

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
PPGE3M

**ESTUDO DA DESVULCANIZAÇÃO ULTRASSÔNICA DE BORRACHA DE
PNEUS INSERVÍVEIS**

Analice Turski Silva

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2015

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
PPGE3M

ESTUDO DA DESVULCANIZAÇÃO ULTRASSÔNICA DE BORRACHA DE
PNEUS INSERVÍVEIS

Analice Turski Silva
Tecnóloga em Gestão da Produção Industrial

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 – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre
2015

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Dra. Alessandra Fiorini Baldissera
PUCRS

Dra. Carmen Iara Walter Calcagno
IFSUL

Dra. Eliane Coser
SENAI CETEPO

Dra. Franciéli Müller
UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker
Coordenador do PPGE3M

*Onde houver árdua e penosa tarefa, que todos recusem,
Encarrega-te tu mesmo de realizá-la, e logo.
(Goethe)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amigos espirituais e à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a Jesus, e aos meus amigos espirituais, pela paciência e dedicação comigo em todos os momentos da realização deste mestrado.

Aos meus pais João Ary e Eva pelo estímulo dado aos estudos desde pequena, que puderam me impulsionar até este momento.

Aos amados irmãos João Paulo, Celiana e Anacéli (Dango), por me inspirarem a nunca desistir.

Ao meu namorado Vinícius, por acompanhar de perto meus dramas e sempre me fazer refletir e manter a calma frente aos desafios.

À querida amiga Luana, por ter me dado a ideia de realizar esta formação.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana, pelo incentivo e auxílio prestados.

Ao CNPQ, pela bolsa de estudo recebida.

Ao LAPOL, pela estrutura disponibilizada.

Aos colegas da sala 111, por me proporcionarem agradável convivência.

Aos amigos queridos, por me ajudarem a manter o nível de diversão equilibrado durante este período, principalmente o pessoal do LCQ Team.

E a todos aqueles que participaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho registro aqui o meu reconhecimento.

TRABALHOS PUBLICADOS

SILVA, A. T.; LORENZET, G.; SANTANA, R. M. C. Tecnologias para Desvulcanização de Resíduos de Borracha. In: 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2014, Bento Gonçalves, RS. Anais do 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Área Resíduos Sólidos, 2014.

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO GERAL	20
2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 POLÍMEROS	21
3.2 BORRACHAS	22
3.3 VULCANIZAÇÃO.....	23
3.4 COMPOSIÇÃO DE PNEUS.....	26
3.4.1 Borracha Natural (NR)	27
3.4.2 Borracha de estireno butadieno (SBR)	30
3.4.3 Borracha de butadieno (BR)	31
3.4.4 Negro de fumo (NF).....	32
3.4.5 Enxofre	34
3.4.6 Plastificantes.....	35
3.5 PRODUÇÃO DE PNEUS.....	35
3.6 RECICLAGEM DE BORRACHAS	36
3.7 PNEUS NO BRASIL	39
3.7.1 Sistema de transporte Brasileiro	39
3.7.2 Legislação Brasileira	40
3.8 DESVULCANIZAÇÃO DE BORRACHAS	43
3.8.1 Mecanismo ultrassônico	46
3.8.1.1 Processos existentes	49
3.8.2 Caracterização de borrachas desvulcanizadas	52
3.8.2.1 Fração Solúvel e Fração Insolúvel de Borracha	53
3.8.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas.....	54
4 EXPERIMENTAL	57
4.1 MATERIAIS	57
4.2 METODOLOGIA	59
4.2.1 Amostras da Etapa 1	61
4.2.2 Amostras da Etapa 2.....	61
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	62
4.3.1 Etapa 1	62
4.3.2 Etapa 2	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 ETAPA 1	65
5.1.1 Propriedades físicas	65
5.1.2 Propriedades mecânicas	65
5.1.3 Propriedades térmicas	67
5.1.4 Propriedades químicas	71
5.1.5 Propriedades morfológicas.....	73
5.2 ETAPA 2.....	76
5.2.1 Propriedades físicas	76

5.2.2 Propriedades químicas	77
5.2.3 Propriedades mecânicas	82
5.2.4 Propriedades térmicas	85
6 CONCLUSÃO	88
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	90
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de deformação dos elastômeros. a) cadeias em estado de mais baixa energia, e b) cadeias sob solitação de tração.	23
Figura 2. Esquema de processo básico de vulcanização com acelerador e enxofre.....	24
Figura 3. Partes básicas de um pneu convencional.	26
Figura 4. Extração do látex em seringueiras <i>Hevea Brasiliensis</i>	27
Figura 5. Configuração do cis -1,4 -poliisopreno.....	28
Figura 6. Constituição mais comum do SBR.....	30
Figura 7. Configurações do BR: (a) 1,2-vinil; (b) 1,4-trans; (c) 1,4-cis.	32
Figura 8. Características da constituição do agregado de Negro de Fumo: a) esquema e b) micrografia eletrônica.	33
Figura 9. Matriz de transporte brasileira atual e futura.....	39
Figura 10. Cumprimento das metas totais de destinação de pneus inservíveis. ...	42
Figura 11. Tabela de ligações covalentes comuns em polímeros e suas particularidades. CP= cadeia principal; GL = grupo lateral; **depende de ligação vizinha.....	44
Figura 12. (a) Possíveis ligações químicas de uma cadeia polimérica reticulada com enxofre. (b) Efeito da tensão de cisalhamento sobre a ligação S-S. K= Constante elástica; E = Energia de ligação.....	45
Figura 13. Classificação geral das frequências de som.....	46
Figura 14. Amplitude (A) e comprimento (λ) de onda.....	47
Figura 15. Modelo simplificado da propagação do som: (a) equilíbrio; (b) onda periódica.....	47
Figura 16. Fenômeno acústico da cavitação em sistema Newtoniano, aplicável a polímeros.	49
Figura 17. Maquinários dos processos de desvulcanização ultrassônica contínua: (a) Reator Coaxial, (b) Reator em Cilindro e (c) Reator em Cilindro Ranhurado... ..	52
Figura 18. Fração solúvel e insolúvel em (a) borracha não vulcanizada (virgem) e (b) borracha desvulcanizada.....	53

Figura 19. Borracha de pneu em pó Plabor 100/420.....	57
Figura 20. (a) Banho ultrassônico (USB) e (b) Processador ultrassônico com ponteira (USP).....	58
Figura 21. Fórmula estrutural, fórmula estrutural simplificada e fórmula molecular do cicloexano.....	59
Figura 22. Fotografias dos tratamentos realizados no (a) USB e no (b) USP.....	59
Figura 23. Etapas do desenvolvimento do presente estudo ultrassônico.	60
Figura 24. Mecanismo de difusão de solventes orgânicos em matriz polimérica..	66
Figura 25. Curvas termogravimétricas das amostras – Etapa 1.....	68
Figura 26. Curvas DTG das amostras – Etapa 1.	69
Figura 27. Espectros FTIR das amostras tratadas X Original 1.	72
Figura 28. Imagens dos cortes de seção transversal das placas prensadas e seus defeitos mais comuns relativos as amostras: a) USB T1; b) USB T2; c) USP A1; d) USP A2.....	75
Figura 29. Resultados das frações de borracha por amostra, obtidos via método Xilol.	78
Figura 30. Resultados das frações de borracha por amostra, obtidos via método Acetona-THF.	79
Figura 31. Resultados de densidade de ligações cruzadas das amostras – Etapa 2.....	80
Figura 32. Espectros FTIR das amostras da Etapa 2.....	81
Figura 33. Curvas Tensão vs Deformação das amostras da Etapa 2.	84
Figura 34. Curvas termogravimétricas das amostras – Etapa 2.....	85
Figura 35. Curvas DTG das amostras – Etapa 2.	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características dos sistemas de cura usuais.	25
Tabela 2. Composição básica de pneus.	26
Tabela 3. Variações na configuração estrutural da BR conforme catalisador.	31
Tabela 4. Tipos de Reciclagem por tipo de ação.	37
Tabela 5. Cumprimento das metas de destinação de pneus inservíveis por fabricantes e importadoras.	42
Tabela 6. Pneus inservíveis, em toneladas, por tipo de destinação, conforme Relatórios de Pneumáticos do Ibama (RP).	43
Tabela 7. Borracha de pneu em pó Plabor 100/420.	57
Tabela 8. Amostras e condições de tratamentos da Etapa 1.	61
Tabela 9. Peneiras utilizadas para separação granulométrica de 100g de Plabor 100/420 e quantidades obtidas.	62
Tabela 10. Amostras e condições de tratamentos da Etapa 2.	62
Tabela 11. Resultados do ensaio de dureza - Etapa 1.	65
Tabela 12. Estágios de decomposição térmica das amostras - Etapa 1.	69
Tabela 13. Temperaturas dos picos (Tps) das curvas DTG das amostras – Etapa 1.	71
Tabela 14. Resultados Granulometria Laser - Etapa 2.	77
Tabela 15. Resultados de Dureza - Etapa 2.	82
Tabela 16. Resultados Resistência à Tração - Etapa 2.	83
Tabela 17. Estágios de decomposição térmica das amostras - Etapa 2.	86
Tabela 18. Temperaturas dos picos (Tps) das curvas DTG das amostras – Etapa 2.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANIP	Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos
ASTM	American Society for Testing and Materials
BR	Borracha de Butadieno (<i>Butadiene Rubber</i>)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DPM	Distribuição de Peso Molecular
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimeter</i>)
DTG	Termogravimetria derivada
FS	Fração solúvel de borracha
FTIR	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GRT	Borracha de pneu (<i>Ground Tire Rubber</i>)
kHz	kilohertz
LAPOL	Laboratório de Materiais Poliméricos
Li	Lítio
MO	Microscopia óptica
NR	Borracha natural (<i>Natural Rubber</i>)
Nd	Neodímio
NF	Negro de Fumo
PB	Polibutadieno
PET	Poli (tereftalato de etileno)
phr	Partes por 100 de borracha (<i>per hundred rubber</i>)
PS	Poliestireno
S	Enxofre
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno (<i>Styrene Butadiene Rubber</i>)
THF	Tetrahidrofurano
Tib	Temperatura Inicial de Degradação Térmica da Borracha
Tg	Temperatura de Transição Vítreia (<i>Glass Transition Temperature</i>)
Tp	Temperatura do pico de decomposição
USB	Banho ultrassônico

USP	Processador ultrassônico com ponteira
ZnO	Óxido de zinco
μm	micra

RESUMO

Os pneus são produtos indispensáveis na vida moderna, o que leva a um alto consumo deste produto. Dessa forma, a geração de pneus inservíveis é alta e se constitui de um resíduo global. No Brasil, cerca da metade da produção anual de pneus é descartada no mesmo período em que foi produzida e, apenas em 2007 foram designadas as primeiras iniciativas nacionais para o tratamento deste resíduo. Uma das alternativas ambientalmente amigáveis para o trato de pneus é a desvulcanização, que utiliza energia para romper as ligações cruzadas da borracha desenvolvidas na etapa de vulcanização (que tornam o material infusível e insolúvel), impossibilitando sua reciclagem por métodos convencionais. Existem muitos processos de desvulcanização de borrachas, entre eles o ultrassônico. Este trabalho visa ampliar o conhecimento das possibilidades de atuação deste método, empregando o pneu pós-uso, na forma de pó em meio a solvente ciclohexano. Para isso, foram testados dois tipos distintos de equipamentos: um banho ultrassônico (USB) e um processador ultrassônico com ponteira (USP). O desenvolvimento do trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, os parâmetros avaliados foram a temperatura (T1 e T2) para o USB e a amplitude (A1 e A2) para USP. E, na segunda etapa, as amostras selecionadas foram avaliadas quanto aos tempos de exposição às ondas ultrassônicas (20, 40 e 60 min.). As amostras foram caracterizadas por análises térmicas (TGA), químicas (FTIR, fração solúvel e insolúvel de borracha, e densidade de ligações cruzadas), físicas (picnometria e granulometria), mecânicas (dureza e tração), morfológica (MO). Os resultados demonstraram que em todos os casos houve certo grau de desvulcanização nas amostras tratadas. A amostra USB T1 20 (aparelho tipo banho ultrassônico, temperatura de processo de 30°C, sob tempo de exposição de 20 minutos) foi a que apresentou o melhor resultado, com o menor nível de degradação e maior nível de desvulcanização observado, dentre outras vantagens.

ABSTRACT

The tires are indispensable products in modern life, which leads to a high consumption of this product. Thus, the generation of waste tires is high and constitutes a global residue. In Brazil, about half the annual production of tires is discarded in the same period in which it was produced and, only in 2007 were designated the first national effective initiatives for the treatment of this waste. One of the environmentally friendly alternative to the tire tract is the devulcanization. This technique provides energy to break the crosslinked bonds of rubber, created in the vulcanization step, that makes a material insoluble and infusible, that can not be recycled by conventional methods. There are many processes to devulcanization of rubbers, including ultrasound. This work aims to expand the knowledge of the possibilities of action of this method, using the post-use tire, in the form of powder amid cyclohexane solvent. For this were tested two different types of equipment: an ultrasonic bath (USB) and an ultrasonic processor tip (USP). The study was conducted in two stages. In the first stage, the parameters evaluated were the temperature (T1 and T2) to the USB and the amplitude (A1 and A2) to the USP. In the second stage, some selected samples were evaluated for exposure times to ultrasonic waves (20, 40 and 60 min.). The samples were characterized by thermal analysis (TGA), chemical (FTIR, soluble and insoluble fraction rubber, and crosslink density), physical (picnometry and particle size), mechanical (hardness and tensile strength), morphological (MO). The results showed that in all cases there was some degree of devulcanization in the treated samples. The sample USB T1 20 (ultrasonic bath, with process temperature 30°C and exposure time of 20 minutes) showed the best results, with the lowest level of degradation and higher level of devulcanization observed, among other advantages.

1 INTRODUÇÃO

Do período compreendido entre 1800 até os dias atuais podemos afirmar que nos encontramos na Era dos Polímeros. Após milhares de anos evoluindo na utilização de madeira, pedras, metais, vidros e concretos, como meios para facilitar e modificar a vida à nossa volta, a humanidade chegou à Idade Contemporânea sob plena dependência dos materiais poliméricos (MANO, 2007). O que pode ser comprovado pela observação da quantidade de bens, que possuímos ou de que fazemos uso todos os dias, que são elaborados totalmente ou parcialmente com polímeros.

Criamos este estilo de vida, mas hoje já nos é percebida a insustentabilidade do mesmo. Pois, em outros tempos, a produção de bens que atendiam às necessidades e desejos dos seres humanos contava com os habituais recursos ou fatores de produção, dos quais o trabalho e os recursos naturais sempre estiveram presentes abundantemente. (BARBIERI, 2004). Diferente da nossa situação atual. Pelas ameaças de escassez de recursos naturais essenciais – caso do petróleo e da borracha natural, por exemplo – e pelos problemas diversos ocasionados pelo crescimento descontrolado do descarte inadequado de resíduos no meio ambiente, promoveu-se uma mudança no pensamento científico e tecnológico da produção envolvendo polímeros, que passou a se preocupar em ampliar o ciclo de vida dos produtos produzidos (CIMINO & ZANTA, 2005).

A reciclagem aplicada a resíduos poliméricos é o efeito desta mudança. Tornar possível a reutilização do material polimérico de que um artigo fora constituído, na composição de um novo produto, é uma prática altamente sustentável. Além disso, a reciclagem é bastante aceita na sociedade industrial quando alia a simplicidade com a viabilidade econômica (MONTIBELLER, 2001). Caso do PET no Brasil, cuja quantidade de material reciclado atingiu 58,9% do total consumido no país em 2012 (ABIPET, 2012). Para os casos mais complexos, que na realidade compreendem todos os polímeros que não se encaixam na definição técnica de termoplásticos - isto é, aqueles que não podem ser fundidos e remoldados por processos térmicos sem que percam a maioria de

suas propriedades (CANEVAROLO, 2006) - há a necessidade do desenvolvimento e emprego de soluções tecnológicas mais específicas.

É o caso dos pneus. Estes são constituídos de borracha vulcanizada (ou reticulada, curada), ou seja, um composto que em seu processo de manufatura passa por etapa de vulcanização (ou reticulação, cura). Esta etapa é a responsável por proporcionar as características termofixas e elásticas na borracha moldada, pela produção de ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero que tornam sua estrutura “amarrada” (infusível e insolúvel) e, justamente por este motivo, suscetível à degradação térmica quando submetido à remoldagem (ROOJ et al., 2011).

Todavia, a problemática do reprocessamento do pneu vai muito além da questão térmica, abrangendo também a peculiaridade do composto. Sabendo que um pneu, pode chegar a ter mais de três elastômeros em sua composição, entrelaçados a nível molecular, e que estão fortemente impregnados com uma grande quantidade de cargas, entre outros ingredientes, é necessário adaptar a visão de reciclagem para esse contexto. Há que considerar diversos outros pontos críticos de antes, durante e após processo de reciclagem de composto de pneu como: a difícil obtenção do material (englobando etapas de separação do aço e têxteis, trituração, etc.), a provável reatividade do composto (pelos químicos residuais da vulcanização presentes na mistura), e a baixa qualidade do reciclado final, respectivamente (FANG, ZHAN & WANG, 2001).

Assim, no Brasil, muito é proposto no âmbito da reutilização de pneus inservíveis, isto é, a utilização destes pneus para novas funções sem a necessidade de sua total desconstrução (ANDRADE, 2007). A valorização energética, por sua vez, desde cedo se mostrou atrativa pela ótima relação custo-benefício (BELL, 2002). E a reciclagem, sobretudo pelos motivos apresentados, é considerada um enorme desafio estudado de maneira muito tímida, frente aos outros países.

A perspectiva deste desafio melhorou muito com o advento da Resolução CONAMA nº 416, de 30 de setembro de 2009. Resolve-se a partir dela que as empresas produtoras e importadoras nacionais de pneus novos são responsáveis pelo gerenciamento do ciclo de vida dos pneus no Brasil (CONAMA, 2009). Para efetuar a logística reversa deste resíduo, por elas foi aprimorada a iniciativa Reciclanip, criada em 2007, através da qual os pneus inservíveis são hoje

coletados, armazenados e enviados para destinação ambientalmente adequada (ANIP, 2013). As formas de destinação admitidas são apenas aquelas que descaracterizam o pneu, tais como: o coprocessamento, a laminação, a granulação (ou recuperação), a desvulcanização (ou regeneração), a industrialização do xisto e a pirólise (CONAMA, 2009).

Dentre elas a desvulcanização aparece como o processo que mais se aproxima de uma reciclagem. Pois atua basicamente na quebra das ligações cruzadas estabelecidas na vulcanização. Permitindo, dessa forma, que o material desvulcanizado (ou regenerado) possa fazer parte de novos compostos de maneira ativa, participando das reações de vulcanização uma nova vez, tal como uma borracha virgem, em outra moldagem, isto é, num novo ciclo de vida útil (CAL RECOVERY Inc, 2004).

O método de desvulcanização mais conhecido e o único disponível na indústria brasileira é o denominado “método químico”, realizado praticamente tal como quando inventado (LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008; PIEROZAN, 2007), produzindo um material de baixa qualidade (com baixo grau de desvulcanização). Segundo os Relatórios de Pneumáticos do IBAMA, o país regenerou desde a instituição da Resolução 416/09 até o fim de 2013 apenas cerca de 267 toneladas de pneu, o que corresponde a aproximadamente irrisórios 0,05 % do total de pneus inservíveis destinados (IBAMA, 2011- 2014).

Conforme Lagarinhos e Tenório (2008), muitos métodos foram e ainda estão sendo desenvolvidos neste momento para este fim. Dentre eles destaca-se o processo de desvulcanização ultrassônica. Fortemente estudado por Isayev e seus colaboradores (ORTA et al., 2013), tem dado os melhores resultados do mundo em escala industrial (ISAYEV & GHOSE, 2005; CAL RECOVERY Inc, 2004). Nota-se, portanto, o quanto o Brasil ainda é incipiente no domínio das técnicas de desvulcanização.

Por isso, este trabalho busca estudar o efeito da ação ultrassônica na borracha de pneu pós-uso na forma de processos de desvulcanização descontínua, em auxílio às necessidades desta Era, aqui apresentadas. Utilizando método em solvente, para retomar a descoberta feita em 1999 (hoje um pouco esquecida, pela sucessão da técnica ultrassônica para o formato contínuo) de que soluções poliméricas sofrem efeito de cavitação passível de gerar desvulcanização (ORTA et al., 2013).

2 OBJETIVO GERAL

A desvulcanização ultrassônica de borracha de pneus inservíveis em meio a solvente, visando contribuir para ampliar os conhecimentos científicos sobre esta técnica nova de tratamento deste resíduo, na busca da produção de um material regenerado de qualidade.

2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Avaliar o efeito de um tratamento de desvulcanização ultrassônica por dois tipos de equipamentos nas propriedades físico-químicas, térmicas e morfológicas da borracha.
- Avaliar as diferentes formas existentes de aferição do grau de desvulcanização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, uma breve revisão de literatura para contextualizar o leitor com a problemática do resíduo de pneu inservível. Será traçado um caminho desde sua constituição química, produção industrial, dificuldades de reciclagem, legislações brasileiras até as técnicas de desvulcanização via ultrassom conhecidas atualmente, além das teorias utilizadas para quantificar-se o grau de desvulcanização atingido.

3.1 POLÍMEROS

No século XVI, com o advento dos descobrimentos, espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com um produto de propriedades incomuns obtido de uma árvore natural das Américas (*Havea brasiliensis*). Mal sabiam eles que este produto seria o primeiro polímero descoberto e que até os dias atuais seria de tamanha importância ao mundo: a borracha natural. (CANEVAROLO, 2006)

Entretanto, foi apenas no início do século XX que ficou comprovado que os materiais até então considerados coloides se tratavam de polímeros, isto é, moléculas gigantes formadas pelo encadeamento de átomos de carbono (MANO, 2007). Mais precisamente em 1920, Hermann Staudinger, cientista alemão, propôs a teoria da macromolécula. Desde então, os polímeros são considerados substâncias de alto peso molecular (a partir de 10^4 g/mol), formadas por cadeias de macromoléculas constituídas essencialmente de, pelo menos, uma unidade fundamental que se repete. Esta unidade foi denominada “mero” por isso, o significado etimológico da palavra “polímero”, de origem grega, é exatamente algo como “muitas partes” (poli: muitas, mero: partes). A proposta desta nova classe de materiais movimentou o mundo científico naquela época e foi aceita depois de alguns anos. Em 1953 Staudinger recebeu o Prêmio Nobel de Química em função de seus trabalhos e hoje é considerado o “Pai dos Polímeros” (CANEVAROLO, 2006).

3.2 BORRACHAS

As borrachas, ou elastômeros, podem ser denominados como a classe de polímeros que exibe comportamento puramente elástico de deformação sob tensão (WHITE & DE, 2001). São hoje utilizadas na forma de “compostos”, ou seja, uma mistura íntima de componentes tais como elastômeros, cargas, pigmentos, plastificantes, catalisadores, agentes de proteção e outros. Formados por número variável de componentes, assim como a dosagem de cada um deles, de acordo com o objetivo da aplicação. A listagem da dosagem dos componentes é denominada formulação (LOVISON, BRITO & PACHECO, 2003).

É importante destacar, porém, que logo que foi levada à Europa pela primeira vez, a borracha natural - primeira borracha descoberta - apesar das interessantes características de elasticidade e flexibilidade, teve seu uso bastante restrito. Isso porque apresentava alterações sazonais de comportamento: no verão se tornava pegajosa e no inverno adquiria certa dureza (PESSOA, 2012). Assim tiveram início os processos de composição da borracha, com a descoberta da vulcanização (processo que estabiliza estas propriedades da borracha). E a estrutura elastomérica vulcanizada ficou conhecida como aquela que permite uma grande deformação sob baixa tensão, e recuperação (reversibilidade) quase instantânea a uma condição muito próxima da inicial quando cessada esta tensão, sem a perda significativa de forma e dimensões do produto. Em termos termodinâmicos, em um estado sem tensões, um elastômero será amorfo e composto por cadeias moleculares com ligações cruzadas que estão altamente emaranhadas - alta entropia – e quando submetido a uma tensão, passará a se alinhar, aumentando a ordem do sistema – baixa entropia, conforme **Figura 1**. Quando a solicitação for retirada as cadeias retornam às suas configurações originais. Nota-se, nesta dinâmica de comportamento, que a borracha aquece e aumenta seu módulo de elasticidade quando sob tensão (YOUNG & LOVELL, 2011).

