

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E MATERIAIS (PPGE3M)**

***PATRICIA BERETA PEREIRA***

**DESVULCANIZAÇÃO MECANOQUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA  
RECICLAGEM “VERDE” DE PNEUS INSERVÍVEIS**

**Porto Alegre**

**2022**

*PATRICIA BERETA PEREIRA*

**DESVULCANIZAÇÃO MECANOQUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA  
RECICLAGEM “VERDE” DE PNEUS INSERVÍVEIS**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.**

**Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais**

*Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira*

**Porto Alegre**

**2022**

***PATRICIA BERETA PEREIRA***

**DESVULCANIZAÇÃO MECANOQUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA  
RECICLAGEM “VERDE” DE PNEUS INSERVÍVEIS**

**Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de Concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.**

---

**Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira**

---

**Prof. Dr. Afonso Reguly**

**Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_**

**BANCA EXAMINADORA**

**Dra. Carmen Iara Walter Calcagno – IFSUL/SAPUCAIA DO SUL**

**Dra. Claudia do Nascimento Wyrvalski – IFRS/POROTO ALEGRE**

**Dra. Eliane Coeser – SENAI/ ESTEIO**

## TRABALHOS PUBLICADOS

### Trabalhos completos em Eventos

- ❖ PEREIRA, P. B.; FERREIRA, C.A.; BIANCHI, O. **Desvulcanização Mecanoquímica como Alternativa Verde para Reciclagem de Pneus**. In: Anais do Web Encontro Nacional de Engenharia Química. Anais. Diamantina (MG) Online, 25 de Julho de 2022. ISSN: 2764-7978. Disponível em: <<https://www.even3.com.br/anais/wendeq/483186-DESVULCANIZACAO-MECANOQUIMICA-COMO-ALTERNATIVA-VERDE-PARA-RECICLAGEM-DE-PNEUS>>. Acesso em: 01/08/2022.

Dedico esse trabalho à minha família, e aqueles  
que torcem por mim.

## **AGRADECIMENTOS**

A oportunidade de desfrutar dessa incrível jornada que é a do aprender e fazer algo novo! Não há palavras que definam esse sentimento, nem mesmo que expressem a profunda gratidão que sinto a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que novamente, proporcionou essa experiência de fazer parte da comunidade acadêmica como discente, contribuindo ainda mais com o desenvolvimento da ciência e engenharia.

Ao departamento de engenharia de materiais e aos colegas do LAPOL (Laboratório de Polímeros) por todo apoio em infraestrutura e equipe técnica para desenvolver essa pesquisa.

Ao Instituto SENAI de Petróleo, Gás e Energia por permitir utilizar o Laboratório de Química e Processos Químicos para realizar os ensaios gravimétricos da pesquisa, e aos colegas que incansavelmente fizeram-se presentes em ações e palavras de apoio.

A Universidade de Caxias do Sul (UCS) pelas análises de morfologia.

Aos professores doutores, Carlos Arthur Ferreira e Otávio Bianchi, por todo apoio, sabedoria, paciência e empatia durante a pesquisa que em grande parte se deu durante a pandemia.

Aos meus amigos e familiares que amo, os quais partilham dessa trajetória e que mesmo sentindo minha ausência, compreenderam esse momento.

A pequena Sophia Bereta Magrin, que é o meu maior incentivo para trabalhar por um mundo melhor, e que por tantas vezes, sentiu a falta da mãe que estava tão envolvida entre mestrado, experimentos, viagens de trabalho, docência, preparação de aulas e gestão do lar, mas que em nenhum momento esqueceu o quanto são doces os seus abraços e a sua companhia.

*“Não sabendo que era impossível,  
foi lá e fez.”  
Jean Cocteau*

## RESUMO

A relevante expansão na produção de produtos poliméricos reflete no acúmulo de rejeitos desse seguimento e dificuldades em seu correto destino. A composição desses polímeros pode variar de acordo com propriedades requeridas ao produto, tornando ainda mais difícil a viabilidade técnica e econômica na reciclagem do material. Esse é o caso dos polímeros elastoméricos destinados a fabricação de pneus, que formam um composto misto, entre diferentes borrachas e cargas, os quais são vulcanizados para estabilização de suas propriedades. Esse trabalho apresenta um estudo para desvulcanização mecanoquímica “verde” de pneus inservíveis moídos, utilizando um misturador termocinético. Para a caracterização das amostras de pneu foram realizados ensaios de densidade, intumescimento, teor Sol, teor Gel, Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Termogravimetria (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi verificado que as condições de processamento no misturador termocinético, influenciam na densidade, no teor de solúveis, e favorecem o intumescimento das amostras à medida que a velocidade de cisalhamento aumenta. As características térmicas do material não apresentaram grande variação nas condições mais brandas de tratamento. A análise de Horikx indica que as amostras processadas na velocidade 1 (2565 rpm) apresentaram a maior taxa de cisões seletivas, e na velocidade 2 (5145 rpm), a partir de três minutos de processamento, as cisões de cadeia são randômicas, tendendo a uma fragmentação da cadeia polimérica. A melhor eficiência de desvulcanização, com menor fragmentação da cadeia foi de 53% com um minuto de processamento a 5145 rpm. A análise morfológica indica a tendência de diminuição de espaços vazios na amostra e a fusão do pneu inservível ao longo do tempo e intensidade de processamento.

