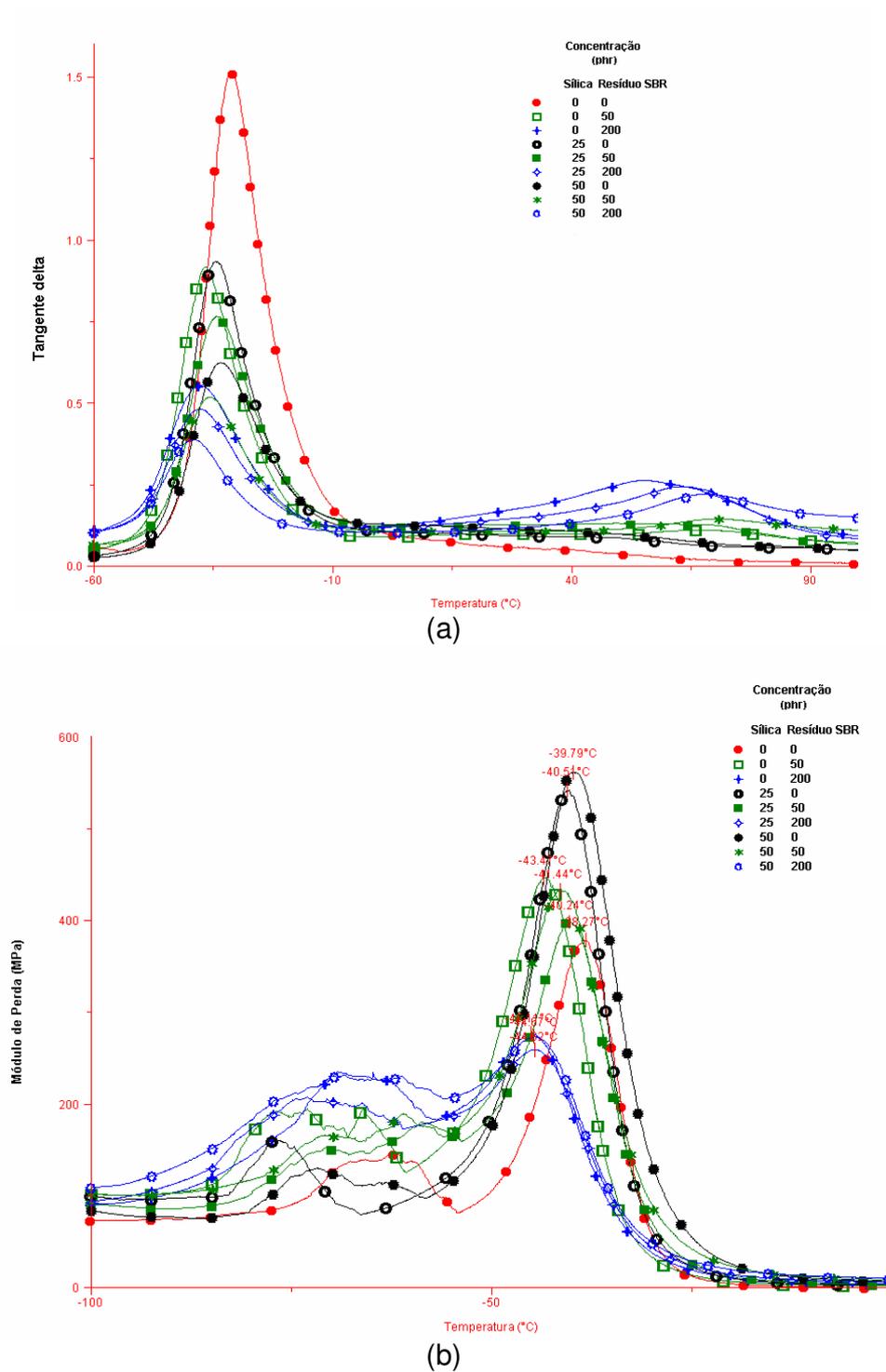


Figura 32 – Análise dinâmico-mecânica – DMA da fase 3 (a) Tangente  $\delta$  Fase 2 e (b) Módulo de perda

A avaliação da influência da concentração de resíduo de SBR e sílica na razão de perdas mecânicas ( $\tan \delta$ ) pela Figura 32 (a), mostra que a fase 3 repete o comportamento observado na fase 2: o aumento o teor de resíduo SBR na composição provoca a diminuição na variação da razão de perdas mecânicas. Porém, nesta etapa, observa-se com mais nitidez a influência da sílica em relação a fenômenos de transição  $\lambda$ , que cria micro regiões que atuam como se fossem pontos nodais na rede polimérica. Nota-se que este comportamento é mais intenso em altos teores de sílica, indicando sua responsabilidade sobre o fenômeno observado. Segundo Arrighi et al., 2003, este fenômeno é devido à redução do movimento livre das cadeias do polímero nas proximidades da carga, imposto por suas interações com as partículas ou pelo efeito de seu confinamento na carga. A intensidade relativamente baixa da transição indica que a mudança é pequena na mobilidade dos segmentos interfaciais, correspondendo a uma fração do polímero.

A Figura 32 (b) apresenta as curvas de módulo elástico ou módulo de armazenamento, onde se observa que a ausência de resíduo de SBR na formulação permite maior movimento dos grupos laterais, caracterizado pelas relaxações secundária  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .

### *5.3.2.2. Análise de variância*

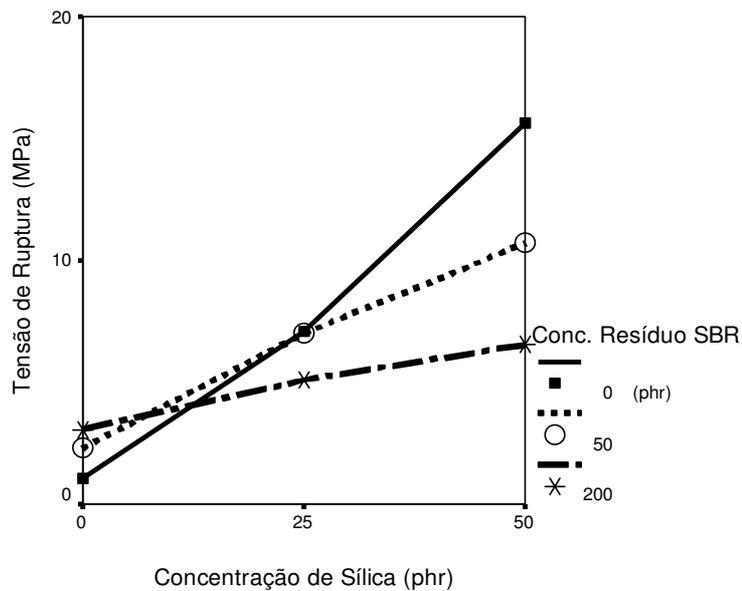
A análise de variância foi empregada para avaliar as propriedades mecânicas das composições da fase 3. A Tabela 19 apresenta os resultados da ANOVA onde foi empregado fator duplo com repetição. A Tabela 19 também apresenta o resultado do teste de comparações múltiplas de Tukey, que identificam quais as médias que, tomadas duas a duas, diferem significativamente entre si, indicando quais níveis do fator diferem ou não em relação à média da variável resposta.

Tabela 19 – ANOVA - Propriedades mecânicas com repetição.

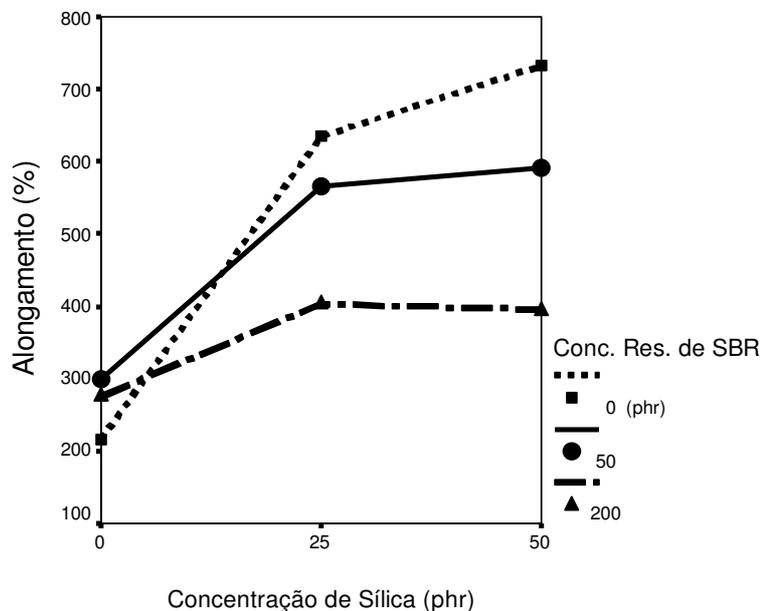
VARIÁVEL RESPOSTA	Fator	Valor p	Conclusão da ANOVA	Conclusão do teste de TUKEY
Tensão de Ruptura –TR	Sílica	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de TR, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de sílica.	- ocorre diferença de TR, em média, entre as três concentrações de sílica.
	Resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de TR, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de resíduo.	- ocorre diferença de TR, em média, entre as três concentrações de resíduo.
	Interação Sílica X Resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de efeito de interação entre as concentrações de sílica e de resíduo sobre a TR, em média.	- há efeito de interação entre as concentrações de sílica e de resíduo sobre a TR, em média.
Alongamento	Sílica	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de TR, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de sílica.	- ocorre diferença de Alongamento, em média, entre as três concentrações de sílica.
	Resíduo SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de TR, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de resíduo.	- ocorre diferença de alongamento, em média, entre as três concentrações de resíduo.
	Interação sílica X resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de efeito de interação entre as concentrações de sílica e de resíduo sobre a TR, em média.	- há efeito de interação entre as concentrações de sílica e de resíduo sobre o alongamento, em média.
Resistência ao Rasgamento	Sílica	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de TR, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de sílica.	- ocorre diferença da resistência ao rasgamento, em média, entre as três concentrações de sílica.
	Resíduo SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de TR, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de resíduo.	- ocorre diferença Resistência ao rasgamento, em média, entre as três concentrações de resíduo.
	Interação sílica X resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de efeito de interação entre as concentrações de sílica e de resíduo sobre a TR, em média.	- há efeito de interação entre a concentração de sílica e de resíduo sobre a resistência ao rasgamento, em média.

Observa-se que tanto o fator concentração de sílica, como o fator concentração de resíduo SBR tem efeito sobre as propriedades mecânicas tensão de ruptura, alongamento e resistência ao rasgamento.

As Figuras 33 e 34 mostram os gráficos resultantes das interações dos fatores concentrações de sílica e resíduo SBR sobre as propriedades mecânicas tensão de ruptura, alongamento e resistência ao rasgamento.



(a)



(b)

Figura 33 – ANOVA (a) Tensão de ruptura e (b) Alongamento.

Observa-se que tanto a concentração de sílica, como a concentração de resíduo SBR tem efeito sobre as propriedades mecânicas tensão de ruptura e alongamento, em média. Nota-se que um aumento na concentração de resíduo de SBR provoca uma diminuição na tensão à ruptura e no alongamento.

A Figura 34 mostra as interações dos fatores concentração de sílica e concentração de resíduo SBR sobre a propriedade resistência ao rasgamento.

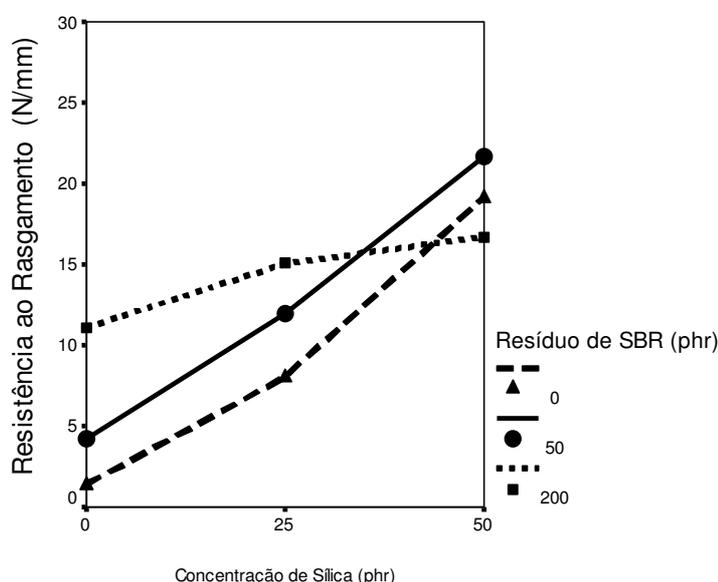


Figura 34 – ANOVA - Resistência ao rasgamento

Verifica-se que tanto o fator concentração de sílica, como o fator concentração de resíduo SBR tem efeito sobre as propriedades mecânicas resistência ao rasgamento, em média. Nota-se que o aumento simultâneo na concentração de resíduo SBR e de sílica na composição, provoca a elevação desta resistência. Porém, a elevação máxima de sílica provoca a reversão deste comportamento. Entretanto, a resistência ainda mantém o resultado dentro da especificação mínima de 7 N/mm recomendada por BOYEN, 2002, para utilização como solado de uso diário.

A Tabela 20 apresenta os resultados da ANOVA, onde foi empregado fator duplo sem repetição para as propriedades mecânicas resistência ao flexionamento, dureza Shore A, resistência à abrasão e ao descolamento.

Tabela 20 – ANOVA - Propriedades mecânicas sem repetição.

VARIÁVEL RESPOSTA	Fator	Valor p*	Conclusões da ANOVA
Resistência à flexão	Sílica	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença na resistência à flexão, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de sílica.
	Resíduo	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença na resistência à flexão, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de resíduo.
	Interação sílica X resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de efeito de interação entre as concentrações de sílica e de resíduo sobre a na resistência à flexão, em média.
Dureza Shore A	Sílica	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de dureza Shore A, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de sílica.
	Resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de dureza Shore A, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de resíduo.
	Interação sílica X resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de efeito de interação entre as concentrações de sílica e de resíduo sobre a Dureza Shore A, em média.
Resistência à abrasão	Sílica	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de resistência à abrasão, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de sílica.
	Resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de resistência à abrasão, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de resíduo.
	Interação sílica X resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de efeito de interação entre as concentrações de sílica e de resíduo sobre a resistência à abrasão, em média.
Resistência ao Descolamento	Sílica	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de resistência ao descolamento, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de sílica.
	Resíduo	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de diferença de resistência ao descolamento, em média, em pelo menos uma das diferentes concentrações de resíduo.
	Interação sílica X resíduo de SBR	< 0,001	Com $p < 0,001$ , conclui-se que há evidências de efeito de interação entre as concentrações de sílica e de resíduo sobre a resistência ao descolamento, em média.