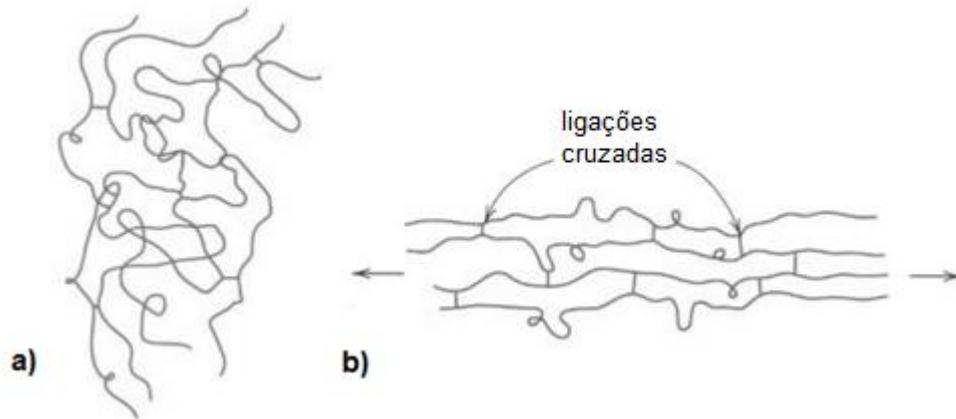


Figura 1. Mecanismo de deformação dos elastômeros. a) cadeias em estado de mais baixa energia, e b) cadeias sob solicitação de tração.
 Fonte: adaptado de JASTRZEBSKI, 1987.

3.3 VULCANIZAÇÃO

O objetivo da etapa de vulcanização no processamento das borrachas é prender as cadeias poliméricas em alguns pontos (como alguns “nós”) para que sejam impedidas de escoar tão facilmente, o que evita a deformação permanente e confere demais características borrachosas ao material (BAYER, 1993; MANO & MENDES, 2004).

A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram patentes em 1840 onde demonstravam que a ação do enxofre (S) na borracha natural aquecida provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas deste material, visto que promovia a formação dos referidos “nós” (COSTA et al., 2003).

A primeira mistura elaborada era constituída de 100 phr de borracha natural e 8 phr de enxofre, resultando no material reticulado após 5 horas a 142°C. Dessa forma, houve uma melhora na estabilidade térmica dos produtos produzidos com este material, além de torná-lo mais resistente quimicamente. Entretanto, a formulação ainda não era a ideal, requeria muito tempo para a cura, por isso os avanços continuaram.

A melhoria da segunda mistura desenvolvida foi a introdução do óxido de zinco (ZnO), como um ativador na formulação. Percebeu-se que esta substância atuava como intermediário ao enxofre, o que acelerava a reação. A simples

adição de 5 phr de ZnO, na mesma formulação informada anteriormente, reduziu em 2 h o tempo total de cura da borracha. Uma nova melhoria chegou no século XX com o uso do primeiro acelerador orgânico: a anilina. Contudo, por conta da toxicidade desta substância, acabou sendo substituída pelo tiocarbanilida. Cerca de 2 phr desta substância na formulação anterior (com o ZnO), gerou redução de 1,5 h no tempo total de cura. Mas foi apenas em 1921 que o primeiro “acelerador verdadeiro” foi inventado: o mercaptobenzotiazol (MBT), usado até hoje. Sua função é formar um complexo com o S e o ZnO, cujos efeitos são: a redução da quantidade de enxofre (agente de cura) pela formação de pontes de S mais curtas entre as macromoléculas; extensão do tempo de vida útil do composto; e redução do tempo de cura. Utilizado juntamente com 1 phr de ácido esteárico (ou estearina) e 1 phr de antioxidante apresentou os melhores resultados até então: 20 min. de tempo de cura. (MORTON-JONES, 1999).

Dessa forma, estes últimos elementos (S, ZnO, ativador, ácido esteárico) figuram nas formulações até hoje. Além deles, estudos posteriores mostraram que muitas substâncias poderiam ser utilizadas para agilizar o processo de cura, então os aceleradores surgiram para ficar (**Figura 2**).

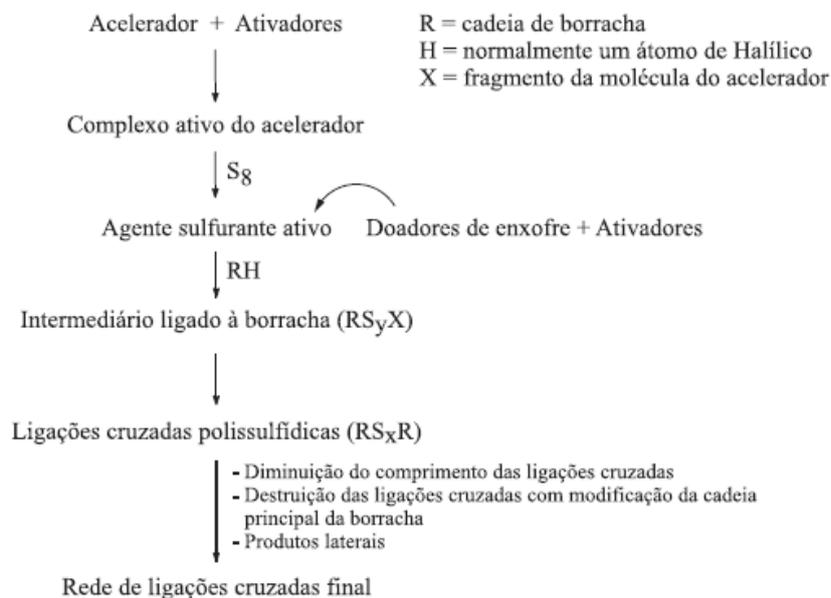


Figura 2. Esquema de processo básico de vulcanização com acelerador e enxofre.
Fonte: COSTA et al., 2003.

Atualmente o uso dessa gama de aceleradores de vulcanização é tão difundido nas formulações, que compreende combinações de aceleradores

primários e aceleradores secundários, de famílias diferentes, de ações diferentes, entre outros; tudo em busca do menor tempo de cura possível e estrutura de ligações cruzadas ótimas para cada aplicação específica (AKIBA & HASHIM, 1997). Inclusive, muitas vezes o problema hoje em dia é a rapidez, visto que se atingem tempos totais de cura de apenas alguns minutos, podendo ocorrer a pré-vulcanização indesejada do composto. A seleção e o balanceamento entre enxofre e aceleradores são imprescindíveis para um bom resultado de cura. Tais devem estar de acordo com o Sistema de Cura predefinido (Convencional, Semi-eficiente e Eficiente), conforme **Tabela 1**. Ficando claro que a vulcanização realizada apenas com enxofre, como nos primórdios das pesquisas em vulcanização, em ausência de aceleradores é um processo ineficaz, que se encontra em desuso (COSTA et al., 2003).

		Sistemas de Cura		
		Convencional	Semi Eficiente	Eficiente
Composição	Enxofre (S, phr)	2,0 - 3,5	1,0 - 1,7	0,4 - 0,8
	Acelerador (A, phr)	1,2 - 0,4	2,5 - 1,2	5,0 - 2,0
	Taxa A/S	0,1 - 0,6	0,7 - 2,5	2,5 - 12,0
Estrutura e Propriedades	Ligações Poli e Di- sulfídicas (%)	95	50	20
	Ligações Monosulfídicas (%)	5	50	80
	Concentração de enxofre cíclico	Alta	Média	Baixa
	Resistência ao calor	Baixa	Média	Alta
	Resistência à reversão*	Baixa	Média	Alta

Tabela 1. Características dos sistemas de cura usuais.

*O termo "reversão" se refere à perda de propriedades após o material ultrapassar nível ideal de vulcanização, durante processo de cura.

Fonte: adaptado de AKIBA & HASHIM, 1997.

3.4 COMPOSIÇÃO DE PNEUS

As maiores consumidoras de matéria-prima elastomérica são as indústrias automotiva e de transportes (FUKUMORI; MATSUSHITA, 2003). Os pneus apresentam muitas partes e cada uma delas é formada por pelo menos um elastômero distinto ou uma combinação deles, isto é, o pneu é completamente envolto por borracha (**Figura 3**). A formulação de pneus é bastante variável, principalmente porque é elaborada conforme o tipo de solicitação a ser enfrentada ou característica necessária para cada tipo de pneu. Contudo, pode-se afirmar que um pneu convencional nunca fugirá da formulação básica demonstrada na **Tabela 2** (MANGILI et al., 2014).

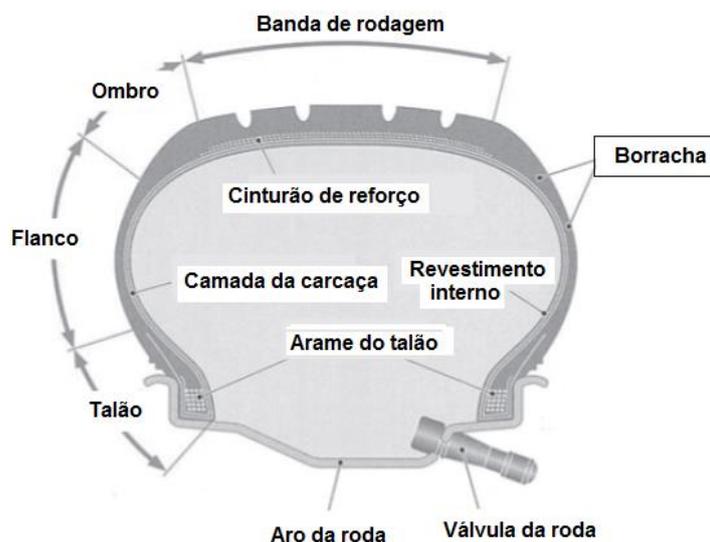


Figura 3. Partes básicas de um pneu convencional.
Fonte: adaptado de HIRATA, KONDO e OZAWA, 2014.

	Pneu de automóvel (%)	Pneu de carga (%)
Borracha natural (NR)	14	27
Borracha sintética (SBR e BR)	27	14
Negro de fumo	28	28
Aço	14-15	14-15
Tecidos, aceleradores, antioxidantes, óleos, etc.	16-17	16-17

Tabela 2. Composição básica de pneus.
Fonte: adaptado de LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008.

A seguir, uma básica revisão dos componentes de interesse para esta pesquisa.

3.4.1 Borracha Natural (NR)

A borracha natural, como o nome já identifica, é um polímero oriundo de fonte natural, assim como a lignina, as proteínas, as enzimas, e outros. Na verdade, a borracha natural é o único elastômero extraído de fonte perene, todos os demais são sintéticos, comumente obtidos a partir de derivados de petróleo (GRISON, 2010). A NR pode ser obtida por meio de mais de duzentas diferentes espécies de plantas, porém somente uma fonte é comercialmente significativa, a árvore *Hevea brasiliensis* (seringueiras) da família das Euforbiáceas (BRYDSON, 1988; ATKINS, 2000).

O processo de obtenção da borracha natural abrange a extração do látex, sua coagulação e processo de secagem. A extração ocorre por meio de técnica de sulcagem diagonal da casca do tronco da seringueira, possibilitando que o fluxo da seiva leitosa (látex) seja coletado em recipientes alocados na árvore (**Figura 4**). Como este processo é demorado, para prevenir a coagulação precoce deste material geralmente amônia é misturada ao látex. Quando isso não é realizado, os tipos de borracha natural obtidos são designados como variedades de “Claro” ou de “Escuro”, quando são provenientes diretamente do látex líquido ou do látex endurecido naturalmente (coágulo), respectivamente. Posteriormente a sua coleta, o látex deve ser mantido em água (diluído ou imerso) para não perder suas propriedades (WHITE & DE, 2001; ROCHA, LOVISON & PIEROZAN, 2007).



Figura 4. Extração do látex em seringueiras *Hevea Brasiliensis*.
Fonte: BDF, 2014.

A etapa de coagulação vem em seguida pela adição de ácido acético (H_3CCOOH) ou de ácido fórmico (HCOOH) neste látex. Por fim é feita a conformação em fardos ou mantas e posteriormente a etapa de secagem em estufa (BRYDSON, 1988; CARRAHER, 2003).

As características da borracha natural brasileira devem estar de acordo com a norma NBR 11597, que prevê níveis adequados de: cinzas, nitrogênio, extrato acetônico, sujidade, plasticidade Wallace, índice de retenção de plasticidade, índice de cor (Lovibond) e viscosidade Mooney (ABNT, 1997).

A borracha natural é um elastômero constituído basicamente de unidades estruturais tipo cis-1,4-poliisopreno (**Figura 5**), um hidrocarboneto de fórmula $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, em que n tem valor aproximado de 1500 e é resultado da polimerização do cis-isopreno por adição, nos carbonos 1 e 4, com a configuração cis (PESSOA, 2012). Assim, apresenta elevado peso molecular (da ordem de 200.000) e alta viscosidade. Entretanto, é um equívoco afirmar que a borracha natural é um cis-1,4-poliisopreno puro. Existem variações na estrutura deste hidrocarboneto que, embora pequenas, são extremamente importantes para definir o comportamento do polímero e suas propriedades. Por esse motivo, a literatura mais apurada se refere à borracha natural apenas como Poli-isopreno natural (MAGALHÃES & FEITOSA, 1999).

Estão presentes na borracha natural outras substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, tais como proteínas, substâncias resinosas, lipídios, carboidratos, umidade, material mineral, etc. que conferem odor, por exemplo, além de outras influências significativas nas propriedades físico-químicas do polímero. Assim, podemos dizer que há uma pequena variabilidade natural nas propriedades deste elastômero, que sofre alterações conforme o solo, clones, fatores climáticos, estocagem, entre outros (ROCHA, LOVISON & PIEROZAN, 2007; MATTOSO et al., 2009).



Figura 5. Configuração do cis -1,4 –poliisopreno.
Fonte: CARRAHER, 2003.

Por sua versatilidade e grande compatibilidade em compostos, a borracha natural é considerada um elastômero de uso geral. Por sua alta instauração é vulcanizada predominantemente com enxofre (2,5 phr) e acelerador (1 phr) (GRISON, 2010).

Quanto às suas propriedades, é considerada a borracha mais elástica, atingindo alongamentos de 500 a 900% em relação ao comprimento inicial (CALLISTER, 2007). Essa flexibilidade característica confere uma ótima processabilidade ao composto de NR, que é mantida no produto final, expressa pela propriedade de resiliência, isto é, pela quantidade de energia devolvida após a deformação, por aplicação de uma tensão (MANO, 2007).

Quanto às demais propriedades, pode-se dizer que a borracha natural tem péssima resistência a temperaturas elevadas, solventes, ozônio e óleos minerais. Possui também baixa resistência à radiação UV e ao intemperismo. Por este motivo é comumente aditivada com antioxidantes e antiozonantes. Sua faixa de temperatura útil vai de -60 a 120 °C. Apresenta excelentes propriedades físicas, boa resistência ao corte, ao entalhe e à abrasão (WHITE & DE, 2001). A Tg situa-se entre -72 e -68 °C (CTB, 2014).

Durante a vulcanização, apresenta suscetibilidade à reversão, isto é, quando após atingir um grau de vulcanização ideal há a perda de propriedades elásticas do material pela queda repentina do grau de vulcanização, tornando-se um resíduo pegajoso degradado. Por isso há o cuidado para que a temperatura utilizada na vulcanização seja moderada (145 °C) e para que as quantidades de aditivos sejam exatas. Produtos como agentes antirreversão foram desenvolvidos para impedir que tal fenômeno ocorra (GRISON, 2010).

Infelizmente, a situação atual do Brasil é bem diferente daquela das décadas iniciais do Século XX, quando era o único produtor de borracha natural do mundo (MANO & MENDES, 2004). Segundo Moreno, Gonçalves e Mattoso (2009) “o consumo mundial e brasileiro da borracha natural tende a aumentar mais do que a capacidade produtiva”. Fato já constatado em 2007, quando o Brasil colaborou com apenas 1,1% da produção mundial da borracha natural, sendo quantidade insuficiente, inclusive, para atender a demanda do mercado interno, onde houve a necessidade da importação de 67% da NR consumida. Em 2010, o consumo mundial foi de mais de 8 milhões de toneladas de NR (CARLOS & SPALLETA, 2010).

Portanto, a reciclagem de resíduos como o pneu, pode levar a um grande reaproveitamento da quantia de NR ali contida, sendo considerada uma medida que auxilia na minimização da escassez dessa matéria-prima.

3.4.2 Borracha de estireno butadieno (SBR)

Esta borracha foi elaborada primeiramente na Alemanha, na década de 1930, com o nome de Buna-S e posteriormente estudada nos Estados Unidos durante a 2ª Guerra Mundial com a denominação de GRS (Government Rubber-Styrene) e por fim, denominada SBR (RUBBERPEDIA, 2014). A borracha SBR foi desenvolvida para substituir a NR, mas acabou sendo bastante complementar a ela em muitas aplicações. No Brasil, cerca de 75% da produção de borrachas de SBR sólidas são usadas na indústria automobilística para a produção de pneu (ANJOS, 2007).

A SBR é um copolímero, isto é, um polímero produzido a partir de dois monômeros: o estireno e o butadieno (**Figura 6**). Constituindo-se de segmentos termoplásticos e elastoméricos. Pode ser obtido via polimerização por emulsão ou polimerização em solução. Com isso e diferentes fatores de produção (como o controle de peso molecular e distribuição) existe uma variedade de séries de SBR disponíveis no mercado. Os tipos mais empregados na produção de pneus são os obtidos via polimerização por emulsão (ROCHA, LOVISON & PIEROZAN, 2007). Assim, pode conter um teor de umidade de até 0,5%. O SBR comum apresenta aproximadamente 23 % de estireno e 77% de butadieno (GRISON, 2010).

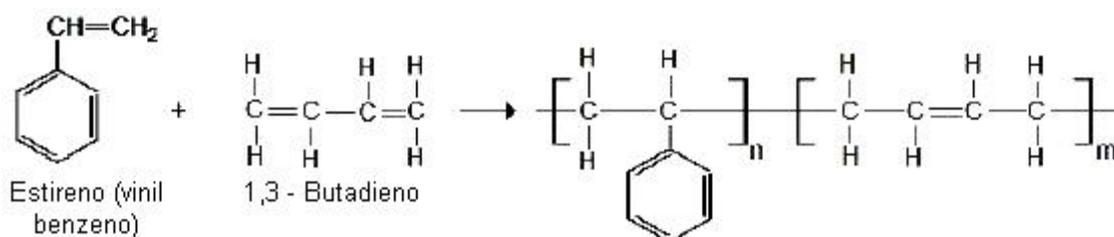


Figura 6. Constituição mais comum do SBR.
Fonte: CTB, 2014.

O SBR é sintético, mas bastante parecido com a borracha natural, e embora menos elástico é mais homogêneo. O seu peso molecular é de 320.000 até 400.000 g/mol, e a curva de distribuição de pesos moleculares é normal e

larga. A dosagem usual de enxofre comumente utilizada é de 2,0 phr e de acelerador 1,5 – 2,0 phr. A vulcanização é realizada entre 120-170 °C (GRISON, 2010). Quanto às suas propriedades: pode chegar a 500% de alongamento, apresenta faixa de temperatura útil similar à NR (~ -60 a 120 °C), boas propriedades físicas, excelente resistência à abrasão, não possui resistência a óleos, ozônio ou intempéries (WHITE & DE, 2001). A Tg situa-se entre -57 e -30 °C, mas é comum o aparecimento de uma segunda Tg próximo à 100°C, relativa aos segmentos estirênicos (CTB, 2014).

3.4.3 Borracha de butadieno (BR)

A formação estrutural e características do polímero polibutadieno, tais como a Tg e a distribuição de peso molecular (DPM) são dependentes do tipo de catalisador utilizado na reação de polimerização, conforme exemplos na **Tabela 3**.

Catalisador	Configuração estrutural			Tg (°C)	DPM
	Cis 1,4 (%)	Trans 1,4 (%)	1,2 Vinil (%)		
Nd	96	3	1	-109	Média
Li	36	56	8	-80	Estreita

Tabela 3. Variações na configuração estrutural da BR conforme catalisador.
Fonte: FORTE, 2013.

Observa-se que o crescimento das cadeias moleculares do polibutadieno pode apresentar-se em três configurações isoméricas diferentes, separadas ou conjuntamente. A participação de somente uma dupla ligação no processo de polimerização (1,2 poliadição) resulta em formação vinil (**Figura 7.a**). A participação das duas duplas ligações no processo de polimerização (1,4 poliadição) proporciona o crescimento da cadeia nas formas trans-1,4 (**Figura 7.b**) ou cis-1,4 (**Figura 7.c**), dependendo da disposição dos grupos contendo duplas ligações (ROVERE et al., 2008; ELASTOTEC, 2014).

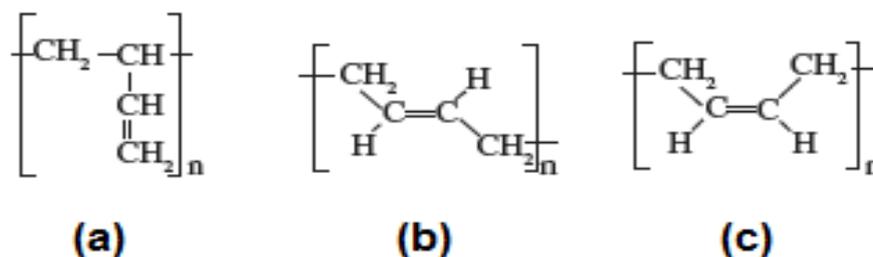


Figura 7. Configurações do BR: (a) 1,2-vinil; (b) 1,4-trans; (c) 1,4-cis.
Fonte: ROVERE et al., 2008.

Assim, a BR complementa as características do SBR e da NR na produção de pneus, conferindo, em geral, uma maior resistência à abrasão e à degradação, e aumentando a tendência ao deslizamento/rolamento, inclusive em superfície úmida. Como as borrachas anteriores, aceita altas concentrações de óleos e cargas, mas apresenta baixa histerese (ELASTOTEC, 2014).

O mecanismo de obtenção mais comum de BR é o de polimerização por emulsão via radical livre. Em geral, sua temperatura de trabalho é de -60 a 100°C, podendo apresentar alongamento de até 600% (FORTE, 2013).

3.4.4 Negro de fumo (NF)

O negro de fumo é a carga reforçante mais usada nos compostos de borracha, conferindo propriedades finais à estes materiais em função de suas características físicas e químicas. Segundo Monteiro (2011),

“do total de negro de fumo produzido mundialmente, 70% é destinado para a fabricação de pneus, 20% para fabricação de borrachas em geral (como mangueiras e correias) e 10% para especialidades, como tintas em geral, tintas de impressão e aditivos plásticos.”

No Brasil, Monteiro (2011) ainda revela que a produção anual média de NF chega a 500 mil toneladas (produzidas pelas três empresas que geram essa oferta no país: Columbian, Cabot e Evonik).

O negro de fumo não existe como partícula primária. As partículas primárias (que seriam de carbono elementar) se juntam formando os agregados, pelos quais os negros de fumo são tipicamente conhecidos. A forma e o grau de ramificação dos agregados definirão a sua estrutura (**Figura 8**).

Todos os processos de produção de negro de fumo utilizam o mesmo princípio, sendo ele formado pela combustão incompleta de substâncias orgânicas, sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas - em sua maioria produzido a partir de petróleo e gás natural (BRYDSON, 1988). Os dois principais processos de obtenção são: o fornalha (*furnace black process*) e o decomposição térmica (*thermal black process*).

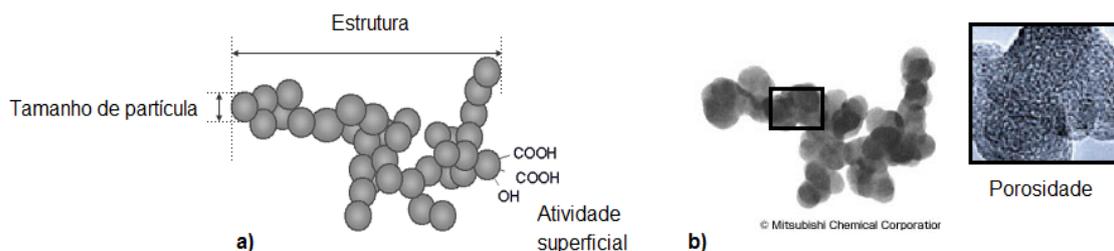


Figura 8. Características da constituição do agregado de Negro de Fumo: a) esquema e b) micrografia eletrônica.
 Fonte: adaptado de MITSUBISHI CHEMICAL, 2013.

Conforme Rocha, Lovison e Pierozan (2007), os NF obtidos pelo processo fornalha são a maioria hoje, devido ao rendimento superior que se obtém na sua produção. Segundo Monteiro (2011), o processo fornalha “representa 95% da tecnologia usada para se produzir negro de fumo no âmbito mundial”. E no Brasil todo o NF produzido é fabricado por este processo que se constitui basicamente da condução da matéria-prima – óleo aromático pesado – até um reator onde, sob condições controladas de temperatura e pressão, inicia-se o craqueamento, que, por sua vez, deverá ser interrompido em momento exato pela aplicação de jatos de água. Esta interrupção abrupta é a responsável pela formação das características finais do produto. Dentre os produtos possíveis de serem obtidos estão os seguintes (MORTON-JONES, 1999):

- HAF (processo fornalha de alta abrasão) – aplicações em bandas de rodagens e peças técnicas de altas propriedades mecânicas;
- FEF (processo fornalha de extrusão rápida) – aplicações em câmaras de ar e extrudados em geral;
- GPF (processo fornalha de propósito geral) e SRF (processo fornalha, de reforço médio) – aplicações em carcaças de pneus e em peças técnicas em geral.