\* p indica que a probabilidade de erro ao afirmar que um fator tem efeito significativo sobre a média da variável resposta é de no máximo 5%.

O teste Turkey não pode ser realizado para os ensaios de resistência à flexão, à abrasão, ao descolamento e dureza Shore A, pois os testes não foram repetidos. Logo, a análise de suas interações somente não válidas para a amostra analisada.

As Figuras 35, 36, 37 e 38 apresentam os gráficos com as interações dos fatores concentração sílica e resíduo SBR para as propriedades resistência de resistência ao flexionamento, à abrasão, ao descolamento e dureza Shore A.

a) Resistência ao flexionamento

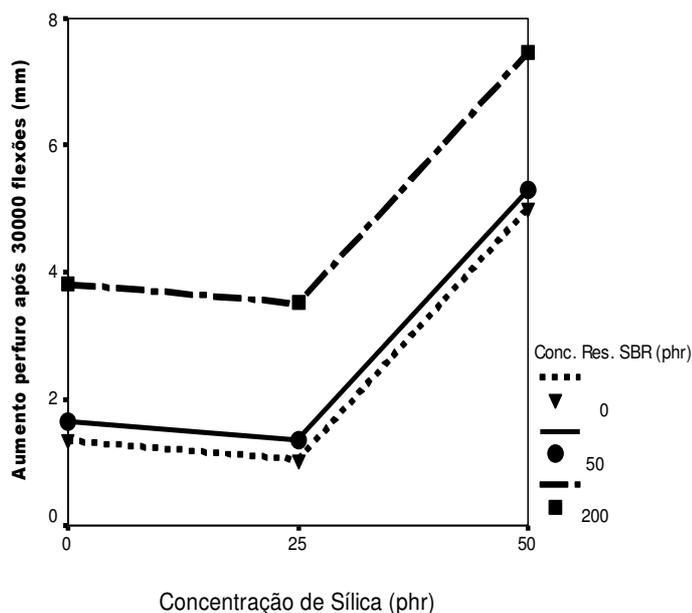


Figura 35 - ANOVA - Resistência ao flexionamento

Observa-se que neste ensaio, que mede o aumento que ocorre num perfuro inicial de 2 mm existente no corpo de prova após 30.000 flexões contínuas, tanto o fator concentração de Sílica quanto a concentração de resíduo SBR têm efeito sobre a resistência à flexão. Nota-se, também, um significativo aumento do perfuro para

composições acima de 25 phr de sílica, ultrapassando a especificação, que é uma abertura máxima de 6 mm, de acordo com Boyen, 2002.

b) Resistência à abrasão

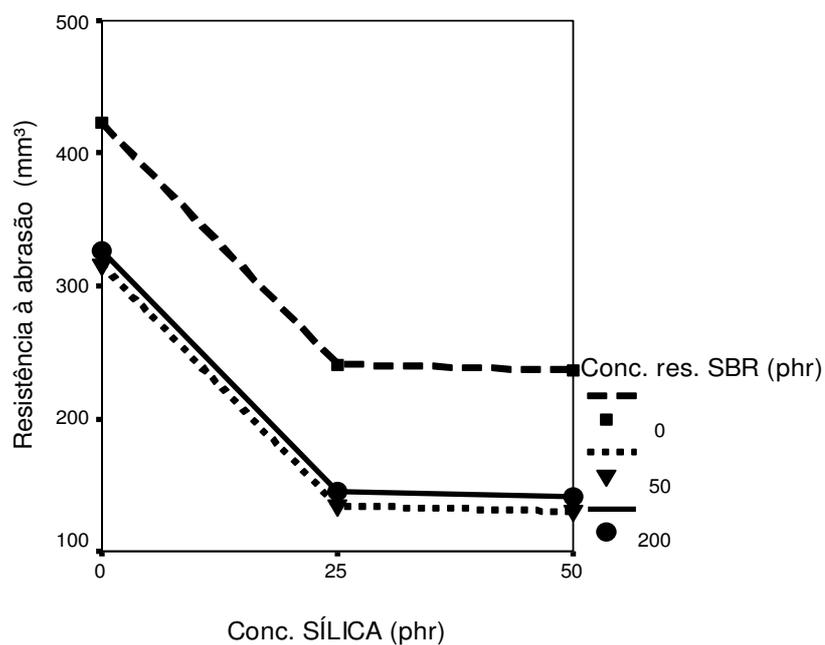


Figura 36 - ANOVA - Resistência à abrasão

Nota-se que os fatores concentração de sílica e concentração de resíduo SBR têm efeito sobre a resistência à abrasão, contribuindo para um menor desgaste do material, evidenciado pela diminuição do volume de perda. Este efeito é mais significativo pela adição do resíduo SBR. Porém, para a composição manter-se dentro do especificado para solados a perda máxima em volume, que é de 250 mm<sup>3</sup> de acordo com Boyen, 2002, faz-se necessário à presença da sílica.

## c) Resistência ao descolamento

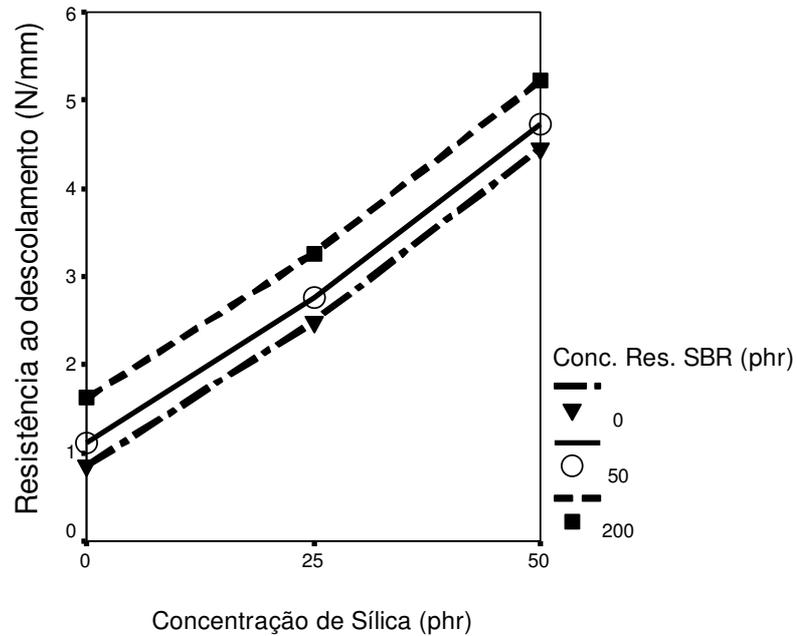


Figura 37 – ANOVA - Resistência ao descolamento

Constata-se que os fatores concentração de sílica e de resíduo SBR têm efeito sobre a resistência ao descolamento, em média. Ambos os fatores influenciam o aumento da resistência ao descolamento, que segundo BOYEN, 2002, é de 4,5 N/mm mínimo. Nota-se que a presença da sílica é fundamental para o alcance da especificação mínima para solados.

## d) Dureza Shore A

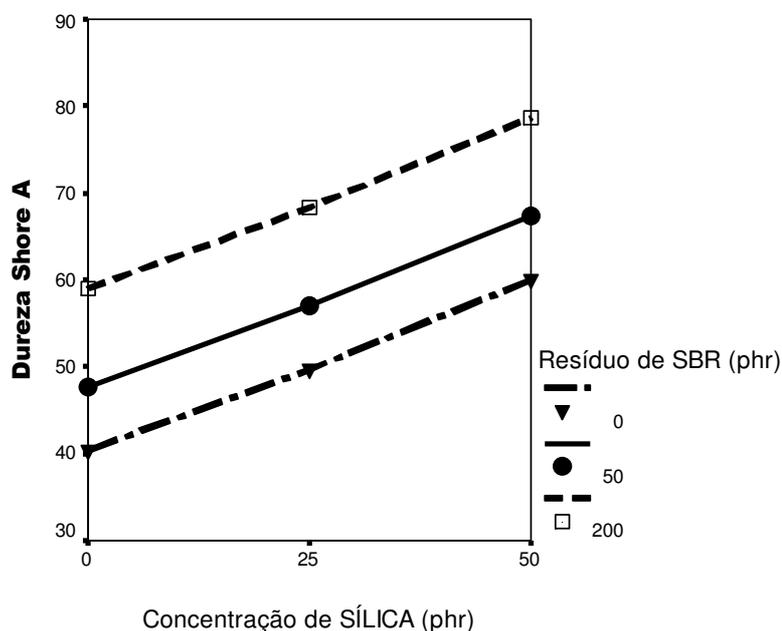


Figura 38 – ANOVA - Dureza Shore A

Constata-se que os fatores concentração de sílica e de resíduo SBR têm efeito sobre as propriedades mecânicas *dureza Shore A*, em média. Ambos os fatores influenciam o aumento da dureza, cuja especificação máxima é de 85 Shore A para solados, de acordo com BOYEN, 2002.

### 5.3.2.3. Análise de regressão linear

A análise de regressão linear foi empregada para avaliar as propriedades mecânicas das composições da fase 3. Esta análise busca encontrar um modelo capaz de relacionar os fatores concentração de sílica e de resíduos de SBR para o desempenho de cada propriedade mecânica. Todos os parâmetros necessários para definição da equação modelo foram gerados e extraídos do software SPSS10, que constam são:

- o coeficiente de determinação (R – Quadrado), que indica quanto da alteração na variável resposta é devido à variação das concentrações de sílica e resíduo de SBR na formulação;
- o valor p, que indica se há evidência amostral de que o resultado obtido esteja correlacionado de forma direta com os fatores analisados. Ele afirma que a probabilidade de erro ao afirmar que um fator tem efeito significativo sobre a média da variável resposta, neste caso cada propriedade que está sendo analisado, é de no máximo 5% e
- a equação do modelo gerada pela variação de cada um dos fatores.

A Tabela 21 apresenta estes parâmetros para as propriedades mecânicas cujos ensaios não foram repetidos.

Tabela 21 – Análise de regressão linear - Propriedades mecânicas com repetição.

<b>Variável resposta</b>	<b>R-Quadrado</b>	<b>Valor-p</b>	<b>Conclusão</b>	<b>Equação do modelo</b> <b><math>Y = a + bX_1 + bX_2</math></b> Onde: Y = variável resposta X <sub>1</sub> e X <sub>2</sub> são os fatores analisados
Tensão de ruptura TR	0,799	<0,001	Há evidências de influência das variáveis sílica e resíduo sobre a tensão de ruptura, com $p < 0,001$ .	$Y = 3,279 + 0,176 * \text{Sílica} - 0,0143 * \text{Resíduo SBR}$
Alongamento	0,728	<0,001	Há evidências de influência das variáveis sílica e resíduo sobre a tensão de ruptura, com $p < 0,001$ .	$Y = 373,147 + 6,193 * \text{Sílica} - 0,849 * \text{Resíduo SBR}$
Resistência ao rasgamento	0,837	<0,001	Há evidências de influência das variáveis sílica e resíduo sobre a tensão de ruptura, com $p < 0,001$ .	$Y = 3,601 + 0,272 * \text{Sílica} + 0,021 \text{ Resíduo SBR}$

## a) Tensão de Ruptura - TR

A equação (1) que relaciona os fatores concentração de sílica e concentração de resíduo SBR sobre a variável tensão de ruptura é:

$$Y = 3,279 + 0,176 * \text{sílica} - 0,0143 * \text{resíduo de SBR (1)}$$

A equação expressa que:

- a cada phr de aumento na concentração de sílica espera-se um aumento de 0,176 MPa na tensão de ruptura
- a cada phr de aumento na concentração de resíduos de SBR espera-se uma diminuição de 0,0143 MPa na tensão de ruptura

Dados:

- 79,9% da variação de TR é explicada pela variação das concentrações de sílica e resíduo de SBR.

A Figura 39 apresenta o gráfico da equação do modelo gerado pela análise de regressão linear para propriedades tensão de ruptura, alongamento e resistência ao rasgamento.

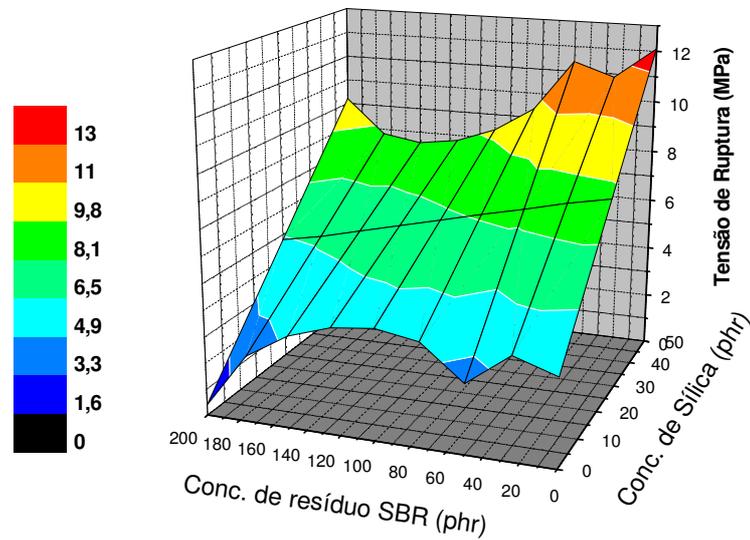


Figura 39 – Análise de regressão linear - Tensão de ruptura

a) Alongamento

A equação modelo (2) que expressa a relação dos fatores concentração de sílica e concentração de resíduo SBR sobre a variável alongamento:

$$Y = 373,147 + 6,193 * \text{sílica} - 0,849 * \text{resíduo de SBR} \quad (2)$$

A equação expressa que:

- a cada phr de aumento na concentração de sílica espera-se um aumento de 6,193 % no Alongamento.
- a cada phr de aumento na concentração de resíduos de SBR espera-se uma diminuição de 0,849 no Alongamento.

Dados:

- 72,8% da variação de Alongamento é explicado pela variação das concentrações de sílica e resíduo de SBR.

A Figura 39 apresenta o gráfico da equação do modelo gerado pela análise de regressão linear para propriedade alongamento.

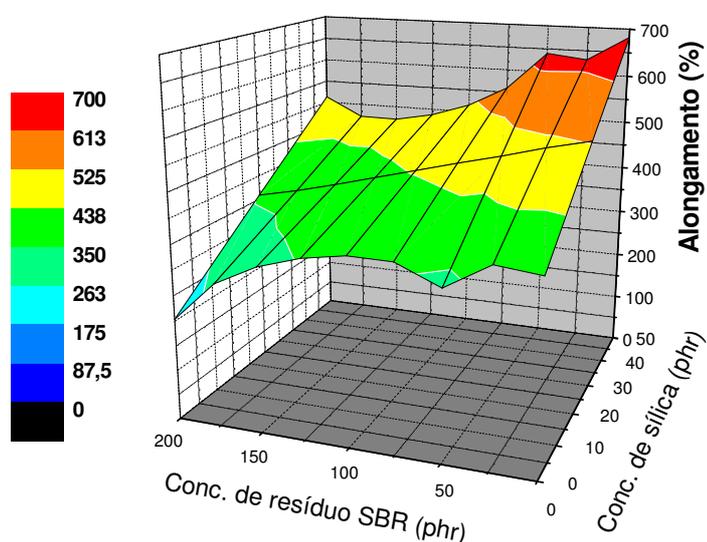


Figura 40 – Análise de regressão linear - Alongamento

### c) Resistência ao rasgamento

A equação modelo (3) expressa a relação dos fatores concentração de sílica e concentração de resíduo SBR para a propriedade de resistência ao rasgamento:

$$Y = 3,601 + 0,272 * \text{sílica} + 0,021 \text{ resíduo de SBR (3)}$$

A equação expressa que:

- a cada phr de aumento na concentração de sílica espera-se um aumento de 0,272 N/mm na resistência ao rasgamento.
- a cada phr de aumento na concentração de resíduos de SBR espera-se um aumento de 0,021 N/mm na resistência ao rasgamento.

Dados:

- 83,7% da variação na resistência ao rasgamento é explicada pela variação das concentrações de sílica e resíduo de SBR.

A Figura 41 apresenta o gráfico da equação do modelo gerado pela análise de regressão linear para propriedades resistência ao rasgamento.

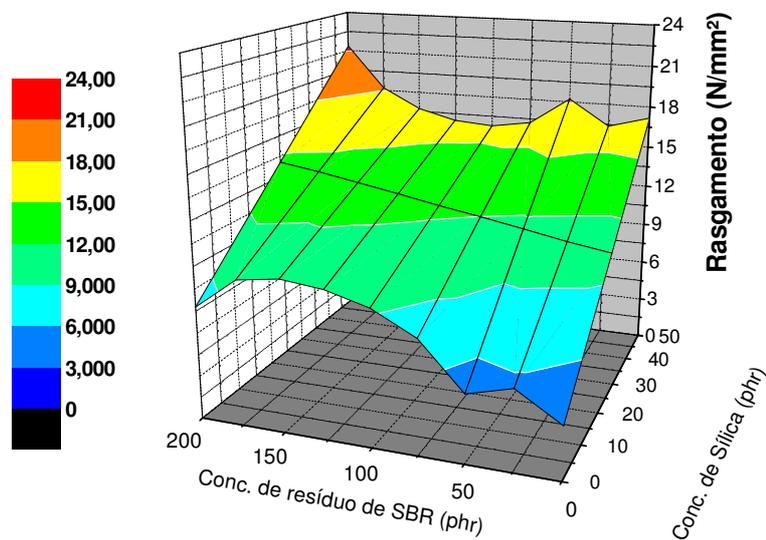


Figura 41 – Análise de regressão linear - Resistência ao rasgamento

A Tabela 22 apresenta os resultados da análise de regressão para as propriedades mecânicas cujos ensaios não foram repetidos, de resistência à flexão, à abrasão, ao descolamento, dureza Shore A e densidade.

Tabela 22 – Análise de regressão linear – Propriedades mecânicas sem repetição

Variável resposta	R-Quadrado	Valor-p	Conclusão	Equação do Modelo $Y = a + bX_1 + bX_2$ onde: Y = variável resposta X <sub>1</sub> e X <sub>2</sub> são os fatores analisados
Resistência à flexão	0,686	<0,001	Há evidências de influência das variáveis sílica e resíduo sobre a resistência à flexão, com $p < 0,001$ .	$Y = 0,487 + 0,073^* \text{ sílica} + 0,013^* \text{ resíduo de SBR}$
Resistência à abrasão	0,393	<0,001	Há evidências de influência das variáveis sílica e resíduo sobre a resistência à abrasão, com $p < 0,001$ .	$Y = 354,846 - 3,720^* \text{ sílica} + 0,353^* \text{ resíduo de SBR}$
Resistência ao descolamento	0,901	<0,001	Há evidências de influência das variáveis sílica e resíduo sobre a resistência ao descolamento, com $p < 0,001$ .	$Y = 0,835 + 0,072^* \text{ sílica} + 0,0037^* \text{ resíduo de SBR}$
Dureza Shore A	0,96	<0,001	Há evidências de influência das variáveis sílica e resíduo sobre a Dureza Shore A, com $p < 0,001$ .	$Y = 41,397 + 0,393^* \text{ sílica} + 0,089^* \text{ resíduo de SBR}$

Obs.: todos os coeficientes das equações descritas acima foram significativos ao nível 5% pelo teste t.

As Figuras 42, 43, 44 e 45 apresentam os gráficos das equações dos modelos para os fatores concentração de sílica e resíduo de SBR para as propriedades de resistência à flexão, dureza Shore A, resistência à abrasão e ao descolamento.

## d) Resistência ao flexionamento

A equação modelo (4) expressa a relação dos fatores concentração de sílica e concentração de resíduo SBR para a propriedade de resistência ao flexionamento:

$$Y = 0,487 + 0,073 * \text{sílica} + 0,013 * \text{resíduo de SBR} \quad (4)$$

A equação expressa que:

- a cada phr de aumento na concentração de sílica espera-se um aumento no perfuro de 0,073 mm no corpo de prova de resistência à flexão.
- a cada phr de aumento na concentração de resíduos de SBR espera-se um aumento de um aumento no perfuro de 0,013 mm no corpo de prova de resistência à flexão.

Dados:

- 68,6% da variação de resistência à flexão é explicada pela variação das concentrações de sílica e resíduo de SBR.

A Figura 42 apresenta o gráfico da equação do modelo gerado pela análise de regressão linear para propriedades resistência à flexão.

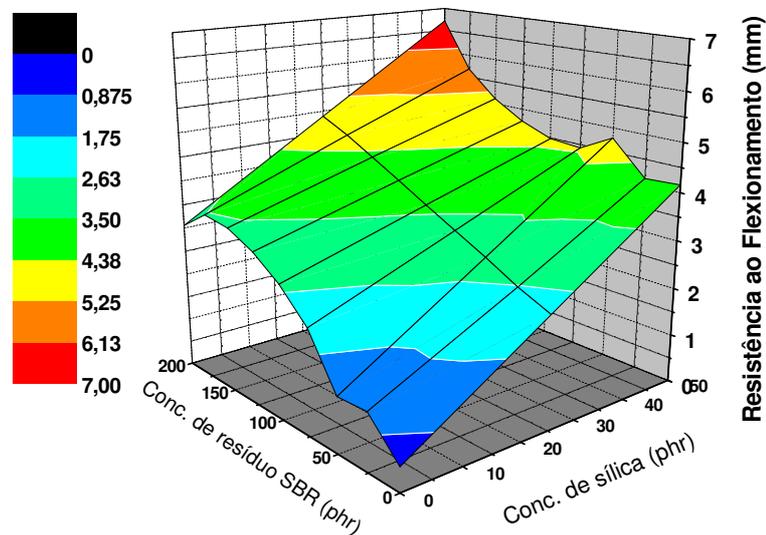


Figura 42 – Análise de regressão - Resistência ao Flexionamento

e) Resistência à abrasão

A equação modelo (5) expressa a relação dos fatores concentração de sílica e concentração de resíduo SBR para a propriedade de resistência à abrasão:

$$Y = 354,846 - 3,720 * \text{sílica} + 0,353 * \text{resíduo de SBR} \quad (5)$$

A equação expressa que:

- a cada phr de aumento na concentração de sílica espera-se uma diminuição de 3,720 mm<sup>3</sup> no desgaste por abrasão.

➤ a cada phr de aumento na concentração de resíduos de SBR espera-se um aumento de  $0,353 \text{ mm}^3$  no desgaste por abrasão.

Dados:

➤ 39,3 % da variação de resistência à abrasão é explicada pela variação das concentrações de sílica e resíduo de SBR.

A Figura 43 apresenta o gráfico da equação do modelo gerado pela análise de regressão linear para propriedades resistência à abrasão.

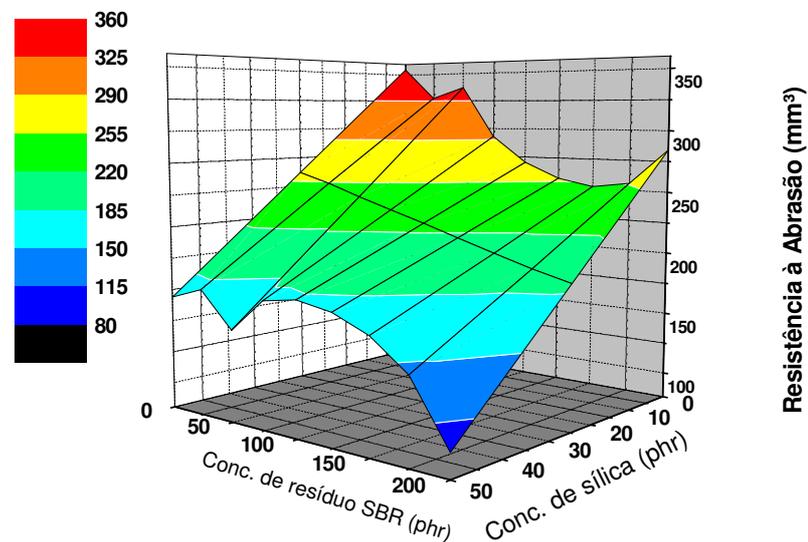


Figura 43 – Análise de regressão linear - Resistência à abrasão

## f) Resistência ao descolamento

A equação modelo (6) expressa a relação dos fatores concentração de sílica e concentração de resíduo SBR para a propriedade de na resistência ao descolamento:

$$Y = 0,835 + 0,072 * \text{sílica} + 0,0037 * \text{resíduo de SBR (6)}$$

A equação expressa que:

- a cada phr de aumento na concentração de sílica espera-se um aumento de 0,072 N/mm na resistência ao descolamento.
- a cada phr de aumento na concentração de resíduos de SBR espera-se uma diminuição de 0,0037 N/mm na resistência ao descolamento.

Dados:

- 90,1 % da variação da na resistência ao descolamento é explicada pela variação das concentrações de sílica e resíduo de SBR

A Figura 44 apresenta o gráfico da equação do modelo gerado pela análise de regressão linear para propriedades resistência ao descolamento.

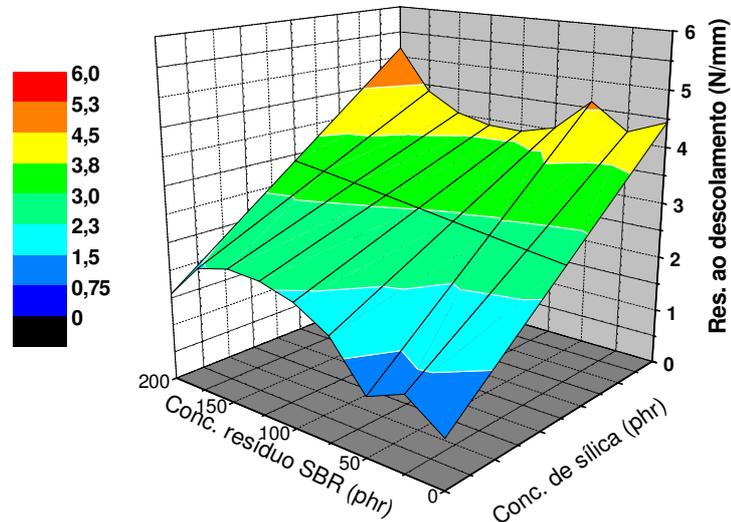


Figura 44 – Análise de regressão linear - Resistência ao descolamento

g) Dureza Shore A

A equação modelo (7) expressa a relação dos fatores concentração de sílica e concentração de resíduo SBR para a propriedade de dureza Shore A.

$$Y = 41,397 + 0,393 * \text{sílica} + 0,089 * \text{resíduo de SBR} \quad (7)$$

A equação expressa que:

- a cada phr de aumento na concentração de sílica espera-se um aumento de 0,393 na dureza Shore A.
- a cada phr de aumento na concentração de resíduos de SBR espera-se um aumento de 0,089 na dureza Shore A.

Dados:

- 96 % da variação da dureza Shore A é explicada pela variação das concentrações de sílica e resíduo de SBR.

A Figura 45 apresenta o gráfico da equação do modelo gerado pela análise de regressão linear para propriedades resistência à abrasão.

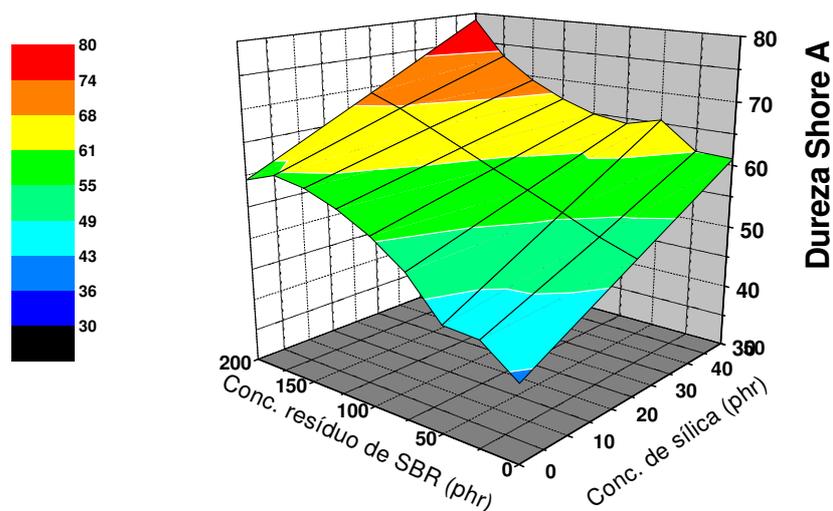


Figura 45 – Análise de regressão linear - Dureza Shore A

A ferramenta estatística de análise de regressão linear é um instrumento que pode ser usado em experimentos de bancada ou em processo produtivo. Para indústria de borrachas, a partir da equação modelo, ela permite prever o comportamento de uma dada variável em função da adição de dois aditivos para pontos não determinados experimentalmente.