As características mais importantes deste aditivo são: o tamanho e o tipo do agregado (estrutura), o tamanho da partícula, a atividade superficial e a porosidade, apresentadas na **Figura 8**. Estas propriedades são de natureza distributiva, com impacto na performance do composto de borracha. Uma estrutura de negro de fumo maior aumenta o módulo, a dureza e a condutividade elétrica, impactando positivamente na dispersão, junto com o aumento da viscosidade do composto. Partículas menores apresentam maior área superficial e maior porosidade e propiciam maior reforço, melhorando a resistência à abrasão e a tensão de ruptura, embora requeiram maior energia e tempo para processamento da mistura. O tamanho típico de partícula varia de 8 a 100 nanômetros para os NF do processo fornalha (mais utilizados em pneus) (COLUMBIAN, 2008).

Outras propriedades, consideradas como não fundamentais, incluem a forma física e o teor de resíduo. A forma física do negro de fumo (pó ou granulado) pode afetar o manuseio e características de mistura e, por consequência, influenciar nas propriedades da borracha. O grau de dispersão do negro de fumo é diretamente influenciado pelos procedimentos de mistura e equipamentos usados. A forma física mais comum dos negros de fumo para a borracha é a granulada (COLUMBIAN, 2008).

3.4.5 Enxofre

O enxofre é um produto mineral encontrado em jazidas e também um subproduto da destilação do petróleo. Sua forma comercial é um pó fino amarelo, que contém odor forte característico (GRISON, 2010).

Embora atualmente os peróxidos atuem amplamente na vulcanização de muitos compostos elastoméricos em substituição ao enxofre, este último ainda é o agente de vulcanização mais utilizado. Isso porque no pneu (produto vulcanizado produzido em maior quantidade no mundo), principalmente os compostos da banda de rodagem, são exclusivamente vulcanizados por enxofre, visto que os peróxidos e outros co-agentes de reticulação alteram significativamente as propriedades viscoelásticas requeridas neste produto (VIEIRA, 2013).

A sua quantidade dentro da formulação variará sempre conforme a borracha matriz. Uma quantidade excessiva de enxofre poderá acarretar o

fenômeno da migração, quando o enxofre residual é liberado para a superfície do moldado. Da mesma forma, quanto maior a quantidade de enxofre utilizada, maior o número de ligações cruzadas na borracha e maior o valor de dureza deste composto.

Os enxofres mais utilizados como agentes de vulcanização são do tipo ventilados. O enxofre elementar geralmente se arranja em estrutura octogonal. Ao ser aquecido, a estrutura se fragmenta em segmentos com número variável de átomos. Assim, quanto mais alta a temperatura, menores são os segmentos de ligações cruzadas entre as macromoléculas da borracha. A NR vulcanizada a 145 °C, por exemplo, apresenta interligações com dois ou mais enxofres. (GRISON, 2010)

3.4.6 Plastificantes

Os plastificantes são empregados em grande quantidade nas formulações de borracha, principalmente para reduzir a viscosidade do composto e facilitar o seu processamento. Em pneus, predomina a utilização de óleos minerais tais como óleos parafínicos, naftênicos e aromáticos. (GRISON, 2010)

3.5 PRODUÇÃO DE PNEUS

Podemos dividir o processo de produção de pneus em 5 etapas, conforme Goodyear (2014).

1) Mistura

A mistura de borracha do pneu pode constituir-se de cerca de 30 ingredientes. As proporções destes dependerão dos objetivos de desempenho do pneu. O composto é misturado em enormes equipamentos misturadores fechados, denominados *Banbury*. Esta etapa, portanto, compreende as subetapas de: Subdivisão (quebra da alta viscosidade do elastômero), Incorporação (adição de outros ingredientes da mistura no elastômero), Dispersão (processo de espalhamento e redução - quebra - uniforme dos ingredientes na borracha), e Homogeneização.

2) Corte

Após a borracha sair do misturador, passa por sistema de calandragem até adquirir a espessura desejada. Então é enviada para uma instalação de corte onde é cortada em faixas que irão formar a estrutura básica do pneu.

3) Construção

O pneu é construído, de dentro para fora. Os elementos têxteis (náilon, rayon, poliéster, fibra Kevlar), as cintas de aço, os talões, as lonas, as bandas e os componentes restantes são montados numa “máquina de construção de pneus” que assegura que cada peça será colocada no lugar certo. O resultado é relativamente semelhante ao produto final e é conhecido como pneu cru.

4) Cura

O pneu cru é então vulcanizado no molde quente de uma máquina de cura, que comprime todas as partes do pneu e que o molda na sua forma final, incluindo o padrão da rodagem e as marcas do fabricante.

5) Inspeção

Para que um pneu seja considerado pronto para ser enviado à venda, tem de ser submetido a inspeções cuidadosas realizadas tanto visualmente por inspetores treinados quanto por meio de equipamentos específicos de aferição dos padrões. Geralmente, uma seleção de pneus é retirada da linha para verificações com raios-X, para procurar potenciais pontos fracos internos ou falhas. Amostragens aleatórias de pneus para avaliação rigorosa também são realizadas. Sendo que o controle de qualidade de pneus vai muito além de análise dos materiais empregados, recaindo também sobre requisitos de segurança, performance e ecológicos.

3.6 RECICLAGEM DE BORRACHAS

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária, conforme **Tabela 4**.

Tipos de reciclagem					
		Primária	Secundária	Terciária	Quaternária
Tipo de ação		Mecânica/Física Pós-Industrial	Mecânica/Física Pós-Consumo	Química	Energética

Tabela 4. Tipos de Reciclagem por tipo de ação.
Fonte: SPINACÉ & DE PAOLI, 2005.

A reciclagem primária converte resíduos poliméricos industriais, por métodos de processamento padrão industriais, em produtos com características equivalentes às das dos produtos originais produzidos com polímeros virgens. A reciclagem secundária converte resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos (RSU) por um processo, ou uma combinação de processos, em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem. A reciclagem terciária é o processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos. E a reciclagem quaternária é o processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada (SPINACÉ & DE PAOLI, 2005).

Os resíduos de borrachas vulcanizadas pós-industriais não podem ser reprocessados por reciclagem primária, como acontece com os termoplásticos, visto que as ligações cruzadas estabelecidas na sua etapa de vulcanização conduzem ao superaquecimento do material, provocando a sua degradação. Assim, a inserção desta borracha curada no processo realizaria papel desastroso para a produção.

As borrachas vulcanizadas também não se adaptam bem ao processo de reciclagem secundária. Como o material é de origem pós-consumo, a borracha apresenta-se moldada no formato de algum produto final e necessita de coleta e processo específico para o seu reprocessamento. Nesse caso, existem alguns processos de reaproveitamento/regeneração deste tipo de resíduo (mais precisamente do pneu, pois é o resíduo de borracha vulcanizada mais abundante e tecnicamente interessante) (FANG, ZHAN & WANG, 2001). Porém, a qualidade

do material regenerado ou do produto a ser obtido exclusivamente a partir deste material regenerado é sempre muito inferior àqueles processados a partir do material virgem. Isso acontece pela agressividade a que o polímero é exposto neste processo de regeneração e pela falta de atualização da tecnologia de regeneração utilizada no Brasil, deveras ultrapassada.

É importante notar que antes do pneu pós-uso ser transformado em pó, lascas, ou tiras, para poder ser reaproveitado, o pneu inservível fica exposto por um longo e indeterminado período de tempo ao intemperismo natural. A deterioração de polímeros em condições ambientais normais é chamada de envelhecimento (SANTOS; 2005). Ou seja, devido à exposição a luz solar, temperatura, umidade, chuva ácida, vento, poeira e poluentes, mudanças significativas são desencadeadas nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do material, causando principalmente a degradação foto-oxidativa (SCHARNESKY & SANTANA, 2012).

Além dessa ocorrência pós-consumo, a borracha específica do composto de pneu, sofre em demasia já durante o tempo de vida útil deste produto, que é transcorrido permanentemente em condições desgastantes, o que causa um envelhecimento do material já durante seu uso.

Assim, é comum que o material regenerado obtido por estes processos de reciclagem existentes não apresentem uma boa qualidade, visto que acabam por agredir mais ainda este material. Sendo que este regenerado muitas vezes seja utilizado em baixíssimos percentuais em novas formulações de borracha, quase como um mero auxiliar de fluxo ou carga de enchimento, principalmente para baratear o custo de produção de alguns artigos de especificação não tão exigentes. Por isso, tais processos de certa forma, perdem seu propósito, tornando-se processos de reciclagem bastante inviáveis economicamente.

As demais formas de reciclagem (terciária e quaternária) envolvem a obtenção de energia pela destruição da borracha, transformando-a em outra coisa diferente de um polímero. A reciclagem quaternária é a mais simples e aplicável a pneus atualmente (SHARMA et al., 2000).

3.7 PNEUS NO BRASIL

3.7.1 Sistema de transporte Brasileiro

Produtos indispensáveis (e, por enquanto, insubstituíveis) ao sistema de transporte adotado hoje, o pneu é um resíduo global. No Brasil, o crescimento da indústria automotiva e o incentivo à compra de veículos individuais, e, por outro lado, o relativo aumento do poder aquisitivo da população nos últimos anos, são fatores que contribuíram para o aumento da quantidade de resíduo de pneu gerado.

Como é comum nos países em desenvolvimento, a matriz de transportes brasileira é essencialmente rodoviária. O transporte rodoviário de cargas, feito por caminhões e carretas, utilizado fortemente para o escoamento da produção agrícola e industrial, gera, entre outros aspectos econômicos, uma demanda altíssima do consumo de pneus. E embora o PNLT – Plano Nacional de Logística e Transportes – vislumbre uma matriz futura mais equilibrada daqui a alguns anos (**Figura 9**), com o modal rodoviário reduzido em 25% em 20 anos (de acordo com as medidas que estão sendo adotadas), até lá e depois disso, o consumo de pneus ainda será grande (PNLT, 2007).

A quantidade de pneus novos para ônibus e caminhão produzidos por ano no Brasil é aproximadamente o dobro da quantidade de pneus novos convencionais para automóveis de passageiros (IBAMA, 2011- 2014).

Além disso, a má qualidade das estradas e outros fatores como a não observância das condições adequadas para uso do pneu (como a calibragem, o seu balanceamento, entre outros) aumentam o desgaste e reduzem a vida útil do pneu, que logo precisará ser substituído (BRIDGESTONE, 2014).

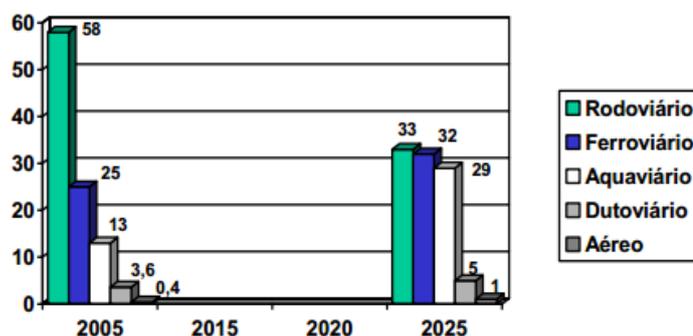


Figura 9. Matriz de transporte brasileira atual e futura.
Fonte: PNLT, 2007.

3.7.2 Legislação Brasileira

Conforme Lagarinhos e Tenório (2013), a partir de 1998, com o início da proposta de criação da Política Nacional de Resíduos Sólidos, “o CONAMA iniciou um trabalho de regulamentação sobre os seguintes resíduos: pneus, pilhas e baterias, serviços de saúde, construção civil, lâmpadas fluorescentes, aterros sanitários, entre outros.” A partir disso, logo foram criados instrumentos mais específicos para os resíduos pneumáticos: as Resoluções CONAMA nº 258/99 e 301/02, regulamentadas pela Instrução Normativa nº 8/02 do IBAMA. Por meio destas, os procedimentos e definição das responsabilidades envolvidas, tais como a coleta e disposição final foram estabelecidas. Contudo, seguindo uma positiva evolução no trato deste resíduo, a Resolução CONAMA nº 416, de 30 de setembro de 2009, entrou em vigor revogando as anteriores, aumentando o nível de responsabilidade de fabricantes e importadores de pneus quanto às quantidades a serem destinadas, entre outros aspectos. Assim, a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) não contempla regras específicas para o trato do resíduo pneumático, visto que a Resolução CONAMA 416/09 já realiza esta função. Apenas menciona em seu artigo nº 33 que “os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de pneus devem implementar sistemas de logística reversa para providenciar o retorno destes produtos após o uso pelo consumidor” (BRASIL, 2010).

A Instrução Normativa nº1/10 do IBAMA foi instituída para resolver os procedimentos necessários ao cumprimento da Resolução CONAMA nº 416/09. Entre estes está a obrigatoriedade dos fabricantes, importadores, reformadores e os destinadores de pneus inservíveis em se inscrever no Cadastro Técnico Federal (CTF) e o cálculo da meta de destinação para cada fabricante e importador inscrito. Esclarece ainda que:

“A obrigatoriedade de coleta e destinação de pneus inservíveis atribuída aos importadores e fabricantes de pneus refere-se àquelas empresas que importam ou produzem pneus novos com peso unitário superior a 2kg, que se enquadram na posição 4011 da Nomenclatura Comum do Mercosul – NCM, conforme anexo I e suas atualizações.”

Conforme o CONAMA (2009), pneu inservível é considerado “aquele pneu usado que apresente danos irreparáveis em sua estrutura não se prestando mais à

rodagem ou à reforma” Logo, estes deverão ser destinados de forma ambientalmente adequada via

“procedimentos técnicos em que os pneus são descaracterizados de sua forma inicial, e que seus elementos constituintes são reaproveitados, reciclados ou processados por outra(s) técnica(s) admitida(s) pelos órgãos ambientais competentes, observando a legislação vigente e normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, e a minimizar os impactos ambientais adversos.” (CONAMA, 2009)

Assim, a iniciativa Reciclanip, criada em 2007, pela ANIP (Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos) foi aprimorada pelas empresas fabricantes de pneus novos no Brasil e tornou-se hoje o principal instrumento da logística reversa de pneus inservíveis no país. Ela é a responsável por desenvolver os pontos de coleta em todo o território nacional, em parceria com as prefeituras das cidades, e que realiza todo o transporte envolvido desde a coleta até a destinação adequada. Desde o início do programa até dezembro de 2013, foram destinados 2,68 milhões de toneladas de pneus inservíveis. Além disso, os fabricantes já investiram mais de R\$ 551 milhões (valor até dezembro de 2013) para coleta e destinação de pneus inservíveis (Reciclanip, 2014).

O controle do cumprimento da Resolução CONAMA 416/09, na forma de documento oficial, é realizado através da publicação do Relatório de Pneumáticos do IBAMA. O primeiro deles a ser publicado abrangeu um período maior (outubro de 2009 à dezembro de 2010) mas os seguintes passaram a se referir sempre aos dados do período anterior (ano anterior à sua publicação). Nele constam as metas de destinação por fabricantes e importadoras, calculadas conforme o mercado de reposição, a quantidade de empresas cadastradas, a quantidade de pontos de coleta existentes, entre outras informações.

Os dados e informações obtidos pela análise dos Relatórios de Pneumáticos do Ibama (IBAMA, 2011; 2012; 2013; 2014) demonstraram que no período de Outubro de 2009 a Dezembro de 2013 as metas fixadas pela Resolução CONAMA nº416/09 estão sendo cumpridas acima do esperado apenas pelos fabricantes. As importadoras estão apresentando muitas dificuldades para atingirem as metas, o que é um problema (**Tabela 5**). Pois faz com que a meta total não tenha sido alcançada até o momento (**Tabela 5 e Figura 10**).

Nota-se uma redução do número de pontos de coleta ao longo do tempo - sem dúvida, reflexo do maior controle realizado pelo IBAMA, que obriga o adequado licenciamento ambiental destes locais.

RP	Cumprimento da meta (%)		
	Fabricantes	Importadoras	TOTAL
2011	105,9	87,0	99,1
2012	101,8	66,7	84,7
2013	105,3	79,6	95,7
2014	106,9	62,7	91,9

Tabela 5. Cumprimento das metas de destinação de pneus inservíveis por fabricantes e importadoras.
Fonte: (IBAMA, 2011; 2012; 2013; 2014)

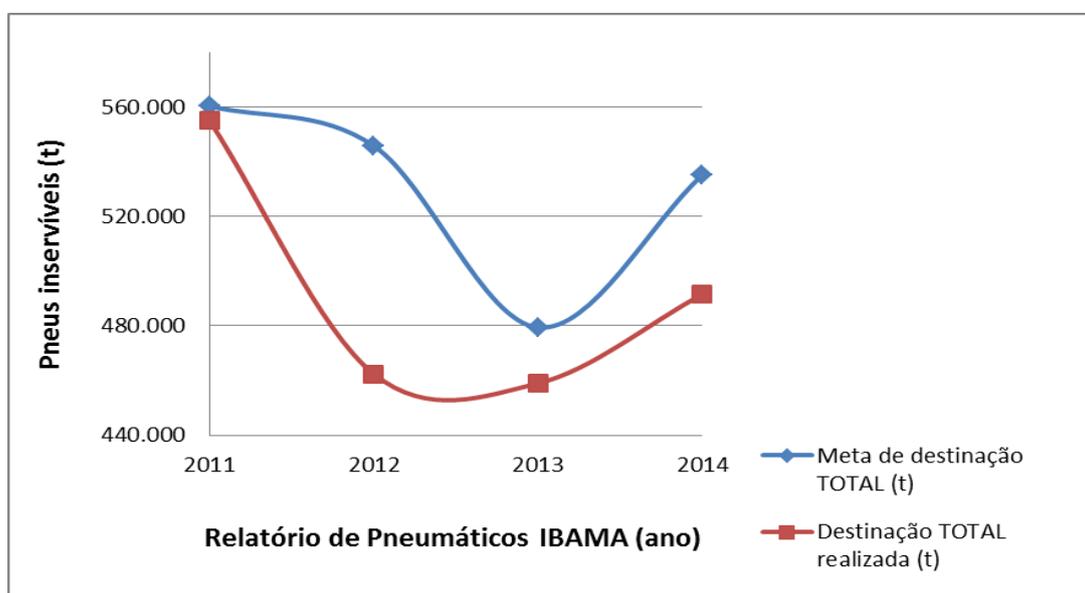


Figura 10. Cumprimento das metas totais de destinação de pneus inservíveis.
Fonte: (IBAMA, 2011; 2012; 2013; 2014)

Também se constata que a prática desta logística reversa promoveu uma ampliação e constância do volume de material pneumático inservível fornecido às destinadoras, sendo cada vez mais possível a manutenção dessas atividades. Com isso, existe hoje um maior interesse do mercado no desenvolvimento ou investimento em tecnologias de destinação rentáveis. Embora as destinações registradas desde o período da instituição da Resolução CONAMA 416/09 ainda não apresentem grandes variações nas tecnologias empregadas (**Tabela 6**).

Quantidade destinada por tipo de destinação (t)						
RP	Coprocessamento	Granulação	Laminação	Industrialização do Xisto	Pirólise	Regeneração
2011	294.957	160.768	91.715	7.549	-	118,28
2012	256.481	138.313	59.198	8.334	-	130,62
2013	219.269	168.499	61.116	9.810	336,03	-
2014	267.448	165.574	43.839	14.700	72,94	17,47
TOTAL	1.038.155	633.154	255.868	40.393	408,97	266,37

Tabela 6. Pneus inservíveis, em toneladas, por tipo de destinação, conforme Relatórios de Pneumáticos do Ibama (RP).
Fonte: adaptado de IBAMA, 2011; 2012; 2013; 2014.

O coprocessamento lidera o ranking de destinações. Como o pneu apresenta altíssimo poder calorífico (considerado muitas vezes similar ou maior do que o do carvão) é amplamente utilizado como combustível em fornos de cimenteiras. Além de ser uma alternativa econômica aos combustíveis usuais (óleo, gás natural e carvão), o pneu é capaz de influenciar muito positivamente no processo, visto que incorpora ao clínquer o aço contido nos pneus. (LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008; FANG; ZHAN & WANG, 2001)

A regeneração (desvulcanização) vem perdendo o seu espaço, que inclusive já era o menor, no cenário de destinações adequadas, pelos motivos já explicitados (tecnologia defasada).

3.8 DESVULCANIZAÇÃO DE BORRACHAS

Segundo Lagrone (1986), quando Goodyear descobriu a vulcanização da borracha a indústria dos elastômeros teve o seu início e junto dela também iniciava a indústria da regeneração dos elastômeros.

Como se sabe, cada ligação química envolve uma energia de ligação entre os átomos das moléculas. Assim, logo se percebeu que essas ligações poderiam ser mais ou menos estáveis frente à uma energia externa. A **Figura 11** demonstra que a energia de ligação entre dois átomos de carbono (C-C e C=C) é superior do

que as energias entre carbono-enxofre (C-S) e enxofre-enxofre (S-S). Dessa forma, por natureza química, tem-se maior facilidade para quebrar ligações cruzadas oriundas da vulcanização do que ligações da cadeia principal de uma borracha. Por isso, a tradicional aplicação de energia mecânica, objetivando o rompimento de ligações cruzadas em uma borracha vulcanizada, foi um dos primeiros mecanismos de desvulcanização utilizados. Atualmente, outros tipos de energias e outros tipos de características, como a constante elástica (k) existente entre uma ligação química, são comumente abordadas para a obtenção de material desvulcanizado. Na **Figura 12.a** é possível observar que a constante elástica (k) das ligações com enxofre apresentadas são menores do que aquela da ligação C-C. E na **Figura 12.b** é demonstrado o quanto pode-se direcionar a energia aplicada para que atue somente, ou na maior parte dos casos, nas ligações entre enxofres, visto que é a ligação mais suscetível à tensões de cisalhamento (FUKUMORI & MATSUSHITA, 2003).

Ligação	Energia de ligação (Kcal/mol)	Estabilidade da ligação com relação à ligação C-C	Distância de ligação (Å)	Exemplo de polímero	Posição da ligação (*)
C≡N	213	Mais estáveis ↑	1,16	PAN	GL
C≡C	194		1,20		
C=O	171		1,23	Poliéster	GL
C=N	147		1,27		CP, GL
C=C	147		1,34	Polidienos	CP, GL
C-F	120		1,35	Polifluorados	GL
C=S	114		1,71		
O-H	111		0,96	Polióis	GL
C-H	99		1,09	PE	GL
N-H	93		1,01	Náilons	GL
Si-O	88		1,64	Siliconas	CP
C-O	84		1,43	Poliéter, Poliéster	CP, GL
C-C	83		1,54	Polietileno PE	CP
S-H	81		1,35		
C-Cl	79**		Mais instáveis ↓	1,77	PVC
C-N	70	1,47		Náilons	CP
C-Si	69	1,87		Silicona	GL
C-S	62	1,81		Borracha vulcanizada com S	GL
S-S	51	2,04		Ponte de S	GL
O-O	33	1,48		Peróxidos	CP

Figura 11. Tabela de ligações covalentes comuns em polímeros e suas particularidades. CP= cadeia principal; GL = grupo lateral; **depende de ligação vizinha.
Fonte: CANEVAROLO, 2006.

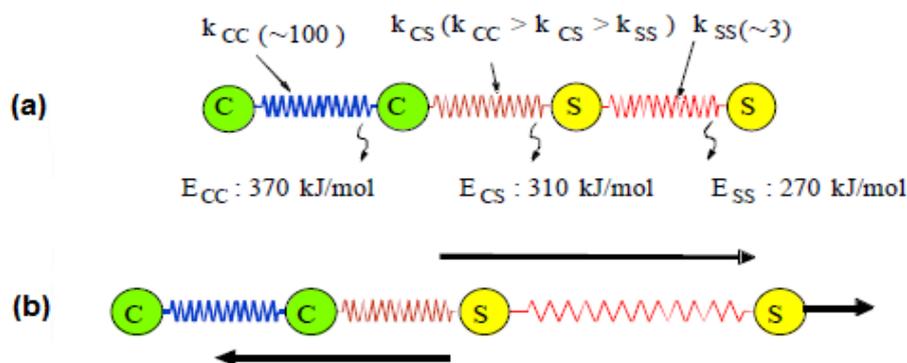


Figura 12. (a) Possíveis ligações químicas de uma cadeia polimérica reticulada com enxofre. (b) Efeito da tensão de cisalhamento sobre a ligação S-S. K= Constante elástica; E = Energia de ligação.
 Fonte: adaptado de FUKUMORI & MATSUSHITA, 2003.

A desvulcanização pode ser então conceituada como o processo de rompimento das ligações cruzadas (poli, di e monossulfídicas) oriundas na etapa de vulcanização da borracha com enxofre. Além da ocorrência de outras transformações estruturais como a quebra de ligações C-C e C=C da cadeia principal do polímero - que irão reduzir a sua massa molar - e o aparecimento de radicais livres. Portanto, o produto da desvulcanização é diferente do original, e comumente denominado “borracha regenerada” (SILVA, LORENZET & SANTANA, 2014). Isso porque conforme explicam Scuracchio, Waki e Bretas (2006) a desvulcanização não é o processo de reversão total da vulcanização e sim semelhante a um tratamento, capaz de obter uma borracha que pode ser novamente vulcanizada em novo sistema de cura de um novo produto, como um elastômero ativo.

O mais antigo e simples método de regeneração criado pela indústria de reciclagem de borrachas foi denominado “*pan method*”, desenvolvido na primeira metade do século XX. Nesse método, a borracha vulcanizada em pó é misturada com óleos e reagentes, e posteriormente aquecidos com vapor em um vaso de pressão a uma temperatura aproximada de 200 °C, por mais de 5 horas. Depois disso, este material ainda deveria passar por vários processos de refino e estiramento para que fosse obtida a borracha regenerada. O grande problema deste método é a qualidade muito inferior à do material virgem, pela quebra de ligações de maneira não seletiva durante o processo (FUKUMORI et al., 2006). Este método é o processo de desvulcanização utilizado comercialmente no Brasil (LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008).

Desde a segunda metade do século XX muitos outros tipos de desvulcanização já foram propostos e desenvolvidos. E a maioria deles continua a ser estudada atualmente; como os métodos mecânicos, químicos, via micro-ondas, via biológica, via ultrassom, entre outros (ROOJ et al., 2011; MYHRE, 2005; ADHIKARI et al, 2000).

O grande desafio da desvulcanização ainda é estabelecer um processo onde o rompimento das ligações cruzadas seja o mais seletivo possível, reduzindo ao máximo a quebra de ligações estruturais e perdas de propriedades do polímero.

3.8.1 Mecanismo ultrassônico

É por meio das ondas que ocorre a transmissão de energia sem transporte de matéria (tanto em meios sólidos, líquidos ou gasosos, quanto no vácuo) (DORIA & MARINHO, 2006). O som é uma fonte de energia que se propaga em ondas. A sonoquímica é uma parte da ciência que está baseada no aproveitamento da energia sonora para realizar alterações em um meio material (EWALD, 2006).

O ultrassom é definido de forma simples como o som com a frequência que é demasiado alta para o ouvido humano detectar, considerada geralmente acima dos 20 kHz. A frequência ultrassônica pode ser dividida em duas partes: energia ultrassônica e diagnóstico ultrassônico. Sendo que para processos químicos em materiais é utilizada a faixa de trabalho de 20 kHz a 2MHz (**Figura 13**) (LEONELLI & MASON, 2010).

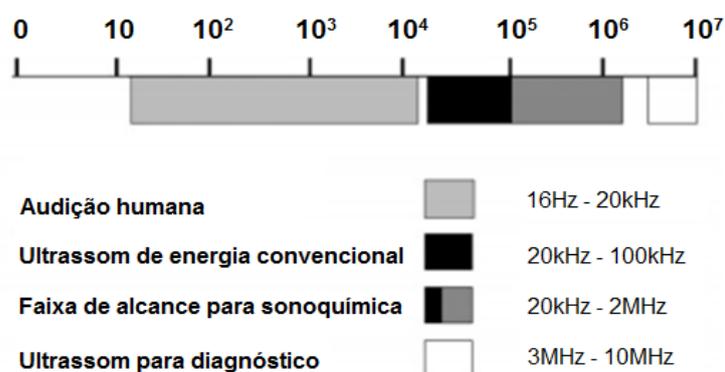


Figura 13. Classificação geral das frequências de som.
Fonte: adaptado de LEONELLI & MANSON, 2010.

Deve-se lembrar que a frequência é definida como o número de oscilações da onda (1 ciclo de subida e descida) por unidade de tempo (Hertz = 1 oscilação por segundo). Além da frequência as ondas são caracterizadas por uma amplitude e um comprimento (**Figura 14**). Em geral, quanto maior a frequência, isto é, quanto mais oscilações existirem num determinado período de tempo, a tendência é o aumento da amplitude e a redução do comprimento de onda. A amplitude, por sua vez, se refere à metade da altura da oscilação, que quanto maior for, maior será a quantidade de energia transportada (DORIA & MARINHO, 2006).

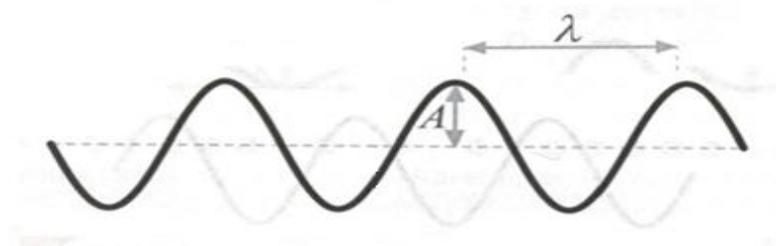


Figura 14. Amplitude (A) e comprimento (λ) de onda.
Fonte: DORIA & MARINHO, 2006.

E, como todas as ondas sonoras, as ultrassônicas também alternam-se entre fases de extensão e compressão do meio no qual se propagam. As fases de compressão exercem uma pressão positiva sobre o líquido que provoca a aproximação entre as moléculas deste. E as fases de expansão/rarefação exercem uma pressão negativa que tende a distanciar as moléculas umas das outras (**Figura 15**).

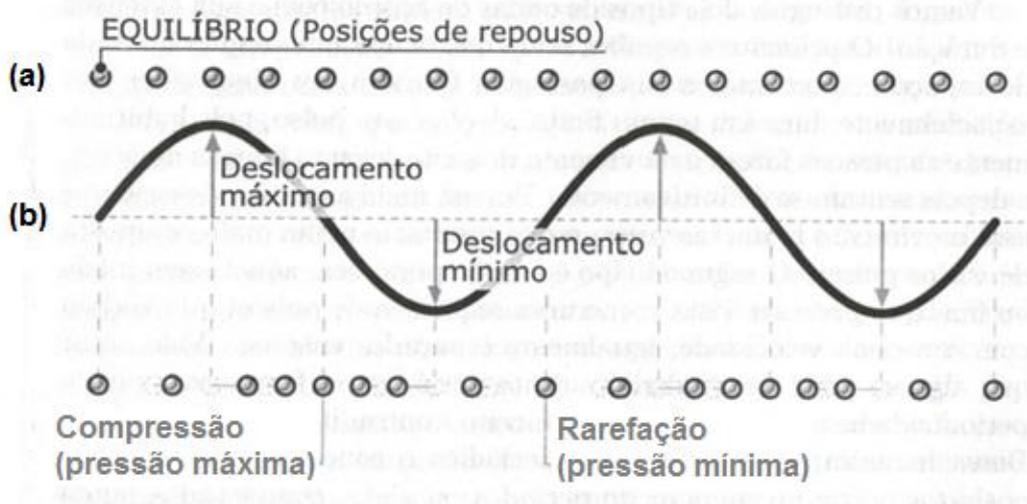


Figura 15. Modelo simplificado da propagação do som: (a) equilíbrio; (b) onda periódica.
Fonte: DORIA & MARINHO, 2006.

A utilização desta energia para causar o afastamento definitivo dos átomos que constituem as ligações cruzadas em uma borracha vulcanizada, isto é, para romper estas ligações, é o princípio do mecanismo de desvulcanização ultrassônica. Seu modelo teórico foi publicado pela primeira vez em 1999, por Yashin e Isayev. Eles utilizaram polímero em meio a solvente para submeter à propagação de ondas ultrassônicas (ORTA et al, 2013).

Quando o meio de propagação das ondas ultrassônicas é um líquido, podemos contar com o fenômeno da cavitação de forma bastante pronunciada. Isso porque com este movimento de compressão e rarefação transmitido ao meio, pela passagem da onda ultrassônica, em algum momento ocorrerá que a pressão negativa do ciclo de rarefação será suficientemente alta para exceder as forças de atração das moléculas do líquido, expandindo-as até um ponto crítico onde se separarão, formando um vazio. Este vazio ou cavidade na estrutura irá concentrar uma pequena quantidade de vapor e gases normalmente dissolvidos no líquido, que acabarão por se expandirem, formando bolhas da ordem de dezenas de micron. (LEONELLI & MANSON, 2010.) Algumas bolhas poderão se manter relativamente estáveis durante todo o processo. Mas a maioria delas cresce em volume, durante os sucessivos ciclos, até encontrar-se em condições tais em que sua energia interna não consegue mais contrabalançar-se à pressão externa do meio (líquido circundante), resultando na implosão ou colapso da bolha.

A implosão produz ondas de transmissão de elevada intensidade que se propagam na direção da superfície sólida que está no líquido, comumente designadas “ondas de choque” (**Figura 16**). É o efeito dessa implosão (o alto gradiente de cisalhamento formado em torno das microbolhas colapsadas) que produz essas tensões necessárias para quebrar as ligações químicas. Durante a implosão energia térmica também é liberada, podendo atingir temperaturas de cerca de 5000 K e pressões da ordem de 2,000 atm neste momento, e contribuindo para a elevação da temperatura total do sistema líquido-partícula. (EWALD, 2006; SATHISKUMAR & MADRAS, 2012; PISTOR et al., 2010; MAGALHÃES & FEITOSA, 1999; LEONELLI & MANSON, 2010).

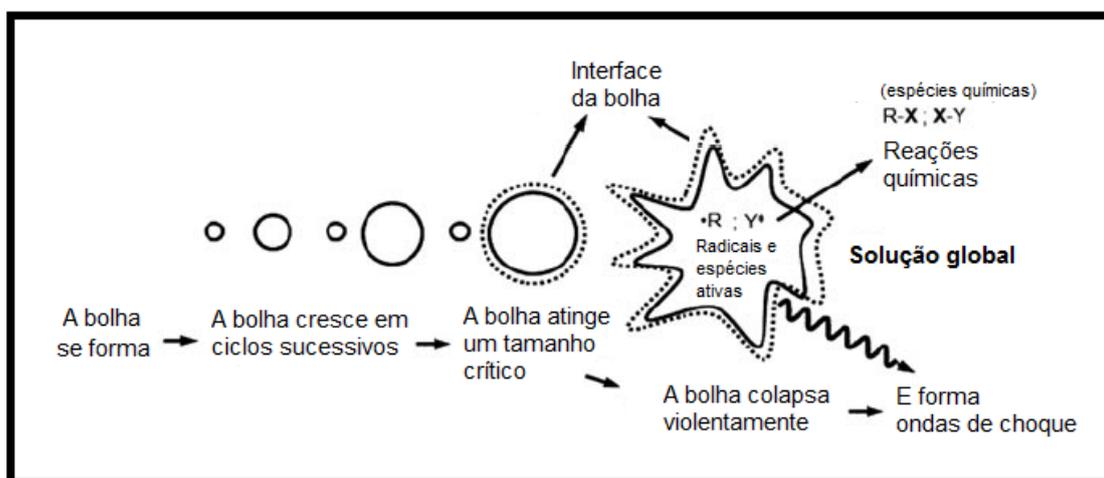


Figura 16. Fenômeno acústico da cavitação em sistema Newtoniano, aplicável a polímeros.
 Fonte: adaptado de ORTA et al., 2013.

O potencial do uso de cavitação acústica para criar mudanças em materiais foi identificado nos EUA no final de 1920 e, logo, em 1940, foram publicados os primeiros comentários sobre as aplicações de ultrassom em processamento de polímeros e química. Hoje o uso de frequências ultrassônicas é muito comum na área de ciência dos materiais em sínteses, preparação e modificação de partículas (LEONELLI & MANSON, 2010). Contudo, infelizmente, o mecanismo dos efeitos de ultrassom em polímeros fundidos não é totalmente compreendido até hoje. E essa falta de compreensão poderá limitar o uso desta tecnologia versátil em aplicações futuras (ORTA et al., 2013).

3.8.1.1 Processos existentes

O método de desvulcanização via ultrassom é um dos mais adaptáveis para utilização industrial. Tornou-se especialmente interessante por suas vantagens quanto à produtividade: desenvolveu-se um método rápido, eficiente (de elevadíssima taxa de desvulcanização), simples (maquinário similar a processos de transformação já existentes) e, que pode ser livre do uso de solventes ou de reagentes químicos. Contudo, a desvulcanização ultrassônica comercial, como estabelecida atualmente, apresenta o empecilho dos processos e maquinários estarem patenteados, sendo ainda uma tecnologia restrita a poucos países. Hoje são conhecidos 3 tipos de processos contínuos de desvulcanização ultrassônica de alta potência, designados por seus diferentes

tipos de reatores. A seguir, uma breve descrição de cada um deles, em ordem de criação, segundo Isayev e Ghose (2005).

O primeiro e mais simples a ser desenvolvido foi o chamado Processo com Reator Coaxial (**Figura 17.a**). Consiste de uma extrusora de rosca simples com um reator/emissor de ondas (“horn”) de ponta convexa acoplado na saída da matriz de extrusão, coaxialmente ao eixo de rotação da rosca. Segundo Adhikari, De e Maiti (2000) este reator gera vibração longitudinal na frequência de 20 kHz e amplitudes de onda entre 5-10 mm. Este método, embora contínuo, possui duas estações de processamento: a de extrusão e após a de desvulcanização. A folga existente entre o reator e a matriz é fator determinante para a uniformidade da taxa de desvulcanização do material.

Posteriormente, desenvolveu-se o Processo de Reator em Cilindro (“barrel”), **Figura 17.b**, que apresenta, ao contrário do anterior, apenas uma estação de processamento: a de extrusão. Porém, nesta extrusora, além das tradicionais zonas de transporte e compressão do material segue-se uma zona de desvulcanização dentro do cilindro. Este processo é caracterizado pela utilização de rosca mais elaborada (com extremidade dosadora e com grande diferença local de altura na zona de desvulcanização) e, principalmente, pela existência de dois emissores ultrassônicos inseridos no cilindro na zona de desvulcanização.

Existem também restritores de bronze na zona de desvulcanização que tem a função de forçar a passagem do fluxo de borracha pelo espaço entre o eixo de rotação da rosca (de altura menor do que o restante da rosca) e os reatores. Assim, neste espaço, a borracha sofre cavitação acústica, ocorrendo extensões e compressões das cadeias macromoleculares. Enfim, no último caminho a ser percorrido pelo material dentro da extrusora, após esta ação ultrassônica, o material volta a cisalhar no espaço entre o cilindro e a rosca (pois esta já apresenta novamente sua altura original), favorecendo a ocorrência de quebras de ligações químicas do material já sensibilizado. Este processo proporciona a desvulcanização do material antes de sua saída pela matriz.

Por fim, chegou-se ao Processo de Reator em Cilindro Ranhurado (“grooved barrel”), **Figura 17.c**. Bastante semelhante ao anterior, do tipo estação única de processamento, tem como diferença principal possuir, ao invés dos dois restritores de bronze na zona de desvulcanização, dois canais helicoidais ranhurados nesta mesma porção do cilindro. O fluxo de material é então obrigado

a passar por estes canais antes de chegar ao espaço entre o eixo de rotação da rosca e os reatores, local onde acontece a cavitação.

Em todos estes casos, o processo de transformação termo-mecânico (extrusão) se mostra fundamental, pois é responsável por gerar o calor e a pressão necessários para que as ondas ultrassônicas penetrem no material e rompam as indesejadas ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero. A cavitação acústica realizada nestes processos é propagada diretamente em um corpo sólido (borracha) e não necessita de outro veículo para a transmissão/propagação das ondas ultrassônicas. Existem ainda, condições específicas a serem observadas para que ocorra a desvulcanização, tais como: diâmetro da rosca, temperaturas das zonas de aquecimento, controle de pressões, secções da rosca, configuração do reator, tipo de matriz, sistema e controle de resfriamento (essencial para evitar a degradação excessiva da borracha), entre outros.

Comprovadamente, os principais parâmetros que afetam a taxa de desvulcanização são: a amplitude das ondas ultrassônicas, a pressão na zona de desvulcanização e o tempo de residência do material na extrusora.

Assim, estudar outros formatos de atuação da energia ultrassônica para a desvulcanização, que possam abranger estes parâmetros fundamentais, a fim de ampliar os conhecimentos a respeito desta técnica, poderá ser muito válido.

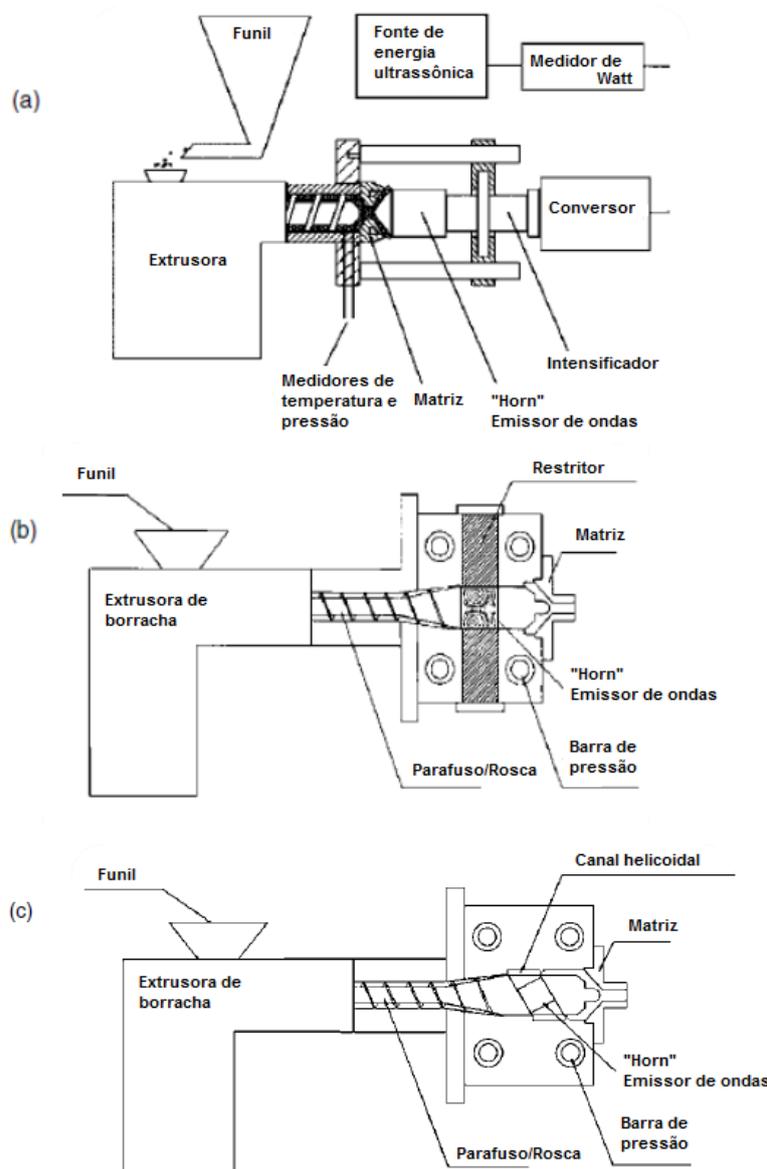


Figura 17. Maquinários dos processos de desvulcanização ultrassônica contínua: (a) Reator Coaxial, (b) Reator em Cilindro e (c) Reator em Cilindro Ranhurado.
 Fonte: adaptado de ISAYEV & GHOSE, 2005.

3.8.2 Caracterização de borrachas desvulcanizadas

Conforme foram surgindo as diferentes técnicas de desvulcanização de borrachas também foram sendo estudadas as teorias para a quantificação do grau de desvulcanização atingido. Segundo Tao et al. (2013), atualmente, as formas mais indicadas para a mensuração do nível de desvulcanização são: a Fração Solúvel e Insolúvel de borracha e a Densidade de Ligações Cruzadas.

3.8.2.1 Fração Solúvel e Fração Insolúvel de Borracha

As borrachas desvulcanizadas consistem tipicamente de certa quantidade de fração solúvel (*sol fraction*) e de fração insolúvel (*gel fraction*) (**Figura 18**). A fração solúvel constitui-se da borracha efetivamente desvulcanizada e a fração insolúvel, da borracha que permanece com ligações cruzadas (FUKUMORI, et al, 2006).

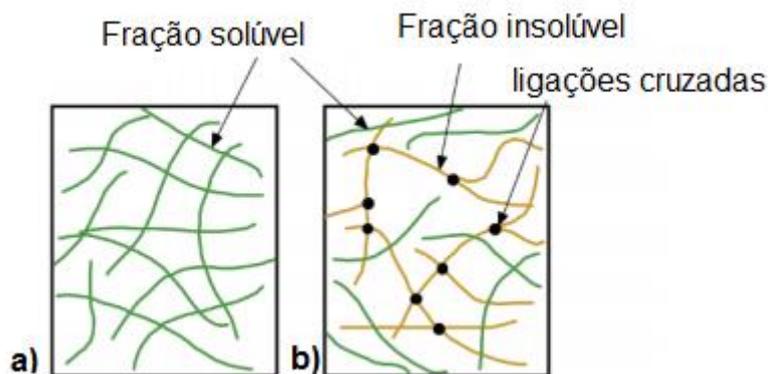


Figura 18. Fração solúvel e insolúvel em (a) borracha não vulcanizada (virgem) e (b) borracha desvulcanizada. Fonte: adaptado de FUKUMORI et al, 2006.

Em geral, o processo para determinação destas frações se dá através de extrações via solventes (ASTM, 2002). Em geral realiza-se um procedimento de extração Soxhlet em uma ou mais etapas para remoção de substâncias polares de baixo peso molecular (como resíduos de aceleradores e agentes de cura) e de substâncias apolares (como óleos, resíduos poliméricos não vulcanizados, ou resíduos liberados após quebra de ligações cruzadas durante o processo de desvulcanização), entre outros (SAIWARI, DIERKES & NOORDERMEER, 2014). De acordo com o tipo de borracha desvulcanizada a ser analisada, diferentes solventes e tempos de extração são utilizados. A literatura apresenta diversos exemplos, como o uso de tolueno por 24h em amostra de SBR (HIRAYAMA & SARON, 2012), de xileno por 24h em amostra de borracha de pneu (TAO et al, 2013), de acetona por 48h seguido de 72h em tetraidrofurano (SAIWARI, DIERKES & NOORDERMEER, 2014), heptano, etc.

É possível determinar as duas frações independentemente, contudo conhecendo-se uma delas a outra pode ser deduzida pelas equações 1 e 2, a seguir.

$$w = \frac{m}{m_0} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

W = Fração de Gel

m= massa da amostra depois da extração

m₀= massa inicial da amostra (antes da extração).

$$\text{Fração de gel} = 1 - \frac{\text{massa de borracha dissolvida no solvente}}{\text{massa de borracha pura no composto}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Isto é:

$$\text{Fração de Gel} = 1 - \text{Fração Sol}$$

3.8.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas

A norma ASTM D6814 define que a densidade de reticulações no polímero (*crosslink density*) pode ser obtida através da equação de Flory-Rehner (ASTM, 2002). Isso porque esta equação relaciona a teoria de Flory-Huggins para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística para a variação da energia livre provocada pelo inchamento (SANTOS et al., 2000). Contudo, a literatura se mostra bastante variada na aplicação deste conceito matemático, justamente pela sua flexibilidade de adaptação a diversos sistemas poliméricos. Sendo possível chegar à equação de Flory-Rehner de diversas formas, fazendo uso de variáveis específicas como os parâmetros de solubilidade e de interação polímero-solvente do sistema avaliado.

Quando se procura atuar em sistemas de borracha de pneu, observa-se que a literatura é pouco explorada, visto que embora sejam compostas por pelo menos 3 tipos de polímeros, em geral, a tendência é definir apenas um tipo de borracha para atender ao parâmetro de interação polímero-solvente (comumente NR-solvente ou SBR-solvente) (WEBER et al., 2011). Também a densidade da borracha em geral é aproximada para a densidade da NR ou a densidade do SBR. Em outros casos, não é feita a correção das frações de borracha pela presença de cargas (DE et al, 2006; BALDWIN, BAUER & ELLWOOD, 2007).

Assim, para este estudo, foi selecionada a metodologia de mensuração da densidade de ligações cruzadas utilizada por Saiwari, Dierkes e Noordermeer (2013), considerada a mais apropriada ao pó de pneu e sua composição.

A equação de Flory–Rehner (**Eq. 3**) utilizada para o cálculo da densidade de ligações cruzadas de cada amostra foi modificada pela correção de Kraus (**Eq. 4**) por causa da forte presença de cargas, como o negro de fumo, com $k = 1,17$ e densidade = $1,85 \text{ g/cm}^3$, conforme Mangili et al. (2014), Bilgili, Arastoopour e Bernstein (2001) e Li, Lamminmäki e Hanhi (2005).

Por fim, para fins de comparação com a Teoria de Horikx, adotou-se o valor real (corrigido) de densidade de ligações cruzadas (v_{real}) do material (**Eq. 5**).

$$V_e = \frac{vr + \chi vr^2 + \ln(1 - vr)}{vs (0,5vr - vr^{\frac{1}{3}})} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

$$vr = \frac{mr}{mr + mr \left(\frac{\rho_r}{\rho_s}\right)}$$

V_e = Densidade de ligações cruzadas por unidade de volume

vr = volume da fração de borracha inchada

vs = volume molar do solvente

χ = parâmetro de interação borracha-solvente (Flory-Huggins)

mr = massa de borracha reticulada

ρ_r = densidade da borracha

ρ_s = densidade do solvente

$$v_{\text{atual}} = \frac{v_{\text{aparente}}}{1 + k + \phi} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

$$\phi = \frac{\text{massa da fração de cargas} \times \text{densidade do composto} \times m_i}{\text{densidade das cargas} \times m_f}$$

V_{atual} = densidade de ligações cruzadas para a composição química atual

V_{aparente} = densidade de ligações cruzadas medida para a composição química

k = constante relativa às cargas presentes na composição

Φ = fração volumétrica de carga existente na amostra calculada
 m_i = massa inicial da amostra (antes da extração)
 m_f = massa final da amostra (depois da extração)

$$v_{real} = \frac{\text{Número de crosslinks}}{\text{Volume total de borracha}} = v_{atual} * (1 - \text{fração Sol}) \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

V real = densidade de ligações cruzadas final corrigida para o desvulcanizado.