Num processo produtivo isto significa ganho de tempo e produtividade, além do que a ferramenta também prevê a margem de segurança de trabalho através do Q-quadrado. A representação gráfica da equação modelo facilita a visibilidade do impacto da adição de cada carga no comportamento da propriedade analisada, o que em termos de processo industrial facilita a análise do processo.

A análise das propriedades reométricas e mecânicas permite afirmar que devido a suas reticulações a presença de resíduo SBR reduz a viscosidade da composição, diminuindo o tempo de cura. O aumento na densidade de reticulação produz menor inchamento na composição polimérica básica. A elevação do teor de resíduo SBR altera a densidade de reticulação que provoca a diminuição do módulo de perda, indicando que o escoamento diminui independente do tamanho de partícula de resíduo SBR empregado. Também pode ser verificado que a elevação do teor de resíduo reduz a tensão de ruptura e, por consequência, diminui o alongamento e aumenta a dureza do material. Entretanto, a presença de resíduo aumenta a área de contato o que melhora a adesão do material e sua resistência ao rasgamento.

## **5.4. Propriedades térmicas**

### **5.4.1. Análise termogravimétrica**

#### *a. Análise termogravimétrica das composições da fase 2*

A Figura 46 apresenta o resultado da análise termogravimétrica para as composições da fase 2.

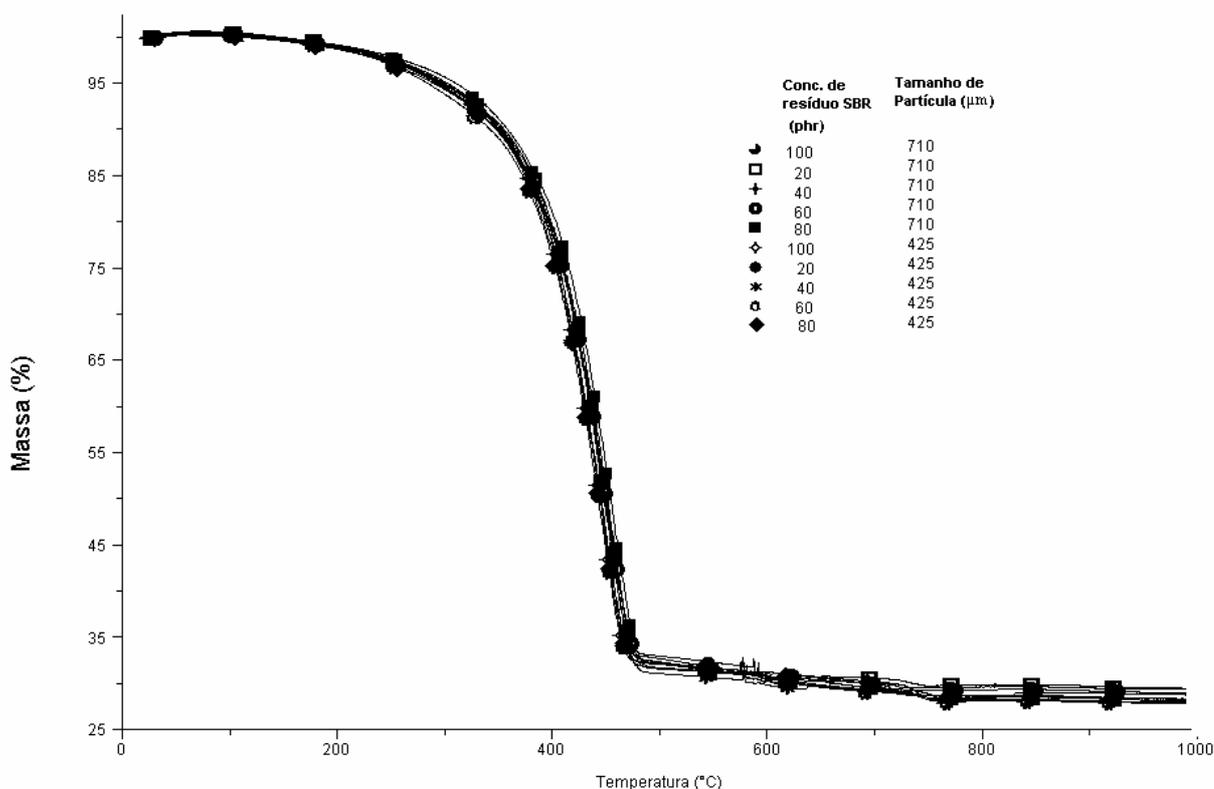


Figura 46 – Termograma para as composições da fase 2 - Tamanho de partícula 710 µm e 425 µm

Pela Figura 46 é observada a sobreposição das diversas curvas independente da concentração e do tamanho de partícula do resíduo de SBR presente. Nota-se uma leve modificação das curvas apenas na faixa de temperatura acima de 460°C. Analisando-se os gráficos individuais de TGA para cada composição da fase 2, constata-se leve alteração na concentração de resíduo de degradação exatamente nesta faixa de temperatura, somente observados a partir dos termogramas individuais apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Concentração de resíduo de degradação obtidos dos termogramas individuais das composições da fase 2

<b>Concentração de Resíduo SBR na formulação (phr)</b>	<b>Tamanho de Partícula do Resíduo SBR (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Concentração de Resíduo de degradação (%)</b>
0	710	29.14
20		29.47
40		28.77
60		28.96
80		28.12
100		28.36
Média		28,80
0	425	29.14
20		29.37
40		27.96
60		27.91
80		28.34
100		27.88
Média		28,43

Com base na formulação da composição utilizada e das características do resíduo de SBR empregado, Tabelas 12 e 17 respectivamente, é possível afirmar que estas alterações no final da degradação são de origem inorgânica. Pode-se afirmar tratar-se de óxidos metálicos, como o óxido de zinco, usado como ativador, e cargas inorgânicas, utilizada convencionalmente como carga de enchimento em formulações de solados de calçados, conforme Anjos, M. (2007).

b. Análise termogravimétrica fase 3

A Figura 47 apresenta o resultado da análise termogravimétrica para as composições da fase 3.

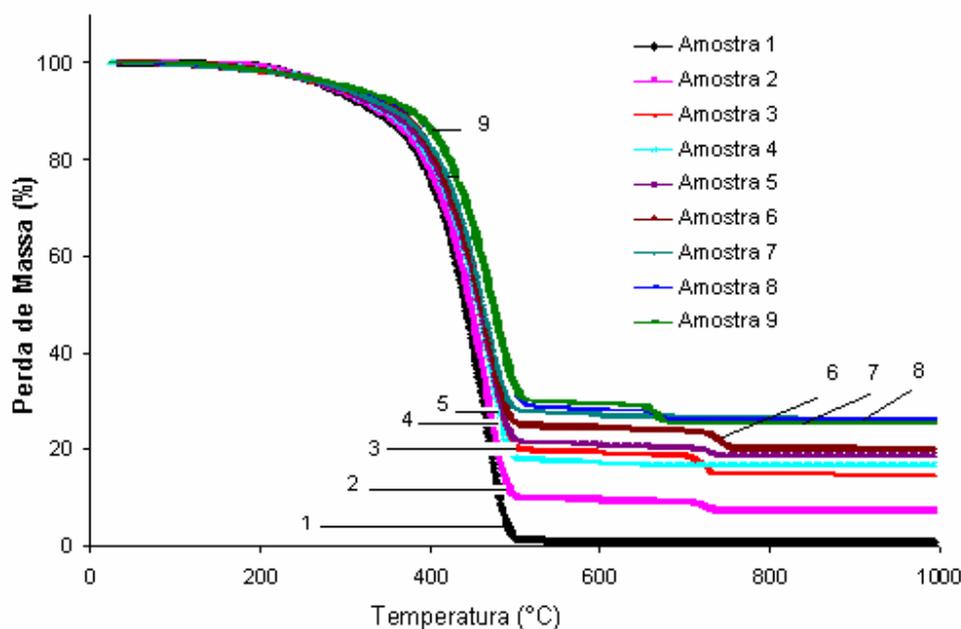


Figura 47 – Termograma para as composições da fase 3, proporção da concentração de sílica e resíduo de SBR (phr) em cada amostra: 1 (0:0), 2 (0:50), 3 (0:200), 4 (25:0), 5 (25:50), 6 (25:200), 7 (50:0), 8 (50:50) e 9 (50:200)

A análise do termograma TGA da fase 3 pela Figura 46, indica que a termod decomposição praticamente não apresenta resíduo no final da degradação quando da ausência de resíduo SBR e de sílica, A adição de sílica e do resíduo de SBR na matriz polimérica modifica este comportamento, formando três grupos bem característicos e diferenciados:

- o primeiro, amostras 1, 2 e 3, na ausência de sílica e com aumento gradativo do teor de resíduo de SBR na formulação, caracteriza-se pela formação de curvas bem distintas uma da outra. Indicando que é o aumento no teor de resíduo SBR que provoca a elevação de resíduo no final da degradação;

- no segundo grupo, constituído pelas amostras 4, 5 e 6, se observa que à medida que são adicionadas as duas cargas (sílica e SBR) há um aumento da concentração de resíduos no final da degradação. Porém, a diferença entre eles diminui;

- no terceiro, amostra 7, 8 e 9, onde a concentração de sílica é máxima (50 phr) é encontrada a maior concentração de resíduo no final da degradação. Nela as curvas praticamente se sobrepõem, indicando que em alta concentração de sílica não há interferência do teor de resíduo SBR neste efeito.

Como pode ser verificado pela Figura 46 o resultado obtido evidencia que as diferentes amostras apresentam um estágio de perda de massa a partir de 350<sup>o</sup> referente à degradação da cadeia SBR, para a qual a velocidade máxima se situa em torno de 467 °C. Os valores específicos de temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima estão apresentados na Tabela 24 e foram obtidos dos gráficos individuais da DTG para cada formulação.

Tabela 24 – DTG para composições da fase 3

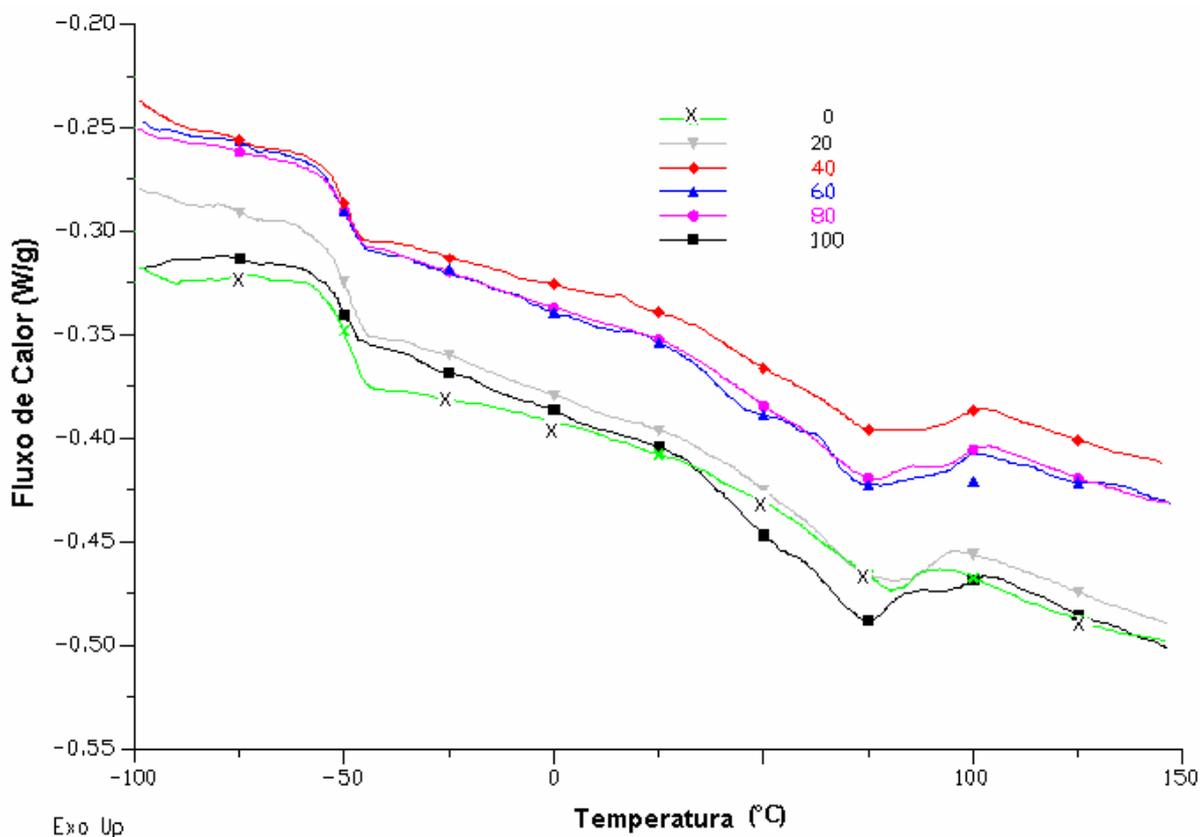
<b>Amostra</b>	<b>Concentração de SiO<sub>2</sub></b>	<b>Concentração de Resíduo de SBR</b>	<b>Temperatura de Velocidade Máxima (°C)</b>
1	0	0	467,00
2	0	50	466,85
3	0	200	468,88
4	25	0	468,93
5	25	50	466,79
6	25	200	468,79
7	50	0	466,54
8	50	50	476,04
9	50	200	476,91
SBR 1507	-	-	467,30
Resíduo de SBR	-	-	462,05

Observa-se que para formulações com alta concentração de sílica a temperatura de velocidade máxima aumenta com a elevação da concentração do resíduo de SBR na mistura, indicando aumento na estabilidade térmica dos mesmos.

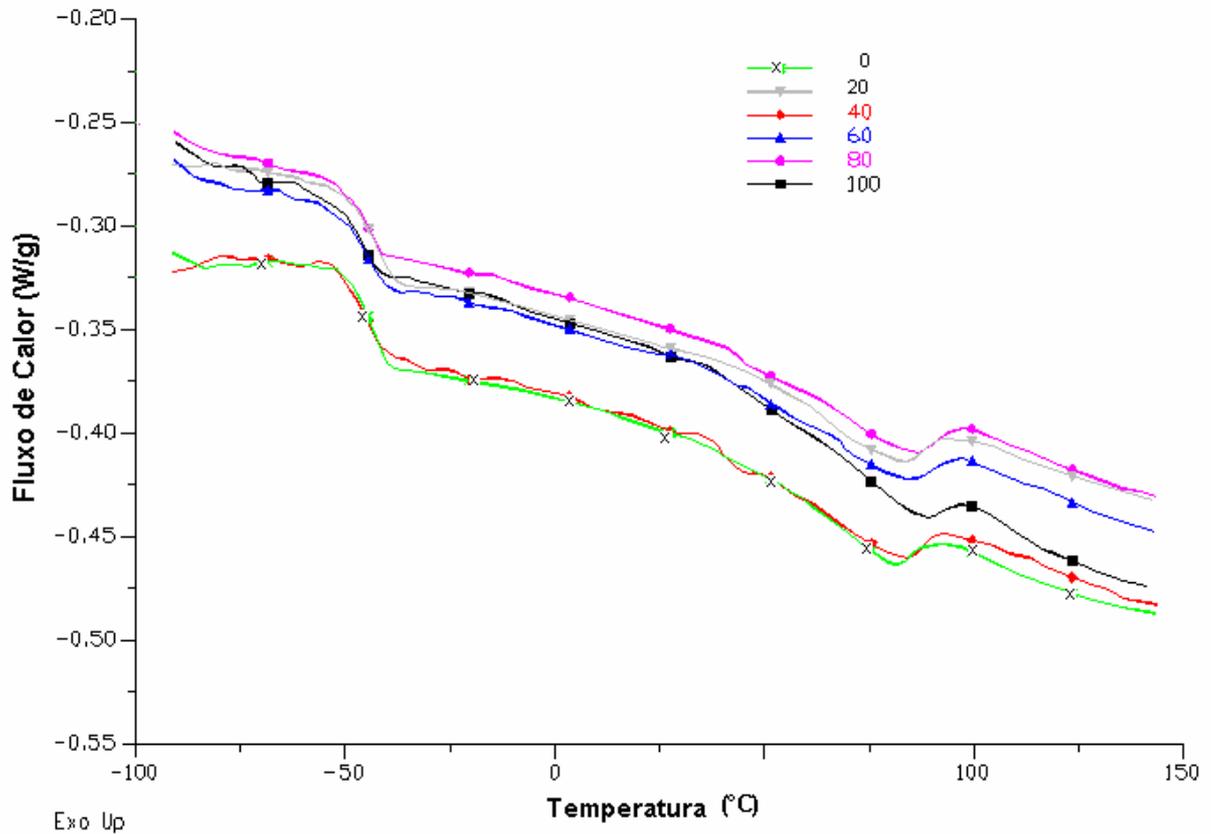
#### 5.4.2. Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

##### a) Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para fase 2

O resultado da caracterização por calorimetria exploratória diferencial – DSC da fase 2 é apresentado na Figura 48 (a) e (b)



(a)



(b)

Figura 48 – Termograma DSC – composições da fase 2: (a) tamanho de partícula 710µm (b) tamanho de partícula 425µm

Pela Figura 48 observa-se que para as amostras da fase 2 os termogramas DSC apresentam formatos semelhantes, com dois eventos térmicos principais, independente do tamanho de partícula empregado. A primeira transição é associada à temperatura de transição vítrea da composição e ocorre a cerca de -50 °C. O segundo evento térmico que ocorre em torno de 100°C, não deve estar relacionado à Tg. Folkes and Hope, 1993, afirmam que várias transições térmicas podem ocorrer durante um processo de aquecimento, associadas ao calor específico ou ao grau de liberdade de

movimento da cadeia molecular. Segundo os autores, copolímeros aleatórios e polímeros miscíveis comportam-se como se fosse um único composto apresentando uma única Tg. Portanto, como neste estudo o composto empregado é o copolímero aleatório SBR, a segunda transição não está associada à Tg.

b) *Análise por calorimetria exploratória diferencial para fase 3*

A Figura 49 apresenta o resultado da análise por calorimetria exploratória diferencial para as composições da fase 3.

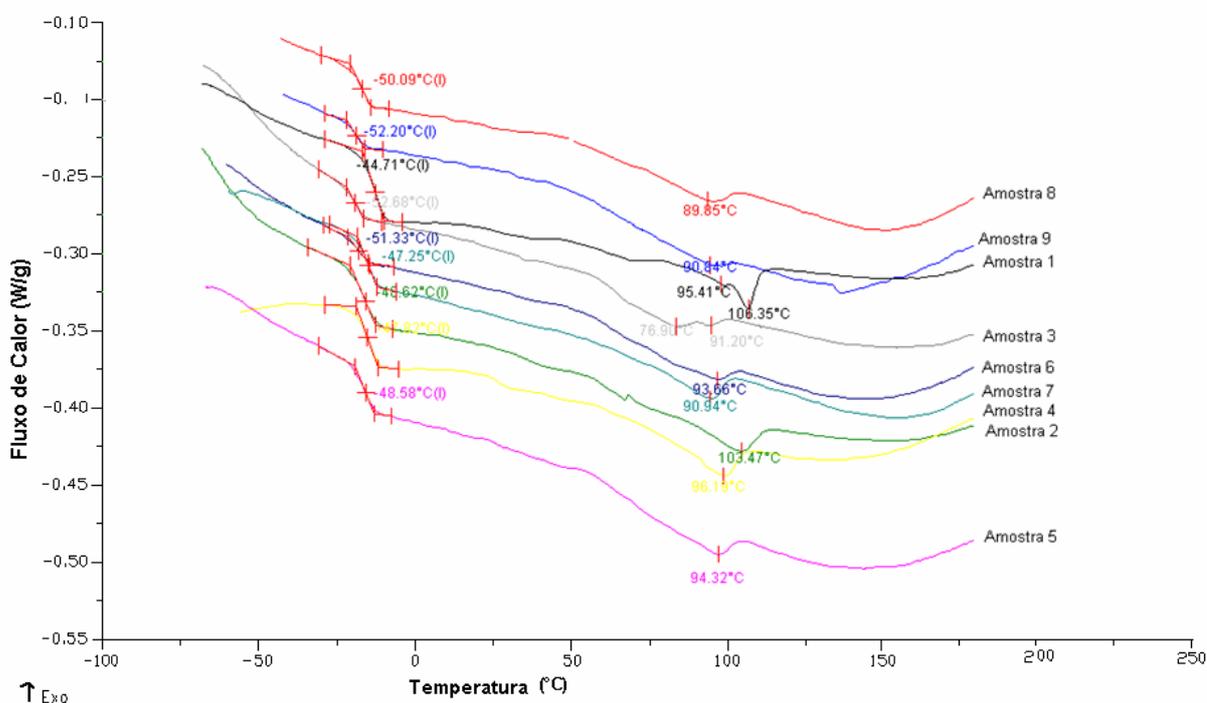


Figura 49 – Termograma DSC - composições da fase 3, proporção da concentração de sílica e resíduo de SBR (phr) em cada amostra: 1 (0:0), 2 (0:50), 3 (0:200), 4 (25:0), 5 (25:50), 6 (25:200), 7 (50:0), 8 (50:50) e 9 (50:200).

Pela Figura 49 se observa que para as amostras da fase 3 o comportamento das curvas de calorimetria exploratória diferencial se assemelha ao apresentado na fase 2, pois também há duas transições térmicas: uma associada à T<sub>g</sub> do SBR e outra em torno de 100 °C. Estas temperaturas para fase 3 são mostradas na Tabela 25.

Tabela 25 – Transições térmicas do DSC

Amostra	Concentração de SiO <sub>2</sub>	Concentração de Resíduo de SBR	1ª Transição Térmica T <sub>g</sub> (°C)	Temperatura Pico Endotérmico (°C)
1	0	0	- 44.71	106.35
2	0	50	- 46.62	103.47
3	0	200	- 52.68	91.20
4	25	0	- 47,82	96.19
5	25	50	- 48.58	94,32
6	25	200	- 51.33	93.66
7	50	0	- 47.35	90.94
8	50	50	- 50.09	89.85
9	50	200	- 50.20	90,84

De acordo com Weber, T. (2006), o pico endotérmico nas proximidades de 100° C está relacionado à fusão do enxofre residual ( $T_f = 112,8^\circ \text{C}$ ). O mesmo também é observado na composição sem carga. Nas demais formulações desenvolvidas, se observam a diminuição da temperatura de pico endotérmico, proporcionalmente ao acréscimo no teor de resíduo SBR e sílica na composição.

A Figura 50 apresenta a temperatura de transição vítrea para as composições da fase 3.

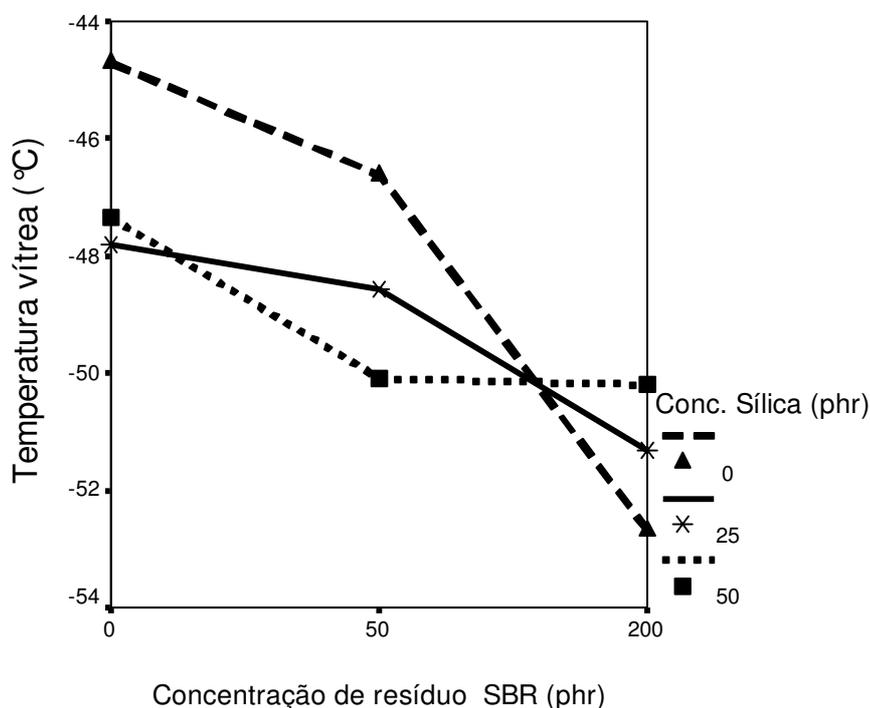


Figura 50 – Temperatura de transição vítrea Tg - fase 3

Pela Figura 49 pode-se observar a diminuição significativa da Tg à medida que se eleva a concentração de resíduo SBR quando na ausência de sílica, pois devido a ser um material reticulado provoca redução da mobilidade da cadeia da matriz polimérica.

A análise da interação entre as duas cargas indica que quando a concentração de resíduo SBR é muito elevada a presença de sílica tende a amenizar a queda da Tg. O fato se deve à diferença das características de flexibilidade do resíduo em SBR em relação à composição básica da matriz de SBR. O resíduo de SBR, por já conter ligações cruzadas, é mais rígido do que a matriz polimérica onde foi incorporado. Pela adição de sílica, se observa que esta tendência é revertida, indicando um efeito positivo na interface polímero/sílica sobre a Tg, pelo aumento de sua interação.

## 5.5. Análise morfológica

Os resultados da análise morfológica realizada através de microscópio eletrônico de varredura – MEV está apresentada na Figura 51. As micrografias são das misturas da fase 3 com um aumento de 100 x.

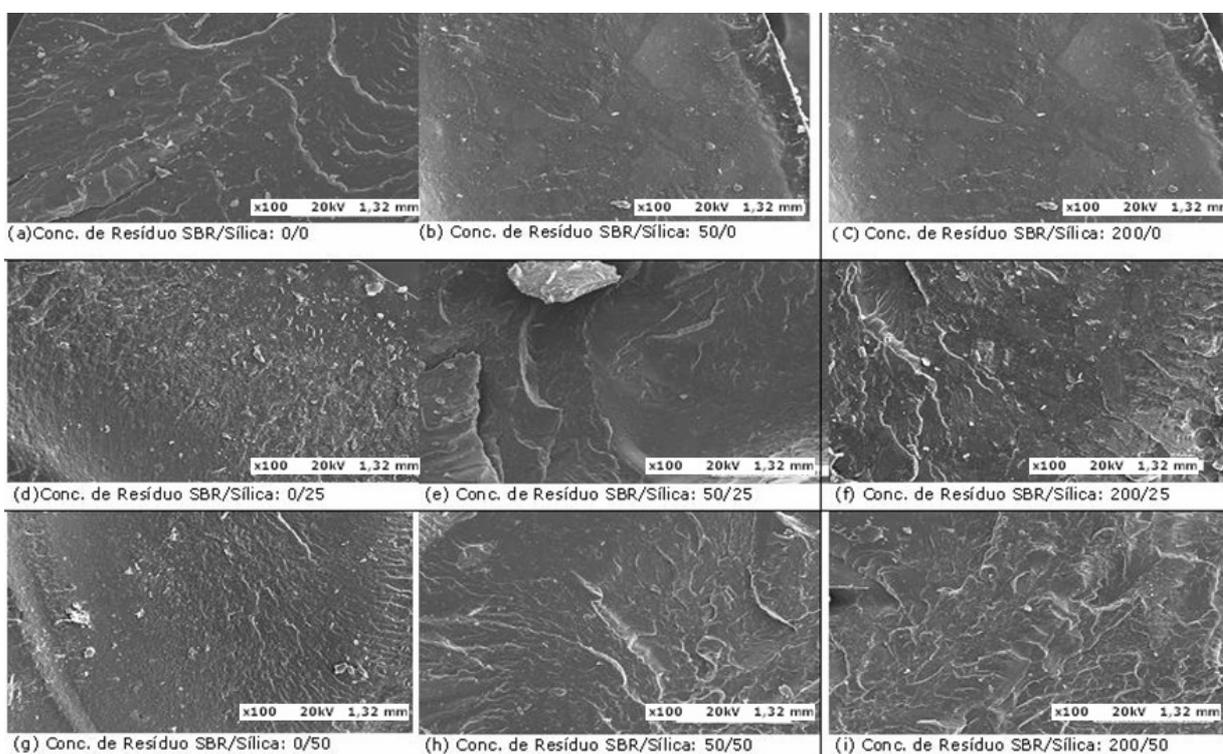


Figura 51 – Micrografia MEV – 100x - Fase 3

Verifica-se que as superfícies de fratura mostram aspectos microscópicos bastante semelhantes em todas as misturas: uma morfologia compacta e homogênea, sendo que a morfologia das misturas não difere substancialmente da composição sem carga de resíduo SBR, destacada na Figura 51 (a). Permitindo afirmar que as

composições mostram modos de deformação semelhantes ao da formulação sem a presença das cargas.