Diante dos pontos até aqui apresentados neste trabalho com relação à borracha de pneu e à tecnologia de desvulcanização de borrachas, esta pesquisa demonstrará o efeito do uso desta tecnologia por ultrassom em pó de pneu, por dois equipamentos diferentes, utilizando estes conceitos teóricos para execução dos experimentos e avaliação dos resultados.

4 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

O material utilizado para o desenvolvimento desta pesquisa (borracha de pneu em pó) foi fornecido pela empresa brasileira Borrachas Planalto Ltda., localizada em Bento Gonçalves – RS. O produto adquirido foi o Plabor 100/420, **Figura 19**. Este material é originado do processo de trituração (em temperatura ambiente) de pneus e raspas de pneus coletados diretamente em recauchutagens/recapagens. Na **Tabela 7** encontram-se as especificações da granulometria deste pó de pneu, onde se observa que a maior proporção do material (85%) apresenta tamanho de partícula de 300 µm. A densidade do pó aproximava-se de $1,17 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$.



Figura 19. Borracha de pneu em pó Plabor 100/420.
Fonte: autor.

Granulometria PLABOR 100/420

Abertura	ABNT/ASTM	Tyler/Mesh	Quantidades
710 µm	25	24	-
425 µm	40	35	1%
300 µm	50	48	85%
Fundo	-	-	14%

Tabela 7. Borracha de pneu em pó Plabor 100/420.
Fonte: Borrachas Planalto Ltda.

Foram utilizados os dois equipamentos ultrassônicos disponíveis no Laboratório de Materiais Poliméricos – Lapol, da Universidade Federal do Rio

Grande do Sul (UFRGS) para avaliar os efeitos de alguns parâmetros sobre a borracha de pneu, visando a desvulcanização da mesma. Os equipamentos estão discriminados a seguir.

- Banho ultrassônico Ultra Cleaner, marca Unique, Modelo USC - 1400A, que utiliza a água para a indução das ondas, em geral utilizado para a limpeza leve de utensílios de laboratório. Com cuba e cesto de inox, com capacidade de 2,8 litros, com temporizador, aquecimento real de até 40°C, e frequência de trabalho 40 kHz (**Figura 20.a**).
- Processador ultrassônico Vibra Cell Ultrasonic Processor, marca Sonics, Modelo VCX 750, constituído de uma ponteira de liga de titânio (Ti-6Al-4V), tipo sólida, de diâmetro 13 mm - considerada de alta intensidade para volumes entre 10 e 250 ml – com temporizador, regulagem de amplitude até 40% e frequência de trabalho 20 kHz (**Figura 20.b**).

Estes dois equipamentos diferem quanto ao mecanismo de propagação das ondas ultrassônicas. O equipamento de ultrassom tipo banho (USB) utiliza água para este fim, sendo realizada uma condução indireta para o sistema *amostra+solvente* que deverá estar em um bécker no interior do banho. O outro tipo de ultrassom com ponteira (USP) utiliza a própria mistura (sistema *amostra+solvente*) como meio de propagação das ondas, considerada uma condução direta no bécker que contém a amostra.



Figura 20. (a) Banho ultrassônico (USB) e (b) Processador ultrassônico com ponteira (USP).
Fontes: UNIQUE, 2013 e SONICS, 2013; respectivamente.

Como relatado anteriormente, nos dois casos um líquido que envolva e transfira adequadamente a energia ultrassônica para a borracha em pó durante o processo se faz necessário.

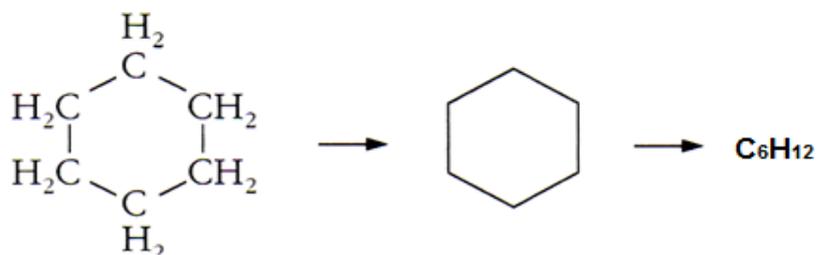


Figura 21. Fórmula estrutural, fórmula estrutural simplificada e fórmula molecular do cicloexano.
Fonte: autor.

O composto orgânico cicloexano (peso molecular $83,14 \text{ g/cm}^3$) (**Figura 21**) foi escolhido como o solvente mais adequado para acompanhar a borracha de pneu nestes processos ultrassônicos, visando a desvulcanização, conforme sugere Li et al. (2014).

4.2 METODOLOGIA

Neste trabalho, o método utilizado para a realização da possível desvulcanização do pó de pneu consistiu na exposição deste material, juntamente com o solvente cicloexano, às ondas ultrassônicas provenientes de dois tipos de aparelhos: USB (**Figura 22.a**) e USP (**Figura 22.b**). A concentração de borracha no solvente foi de 4 g para 250 mL, em cada tratamento.

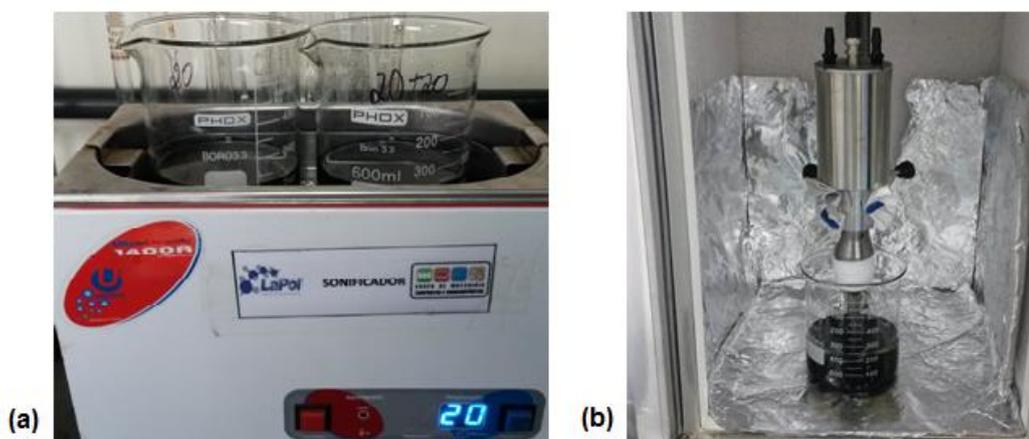


Figura 22. Fotografias dos tratamentos realizados no (a) USB e no (b) USP.
Fonte: autor.

Dessa forma, o desenvolvimento dos tratamentos ultrassônicos deste estudo foi realizado em duas etapas, conforme descrito na **Figura 23**.

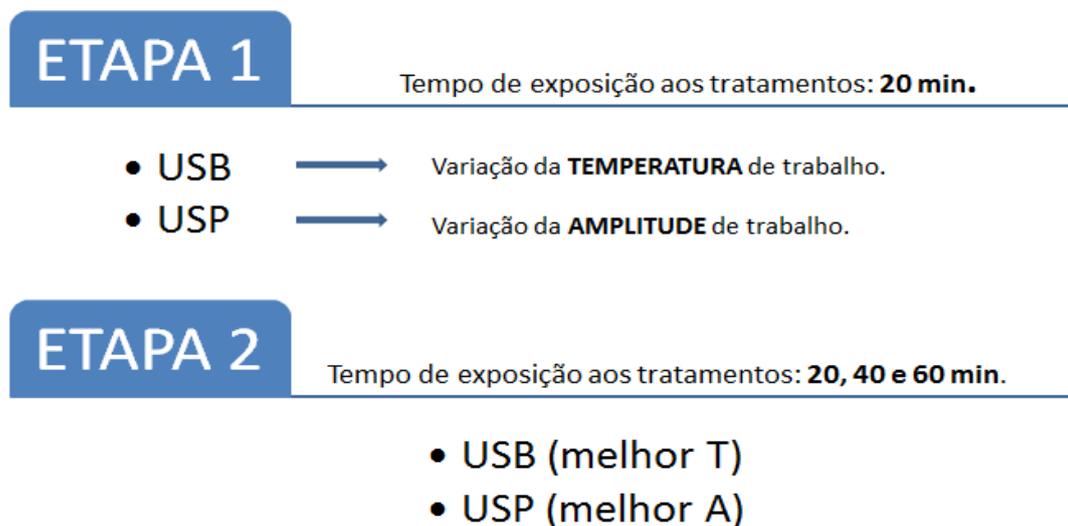


Figura 23. Etapas do desenvolvimento do presente estudo ultrassônico.

Na Etapa 1, as amostras foram tratadas sob exposição ultrassônica constante de 20 minutos. No aparelho USB foram testadas duas condições diferentes de temperatura de trabalho (T1 e T2) e no aparelho USP foram testadas duas condições diferentes de amplitude das ondas ultrassônicas (A1 e A2). Foram levadas em consideração também as variações intrínsecas de frequência de cada equipamento.

Na Etapa 2, novas amostras selecionadas foram submetidas às melhores condições de tratamento observadas, para cada aparelho, durante a Etapa 1. Sendo tratadas sob 3 diferentes tempos de exposição ultrassônica: 20, 40 e 60 minutos.

Posteriormente aos tratamentos, foram realizados procedimentos de filtragem padrão em papel filtro para separação da borracha e solvente, de cada amostra. Após este processo, as borrachas obtidas foram secas em estufa por 2 horas à 80 °C. Conseguiu-se recuperar o solvente, em todos os casos, através da destilação simples em rotavapor.

4.2.1 Amostras da Etapa 1

As condições de tratamento e identificação das amostras desta Etapa estão determinadas na **Tabela 8**.

ETAPA 1					
Amostra	Tempo (min.)	Frequência (kHz)	Amplitude (%)	Amplitude (μm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
USB T1	20	40	X	X	30
USB T2	20	40	X	X	40
USP A1	20	20	25	31	X
USP A2	20	20	35	43,4	X

Tabela 8. Amostras e condições de tratamentos da Etapa 1.

4.2.2 Amostras da Etapa 2

Com os resultados obtidos a partir da Etapa 1, aprofundou-se o estudo nas melhores condições observadas de temperatura e amplitude, para variações quanto ao tempo de exposição. Porém, para esta Etapa 2 foi realizada nova separação granulométrica do pó de pneu, pelas evidências de alta variabilidade do tamanho das partículas, observadas na etapa anterior.

Procedeu-se a separação granulométrica do pó de pneu via peneiras, conforme ISO 3310/1, arranjadas conforme **Tabela 9**, no Agitador Eletromagnético de Peneiras Redondas para Análises Granulométricas, marca Bertel. De acordo com os resultados demonstrados, foi selecionada a porção retida na peneira 60 Mesh – que apresentou, inclusive, maior percentual em 100g de Plabor 100/420 – como a fração mais próxima da selecionada anteriormente (Etapa 1) para aplicação nos experimentos desta etapa. Este material apresenta tamanho de partícula de 250 a 500 μm .

Arranjo de peneiras para Análise Granulométrica			Quantidades obtidas (%m/m)
Abertura (µm)	ABNT/ASTM	Tyler/Mesh	
1000	18	16	0,50
710	25	24	0,50
500	35	32	28
250	60	60	65
90	170	170	6
Fundo	-	-	0,50

Tabela 9. Peneiras utilizadas para separação granulométrica de 100g de Plabor 100/420 e quantidades obtidas.

As condições de tratamento e identificação das amostras desta Etapa estão determinadas na **Tabela 10**.

ETAPA 2					
Amostra	Tempo (min.)	Frequência (kHz)	Amplitude (%)	Amplitude (µm)	Temperatura (°C)
USB T1 20	20	40	X	X	30
USB T1 40	40	40	X	X	30
USB T1 60	60	40	X	X	30
USP A2 20	20	20	35	43,4	X
USP A2 40	40	20	35	43,4	X
USP A2 60	60	20	35	43,4	X

Tabela 10. Amostras e condições de tratamentos da Etapa 2.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Etapa 1

As amostras obtidas na Etapa 1 foram submetidas a ensaios físicos, térmicos e ópticos. A amostra de borracha denominada “Original 1” se trata do produto Plabor 100/420, puro, isto é, sem tratamento, e foi submetida aos mesmos ensaios que as amostras tratadas, além da **picnometria**, conforme NBR 11936. Para isto, foi utilizado picnômetro de 50 mL e método de imersão em álcool etílico do material em pó.

A **análise termogravimétrica** (TGA) foi realizada em equipamento marca TA Instruments, modelo TGA 2050. As condições de ensaio foram: início em temperatura ambiente até 600 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com

fluxo de 15 mL/min; e após 600 °C até 900 °C sob atmosfera de oxigênio (O₂), para determinação do teor de negro de fumo. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 15 mg cada, sob taxa de aquecimento de 20 °C/ min.

A **espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho** foi realizada em equipamento Espectrômetro por Transformada de Fourier (FTIR) marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000, em uma faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, sendo que cada espectro obtido resulta do acúmulo de 32 varreduras na amostra. O método amostral empregado foi o de confecção de pastilhas de KBr, conforme ASTM D 2702-05.

A **microscopia óptica** foi realizada através do Microscópio óptico Leica, modelo S8 APO. As imagens adquiridas apresentam zoom manual de 4X. Para que pudessem ser analisadas desta forma, as amostras tratadas foram previamente moldadas em processo de compressão térmica. Foi utilizada prensa hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL 11, cujos parâmetros de processamento utilizados foram: pressão de 8 toneladas, temperatura de ambas placas do molde em 180 °C, tempo de residência total de 15 minutos. O formato obtido foi de placas em dimensões aproximadas de 45mm x 90 mm x 2 mm (largura x comprimento x espessura). A homogeneidade foi avaliada no ponto de corte da seção transversal das amostras, provocada por uma lâmina simples.

A **dureza** também foi verificada nas placas prensadas através de Durômetro Shore A, marca Emic, conforme ASTM D 2240-00. Foram realizadas 10 aferições em pontos diferentes de cada amostra (de espessura > 6mm), com tempo de penetração do indutor de 3s cada.

4.3.2 Etapa 2

As amostras obtidas na Etapa 2 foram submetidas a ensaios físicos, mecânicos, térmicos e químicos. A amostra denominada “Original 2” se trata da porção sem tratamento selecionada a partir de Plabor 100/420 por **separação granulométrica por peneiras**. Esta amostra foi submetida a **picnometria**, realizada da mesma maneira informada na Etapa 1.

As análises de **TGA, FTIR e dureza Shore A** também foram realizadas da mesma forma e com os mesmos equipamentos utilizados na Etapa anterior.

A distribuição de tamanho de partículas foi verificada através da análise de **granulometria por difração de laser**, em equipamento marca Cilas 1180, com tempo de dispersão 60 s.

A **resistência à tração** foi realizada conforme a norma ASTM D 412, com corpo de prova Tipo C, obtido das placas moldadas por compressão, em condições similares as amostras prensadas da Etapa 1, em um equipamento marca Instron, modelo DL 10000, velocidade de ensaio de 500 mm/min., com célula de carga de 500 N.

As medidas das **frações solúvel e insolúvel** das amostras foram realizadas através de dois métodos distintos, e calculadas conforme equações 1 e 2 contidas na revisão bibliográfica deste trabalho.

O primeiro método conforme Tao, et al (2013), constituiu-se da extração Soxhlet das amostras (aproximadamente 5g de cada) em cartucho de celulose, por 24h em xileno. Após a extração, foi feita a secagem das amostras (nos cartuchos) em estufa à 80°C, até atingir massa constante. Este método foi realizado em duplicata para cada amostra.

O segundo método diferiu-se do anterior pela existência de duas etapas de extração Soxhlet: a primeira por 48h em acetona e a outra por 72h em tetraidrofurano, conforme Saiwari, Dierkes e Noordermeer (2013). Após a extração, foi feita a secagem das amostras (nos cartuchos) em estufa à 65°C, até atingir massa constante. Este método foi realizado uma única vez para cada amostra.

A análise da **densidade de ligações cruzadas** foi realizada, em duplicata, da seguinte maneira: para cada amostra foram confeccionados 3 corpos de prova (a partir das placas prensadas) de dimensões aproximadas de 10mm x 10mm x 2 mm cada. Os corpos de prova de cada amostra foram identificados com os respectivos números "1", "2" e "3" com caneta prata tipo gel. Feita a pesagem e medidas dimensionais prévias destes 3 corpos de prova estes foram armazenados em frascos de vidro identificados com o nome da amostra, contendo 100 ml de tolueno cada. Os frascos foram submetidos à temperatura de 30°C em estufa convencional, por 72 horas. Ao final do processo, os corpos de prova foram retirados dos frascos, ligeiramente secos em papel toalha, pesados e, medidas as suas dimensões novamente. As densidades foram calculadas conforme equações 3, 4 e 5, contidas na revisão bibliográfica deste trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA 1

5.1.1 Propriedades físicas

Uma das propriedades físicas utilizada para caracterizar os pós de pneu foi a densidade. A amostra Original 1 (Plabor 100/420), com tamanho médio de partícula de 300 μm apresentou um valor médio de $1,04 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, determinada por picnometria.

5.1.2 Propriedades mecânicas

A dureza é uma propriedade mecânica de grande importância aos materiais, comumente incluída nas especificações de um composto de borracha. Demonstra a resistência que um material oferece a penetração de uma ponta específica sob carga de compressão definida (LOVISON, BRITO & PACHECO, 2003). A **Tabela 11** apresenta os resultados obtidos da dureza Shore A das placas moldadas de cada amostra da Etapa 1.

Amostra	Dureza (Shore A)
Original 1	$52 \pm 5,5$
USB T1	$58 \pm 5,5$
USB T2	$60 \pm 4,5$
USP A1	$58 \pm 2,8$
USP A2	$61 \pm 3,9$

Tabela 11. Resultados do ensaio de dureza - Etapa 1.

Segundo Mano (2000), quanto maior é a densidade de ligações cruzadas, maior é a dureza do material elastomérico. Contudo, os resultados demonstraram que a amostra Original 1 obteve o menor valor de dureza, e que as demais amostras, tratadas ultrassonicamente, obtiveram valores de dureza ligeiramente maiores, além de muito similares entre si (em torno de 60 Shore A). Portanto, verifica-se que a amostra vulcanizada (Original 1), apresentou menor dureza que as amostras possivelmente desvulcanizadas. Este resultado, aparentemente

contraditório, pode estar influenciado por dois fatores: as características do solvente usado, e o processamento das amostras.

Ambos os tratamentos realizados, em USB e USP, utilizaram solvente de alta difusibilidade ao composto elastomérico de pneu – ciclohexano. Conforme estudo de Li, et al. (2014), a estrutura química do ciclohexano, especialmente sob temperaturas acima de 127 °C, é capaz de promover uma excelente difusão (**Figura 24**) entre as moléculas de poli-isopreno, favorecendo a regeneração da borracha em si e a recuperação do óleo contido em sua formulação. O mecanismo desta interação polímero-solvente envolve uma boa afinidade química, que promoverá o transporte do solvente no interior do polímero através dos movimentos das cadeias e natureza do agente penetrante. Essa reorganização das cadeias para facilitar a passagem das moléculas do solvente gera um aumento no volume do polímero, tornando-o inchado (CARMO, 2008).

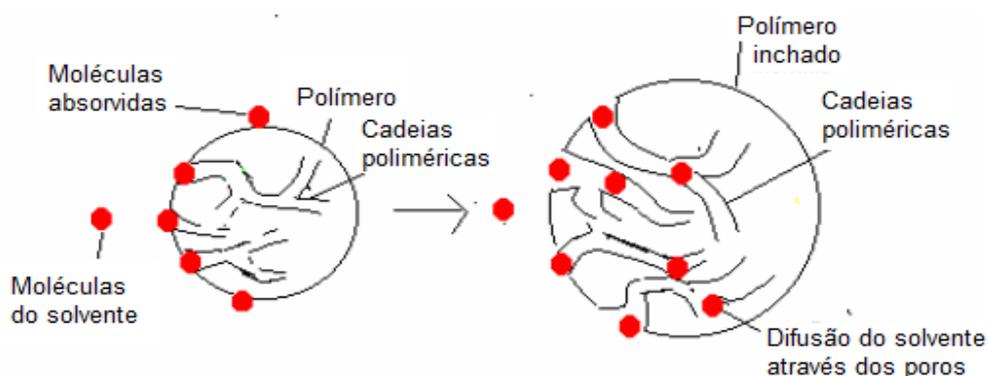


Figura 24. Mecanismo de difusão de solventes orgânicos em matriz polimérica.
Fonte: CARMO, 2008.

Durante estes processos de exposição ultrassônica, este solvente promoveu certa extração de componentes de baixa massa molar, percebendo-se, após a realização dos tratamentos, a coloração amarelada do líquido. Certamente, foram removidas parcelas de plastificantes e auxiliares de processo, entre outros componentes existentes, essenciais na conferência de maciez aos compostos de borracha de pneu (GARBIN, 2001). Assim, as amostras tratadas resultaram em materiais obrigatoriamente mais duros que o material referência (Original 1), visto que este último não passou por processo que removesse quaisquer componentes de sua formulação.

Outro fator de influência neste resultado se refere ao processo de moldagem das placas que foram submetidas ao ensaio de dureza. Pois, uma vez que partículas prensadas de borracha vulcanizada não conseguem atingir elevadas interações entre si, do tipo fusão, podemos considerar que há a formação de muitas fronteiras quimicamente frágeis entre essas partículas, nestas placas. Essas fronteiras são muito provavelmente formadas pela simples justaposição das partículas (contribuindo na formação de um moldado poroso) e/ou pela ocorrência do fenômeno da “pseudo fusão”. A pseudofusão acontece quando a união das partículas vulcanizadas se dá principalmente pelo espalhamento de componentes plastificantes entre as partículas (quando em moldagem sob pressão) e não pelo escoamento de segmentos de polímero na formação de regiões contínuas, conforme relata Papautsky (1999). Dessa forma, a dureza em um material poroso e com diferentes níveis de flexibilidade em diferentes pontos tende a ser menor do que àquela medida em material contínuo de elasticidade mais uniforme.

Adhikari (2000) considera o valor de 60 Shore A o padrão de dureza de um composto vulcanizado de SBR para banda de rodagem em pneus. Conforme os resultados obtidos, as amostras tratadas ultrassonicamente atingiram esse valor, mas em ausência de óleos e demais componentes de flexibilização de cadeias. Portanto, definitivamente, é reconhecido que a adição destes, nestas borrachas tratadas, diminuiria drasticamente o valor de dureza encontrado.

5.1.3 Propriedades térmicas

Os termogramas de TGA do material Original 1 e demais amostras, tratadas ultrassonicamente, por 20 minutos cada, se encontram na **Figura 25**. As curvas registram a perda de massa das amostras em função da temperatura aplicada. Para todos os casos, a análise revelou a existência de 2 estágios de perda de massa bem definidos. Contudo, o gráfico da **Figura 26**, que apresenta a curva derivada desta análise (DTG), demonstra a existência de 3 eventos térmicos em todas as amostras analisadas.

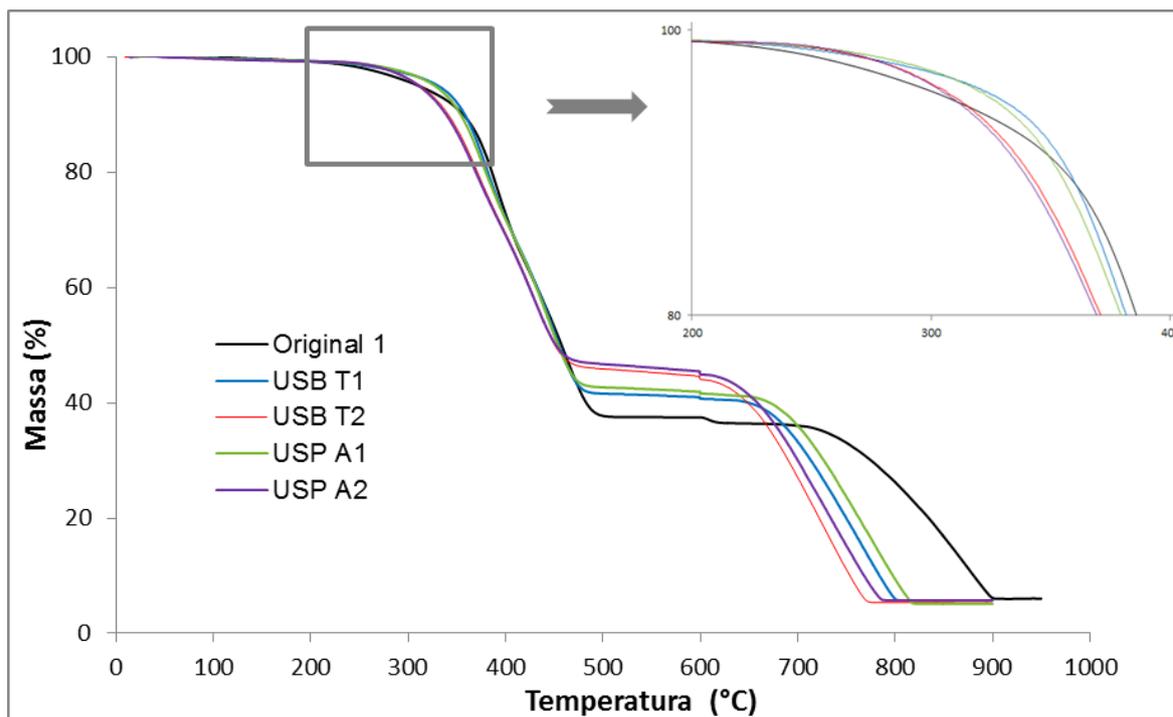


Figura 25. Curvas termogravimétricas das amostras – Etapa 1.