O exame com maiores aumentos da Figura 52 (a)-(c) permite detectar a existência de pequenas partículas distribuídas na matriz, resultantes, provavelmente, de uma homogeneização deficiente dos aditivos.

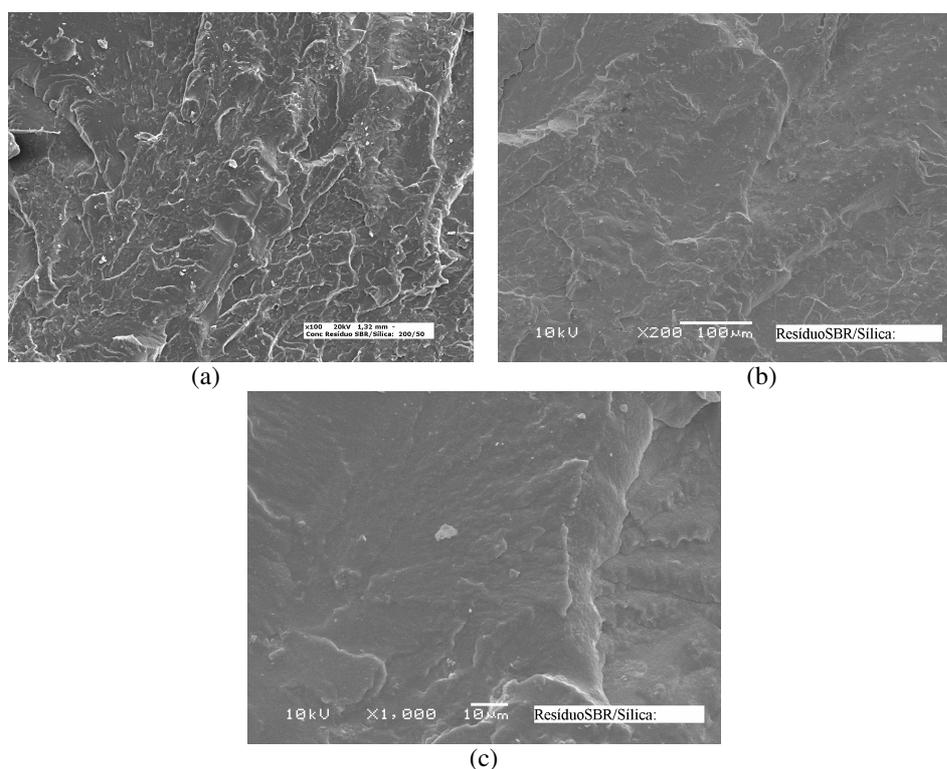


Figura 52 – Micrografia MEV - (a) 100x (b) 200x e (c) 1000x - Fase 3, proporção de resíduo de SBR e sílica na composição 200:50 (phr).

Estas partículas podem funcionar como concentradores de tensão, reduzindo a resistência mecânica das misturas. Embora o modo de fratura não tenha sido praticamente modificado pela adição das cargas, ocorreu, provavelmente, uma modificação estrutural, indicada pela maior rugosidade superficial, causando uma redução na plasticidade e no alongamento na ruptura das composições.

Os dados apresentados neste trabalho mostram que o resíduo de SBR em pó, nos tamanhos de partículas obtidos e sem tratamento superficial, não é indicado como carga de reforço em composições vulcanizáveis de borracha SBR.

## 6. CONCLUSÕES

A elevação do teor de resíduo SBR na formulação básica do próprio copolímero aleatório de poli (estireno-butadieno) produz:

- diminuição no tempo de vulcanização, sendo mais intensa para partículas de resíduos de tamanhos menores. Mostra, também, que diâmetro menor de partícula do resíduo acelera o processo de cura. Porém, a presença de sílica na formulação tende a reverter esta tendência.
- aumento na viscosidade, acentuado pela adição de partículas maiores de Resíduo SBR. A elevação de sílica, também, provoca elevação na viscosidade;
- diminuição na diferença entre o torque máximo e mínimo ( $M_H - M_L$ ), indicando um menor número de ligações cruzadas nas misturas, independente do tamanho de partícula. Como também ocorre diminuição no índice de inchamento, pode-se afirmar que este comportamento é devido ao aumento na concentração do resíduo, que já estava reticulado antes da adição à formulação. Quando se adiciona sílica esta tendência é revertida parcialmente, indicando uma maior interação na interface polímero/sílica;
- diminuição nas propriedades mecânicas de tensão a ruptura, alongamento e resistências à abrasão, ao rasgamento e ao flexionamento contínuo;
- aumento da dureza, densidade e na resistência ao descolamento;

- diminuição na razão de perdas mecânicas ( $\tan \delta$ ), pela redução na mobilidade entre as cadeias poliméricas, reduzindo o amortecimento do material, ou seja, o tempo de resposta em deformação é reduzido com o aumento da concentração de resíduo de SBR, indicando que o escoamento diminui, independente do tamanho de partícula. Esta diminuição reduz a viscosidade dinâmica do material e provoca também a redução da  $T_g$  à medida que o teor de resíduo se eleva.

A análise dinâmico-mecânica indica que acima da temperatura vítrea ocorre o fenômeno da transição  $\lambda$ . Este fenômeno está associado à mobilidade de estrutura super segmentada do resíduo SBR nas formulações. A sílica devido a reduzir o movimento livre das cadeias do polímero, imposto por suas interações, influencia as transições  $\lambda$  pois age como micro regiões que atuam como se fossem pontos nodais na rede polimérica,

Há pequenas alterações na  $T_g$  à medida que se eleva o teor de resíduos de SBR na formulação, devido às suas ligações cruzadas, o que os torna mais rígido que a matriz polimérica onde foi incorporado. Esta tendência é revertida, se a sílica estiver presente, pois melhora a interação interface polímero/carga.

O aumento na concentração de resíduo SBR na composição produz maior teor de resíduo no final da degradação pela análise termogravimétrica. Entretanto, a presença de sílica é responsável por sua maior elevação;

Todas as formulações analisadas apresentam superfícies de fratura com aspectos microscópicos bastante semelhantes, indicando uma morfologia compacta e homogênea.

Utilizando a ferramenta estatística *ANOVA*, é possível mensurar, com 95% de probabilidade, que tanto a concentração de sílica como a concentração de resíduo SBR tem efeito sobre as propriedades mecânicas tensão de ruptura, alongamento e

resistência ao rasgamento e que há interações entre estes dois fatores. Para estes ensaios é possível afirmar também que, ao replicar o experimento, os efeitos continuarão sendo verificados. Pela análise de regressão é possível afirmar esta relação pode ser expressa através de equações matemáticas. Também mostra que é possível representar graficamente a dependência de uma variável em relação à outra. Além disto, constata-se que a representação gráfica das equações modelos facilita a visibilidade do desempenho mecânico para cada uma das propriedades analisadas. Também permite determinar qual a influência de dois fatores simultaneamente no desempenho de uma dada propriedade, para pontos não determinados experimentalmente e com margem de segurança, o que é fundamental para um processo produtivo.

Considerando as especificações aceitas pelo mercado para solados compactos, usados em calçados de uso diário, é possível a utilização de resíduos de SBR como carga de enchimento baseando-se no desempenho mecânico das composições.

Portanto, é possível a utilização de resíduo de copolímero aleatório poli (estireno-co-butadieno) – SBR proveniente da indústria calçadista como carga em composições do próprio SBR, o que contribui para seu reaproveitamento, diminuindo o passivo ambiental gerado por este setor industrial.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

- Estudo da compatibilidade de resíduos SBR com polímeros poliolefínicos;
- Estudo da compatibilidade de resíduos SBR com outras borrachas;
- Determinação da presença de estireno não polimerizado em resíduos de SBR;
- Uso da Análise de Variância como ferramenta de previsão de comportamento mecânico em materiais poliméricos;
- Uso da Regressão Linear como ferramenta para determinar relação entre propriedades e formulação polimérica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABES - ASSOCIAÇÃO Brasileira de Saneamento de Engenharia Sanitária e Ambiental ABES In: Palestra proferida no II Congresso Internacional de Qualidade Ambiental – Gerenciamento de Resíduos e Certificação Ambiental. Porto Alegre, 1998.
2. A NATIONAL APPROACH TO WASTE TYRES, Materials Flows in the tyres and Rubber Industries, in [www.deh.gov.au/settlements/publications/waste/tyres/national-approach](http://www.deh.gov.au/settlements/publications/waste/tyres/national-approach). Acesso em 19.05.2004.
3. ADKINS, L. (1997) US Patente 5,618,852, Disponível em: <http://www.uspto.gov/patft/index.html>. Acesso em 17.11.2002.
4. ADHIKARI, B and DE, Maite. S. Reclaim and recycling of waste rubber. India: Progress in Polymer Science, (2000) 25 p. 909-948.
5. AKOPYAN, L.A., Groskaya, E.V., Zobina, M.V. Avrushchenko B.Kh and Bartenev, G.M Influence of dispersed fillers on relaxation process in crosslink elastomer, Vysokomol. Soyed. A27: nº 2, 399-404, 1985.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart test method for rubber property – vulcanization using oscillating disk cure: D 2084. Philadelphia, Pa, 1981, 8p.
7. \_\_\_\_\_. Standart test methods for rubber property – vulcanization using oscillating disk cure: D 2084 Philadelphia, Pa, 1987, 12p.
8. \_\_\_\_\_. Standart terminology relating to rubber: D 1566. v.09.01, Philadelphia, Pa, 1996.
9. \_\_\_\_\_. Spec. Tech. Publ. N184A: Glossary of terms Relating to Rubber and Rubber Technology, vol.29, 1987.
10. \_\_\_\_\_. ASTM D-5644-81 Granulometria.
11. \_\_\_\_\_. ASTM D 276-87 Identificação de fibras.
12. \_\_\_\_\_. ASTM D 297-94 Determinação da Massa Específica.
13. \_\_\_\_\_. ASTM D 3182-89 (revisada em 2001). Mistura de borracha.

14. ANIP (2001) – Associação Nacional de Indústria de Pneumáticos. Disponível em: <http://br.news.yahoo.com/021106/13/9426.html>. Acesso em 12.05.2002.
15. ANJOS, Márcia R. O. Avaliação do emprego de borrachas SBR utilizadas em solas de calçados pretos de uso da marinha do Brasil, Dissertação, 78 p. COPPE/UFRJ, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, 2007.
16. ARAÚJO, K.W.S. Disponível em: <http://www.hpmaster.com.br/Nova/pneu.htm>. Acesso em 30.09.2002.
17. ASSOCIAÇÃO Brasileira da Indústria de Artefatos de Borracha. Dados do Setor de Borracha, in: <http://www.borracha.com.br/index.asp>. Acesso em 21.09.2009.
18. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004 Resíduos sólidos: classificação, Rio de Janeiro, 2004.
19. \_\_\_\_\_. NBR 7318 Ensaio de Dureza Shore A, Rio de Janeiro, 1982.
20. ACI/NH - ASSOCIAÇÃO COMERCIAL E INDUSTRIAL DE NOVO HAMBURGO. Indústria Calçadista do Vale dos Sinos - Catálogo de Dados, Novo Hamburgo, 1998.
21. ALCANTARA, A. F. et al. - Misturas BR/SBR: Propriedades mecânicas em função do modo de preparo. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº 4, p. 279-282, 2004.
22. AMAPÁ - Amapá do Sul S/A Indústria da Borracha. In <http://www.amapa.com.br/>, acesso em 17.10.2009.
23. ANTHOINE, G. et al. Reinforcement du caoutchouc par des fibres discontinues de cellulose. Caoutchoucs et Plastiques, n. 564, p. 77-82, 1976.
24. AREBOP - Associação Nacional das Empresas de Reciclagem de Pneus e Artefatos de Borrachas, <http://www.arebop.org.br/dados.asp> , acesso em 30 de outubro de 2008.
25. ARUMUGAM, N.; TAMARE SELVY, K.; VENKATA RAO, K. Coconut fiber reinforce rubber composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 37, p. 2645-2659, 1989.
26. BAÊTA, D. A. ; NEVES, V. L. ; JANSEN, Paulo . Uso da compatibilização reativa no reaproveitamento de resíduos de borracha SBR. In: XV Jornada de Iniciação Científica - Ciência e Sociedade: O papel da Universidade, 2006, Seropédica. XV Jornada de Iniciação Científica. Seropédica : Universidade Rural, 2006.
27. BARLOW, F.W., 1993, Rubber Compounding: principles, material and techniques, NewYork , Marcel Dekker 312p. Ed. CRC Press

28. BENDZ Diana J. Industrial ecology in motion through enterprise integration. In: ECODESIGN 99: FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTALLY CONSCIOUS DESIGN AND INVERSE MANUFACTURING, 1, 1999, Tokyo. Proceedings. Tokyo: IEEE Computer society, Feb. 1999. p.20-26.
29. BLEDZKI, A. K. & GASSAN, J. - Progress in Polymer Science, Oxford, 24, p.221, 1999.
30. BOYEN, A. D. Controle da Qualidade: Calçados e Componentes, ABICALÇADOS: PSI/APEX: CTCCA, Novo Hamburgo, 2002, v. 1.
31. BURFORD, R. P., PITTOLO, M. Fracture morphology of rubber compounds containing recycled rubber powder, Journal of Materials Science Letters 2, p.422-424, 1983.
32. CALLEGARI-JACQUES, Sidia M Bioestatística: princípios e aplicações – Artmed, Porto Alegre, 2003.
33. CALVI, L. C. Estudo do Mecanismo do reforçamento com Negro-de-Fumo e cargas Brancas. São Paulo: Monsanto, 1992. 6p (relatório de pesquisa, 3).
34. CHOI, Sung-Seen, influence of storage time and temperature and silane coupling agente on bound rubber formation in filled styre-butadieno rubber compounds, Polymer Testing, v. 21, p. 201-208, 2002.
35. CANEVAROLO Jr., Sebastião V. Ciências dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros – São Paulo: Artliber Editora, 2002.
36. CARMO, D. M, Soares. B. G & P. Jansen. Compatibilization of elastomer blends Rev. Univ. Rural., SÊr. Ciênc. Exatas e da Terra. V. 21, N°1 p.111-115. Acesso em 01.11.2005.
37. CASSU, Silvana Navarro e Felisberti Maria Isabel. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas Quím. Nova vol.28 n° 2 São Paulo Mar./Abr. 2005.
38. CNTL – Centro Nacional de Tecnologias Limpas. Porto Alegre: [s.n.], [s.d.]. 31 p.
39. COSTA, Helson M. da, Visconte, Leila L. Y., Nunes, Regina C. R. et al. Aspectos históricos da vulcanização. Polímeros, Jun 2003, vol.13, n° 2, p.125-129. ISSN 0104-1428.
40. \_\_\_\_\_. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz. Polímeros, Jun 2003, vol.13, n° 2, p.102-106. ISSN 0104-1428.