Conforme Martins et al. (2009), Pessoa (2012) e Vieira (2013), atribuiu-se aproximadamente 3% da perda de massa inicial à degradação de componentes voláteis de baixa massa molar das formulações dos compostos de borracha de pneu, tais como óleos, plastificantes, antidegradantes, aceleradores, auxiliares de processo, ácido esteárico, entre outros.

Assim, os valores de Temperatura Inicial de Degradação Térmica da Borracha foram considerados como aqueles correspondentes a 97 % de massa da amostra. Essas temperaturas (T_{ib}) se diferenciaram por amostra, conforme detalhe da **Figura 25**, demonstrando diferenças na resistência térmica das amostras avaliadas.

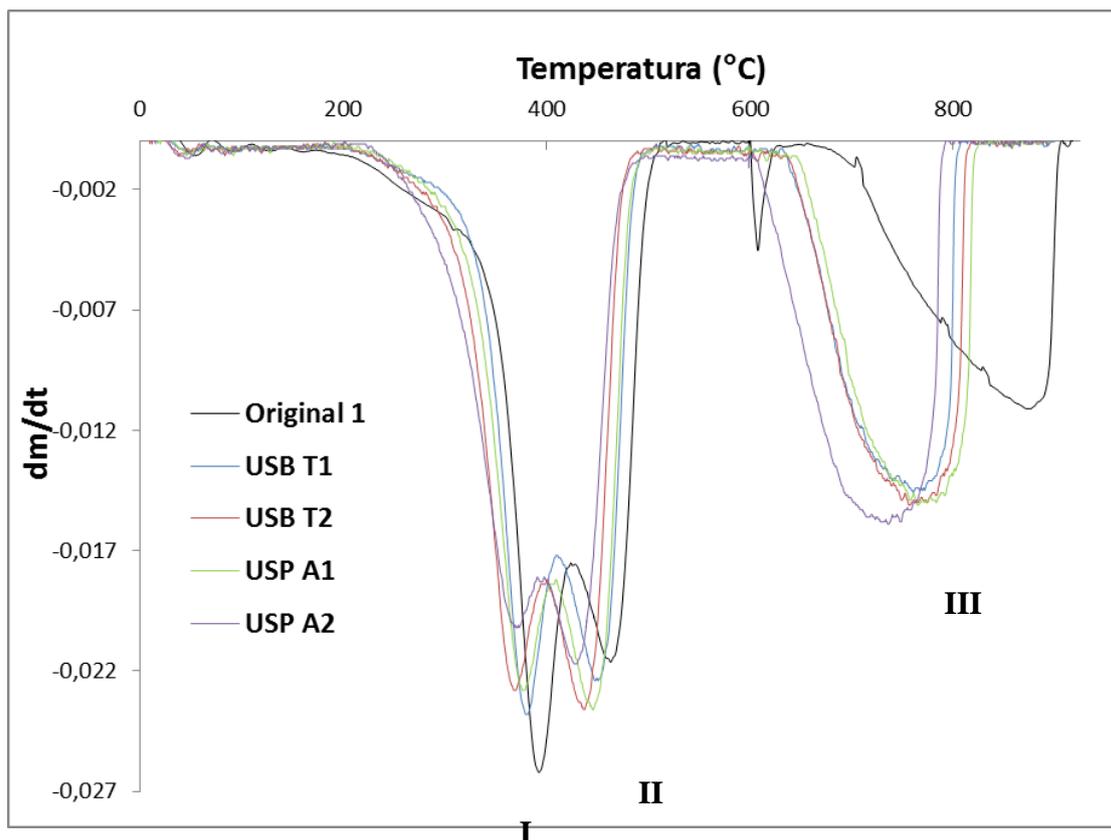


Figura 26. Curvas DTG das amostras – Etapa 1.

As Tibs e temperaturas iniciais (Ti) dos demais estágios, obtidas pela curva TGA, podem ser observadas na **Tabela 12**.

Amostra	I		II		III		Resíduo de massa (%)
	Tib _{3%} (°C)	m (%)	Ti (°C)	m (%)	Ti (°C)	m (%)	
Original 1	277	34,00	410	29	596	30,50	6,50
USB T1	301	32,00	417	26,15	567	36,13	5,72
USB T2	291	29,98	398	25,26	588	39,46	5,30
USP A1	302	31,31	409	26,72	589	36,87	5,10
USP A2	290	29,29	395	25,25	597	39,73	5,73

Tabela 12. Estágios de decomposição térmica das amostras - Etapa 1.

No primeiro estágio (I), compreendido da temperatura ambiente até aproximadamente 400 °C, pelo menos 20% da massa perdida se refere à decomposição dos polímeros contendo estireno, butadieno e isopreno. Quanto aos valores de Tib observa-se que o aumento da agressividade da condição de tratamento diminui a estabilidade térmica do material tratado (caso do USB T2 e

USP A2). Estes também mostraram uma menor perda de massa aparente durante o referido estágio, provavelmente devido ao tratamento mais agressivo, que conseguiu remover maior quantidade de componentes de menor massa molar. Pois, conforme explica Roxo (2009), para retirar um plastificante de uma amostra pode-se optar por dois tipos de processo: o térmico e o por lavagem em solvente. Aqui, o tratamento empregado acabou por conjugar estes dois processos, favorecendo a maior remoção quando nas elevadas exposições (temperatura e amplitude de onda mais altas estudadas).

Na faixa entre 400 e 600°C observa-se o segundo estágio (II), com perda de massa de aproximadamente 25%, em todos os casos, relacionada à perda de material orgânico, principalmente do restante dos polímeros do composto. Segundo Menezes (2005) a presença destes dois eventos térmicos relativos à polímeros remete ao fato de que no SBR e no BR, as ligações cruzadas monossulfídicas são favorecidas, caracterizando maior dificuldade de rompimento (Energia de ligação = 280KJ/mol) que as polissulfídicas (Energia de ligação < 262 KJ/mol). A NR, por sua vez, apresenta maior formação de ligações polissulfídicas em consequência dos grupos metila existentes na cadeia do poliisopreno que são ausentes no polibutadieno e no copolímero de butadieno-estireno (CORAN, 1994). Assim, a NR degrada termicamente a temperaturas mais baixas que o SBR ou BR.

No terceiro estágio (III) entre 600 e 800°C, sob atmosfera oxidativa, observa-se a perda de massa de 35-40 % do material das amostras, relacionada à reação de combustão do negro de fumo, que tem ignição a ~ 540 °C (MENEZES, 2005). As amostras que apresentaram aparentemente as maiores perdas de massa nesse terceiro estágio foram a USB T2 e a USP A2, com quase 40% cada. Este resultado do acréscimo aparente do teor de NF pode estar relacionado com a remoção parcial do teor de óleo plastificante, que se normalizados estes apresentariam teores similares ao do Original 1 (31%).

O resíduo de 5-6% de massa da amostra está relacionado a componentes inorgânicos da formulação, como óxido de zinco, carbonato de cálcio e cinzas.

As temperaturas dos picos de decomposição (T_p) de cada estágio observado nas curvas DTG estão apresentadas na **Tabela 13**. Estes valores de T_p confirmam o que foi disposto anteriormente, ou seja, que o processo ultrassônico tornou as amostras termicamente mais instáveis.

Amostra	DTG		
	I	II	III
	T _p (°C)	T _p (°C)	T _p (°C)
Original 1	392	453	875
USB T1	376	444	755
USB T2	365	423	717
USP A1	373	440	757
USP A2	364	422	726

Tabela 13. Temperaturas dos picos (T_{ps}) das curvas DTG das amostras – Etapa 1.

A amostra Original 1 apresentou nos três eventos de decomposição temperaturas dos picos maiores do que das amostras tratadas. Comparando as amostras tratadas, pode-se verificar que na série de tratamento USB, a amostra T2 apresentou um deslocamento a temperaturas inferiores na cinética de decomposição, que variou de 10 até 40 °C a menos do que T1. Resultado que pode estar relacionado com a agressividade do tratamento, que pode levar à cisão de algumas cadeias. Na série de tratamento USP, comportamento similar foi observado para a amostra A2, com decréscimo da temperatura dos picos de 10 a 30°C em relação a A1.

5.1.4 Propriedades químicas

As amostras também foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho. Esta é uma técnica muito interessante por expressar de forma qualitativa e quantitativa as informações de nível molecular de compostos orgânicos, visto que mesmo uma pequena modificação química pode ser detectada, gerando um espectro com muitas informações composicionais. Na **Figura 27** é possível visualizar os espectros de FTIR das amostras desta Etapa1.

Os espectros apresentam bandas características comuns para todas as amostras, o que confirma que as unidades poliméricas são as mesmas em todos os casos, com a existência de apenas algumas diferenças menores.

Segundo Gunasekaran, Natarajan e Kala (2007) é comum em todos os elastômeros o aparecimento de vibrações de grupos metil e metileno, além de

vibrações de alongamento de OH, em banda próxima de 3450 cm^{-1} sendo esta atribuída a hidroxila em cadeia polimérica, independente de suas composições.

Dessa forma, as fortes vibrações de alongamento assimétrico e simétrico das ligações C-H presentes em grupos metil da NR são observadas nos espectros próximas de 2960 e 2853 cm^{-1} , respectivamente (GUNASEKARAN, NATARAJAN & KALA, 2007). Conforme Tao et al. (2013) tais bandas e mais uma outra em 2920 cm^{-1} referente à vibração de estiramento de CH saturada formam um trio de picos característicos observados na borracha de pneu. Além disso, as deformações simétricas no plano de CH_2 e CH_3 são identificadas em 1450 e 1375 cm^{-1} (MANGILI et. al, 2014).

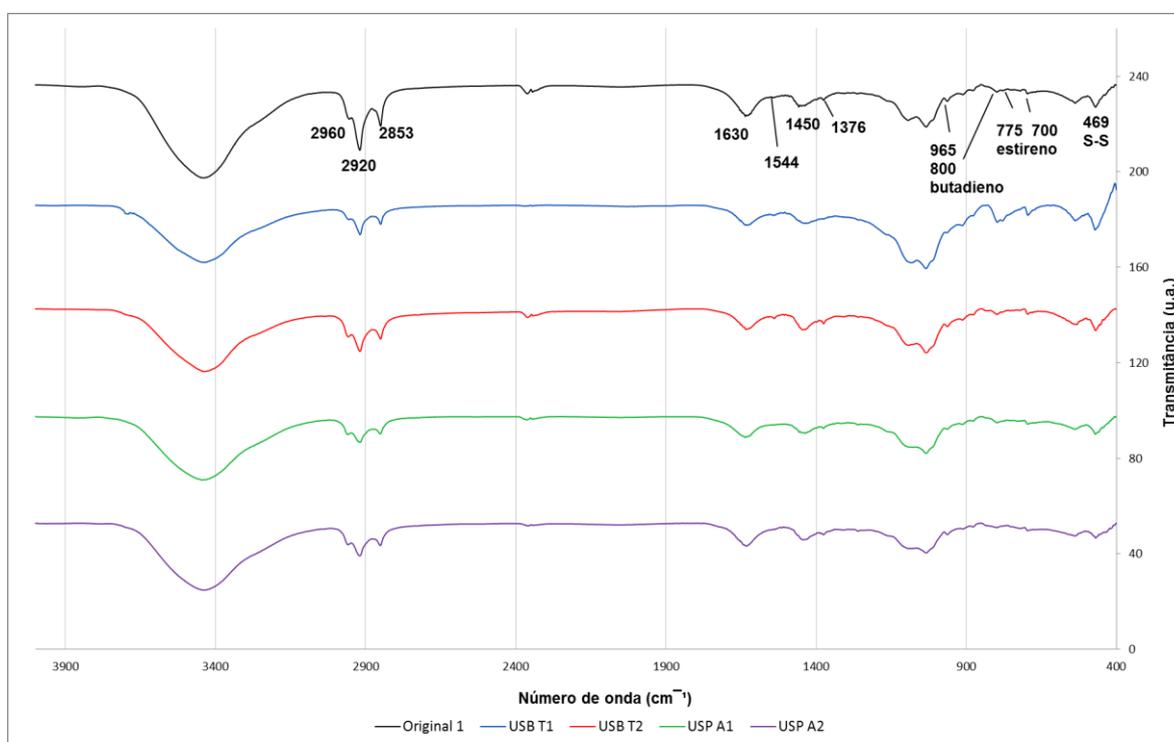


Figura 27. Espectros FTIR das amostras tratadas X Original 1.

Podemos observar as bandas de absorção de energia referentes à NR em torno de 885 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} características do cis-isopreno. Também é possível perceber as bandas características do SBR em torno de 700 cm^{-1} e 775 cm^{-1} (atribuídas a vibração aromática de flexão fora do plano dos grupos $\text{C}=\text{C}$ e $=\text{C}-\text{H}$ do poliestireno), e em 965 cm^{-1} (atribuída a vibração do grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ do butadieno). As bandas características do polímero BR aparecem em torno de 695 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 965 cm^{-1} (HAACK, 2010). Sanches et al. (2006) percebeu que a sobreposição das absorções da borracha BR pelas absorções do copolímero SBR

é comum, dificultando a diferenciação entre o borracha SBR pura e uma mistura SBR/BR.

A banda próxima de 1076 cm^{-1} é principalmente atribuída ao grupo C-S-C de vibrações de estiramento simétrico nas duas ligações C-S (GUNASEKARAN, NATARAJAN & KALA, 2007). E Karabork, Pehlivan e Akdemir (2014) identificam a absorção em 1538 cm^{-1} como a banda que representa a ligação C-S. Em seu trabalho, após o tratamento de GRT com micro-ondas, este pico é reduzido, evidenciando um certo grau de desvulcanização. Segundo Tao, et al (2013) a banda que caracteriza a absorção da vibração relativa à ligação S-S, em GRT, se encontra próximo de 462 cm^{-1} podendo chegar a 495 cm^{-1} . Além disso, em 1376 cm^{-1} estão absorções relativas aos grupos -C=S, sulfatos, sulfonatos covalentes e sulfonamidas. Todos estes pontos, contendo enxofre, foram analisados nos espectros obtidos.

Para fins de comparação, observa-se que das amostras USB, a amostra USB T1 foi a que apresentou picos mais pronunciados dos componentes elastoméricos presentes no composto de pneu (NR, SBR e BR), apesar de alta evidência de enxofre em 471 cm^{-1} . As amostras USP não diferiram muito em seus espectros, entretanto, USP A1 demonstrou menor intensidade nas bandas referentes à borracha (precisamente os 3 picos característicos descritos) além da ausência de absorção da ligação carbono-enxofre em 1540 cm^{-1} .

Ao que tudo indica, USB T1 está sendo efetivo na conferência de mobilidade para os grupos moleculares, contudo ainda não há indícios de forte desvulcanização. E USP A1 parece estar atuando no rompimento das ligações estruturais de carbono e também naquelas carbono-enxofre.

5.1.5 Propriedades morfológicas

Através de técnicas microscópicas pode-se avaliar a morfologia de um material. A microscopia óptica é recomendada no auxílio a análise morfológica superficial (principalmente observação de defeitos) de uma amostra de grande área, de forma simples e rápida (PADILHA & AMBROZIO, 2004). Na **Figura 28** pode-se visualizar as imagens das amostras tratadas da Etapa 1 obtidas por esta técnica.

Micropartículas brilhantes são visualizadas em todas as imagens. Bastante comuns, segundo Menezes (2005), correspondem a resíduos metálicos de Cr, Pb, Ni e Sn (aço) remanescentes na borracha, oriundas do processo de moagem de pneus. Além desta característica, é comum também a todas as amostras a descontinuidade do material, caracterizada pela presença de “vazios”, “fissuras” e contaminantes, definidas a seguir. Os vazios são espaços na amostra onde o material em pó permaneceu infusível. As fissuras são espaços porosos, onde não houve aderência borracha-borracha. E os contaminantes são impurezas, que desenvolveram pontos de degradação na amostra. Parte desta descontinuidade nas placas moldadas também foi atribuída à granulometria muito diversa do material. A presença de partículas grandes e pequenas arranjadas desproporcionalmente foi um aspecto percebido em todas as amostras no momento do corte. Por esta técnica foi possível observar que não atingiu-se um elevado nível de desvulcanização nas amostras tratadas, já que a não uniformidade do material prensado, verificada em todos os casos, evidencia, entre outros fatores, muitos pontos de infusibilidade na moldagem.

No entanto, após a observação de vários cortes das mesmas amostras, verificou-se algumas particularidades de cada caso, descritas a seguir.

Em geral, USB T1 (**Figura 28.a**) apresentou pouca quantidade de vazios, sempre bem distribuídos em toda a espessura da placa; e, algumas fissuras de pó solto, a maioria visivelmente induzida pela presença de contaminantes (que impediam a “colagem” do material em algum ponto).

Em geral, USB T2 (**Figura 28.b**) apresentou vários pequenos vazios localizados na região central das placas e grandes fissuras nas periferias da estrutura.

Em geral, USP A1 (**Figura 28.c**) apresentou muitas fissuras centrais e vazios dispersos pela estrutura.

E, em geral, USP A2 (**Figura 28.d**) quase não apresentou vazios, nem fissuras, mas foram observadas várias linhas, semelhantes a rachaduras, dispersas nas placas.

A partir destas observações concluiu-se que a amostra USP A2 obteve a melhor configuração morfológica após moldagem. A ausência de vazios e fissuras pronunciadas pode ser entendida como uma interação química favorável à moldagem, indicando que possivelmente um nível interessante de

desvulcanização tenha sido atingido. Aparentou melhor compactação/uniformidade global dentre todas as amostras. Contudo, nas poucas regiões em que essa boa interação borracha-borracha não ocorreu, foram observadas estas linhas (que não apresentam porosidade e podem significar apenas a fronteira da justaposição de pequenas regiões vulcanizadas).

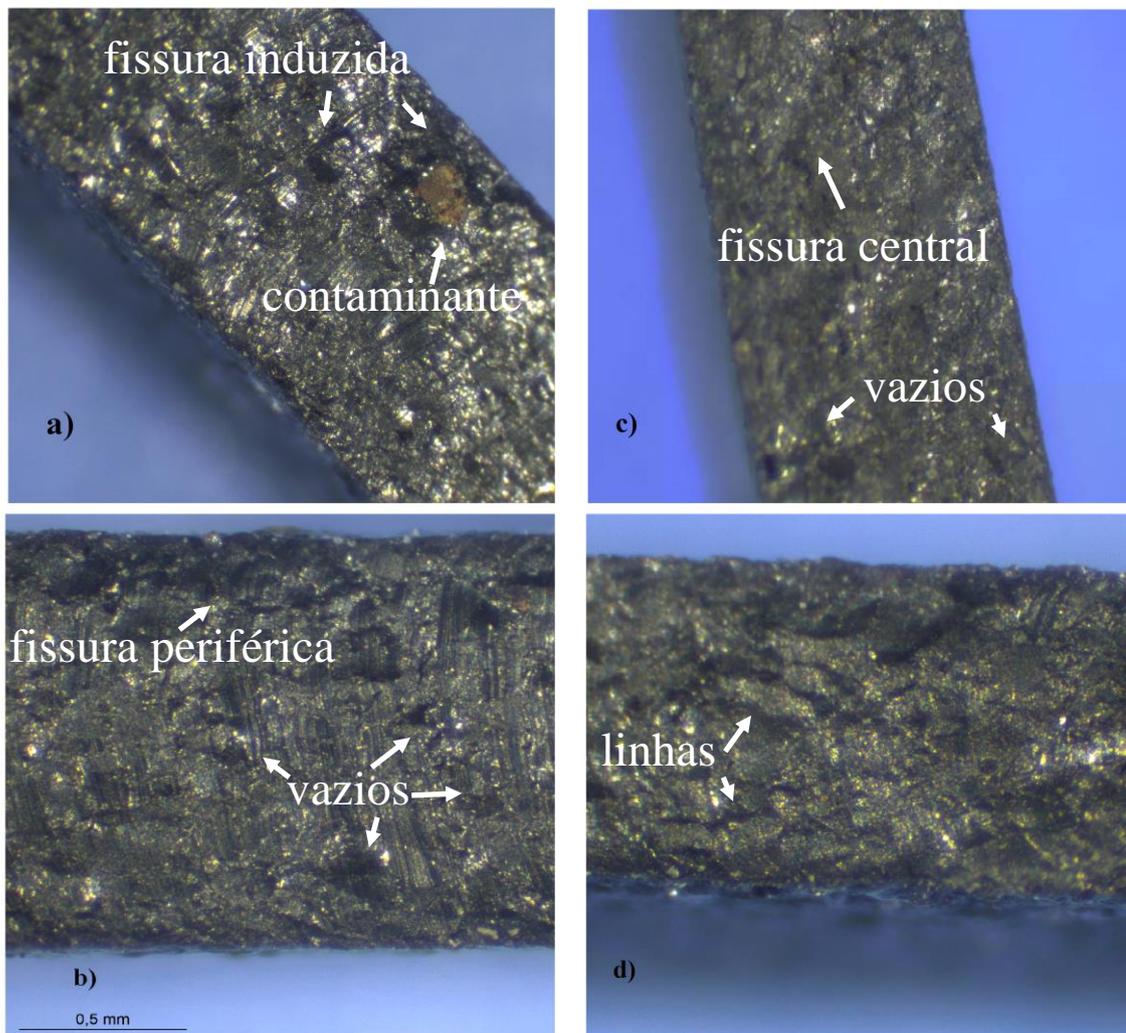


Figura 28. Imagens dos cortes de seção transversal das placas prensadas e seus defeitos mais comuns relativos as amostras: a) USB T1; b) USB T2; c) USP A1; d) USP A2.

A amostra USP A1 não obteve um bom resultado morfológico, visto que apresentou muitos defeitos na parte central da placa, região onde uma borracha desvulcanizada deveria ser mais uniforme.

Comparando-se as amostras USB, tem-se que USB T1 se mostrou mais uniforme na superfície de corte, visto que a maioria das fissuras existentes eram do tipo “induzidas”, ao contrário do observado em USB T2.

Após a análise de todos os resultados obtidos na Etapa 1, optou-se por prosseguir a Etapa 2 com as amostras que se mostraram mais sensíveis ao efeito ultrassônico de cada grupo variante (uma de cada tratamento): USB T1 e USP A2. Estas foram avaliadas na Etapa 2 quanto ao tempo de exposição, conforme disposto na metodologia.

5.2 ETAPA 2

5.2.1 Propriedades físicas

A densidade da amostra do pó de borracha, determinada por picnometria no material Original 2 (retenção 250 μm de Plabor 100/420), resultaram na média de $1,04 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$. Este resultado apresenta pouca diferença em relação ao obtido na Etapa 1.

Os valores extraídos dos histogramas da distribuição de tamanho das partículas de cada amostra da Etapa 2, analisadas por granulometria via difração laser, estão apresentados na **Tabela 14**.

Observa-se que o d10 (diâmetro abaixo do qual há 10% de partículas de menor tamanho) concentrou-se próximo de 100 μm . O d50 (diâmetro abaixo do qual há 50% de partículas de menor tamanho) concentrou-se próximo de 290 μm . E o d90 (diâmetro abaixo do qual há 90% de partículas de menor tamanho) próximo de 450 μm . Além disso, o diâmetro médio das amostras tratadas aparece por volta de 280 μm .

Em geral, quanto maior os valores dos diâmetros d10 e d90 maior é a variabilidade no tamanho das partículas da amostra, visto que a quantidade percentual medida por tamanhos se amplia, isto é, acaba por abranger uma faixa maior. Caracterizando amostras de pouca uniformidade no tamanho de partículas, como demonstrado pelos resultados obtidos para a amostra Original 2.

Dessa forma, em todos os casos nota-se redução no diâmetro das partículas das amostras tratadas em relação à amostra Original 2, que não passou por nenhum tratamento. Sendo os menores valores de diâmetros de partículas aqueles observados na amostra USP A2 20, demonstrando uma

possível quebra de partículas favorecida por este tratamento. Conferindo uma uniformidade maior a esta amostra.