41. \_\_\_\_\_. Historical aspects of vulcanization. *Polímeros*, Apr./June 2003, vol.13, nº 2, p.125-129. ISSN 0104-1428.
42. COSTA, Helson M. da; Valéria D. Ramos; Thomas A. S. Abrantes; Daniele F. de Castro; Leila L. Y. Visconte; Regina C. R. Nunes; Cristina R. G. Furtado. Effects from the castor oil on silica-filled natural rubber compounds. *Polímeros* vol.14 nº 1. São Carlos Jan./Mar. 2004.
43. COSTA, H. M; VISCONTE, L. Y.; NUNES, R. C. R. Aspectos Históricos da Vulcanização. *Ciência e Tecnologia de Polímeros*, vol. 13, nº 2, p. 125-129, 2003. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 2, p. 125-129, 2003.
44. CQAQUÍMICA – Comercial Química Americana. Disponível em: [www.cqaquímica.com.br/index2.php?page=peneiras](http://www.cqaquímica.com.br/index2.php?page=peneiras). Acesso em 22.09.2005.
45. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. Determinação da resistência à tração: DIN 53504/94. Traduzido pelo Centro Tecnológico de Calçados do SENAI: Novo Hamburgo.
46. \_\_\_\_\_. Determinação da resistência à abrasão: DIN 53516/77. Traduzido pelo Centro Tecnológico de Calçados do SENAI: Novo Hamburgo, [19\_\_]. Tradução de Prüfung von kaustschuk und elastomeren - bestmmung des abriebs.
47. \_\_\_\_\_. Determinação da resistência ao rasgamento: DIN 53507/83. Traduzido pelo Centro Tecnológico de Calçados do SENAI: Novo Hamburgo,[19\_\_] Tradução de Prüfung von elastomeren - bestmmung des weiterrei ßwlderstandes - shreifenprobe.
48. \_\_\_\_\_. Determinação da resistência a flexões contínuas: DIN 53543/79. Traduzido pelo Centro Tecnológico de Calçados do SENAI: Novo Hamburgo, [19\_\_]. Tradução de Prüfung von halbhartem polyurethan (PUR) integral schaumstoffen material für sohlen und schuhteile.
49. \_\_\_\_\_. Determinação da resistência ao descolamento: DIN 53293/82. Traduzido pelo Centro Tecnológico de Calçados do SENAI: Novo Hamburgo, [19\_\_].
50. DIERKES, Wilma. Economic mixing of silica-rubber compounds Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing. Ph.D Thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2005. Disponível em: [http://doc.utwente.nl/50743/1/thesis\\_Dierkes.pdf](http://doc.utwente.nl/50743/1/thesis_Dierkes.pdf). Acesso em 28.05.2007.
51. DIAS, V. S. A Influência das cargas na qualidade dos componentes de borracha vulcanizada para calçados. *Tecnicouro*. Novo Hamburgo, v.4, n.1, p3-5, 1982.

52. DUTRA, R. C. L. Determinação do Teor de NR/SBR em Misturas: Associação de Dados DTG e FT-IR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.14, n.5, p.334-338, 2004.
53. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3.ed. New York: Wiley-Interscience, 1982 v. 10, p.198
54. FARRIS, RICHARD J. Rubber plasticizers from degraded/devulcanized scrap rubber: a method of recycling waste rubber *Polymer Engineering and science*, v.44, issue 7, p. 1338-1350, 2004.
55. FETTERNAN, M.Q (1973). *Rubber Chemical Technology*, V. 46, p. 927.
56. FERREIRA, A., Clemente, M., Rezende, M. C., Albers, A. P., Faez, R. Comportamento térmico de materiais elastoméricos híbridos condutores. <http://biblioteca.univap.br:88/inic/epg/engenharias%20paginados/inic0001139ok.pdf> .
57. FISCHER W. ET NICKOLAUS, *Manual do PFI - Instituto de Ensaios e Pesquisas para a Fabricação de Calçados*, Pirmasens: Ed. PFI, 1987, 190p.
58. FOLKES, M.J. and Hope, P.S. *Polymers Blends and Alloys*. 1.ed. London: Chapman & Hall, 1993 , p. 261.
59. FREUND, John E. e SIMON, Gary A. *Estatística aplicada*, 9 ed. Ed. Bookman, Porto Alegre, 2000.
60. FUKUMORI, KENZO et al. Recycling Technology of Tire Rubber *JSAE Review* 23 p.259-264. 2002.
61. FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL (FEPAM). *Resíduos Sólidos Industriais: Geração e Destinação no Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: GTZ, 1997, 127 p.
62. FURTADO, C. R. G., NUNES, R. C. R. AND LEBLANC, J.L. Mica as additional filler in SBR – sílica compound *European Polymer Journal*, v. 36, p.1717-1723, 2000.
63. FLOREA, T.G. Elastomer reinforcement with chemically modified and specliaty clays. *Elastomerics*, p. 22-27, July 1986.
64. GARBELLOT, PAULO. In VIII Seminário de Atualidades Tecnológica. Porto Alegre: SENAI, 2003.
65. GUERRA, Bianca B., FURTADO, Cristina R. G. e COUTINHO, Fernanda M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. *Polímeros*, 2004, vol.14, nº 4, p.289-294.

66. GOETTLER, L.A.; SHEN, K.S. Short fiber reinforced elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 56, p.619-635, 1983.
67. GUJEL, A. ET AL., BRANDALISE, R. , GIOVANELA, M., CRESPO, JANAINA S., NUNES, R. C. R. Incorporação de Pó de Pneu em uma Formulação para Banda de Rodagem de Pneu de Motocicleta, in: *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 4, p. 320-325, 2008
68. GRASSI, Vinícius G., Forte Maria Madalena e C. Dal Pizzol, Marcus F. *Polímeros* vol.11 nº 3. São Carlos July/Sept. 2001. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto.
69. HALIM, S.F., LAWANDY, S.N., DARISH, N. A, Structure aggregation of carbon black in ethylene-propylene diene polymer. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.3, No.3 (2009) 152–158, [www.expresspolymlett.com](http://www.expresspolymlett.com) DOI: 10.3144/expresspolymlett.2009.20
70. HARTKOPF, H.H. Planejamento Controle da Produção de Calçados. Novo Hamburgo: Centro Tecnológico do Calçado SENAI, 14 p., 1997.
71. HAXO, J. R.; MEHTA, P. K. Ground rice-hull as a filler for rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 48, p. 271-288, 1975.
72. HEITZAN, M. Design and Construction of asphalt paving materials with Crumb Rubber Modifier *Transportation Research Record* 1339, TRB, Washington, DC, p.01-08, 1992.
73. HESP, S.A.M. and Coomarasamy, A. Performance of Scrap Tire Rubber Modified Asphalt Paving Mixes. *Rubber World*, Vol. 28(2), p. 26-33, 1998.
74. ISHIZAKI, Marina H. et al. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. *Polímeros* [online]. 2006, vol.16, n.3, pp. 182-186. ISSN 0104-1428.
75. IBARRA, L.M.R; CHAMORRO, C.A. Composite de fibra cortada de poliéster y SBR cargado com sepiolita. Influencia del contenido en fibra *Revista de Plasticos Modernos*, n.373, p. 89-93. 1987.
76. IBARRA, L.M.R; CHAMORRO; RODRIGUEZ, M C. T Mechanics of Short Fibers in filled Styrene-Butadiene Rubber Composite *Polymer Composite* , v. 9 (3), p.198-203, 1988.
77. ISMAIL, HANAFI e HAIRUNEZAM, H.M. The effect of a compatibilizer on curing characteristics, mechanical properties and oil resistance of styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends. *European Polymer journal* v. 37, p.39-44, 2001.

78. JANSEN, P., SOARES. B. G e CARMO, D. M. Compatibilização de Misturas Elatoméricas. Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, v. 21 (1) p.111-115, 2002.
79. JUMA, M. , KORENOVÁ, Z., MARKOŠ, J., ANNUS, J . JELEMENSKÝ Pyrolysis and combustion of scrap tire Petroleum & Coal, International Journal for Petroleum Processing, Petrochemistry and Coal Processing.V48 (1) 15-26. 2006
80. KIM, JIN KUK. Fracture behavior of crumb rubber-filled elastomers Journal Application Polymer Science, v. 74, p. 3137-3144, 1999.
81. KIM, JIN KUK e BURFORD, R. P Study on powder utilization of waste tires as filler in rubber compounding Rubber Chemistry and Technology, p. 1028-1041, 1998.
82. KLARSKOV, K; TIMLING, K Compounding with rubber powder Kautschuk+Gummi Kunststoffe 45, (11), p. 964-966. 1992.
83. KNAUSS, WOLFGANG G; ZHONG, X. ALLAN Effects of particle interaction and size variation on damage evolution in filled elastomers Mechanics of composite Materials and Structures v..7, p. 35-36. 2000.
84. KOHLER, RUDI E O'NEILL. New Technology for the devulcanization of sulfur-cured scrap elastomers Rubber Works. 216 (2) p.32-36 (1997).
85. KUYVEN, P.S. Material Complementar de Bioestatística, Unisinos, 2004, p. 48-56.
86. LAGARINHOS, C. A. F.; TENÓRIO, J. A. S. - Reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil, in Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 2, p. 106-118, 2008 .
87. LANEXX. <http://lanxess.com/home-brasil/?l=3>. Acesso em 25 de outubro de 2009.
88. LEBLANC, J. L. Rubber processing through rheology. In: Jett Arthur, Jr. Polymer for fiber and elastomers. Washington: ACS – American Chemical Society, 1984. Cap. 11, p. 183-206.
89. LEBLANC, J.L. Elastomer-filler interactions and the rheology of filled rubber compounds, Journal of Applied Polymer Science, v.78, n. 8, p.1541-1550, 2000
90. LEGRAND, A. P., LECOMTE, N, VIDAL, A, HAIDAR, B. e PAPIRER, E. Application of NMR Spectroscopy to the Characterization of elastomers/filler Interactions Journal of applied polymer science, v. 46, p. 2223-2232. 1992.
91. LEVIN. V.Yu, Kim SH, Isayev AI, Massey J, Von Meerwaal, E. Ultrasound Devulcanization of Sulfur Vulcanized SBR: Crosslink Densidity and Molecular Mobility. Rubber Chem Technol, v. 69 p. 104-114. 1996.

92. LEWIN, M.; MEY-MAROM, A.; FRANK, R. Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals. *Polymers for Advanced Technologies*, New York, v. 16, n. 6, p. 429-441, 2005.
93. LIU, Z., YANG, J. e CUI, H. Thermogravimetric analysis of two chinese used tires *Thermochimica Acta*, v. 333, p.173-175. 1999.
94. LIU HELEN S., MEAD JOEY L. STACER, ROSS G. Environmental Impacts off Rubber in light Fill Applications: Summmarry & Evalution of Existing Literature Technical Report 2 by Chelsea Center For Recycling and Economic Development Ed.: University Massachustsetts Lowell, Massachustsetts, 1998, 20p.
95. LJUBOMIR CVORKOV, BILJANA VLATKOVIC AND JOVAN VELICKOVIC The effect of filler on relaxion phenomena of vulcanized styrene-butadiene elastomers *Journal of applied Polymer Science*, vol. 53, 193-200, 1994.
96. MARCON, A F. e SALINI, R.B. Utilização de Borrachas Recicladas de pneus em misturas asfálticas. In: 3º Congresso Ibero-Americano de Unidades Ambientais do Setor de Transportes. Florianópolis, 1998. Disponível em: <http://200.180.3.8/iiiencontro/ autores/P13/principal.htm>. Acesso em 30.09.2002.
97. MARINELLI, Alessandra L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros [online]*. 2008, vol.18, n.2, pp. 92-99. ISSN 0104-1428.
98. MARTINS, Agnes F., VISCONTE, Leila L.Y. e NUNES, Regina C.R. Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Composições Não-Vulcanizadas de Borracha Natural com Celulose Regenerada. *Polímeros*, out./dez. 2002, vol.12, nº 4, p.295-300. ISSN 0104-1428.
99. MARTINS, M.A.P., SOUZA, C.S. Desenvolvimento de compósitos com matriz PEBD e PEAD com adição de rejeito de borracha SBR, in XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQSul) , 2008.
100. MARTINS, A. F., NAPOLITANO, B. A., VISCONTI, L. L.Y., 2002, Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 3, pp. 147-1525.
101. MASCIA, L. Enhancement of Filler/matriz adhesion in: *Termoplastics Materials Enginnering* 2.ed. London:Elsevier, 1982, p.105-109.
102. MASSAROTTO, M., Crespo, J.S, Zattera, A.J., Zeni, M. Caracterização do pó de SBR-r á partir de resíduos de SBR provenientes da indústria calçadista – Anais do CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu/PR, 2006, p. 9174-9181.