Amostra	d 10 (μm)	d 50 (μm)	d 90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
Original 2	118	336	526	335
USB T1 20	106	277	434	274
USB T1 40	114	288	445	285
USB T1 60	102	272	462	279
USP A2 20	95	257	425	260
USP A2 40	106	292	455	286
USP A2 60	107	290	489	296

Tabela 14. Resultados Granulometria Laser - Etapa 2.

5.2.2 Propriedades químicas

Os resultados das análises das frações Solúvel e Insolúvel podem ser observados na **Figura 29** (Método via Xilol) e na **Figura 30** (Método via Acetona-THF).

A Fração Solúvel Referência (FSR) foi identificada como o valor calculado da Fração Solúvel (FS) de Borracha da amostra Original 2. As demais FS das amostras tratadas foram também obtidas via cálculo, porém sempre acrescidas do valor FSR. Isso porque a simples medida da parcela solubilizada durante as extrações Soxhlet não compreenderia a totalidade de FS nas amostras expostas aos tratamentos ultrassônicos, visto que durante essa exposição já houve liberação (semelhante à do material Original 2 no extrator Soxhlet) de componentes solúveis.

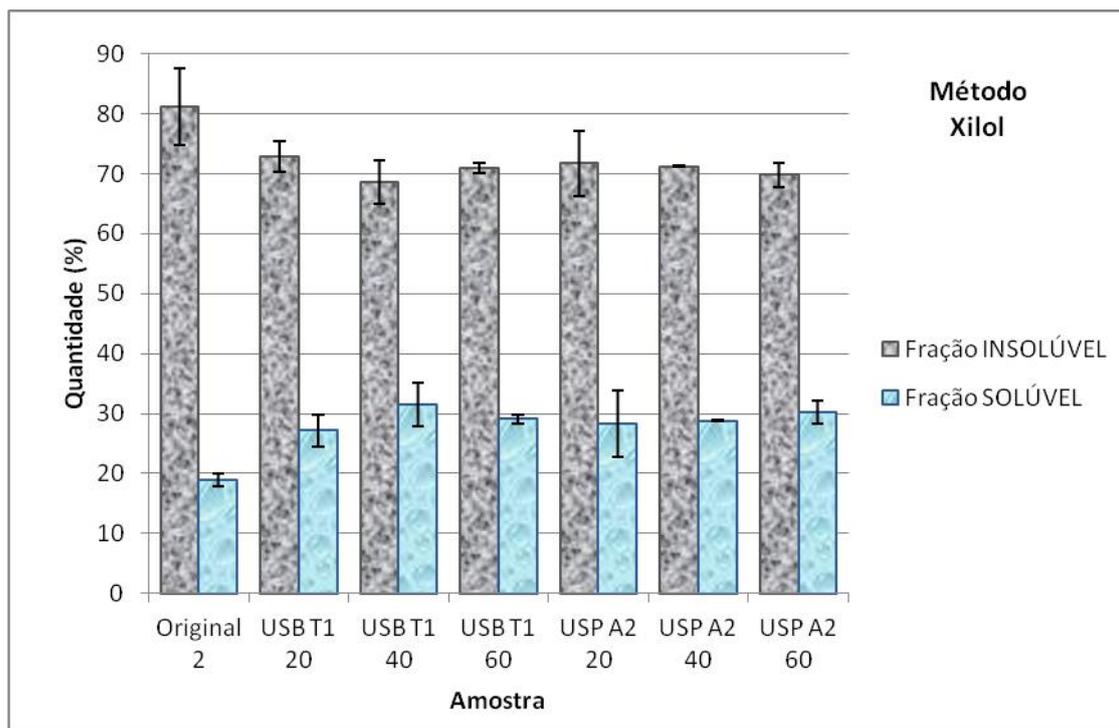


Figura 29. Resultados das frações de borracha por amostra, obtidos via método Xilol.

Com relação aos resultados obtidos pelo método de extração via xilol, observa-se que com o aumento do tempo de exposição ao tratamento, a FS das amostras do sistema USB aumentaram progressivamente em relação a amostra Original 2, exceto a amostra USB T1 60, que apresentou leve queda. O comportamento das amostras tratadas em USP também foi similar ao tratado em USB, onde a FS foi crescente, contudo, as variações foram insignificantes entre os tempos de tratamento. Assim é possível considerar que os resultados se mantiveram constantes entre estas amostras.

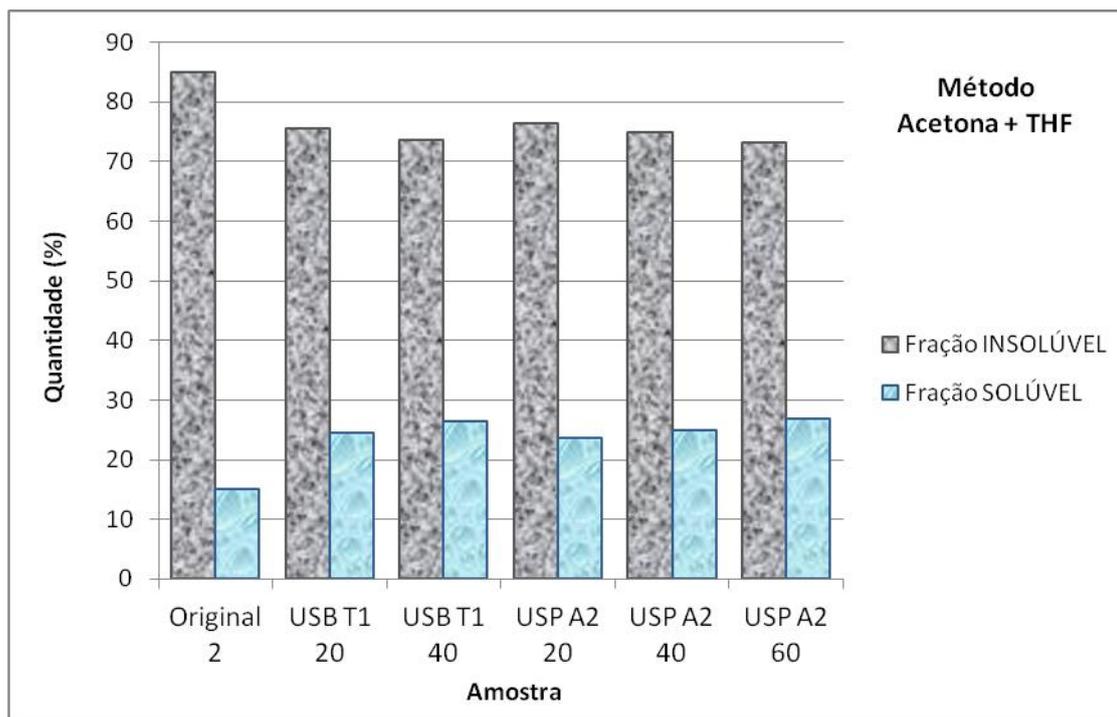


Figura 30. Resultados das frações de borracha por amostra, obtidos via método Acetona-THF.

Com relação ao método de extração via acetona e tetrahidrofurano (THF), obtiveram-se comportamentos similares aos do método anterior. A FS aumentou nas amostras tratadas em USB. As amostras USP também obtiveram valores de FS crescente, contudo, as variações entre os tempos de tratamento foram novamente bastante próximas.

Os maiores valores de FS observadas ocorreram nas amostras USB T1 40 e USP A2 60. Não foi possível apresentar o resultado do Método via Acetona-THF da amostra USB T1 60, visto que ela teve contaminação durante a etapa de secagem.

Os resultados comparativos da densidade de ligações cruzadas obtidos para cada amostra por ambos sistemas em função do tempo de tratamento podem ser observados na **Figura 31**. Como a medida da densidade de ligações cruzadas é feita a partir de valores de massa obtidos das extrações Soxhlet, e foram realizados dois métodos, os valores foram apresentados em duas colunas para cada amostra, conforme métodos.

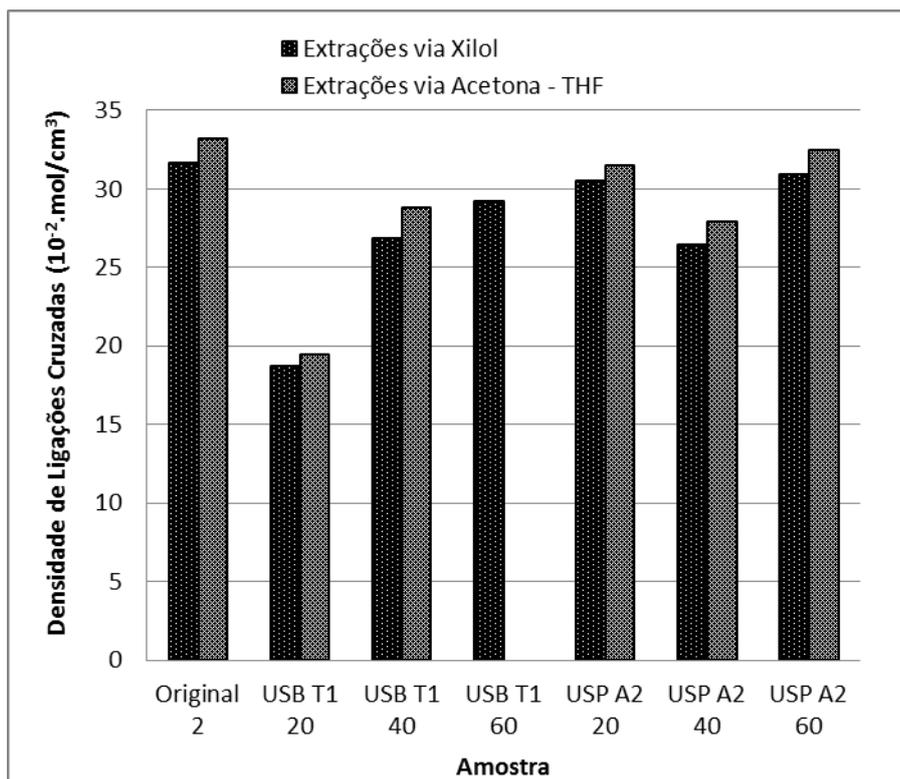


Figura 31. Resultados de densidade de ligações cruzadas das amostras – Etapa 2.

Observa-se que todas as amostras obtiveram densidade de ligações cruzadas inferiores à amostra Original 2. A densidade de ligações cruzadas da amostra USB T1 60 obtida via extração Acetona-THF não foi determinada, pelo motivo anteriormente informado.

Verifica-se um aumento desta densidade de reticulação para as amostras tratadas em USB via extração com Xilol e THF, conforme aumento do tempo de tratamento. Já o comportamento nas amostras tratadas em USP não se mostrou uma tendência definida, sendo os menores valores obtidos por USP A2 40.

Este comportamento da série de tratamentos USB não era o esperado, uma vez que conforme Saiwari, Dierkes, e Noordermeer (2013) quanto maior a fração solúvel, menor deverá ser a densidade de ligações cruzadas, comprovando assim a ocorrência da desvulcanização. O que ocorreu, neste caso, pode ser entendido como um processo um pouco diferenciado. É provável que o tratamento em questão seja agressivo o suficiente para romper ligações químicas tanto relativas a reticulação (ligações de enxofre) quanto a cadeia polimérica (ligações da cadeia principal). E ao mesmo tempo, possa agir reativamente, contribuindo para a formação de mais ligações cruzadas entre os segmentos de

cadeias macromoleculares rompidos (de menor massa molecular) e os enxofres recém “livres”. Podemos interpretar dessa forma este aumento da fração solúvel conjunto com o aumento da densidade de ligações cruzadas, com o aumento do tempo de exposição ao tratamento USB.

A amostra USB T1 20 apresentou os menores valores de densidade de ligações cruzadas, em ambos meios de solventes usados (xilol e THF).

Os espectros de absorção no infravermelho obtidos para as amostras desta Etapa 2 podem ser observados na **Figura 32**. É possível notar a presença das mesmas bandas características observadas nas amostras da Etapa 1. Destacando aquelas correspondentes aos componentes poliméricos: 1620 - 1635 cm^{-1} (NR); em 699 cm^{-1} , 775 cm^{-1} , 962 cm^{-1} e 990 cm^{-1} (SBR); em 695 cm^{-1} 813 cm^{-1} e 962 cm^{-1} (BR).

As setas na **Figura 32** indicam as demais bandas de maior interesse a serem avaliadas a seguir.

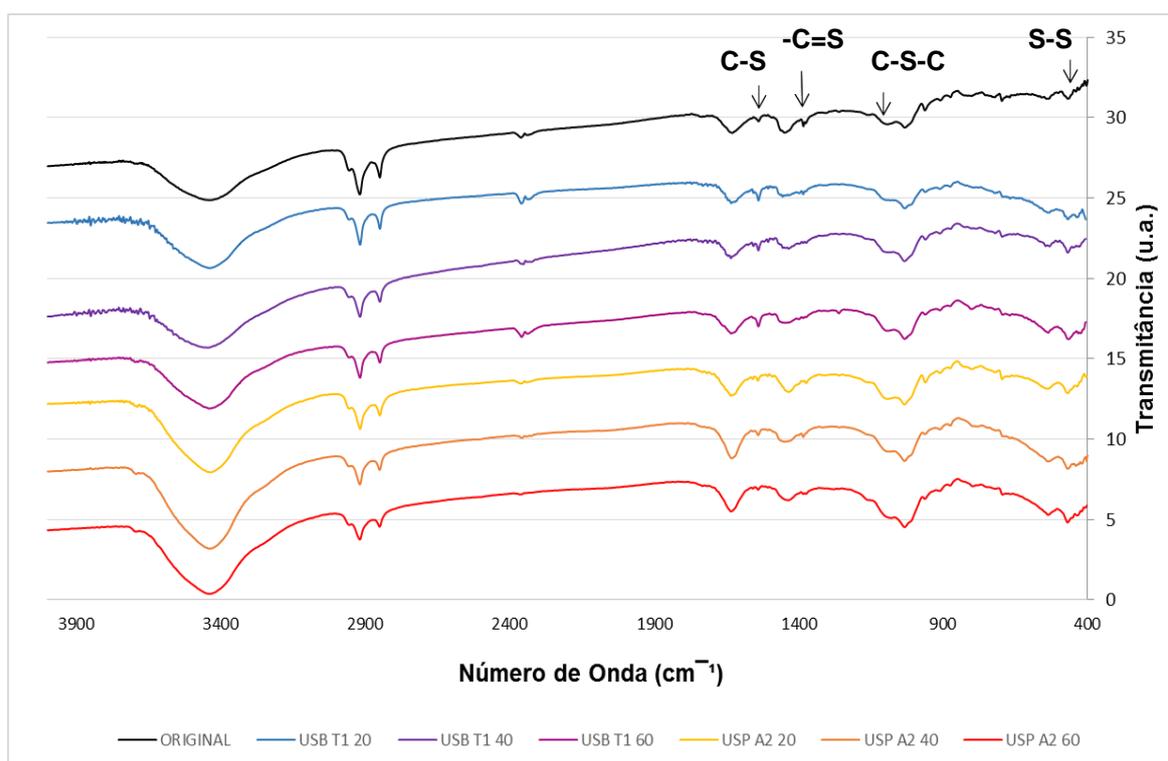


Figura 32. Espectros FTIR das amostras da Etapa 2.

Ao compararmos todas as amostras, é possível observar que a curva de USB T1 40 demonstra o menor pico em 1373 cm^{-1} (-C=S, entre outros). Em 1540 cm^{-1} (C-S) os menores picos são registrados para USP A2 20 e USP A2 60. E

para 470 cm^{-1} (S-S) e 1076 cm^{-1} (C-S-C) a menor absorção foi pela amostra USB T1 20. Este resultado de USB T1 20 confirma a menor densidade de ligações cruzadas observada para esta amostra.

A intensidade da banda em 2363 cm^{-1} é reduzido á medida que aumenta-se o tempo de tratamento das amostras quando comparadas a amostra Original. Assim, tal pico em USP A2 60 é quase imperceptível. A banda intensa próxima a 3500 cm^{-1} que apresenta certa constância de tamanho na série USB, passando a aumentar na série USP. Estes eventos podem evidenciar degradação da borracha.

5.2.3 Propriedades mecânicas

Os valores de dureza Shore A obtidos, para as amostras estudadas nesta Etapa 2, podem ser observados na **Tabela 15**. A variação apresentou comportamento similar ao obtido na Etapa 1, e podem ser considerados os mesmos motivos atuantes nos resultados destas amostras.

Amostra	Dureza (Shore A)
Original 2	$52 \pm 1,5$
USB T1 20	$60 \pm 1,3$
USB T1 40	$62 \pm 0,5$
USB T1 60	$60 \pm 1,7$
USP A2 20	$63 \pm 1,5$
USP A2 40	$62 \pm 1,4$
USP A2 60	$62 \pm 1,6$

Tabela 15. Resultados de Dureza - Etapa 2.

Os resultados obtidos pelo ensaio de resistência à tração, a que foram submetidas as amostras desta Etapa 2, podem ser visualizados na **Tabela 16**.

A amostra Original 2 obteve os mais baixos valores das propriedades medidas, quando comparada às demais. Este resultado já era esperado visto que, embora vulcanizada (e por esse motivo deveria apresentar as mais elevadas propriedades mecânicas), esta e todas as outras amostras se tratam de material particulado que foi apenas moldado por prensagem. Por isso os resultados aqui

apresentados diferirão muito dos obtidos por compostos de pneu produzidos industrialmente, visto que utilizam de uma massa uniformemente vulcanizada para verificação das propriedades mecânicas ao invés de corpos de prova obtidos por moldagem via compressão de pó.

A diferença nos resultados é grande. Sabe-se que os valores de resistência à tração em elastômeros vulcanizados (medidas por corpo de prova feitos de massa de composto) podem chegar até 25-30 MPa (LOVISON, BRITO & PACHECO, 2003). Já os resultados mostrados na tabela abaixo, das amostras testadas, não ultrapassaram 5,4 MPa, devido a utilização de corpos de prova obtidos de placas moldadas pela prensagem térmica do resíduo de pneu na forma de pó, o que pode levar a presença de vazios.

Amostra	Módulo de Alongamento a 100% (MPa)	Módulo de Alongamento a 200% (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
Original 2	1,75	-	2,0	153
USB T1 20	2,12	-	3,5	194
USB T1 40	2,28	4,39	5,0	227
USB T1 60	2,30	4,40	4,4	215
USP A2 20	2,64	4,95	5,1	222
USP A2 40	2,48	4,79	4,9	219
USP A2 60	2,51	4,50	5,4	227

Tabela 16. Resultados Resistência à Tração - Etapa 2.

O maior valor de resistência à tração, dentre as amostras da série de tratamento USB T1, foi na amostra tratada à 40 minutos; e dentre as amostras da série de tratamento USP A2, foi na amostra tratada à 60 minutos. Quanto aos módulos medidos, pode-se observar que apenas as amostras Original 2 e USB T1 20 não atingiram os 200% de alongamento. Esse resultado demonstra que estas amostras foram incapazes de atingir um elevado grau de reticulação suficiente para atingirem esse alongamento. USP A2 20 apresentou maior módulo de alongamento a 100%. USP A2 20 e USP A2 40 apresentaram os maiores módulos de alongamento a 200%. Os maiores alongamentos na ruptura foram registrados para USB T1 40 e USP A2 60.

Na **Figura 33** é possível observar os resultados comparativos do comportamento mecânico de todas as amostras do ensaio de tração desta Etapa 2.

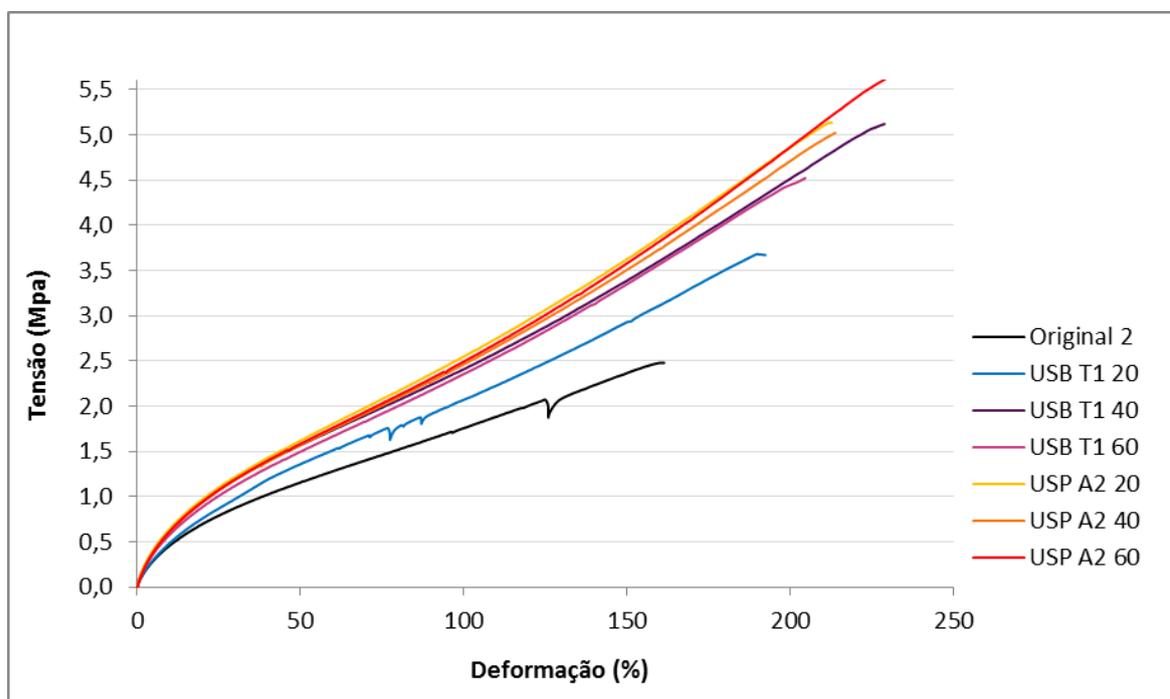


Figura 33. Curvas Tensão vs Deformação das amostras da Etapa 2.

Observa-se que a amostra USB T1 20 apresentou a menor resistência à tração, menor módulo elástico e alongamento quando comparado às outras amostras tratadas, porém superior a amostra Original 2.

Para deformações de até 60% as amostras USB T1 40, USB T1 60, USP A2 20, USP A2 40 e USP A2 60 apresentaram comportamento similar. E, a partir deste valor de deformação as curvas estabeleceram comportamentos mais definidos para cada amostra. De forma geral, a amostra de melhor resistência apresentada foi a USP A2 60, antecedida pelas amostras USP A2 20 e USP A2 40, fato que demonstra a superioridade desta série de tratamento frente ao outro, no quesito propriedades mecânicas, evidenciando a presença de reticulações nessas amostras.

Contudo, conforme Coran (1994), as propriedades mecânicas não são apenas funções da densidade de ligações cruzadas, mas também podem ser afetadas pela quantidade de carga, pelo tipo de ligação cruzada e de polímero. Assim, foram verificadas também as propriedades térmicas das amostras.

5.2.4 Propriedades térmicas

Na **Figura 34** observamos que o termograma TGA da amostra Original 2 apresentou formato diferenciado das curvas das amostras tratadas. Situando-se separada das outras, enquanto o restante ficou bastante sobreposto. Este comportamento também foi observado por Kleps, Piaskiewicz e Parasiewicz (2000) durante análise de suas curvas TGA de borracha vulcanizada. Quando comparadas às curvas de borracha desvulcanizada (por tratamento com micro-ondas) verificou-se que as regiões de decomposição de substâncias não poliméricas e de polímeros não se encontravam separadas para as amostras desvulcanizadas, constituindo-se o mais próximo possível de um único estágio; enquanto na amostra vulcanizada foi conservada esta separação de forma mais pronunciada. Estes autores sugerem a existência de cadeias poliméricas de massa molecular intermediária (menores do que dos polímeros originais da amostra vulcanizada) nas amostras desvulcanizadas, originadas por algum processo de degradação através da ação de desvulcanização (micro-ondas, ultrassom).