103. MATHEW, GEORGE, SINGH, R.P., LAKSHMINARAYANAN, R. AND SABU THOMAS Use of natural Rubber Prophylactics wastes as a potencial filler in styrene-butadiene rubber compounds Journal of applied polymer science, v. 61, p.2035-2050. 1996.
104. MINGSHI, SONG e HUANZIHI, ZHANG. Study on the relationships between the structure of networks and mechanical properties of rubber vulcanized- Part 2 – The reinforcement of elastomers by carbon blacks and it's characteristics Polymer Bulletin 17, p.63-70, 1987.
105. MENOUGH, J. Mineral filler: an old story. Rubber World, p. 13-13, Feb. 1987.
106. MURTY, V. M.; DE, S. K. Short jute fiber reinforced rubber composites. Rubber Chemistry and Technology, v. 55, p. 287-308, 1982.
107. MYER, R. D et al. Rubber Desvulcanization Process US Patent 5,602,186 Disponível em: <http://www.uspto.gov/patft/index.html> . Acesso em 06.11.2002.
108. NICHOLAS, P.P; “Devulcanized rubber composition and process for preparing same”; US 4161464 .(1979).
109. NICOLAU, Marcelo W. Sintético e couro: produtos complementares não concorrentes, In Documentos 130, Ed. Embrapa Campo Grande MS ,2002, <http://www.cnpqg.embrapa.br/publicacoes/doc/doc130/03sintetico.html>.
110. NUNES, R. C. R. FURTADO, C. R. G. AND S. SIQUERIRA FILHO.Evaluations of mica – filled styrene butadiene rubber Eur. Polymer, J. v. 30, n. 10, p.1151-1155 .1994.
111. ODA, Sandra Reutilização de pneus como alternativa para aumento da vida útil de aterros In: 1º Fórum ambiental de Maringá, 4, 2002, Maringá, PR. Anais: em: [www.maringa.pr.gov.br/forumambiental/anais/palestra/resid\\_solidossandraoda.ht](http://www.maringa.pr.gov.br/forumambiental/anais/palestra/resid_solidossandraoda.ht)
112. OLIVEIRA, Marcia G. e Soares, Bluma G. Uso de EVA Modificado com Grupos Mercaptana na Compatibilização de Misturas. NBR/EPDM in Polímeros vol.12 nº 4. São Carlos. 2002.
113. PAPIRER, E. The effect of filler shape on mechanical properties of a reinforced vulcanizate: the SBR – ground asbestos system. Journal of Polymer Science, v. 21 p. 2833-2836, 1983.
114. PAULI, Guinter. Os Conglomerados do Século XXI, p. 145 - 162. Tóquio: Universidade das Nações Unidas, 1994.

115. PELOFSKY AH. US Patente 3, 725, 314, 1973. Disponível em: <http://www.uspto.gov/patft/index.html> . Acesso em 06.11.2002.
116. PERES, A.C.C., LOPES, L.M.A., Visconti, L.L.Y. et al., 2006, Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n° 1, pp. 61-65.
117. PÉREZ, L. D.o Instituto de Química da Universidade de Antioquia, de Medellin, Colômbia, in MACRO 2006. Disponível em: [http://www.quimica.com.br/revista/qd452/macro2006\\_2.html](http://www.quimica.com.br/revista/qd452/macro2006_2.html). Acesso em 03.06.2007.
118. RAMOS, Jaime. Alternativas para o projeto ecológico de produtos. 2001. Tese de Doutorado em Engenharia de Produção – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
119. RHODIA. Divisão de Química de base Sílica precipitada na indústria da Borracha. São Paulo, 1990. 26p.
120. RECICLANIP, A responsabilidade pós-consumo da indústria de pneumáticos. In 20 de setembro de 2009, [http://www.reciclanip.com.br/?cont=press\\_release&tipo=interno&id=387](http://www.reciclanip.com.br/?cont=press_release&tipo=interno&id=387).
121. REHAN, A.; KLUNDERT, A. V. Rubber Recycling. In: 20 th WEDC Conference, AFFORDABLE WATER SUPPLY AND SANITATION , Colombo, Sri Lanka, p. 169-171, 1994.
122. RIOS, Rachel R.V.A. et al. Devulcanization of styrenebutadiene (SBR) waste tire by controlled oxidation. J. Braz. Chem. Soc. 2006, vol.17, n.3, pp. 603-608. ISSN 0103-5053
123. ROCHA, Tatiana L. A. C., SCHUSTER, Robert H., JACOBI, Marly M. et al. Study of chemical modification of SBR and BR. Polímeros. Oct./Dec. 2004, vol. 14, n° 5 , p.318-321. In: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282004000500008&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282004000500008&lng=en&nrm=iso).
124. RUBBER Statistical Bulletin of International Rubber Study Group, MARCH-APRIL 2007 edition, <http://www.rubberstudy.com/statistics-quarstat.aspx> in 03.05.2007.
125. RMA - Rubber Manufacturers Association Scrap tire markets in the United States in 9th biennial report, in <http://www.rma.org>, acesso em 21.09.2009 .
126. SAPATOSONLINE, <http://www.sapatosonline.com.br/> . Acesso em 28.08.2006.
127. SAXENA, N.S., PRADEEP, P., MATHEW,G., THOMAS,S., GUSTAFSSON, M., GUSTAFSSON,S.E. Thermal conductivity of styrene butadiene rubber compounds

- with natura rubber prophylactics waste as filler. European Polymer Joournal, v. 35, p.1687-1693. 1999.
128. SARON, C. ; Hirayama, D. ; SILVA, M. L. C. ; Scurrachio, C. H. . Desvulcanização por micro-ondas da borracha SBR mediada por negro de fumo. In: 18º CBECIMAT, 2008, Porto de Galinhas-PE. Anais do 18º CBECIMAT, 2008.
129. SARON, C; PAULO, G.D. Desvulcanização de elastômeros por processos químicos e físicos combinados, 17SIICUSP 2007, in <http://www.usp.br/siicusp/Resumos/17Siicusp/fichas/ficha2535.htm>.
130. SCAGLIUSI, S., ARAÚJO, S, LANDINI, L., WIEBECK, H. , LUGÃO, A.B. Aplicação da tecnologia de microondas para reaproveitamento da borracha de cloropreno, In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia - SP, CD-ROM.
131. SEKHAR, B.C. AND KORMER, V.A. 1996. European patent, EP 0690091.
132. SERRANO, C. L. R., REICHERT, I. K., METZ, L.E.G Levantamento dos resíduos sólidos gerados pela indústria calçadista In: 3º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Cadeia Couro-Calçado, 2001, Novo Hamburgo. Anais do 3º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Cadeia Couro-Calçado. Novo Hamburgo: ASSINTECAL, 2001. v.1. p.25 – 36.
133. SERRANO, C. et al. Mapeamento dos resíduos poliméricos produzidos pela Indústria Calçadista na Região do Vale do Rio dos Sinos, Anais do 6º Congresso Abpol, Gramado, 2001 (a)
134. SERRANO, C.L.R., Reichert, I.K. Schmidt, M. Calçados de couro com o emprego de produção mais limpa, Anais do V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, Porto Alegre, 2006.
135. SINBORSUL. Perfil do setor de Borracha e subsetor de artefatos Brasil e RS 2008. Disponível em: [www.sinborsul.com.br/download/perfil/pdf](http://www.sinborsul.com.br/download/perfil/pdf). Acesso em 19.09.2009.
136. Silva, Marcelo E, Compostos com sílica e Silicato. Borracha Atual. Artigo técnico, [www.borrachaatual.com.br/materiatecnica/.../materia\\_tecnica\\_28a.pdf](http://www.borrachaatual.com.br/materiatecnica/.../materia_tecnica_28a.pdf). (2005)
137. SIQUEIRA, Bernardo G., VISCONTE, Leila L. Y., NUNES, Regina C. R. et al. Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/Negro-de-fumo/Hidróxido de alumínio. Polímeros, abr./jun. 2001, vol.11, no.2, p.89-93.
138. 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.

139. STRAUBE G, Straub E, Neumann W, Ruckauf H, Forkmann R, Loffer M M.US Patente, 5,27 5,498, 1994. Disponível em: <http://www.uspto.gov/patft/index.html> . Acesso em 09.11.2002.
140. SETUA, D.K.; DE, S. K. Short silk fiber reinforced polychloroprene rubber composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 29, p. 3097-3114, 1984.
141. SOBHY, MAGED S., D. E. El-Nashar, Nabila A. Maziad Cure Characteristics and Physicomechanical Properties of Calcium Carbonate Reinforcement Rubber Composites Rubber Composites Egypt. J. Sol., Vol. (26), No. (2), (2003) 241.
142. THIELEN, G. SCHUSTER, R.H E HALLENSLEBEN, M.L. Model resins leading to a controlled polymer Phase morphology Kautschuk+Gummi Kunststoffe 46, (4), p. 263-271.1993.
143. TORMENTO, L.A., Elastômeros para calçados, in [www.borrachaatual.com.br/materiatecnica/56/mattec56.pdf](http://www.borrachaatual.com.br/materiatecnica/56/mattec56.pdf) . Acesso 10.10.2009
144. TRANSFORMA Engenharia do Meio Ambiente. Disponível em: [http://www.coprocessamento.hpg.ig.com.br/ciencia\\_e\\_educacao/6/index\\_pri\\_1.html](http://www.coprocessamento.hpg.ig.com.br/ciencia_e_educacao/6/index_pri_1.html) Acesso em 10.09.2003.
145. VOET, A Reinforcement of elastomers by filler: review of period 1967-1976, Journal of Polymer Science: macromolecular reviews, v. 15, p. 327-373, 1980.
146. VULCANIZAR, 2009. Disponível em: [http://www.vulcanizar.com.br/ASSO/t\\_igrp.html](http://www.vulcanizar.com.br/ASSO/t_igrp.html). Acesso em 25.10.2009.
147. ZANCHET, A. et al. Propriedades Reométricas e Mecânicas e Morfologia de Compósitos Desenvolvidos com Resíduos Elastoméricos Vulcanizados. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 1, p. 23-27, 2007.
148. Warner, W.C.; Methods of devulcanization; Rubber Chemistry and Technology 67, 559-565 (1994)
149. WU,D., TANG, N., GU, D. E WEN, W. Rheological Properties and Morphological Structure of blended and filled nylon-6 International Polymers Processing .V. 1, p.47-52.1990.

## ANEXO

### CONSTRUÇÃO DE UM CALÇADO

O processo de fabricação de um calçado é uma grande linha de montagem de componentes básicos conforme mostra a Figura 53.



Figura 53- Componentes básicos na construção de um calçado  
Fonte: SERRANO (2006).

A construção de um calçado é dividida em duas fases distintas desenvolvimento do produto e a confecção:

## 1. Desenvolvimento do produto:

Constitui na definição das medidas, construção da fôrma e ajustes, conforme Figura 54.

A fôrma é uma cópia em madeira ou plástico do pé humano. Sua função é substituir o pé durante a confecção do sapato. Dela resulta o bom calce e design do calçado. As medidas de uma fôrma podem ser personalizadas (tomadas quando está sendo confeccionado um modelo sob medida) ou padronizadas (conforme o sistema de numeração do país produtor ou comprador).

O ajuste dos modelos define tipos de chanfrado e de costura, pontos de preparação, escalação e ajustes para montagem.

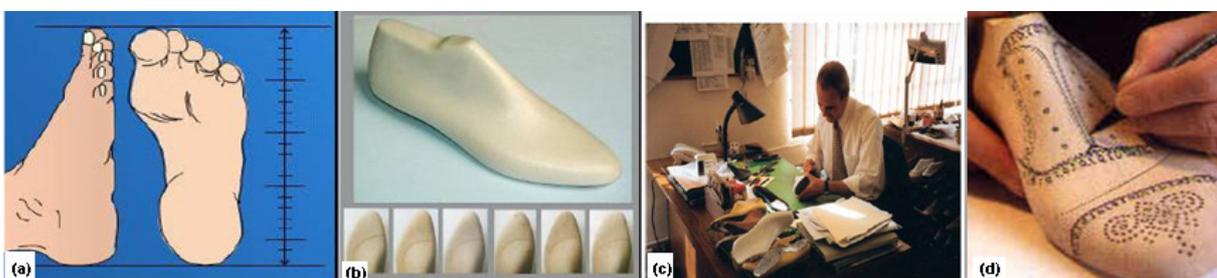


Figura 54 – Desenvolvimento do produto  
Fontes: Careaga, M. S. C(2006)<sup>a,b,c</sup> Sapatosonline (2006).<sup>d</sup>

## 2. Confecção - Corte das peças, costura e preparação, pré-fabricado e montagem

O corte é o início do processo de produção propriamente dito, nele as peças que vieram da modelagem já escaladas, são utilizadas como moldes (gabaritos) de corte. Salienta-se que a maioria dos materiais é fornecida na forma de rolo ou placa, tanto para etapa de costura como para o pré-fabricado. É nesta etapa, no momento da operação de corte, que se observa o posicionamento e o encaixe dos modelos, pois

disso dependerá o bom aproveitamento da matéria - prima. É nesta etapa que ocorre a maior geração de resíduo sólido do processo. É, também, onde se dá a contaminação do resíduo classe II (não inerte) com o classe I (perigoso) devido a não segregação adequada dos resíduos;

No setor de costura e preparação faz-se a montagem do cabedal (parte superior do calçado), através da união das peças com adesivo, prosseguida do pesponto que dará a segurança da união, conforme Figura 55;

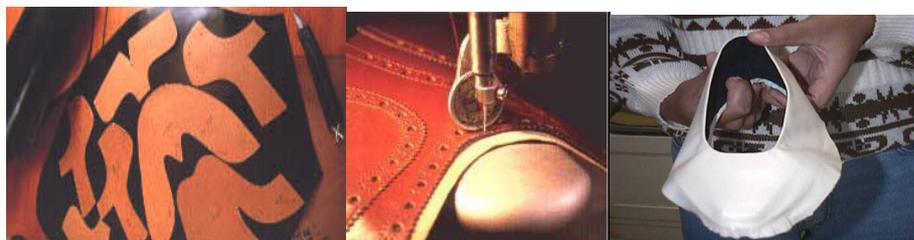


Figura 55 – Corte, Costura e Cabedal  
Fonte: Sapatosonline, 2006.

No setor de pré-fabricado são confeccionados todos os componentes que dão sustentação básica do calçado:

- a) palmilha de montagem (normalmente feito à base de celulose): é uma reprodução da planta da fôrma, com reforços na parte do enfranque e calcanhar;
- b) contraforte e couraça são os componentes que normalmente ficam entre o forro avesso e o cabedal. Têm a função de “armar” e enrijece a parte traseira e bico do calçado, a fim de proporcionar um calce seguro e agradável;
- c) sola e salto: a confecção do solado se dá a partir do processo de injeção ou pelo corte do mesmo em couro ou em laminado sintético, ao qual é incorporado um salto previamente acabado, e uma vira para dar o caimento de borda, conforme Figura 56.



Figura 561 – Design de solados  
Fonte: Sapatosonline, 2006.

No setor de montagem ocorre à união do cabedal com os componentes e o solado. Há várias formas de se fazer isso, e a escolha de uma ou outra técnica dependerá, fundamentalmente, do tipo de calçado que se está produzindo e do uso a que se destina, conforme Figura 57.



Figura 57 – Etapas da produção de um calçado  
Fonte: Sapatosonline, 2006.

No setor de acabamento, também chamado de limpeza, são dados os últimos retoques para deixar o calçado com uma boa aparência.