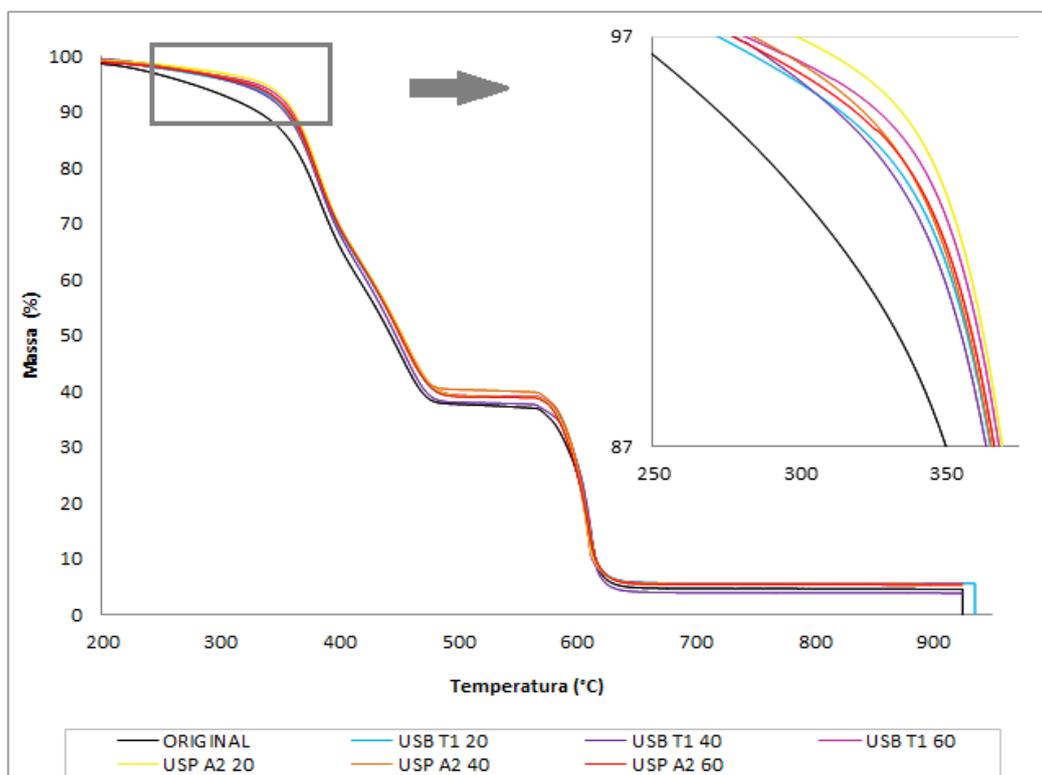


Figura 34. Curvas termogravimétricas das amostras – Etapa 2.

Consideraram-se os valores de Temperatura Inicial de Degradação Térmica da Borracha aqueles correspondentes a 97 % de massa da amostra. Observaram-se as Tib e as Ti para cada amostra, conforme **Tabela 17**. Percebe-se na série de tratamentos USB T1 a ocorrência do seguinte comportamento: na medida em que se aumenta o tempo de exposição ao tratamento, maior é a resistência térmica à decomposição. Já na série de tratamentos USP A2, o que acontece é justamente o contrário, quanto maior o tempo de exposição ao tratamento, menor é a resistência térmica à decomposição.

O primeiro fato pode ser explicado da seguinte maneira: um maior tempo de exposição ao tratamento promove maior extração de componentes de baixa massa molar, elevando a temperatura inicial de degradação da borracha, visto que em temperaturas menores não existem compostos para volatilizarem. Assim, embora as perdas de massa observadas entre a amostra referência e a série de amostras USB T1 sejam similares, o percentual de perda de massa observado em USB T1 60 é composto em maior parte por quantidade de borracha do que o observado em Original 2, onde há muita concentração de massa de outros componentes diferentes da borracha. O segundo fato, apresenta típica redução da Tib pela possível cisão das cadeias principais dos polímeros do composto de pneu. Quanto maior o tempo de exposição ao tratamento USP A2, maior é esta degradação da borracha.

Dessa forma, pode-se dizer que USB T1 60 e USP A2 20 demonstraram a maior estabilidade térmica da borracha (Tib), de cada um de seus grupos de tratamento.

Amostra	I		II		III		Resíduo de massa (%)
	Tib 3% (°C)	m (%)	Ti (°C)	m (%)	Ti (°C)	m (%)	
Original 2	242	32,20	396	30,40	528	32,70	4,70
USB T1 20	272	30,00	398	31,00	528	33,40	5,60
USB T1 40	278	32,50	402	29,64	526	33,91	3,95
USB T1 60	281	31,50	402	29,36	525	33,55	5,59
USP A2 20	299	31,07	402	29,90	527	33,55	5,48
USP A2 40	284	30,00	399	29,85	520	34,68	5,47
USP A2 60	277	30,00	398	31,06	524	33,57	5,37

Tabela 17. Estágios de decomposição térmica das amostras - Etapa 2.

Onde: I, II e III são os estágios e seus respectivos Ti= Temperatura inicial e %m = percentual de massa perdida.

Na **Tabela 18** são apresentados os resultados das curvas de DTG (**Figura 35**) das amostras avaliadas, onde é possível observar que não houve mudanças significativas na temperatura onde a cinética de decomposição é máxima (T_p). Na **Figura 35** podem ser melhor visualizadas as curvas de DTG com os picos sobrepostos. Assim, pode-se dizer que o tempo de exposição aos tratamentos não influencia na cinética de decomposição do material.

Amostra	DTG		
	I	II	III
	T_p (°C)	T_p (°C)	T_p (°C)
Original 2	384	450	611
USB T1 20	381	453	609
USB T1 40	382	451	612
USB T1 60	382	454	607
USP A2 20	382	454	607
USP A2 40	381	450	609
USP A2 60	382	453	608

Tabela 18. Temperaturas dos picos (T_p s) das curvas DTG das amostras – Etapa 2.

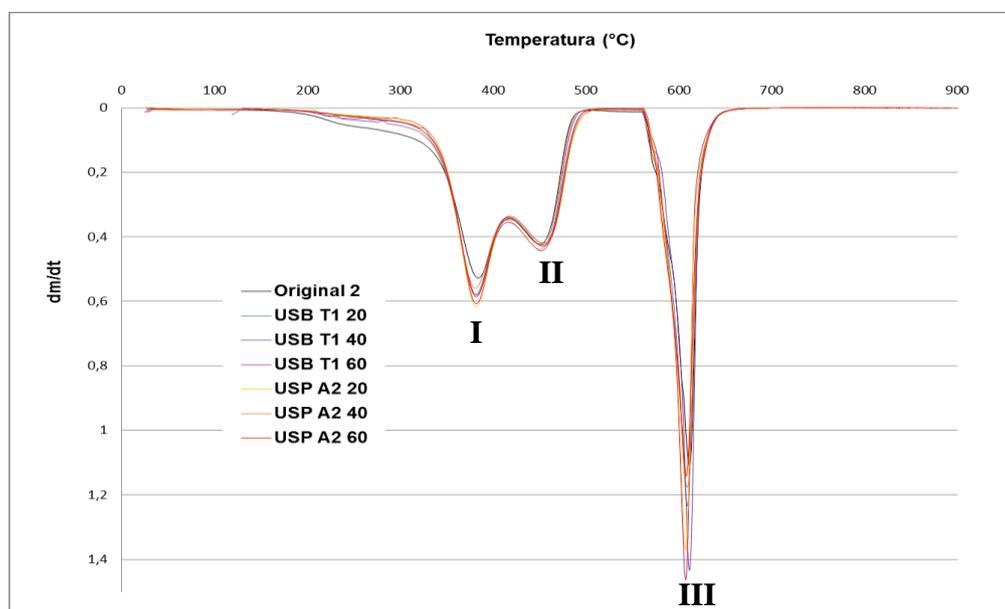


Figura 35. Curvas DTG das amostras – Etapa 2.

6 CONCLUSÃO

Conforme proposto, este trabalho apresentou um método de desvulcanização ultrassônica como meio para tratamento de resíduos de pneus inservíveis.

Em geral, os resultados obtidos demonstraram que as amostras tratadas pelo sistema USB apresentaram-se menos degradadas e com maior grau de desvulcanização, enquanto o sistema USP, embora exerça desvulcanização, este é agressivo ao polímero, levando a degradação da borracha de pneu.

Na etapa 1, foi verificado que as condições de maior temperatura no USB e maior amplitude no USP tornaram as amostras menos estáveis termicamente. Contudo, USP A2 se mostrou mais uniforme, com mais transições estruturais visíveis, e aparentemente mantendo a estrutura principal da borracha. Entretanto, USB T1 apresentou estas mesmas características observadas, com o acréscimo de apresentar melhor estabilidade térmica. Por isso é possível concluir que utilizando-se este método, o Ultrassom Banho se mostra mais favorável na produção de borracha de pneu regenerada de melhores propriedades.

Após investigação destas amostras na Etapa 2, ficou claro a influência do tempo de tratamento na mudança das propriedades da borracha de pneu avaliado. Em todos os casos houve redução na fração insolúvel e na densidade de ligações cruzadas das amostras tratadas em relação às originais, além de outras transformações mais particulares de cada amostra que evidenciam o efeito do rompimento de ligações químicas nas borrachas, incluindo o efeito desejado da desvulcanização.

Pela avaliação conjunta dos resultados, verificou-se a existência de um mecanismo complexo de atuação do ultrassom, em que a quebra de ligações das cadeias poliméricas principais puderam ser registradas via resultados das frações solúveis, enquanto a quebra de ligações cruzadas, contendo enxofre, pôde ser mensurada com a densidade de ligações cruzadas.

Podemos dizer que a amostra USB T1 20 foi a que apresentou maior grau de desvulcanização e menor degradação das cadeias poliméricas, entre as amostras avaliadas neste trabalho. Evidenciados principalmente pelos resultados de maior fração solúvel de borracha, menor densidade de ligações cruzadas e

menor resistência mecânica. Este resultado demonstra a possibilidade de uso deste método para tratamento deste resíduo, visto que além de funcionar para a desvulcanização, alia simplicidade e economia. Pois a amostra USB T1 20 é produzida pelo tratamento mais econômico testado: em aparelho ultrassônico simples de ser encontrado em laboratórios químicos (do tipo banho ultrassônico de limpeza de utensílios), de baixo custo, de alta frequência (40kHz), fácil operacionalização, sem necessidade de severo aquecimento (T1~ temperatura ambiente), baixo tempo de exposição, o que gera alta produtividade.

Quanto à avaliação das duas metodologias de obtenção das Frações Solúvel e Insolúvel das borrachas testadas (solventes xilol e THF), foi possível concluir pelos resultados que não houve diferença entre os métodos aplicados. Sendo recomendado, portanto, o uso do método que utiliza xilol, por ser mais viável: utiliza um único solvente e um menor tempo de extração do que o outro método.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A partir deste trabalho se abrem novas propostas para futuros trabalhos, tais como:

- Aplicação de outros tipos de ensaios nas amostras tratadas para quantificação cada vez mais completa da desvulcanização.
- Avaliação da funcionalidade dos materiais desvulcanizados obtidos, pela realização de novo processo de vulcanização.
- Avaliação do efeito da inserção dos materiais desvulcanizados em matriz elastomérica pura, em um novo processo de vulcanização.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET. **9º CENSO da Reciclagem de PET – Brasil**. 2012. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/> Acesso em: 04/11/2013.

ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. **Reclamation and recycling of waste rubber**. Progress in Polymer Science, 25. 909–948 p. 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density – ASTM D6814**. United States of America, 2002.

ANDRADE, H. de S. **Pneus inservíveis: alternativas possíveis de reutilização**. Florianópolis, 2007. 100 p. Monografia (Graduação em Ciências Econômicas) - Departamento de Ciências Econômicas UFSC.

ANIP – Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. Site: <http://www.anip.com.br/> Acesso em: 15/07/2013.

ANJOS, M. R. O. **Avaliação do emprego de borrachas SBR utilizadas em solas de calçados pretos de uso da Marinha do Brasil**. Rio de Janeiro, 2007. 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – UFRJ. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Borracha Natural: requisitos e métodos de ensaio – NBR 11597**. Rio de Janeiro, 1997.

ATKINS, P. W. **Moléculas**. São Paulo: Edusp, 2000.

BALDWIN, J. M.; BAUER, D. R.; ELLWOOD, K. R. **Rubber aging in tires. Part 1: Field results**. Polymer Degradation and Stability, 92. 103-109 p. 2007.

BAYER, AG. **Manual for the Rubber Industry**. Development Section, Leverkusen, 978 p. 1993.

BDF, Ltda. <http://www.bdfatex.com.br/> Acesso em: 24/04/2014.

BELL, J. K. **Scrap Tires**. In: TCHOBANOGLOUS, G.; KREITH, F Handbook of Solid Waste Management. 2. Ed. McGraw-Hill Handbooks, 2002. Chapter 11, Part 11C.

BEKHITI, M.; TROUZINE, H.; ASROUN, A. **Properties of Waste Tire Rubber Powder**. Engineering, Technology & Applied Science Research, vol. 4, n. 4, 2014. 669-672 p.

BILGILI, E.; ARASTOOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. **Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process Part II. Powder characterization**. Powder Technology, 115. 277–289 p. 2001.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010.

BRYDSON, J. A. **Rubbery Materials and their compounds**. London and New York: Elsevier Applied Science, 1988. 469 p.

BRIDGESTONE, Ind. <http://www.bridgestone.com.br/> Acesso em: 26/08/2014.

CAL RECOVERY INC. **Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies**. California, 2004.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2012. Capítulos 14 e 15.

CANEVAROLO JR, S. V. (cood. Edit.) **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2ª Ed. Rev. e ampl. São Paulo: Artliber, 2006.

CARLOS, A.; SPALLETTA, A. **Consumo x Produção Mundial de NR 1960-2020.** Anuário Brasileiro da borracha 2010-2011. 14ª Ed. São Paulo: Aspa, 2010.

CARMO, D. M. **Recuperação de Borracha EPDM Vulcanizada: Estudo da Compatibilização e do Processamento.** Seropédica (RJ), 2008. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Tecnologia, Pós-Graduação em Engenharia Química - UFRRJ.

CARRAHER, C. E. **Giant Molecules: essential materials for everyday living and problem solving.** 2. Ed., 2003.

CIMINO, M. A; ZANTA, V. M. **Gerenciamento de pneumáticos inservíveis (GPI): análise crítica de ações institucionais e tecnologias para minimização.** Engenharia Sanitária Ambiental, Vol.10, N. 4, p. 299-306 - out/dez 2005.

COLUMBIAN CHEMICALS. **Negros de fumo para borracha.** Catálogo técnico, 2008.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO No 416, DE 30 DE SETEMBRO DE 2009.** Brasil. Publicada no DOU Nº 188, de 01/10/2009, págs. 64-65.

COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. **Aspectos Históricos da Vulcanização.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, n. 2, p. 125-129, 2003. Associação Brasileira de Polímeros – ABPOL.

CTB. Site Ciência e Tecnologia da Borracha. <http://ctborracha.com/> Acesso em: 02/06/2014.

DE, D.; DAS, A.; DE, D.; DEY, B.; DEBNATH, S. C.; ROY, B. C. **Reclaiming of ground tire rubber (GRT) by a novel reclaiming agent.** European Polymer Journal, 42. 917–927 p. 2006.

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

ELASTOTEC, Ltda. http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ Acesso em: 30/05/2014.

EWALD, R. D. **Ultrassom: velho conhecido, mas cheio de segredos.** Tratamento de Superfície, n. 135, p.30-35, jan./fev. 2006. Associação Brasileira de Tratamento de Superfície – ABTS.

FANG, Y.; ZHAN, M.; WANG, Y. **The status of recycling of waste rubber.** Materials and Design, n. 22, p. 123-127, 2001.

FORTE, M. M. C. Apostila da disciplina “MMD 00089 – Relação Estrutura-Propriedade de Polímeros” PPGE3M – UFRGS, 2013.

FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M. **Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste.** R & D Review of Toyota CRDL, vol. 38, n.1, p. 39-47, 2003.

FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; MOURI, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; TAKEUCHI, K.; SUZUKI, Y. **Dynamic Devulcanization and Dynamic Vulcanization for Recycling of Crosslinked Rubber.** KGK. . p.405-411. Jul/Ago, 2006.

GARBIN, V. J. **Plastificantes para compostos de borracha.** Borracha Atual, v. 23, p. 16-29, 2001.

GRISON, E. C. **Borrachas e seus aditivos: Componentes, influências e segredos.** Porto Alegre: Letra e Vida, 2010.

GOODYEAR, Ind. http://www.goodyear.eu/po_pt/all-about-tires/understand-your-tire/how-tires-are-made/ Acesso em: 12/09/2014.

GUJEL, A.; BRANDALISE, R. N.; GIOVANOLA, M.; CRESPO, J. S.; NUNES, R. C. R. **Incorporação de Pó de Pneu em uma Formulação para Banda de Rodagem de Pneu de Motocicleta**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, n.4, p. 320-325, 2008. Associação Brasileira de Polímeros – ABPOL.

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

HAACK, M. S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISSO/IEC 17025**. Porto Alegre, 2010. 50 p. Trabalho de Conclusão (Bacharelado em Química) – Instituto de Química UFRGS.

HIRATA, Y.; KONDO, H.; OZAWA, Y. **Natural rubber (NR) for the tyre industry**. In: KOHJIYA, S.; IKEDA, Y. (Ed.) Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber. UK: Woodhead Publishing, 2014. Chapter 12, p. 325 – 352.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatório de Pneumáticos: Resolução Conama nº 416/2009. Relativo à Out/2009 – Dez/2010 (Versão 2)**. Agosto de 2011.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatório de Pneumáticos: Resolução Conama nº 416/2009. Relativo ao ano de 2011**. Agosto de 2012.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatório de Pneumáticos: Resolução Conama nº 416/2009. Relativo ao ano de 2012**. 2013.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatório de Pneumáticos: Resolução Conama nº 416/2009. Relativo ao ano de 2013.** 2014.

ISAYEV, A. I.; GHOSE, S. **Ultrasonic Devulcanization of Used Tires and Waste Rubbers.** In: DE, S. K.; ISAYEV, A. I.; KHAIT, K. Rubber Recycling. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005. Chapter 9. p. 335.

JASTRZEBSKI, Z. D. **The nature and properties of engineering materials.** 3d. Edition. John Wiley & Sons: New York, 1987.

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

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

LAGARINHOS, C. A. F.; TENÓRIO, J. A. S. **Logística Reversa dos Pneus Usados no Brasil.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 23, n.1, p. 49-58, 2013. Associação Brasileira de Polímeros – ABPOL.

LAGARINHOS, C. A. F.; TENÓRIO, J. A. S. **Tecnologias para a Reutilização, Reciclagem e Valorização Energética de Pneus no Brasil.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, n.2, p. 106-118, 2008. Associação Brasileira de Polímeros – ABPOL.

LAGRONE, B. D. **Reclaiming of Elastomers.** Conservation & Recycling, vol 9, n. 4. 359-361 p. 1986.

LEONELLI, C.; MASON, T. J. **Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry.** Chemical Engineering and Processing, 49, 2010. p. 885-900.

LI, S.; LAMMINMÄKI, J.; HANHI, K. **Improvement of Mechanical Properties of Rubber Compounds Using Waste Rubber/Virgin Rubber**. Polymer Engineering & Science, Vol. 45, Issue 9. 1239-1246 p. 2005.

LI, Y.; WU, Y.; ZHANG, L.; WANG, X.; REN, D.; WU, S. **Molecular Dynamics Simulation of Diffusion Behavior of Cyclohexane in Natural Rubber During Reclamation**. Journal of Applied Polymer Science. DOI: 10.1002, 40347. 2014.

LI, S-D.; YU, H-P.; PENG, Z.; ZHU, C-S.; LI, P-S. **Study on Thermal Degradation of Sol and Gel of Natural Rubber**. Journal of Applied Polymer Science, vol. 75, p. 1339-1344, 2000.

LOVISON, V. M. H.; BRITO, K. J. S. PACHECO, G. S. **Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha**. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003. 332 p.

MAGALHÃES, A. S. G.; FEITOSA, J. P. de A. **Degradação Ultra-sônica da Borracha Natural de Seringueira (Hevea Brasiliensis) em Solução Toluênica: Estudo por GPC**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 9, n.4, p. 65-70, 1999. Associação Brasileira de Polímeros – ABPOL.

MANGILI, I.; COLLINA, E.; ANZANO, M.; PITEA, D.; LASAGNI, M. **Characterization and supercritical CO₂ devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material**. Polymer Degradation and Stability, 102. 15-24 p. 2014.

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

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução à Polímeros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MATTOSO, L. H. C.; MARTINS, M. A.; GONÇALVES, P. S.; FERREIRA, M. Borracha Natural Brasileira: **Caracterização Térmica de Clones IAC da Série 400 da Cidade de Mococa, São Paulo**. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

MENEZES, V. J. **Avaliação das emissões oriundas da degradação térmica de pneus**. Rio de Janeiro, 2005. 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – IMA - UFRJ.

MITSUBISHI CHEMICAL, IND. **Three Main Properties of Carbon Black**. Disponível em: <http://www.carbonblack.jp/en/cb/tokusei.html> Acesso em: 10/09/2013.

MONTEIRO, C. P. **Comparação do Desempenho Ambiental da Produção de Negro de Fumo com a Implementação de Ações de Controle Ambiental**. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production – São Paulo, Brazil. May/2011.

MONTIBELLER FILHO, Gilberto. **O Mito Do Desenvolvimento Sustentável: meio ambiente e custos sociais no moderno sistema produtor de mercadorias**. Florianópolis: Ed. Da UFSC, 2001, 306 p.

MORENO, R. M. B.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C. **Resultados iniciais das propriedades tecnológicas da borracha natural crua dos novos clones de seringueira da série IAC 400**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

MORTON-JONES, D. H. **Procesamiento de Plásticos**. México: Limusa Noriega Editores, 1999. P. 302.

MYHRE, M. **Devulcanization by Chemical and Thermomechanical Means**. In: DE, S. K.; ISAYEV, A. I.; KHAIT, K. Rubber Recycling. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.. Chapter 10.

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

PAPAUTSKY, D. **Borracha: Recuperação e Regeneração**. *Borracha Atual*, v. 17, p. 42-50, 1999.

PESSOA, D. F. **Pó de Borracha Reutilizado na Confecção de Compostos de Borracha Natural para a Produção de Peças de Engenharia do Setor Automotivo**. Porto Alegre, 2012. 74 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M.

PIEROZAN, Nilso José. **Reciclagem de Resíduos de Borracha**. Dossiê Técnico 239. Rio Grande do Sul: SBRT/SENAI, 2007. 20 p.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de Transformação dos Elastômeros**. 2. ed. rev. e ampl. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2007.

ROOJ, S.; BASACK, G. C.; MAJI, P. K.; BHOWMICK, A. K. **New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber**. *Journal of Polymer Environmental*, 19, p. 382–390, 2011.

ROVERE, J.; CORREA, C. A.; GRASSI, V. G.; DAL PIZZOL, M. F. **Caracterização Morfológica do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 1, p. 12-19, 2008. Associação Brasileira de Polímeros – ABPOL.

ROXO, G. S. **Filtros de carvão ativado obtidos por extrusão**. Porto Alegre, 2009. 64 p. Trabalho de Conclusão (Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia UFRGS.

RUBBERPEDIA. <http://www.rubberpedia.com/borrachas/> Acesso em 06/04/2014.

SAIWARI, S.; DIERKES, W. K.; NOORDERMEER, J. W. M. **Comparative investigation of the de-vulcanization parameters of tire rubbers.** Rubber chemistry and technology, 87, n. 1. 31 – 42 p. 2014. ISSN 0035-9475

SAIWARI, S.; DIERKES, W. K.; NOORDERMEER, J. W. M. **Devulcanization of Whole Passenger Car Tire Material.** KGK, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 66, 7-8, p. 20-25, 2013. ISSN 0948-3276.

SANTOS, E. M.; AGUIAR, M.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; ZAWADZKI, S. F.; AKCELRUD, L. **Determinação do Parâmetro de Solubilidade de Poliuretanos de PBLH.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 10, n. 2, p. 64-69, 2000. Associação Brasileira de Polímeros, Brasil.

SATHISKUMAR, P. S.; MADRAS, G. **Ultrasonic degradation of butadiene, styrene and their copolymers.** Ultrasonics Sonochemistry, vol. 19, p. 503–508. 2012.

SCHARNESKY, C. C.; SANTANA, R. M. C. **Estudo da degradação de artefatos de borracha natural.** 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves, 25 a 27 de abril de 2012.

SCURACCHIO, Carlos H.; WAKI, D. A.; BRETAS, Rosario E. S. **Caracterização Térmica e Reológica de Borracha de Pneu Desvulcanizada por Microondas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n. 1, p. 46-52, 2006. Associação Brasileira de Polímeros, Brasil.

SHARMA, V. K.; FORTUNA, F.; MINCARINI, M.; BERILLO, M.; CORNACCHIA, G. **Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment.** Applied Energy, 65, p.381-394. 2000.

SONICS, Ind. <http://www.sonicsandmaterials.com/liquid-datasheet/VCX500-750.pdf> Acesso em: 20/03/2013.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros.** Química Nova, Vol. 28, No. 1, p. 65-72, 2005.

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

UNIQUE, Ltda. <http://www.unique.ind.br/usc1400inox.html> Acesso em: 20/03/2013.

VIEIRA, E. R. **Reticulação Peroxídica de Compostos Elastoméricos Utilizados na Indústria de Pneus.** Porto Alegre, 2013. 103 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M.

WEBER, T.; ZANCHET, A.; CRESPO, J. S.; OLIVEIRA, M. G.; SUAREZ, J. C. M.; NUNES, R. C. R. **Caracterização de Artefatos Elastoméricos Obtidos por Revulcanização de Resíduo Industrial de SBR (Copolímero de Butadieno e Estireno).** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 21, n. 5, p. 429-435, 2011. Associação Brasileira de Polímeros – ABPOL.

WHITE, J. R.; DE, S. K. **Rubber Technologist's Handbook.** Rapra Technology LTD, 2001.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers.** Third Edition. USA: CRC Press, 2011.