**Palavras-chave:** Desvulcanização; Mecanoquímica; Pneus; Reciclagem

## ABSTRACT

The relevant expansion in the production of polymeric products reflects in the accumulation of waste from this sequence and difficulties in its correct destination. The composition of these polymers can vary according to the required needs, making the possibility of recycling the technical and economic material even more viable. This is the use of polymeric rubbers that are modified to manufacture tires, which are composed of a mix, between different and which are vulcanized to stabilize their properties. This work presents a study for “green” mechanochemical devulcanization of scrap tires, using a thermokinetic mixer. To characterize the tire samples, density, swelling, Sol, Gel, Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM) tests were performed. It was determined that the processing conditions were not determined as thermokinetic, of increasing density, in the swelling content of the samples as the density increased. The thermal characteristics of the material did not have great characteristics in the most mild treatment conditions. Horikx analysis indicates that as samples processed at speed 1 (2565 rpm) obtained the highest rate of selective scissions, and at speed 2 (5145 rpm), after three minutes of processing, as chain scissions are random, tending to fragmentation of the polymeric chain. The best devulcanization efficiency, with less chain fragmentation, was 53% with one minute processing at 5145 rpm. A morphological analysis indicates the tendency of gaps to increase in the sample and the accuracy of the waste tire over time and processing intensity.

**Keywords:** Devulcanization; Mechanochemistry; Tires; Recycling

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Pneu de RW Thompson, 1845 [8] .....	24
<b>Figura 2</b> - Pneu de JB Dunlop, 1888 [8].....	24
<b>Figura 3</b> - Processo de vulcanização em diferentes etapas consecutivas exemplificado em reações com a presença de ZnO e StH como o ativador e coativador, respectivamente e CBS como catalisador [Traduzido e adaptado de 15, 17].....	28
<b>Figura 4</b> - Várias estruturas químicas encontradas na vulcanização acelerada do enxofre. (a) reticulações de enxofre ( $y = 1$ mono, $y = 2$ di e $y > 2$ reticulações de polissulfeto); (b) reticulação carbono-carbono; (c) sulfureto de catalisador pendente em que X é a porção catalisadora; (d) sulfureto cíclico; e (e) reticulações vicinais que têm pontos de junção em cadeias de olefinas comuns e constituem apenas uma reticulação elasticamente eficaz [16, 18]. .....	28
<b>Figura 5</b> - Componentes do pneu em vista em corte [Traduzido e adaptado de 1,4]. .....	29
<b>Figura 6</b> - Histórico reciclagem da borracha [traduzido e adaptado de 1]. .....	30
<b>Figura 7</b> - Esquema reciclagem de polímeros [Traduzido e adaptado de 19]. .....	31
<b>Figura 8</b> - Fluxograma de aproveitamento de pneus inservíveis [traduzido e adaptado de 1, 20]. .....	32
<b>Figura 9</b> - Esquema de vulcanização, desvulcanização e recuperação [Traduzido e adaptado de 1, 22]......	33
<b>Figura 10</b> - Divisão de Categoria de Desvulcanização [Traduzido e adaptado de 25].....	36
<b>Figura 11</b> - Modelos esquemáticos simplificados para zeólitas (aluminossilicatos) [Traduzido de 26]......	39
<b>Figura 12</b> - Técnica de desvulcanização por irradiação de microondas [Traduzido e adaptado de 25, 33]......	41
<b>Figura 13</b> - Desenho esquemático da extrusora ultrassônica. (a) [Traduzido e adaptado de 25] (b) [Traduzido e adaptado de 37] .....	42
<b>Figura 14</b> - Configuração típica de desvulcanização microbiana [Traduzido e adaptado de 25]. .....	43
<b>Figura 15</b> - Processo Térmico de Desvulcanização [Traduzido e adaptado de 25, 33]. .....	44
<b>Figura 16</b> - Extrusora de parafuso duplo (a) configuração de parafuso externo e (b) interno [Traduzido e adaptado de 25, 41]. .....	45
<b>Figura 17</b> - Misturador de alto cisalhamento; cone de metal (esquerda) e configuração (direita) [Traduzido e adaptado de 25, 44]. .....	46

<b>Figura 18</b> - Ilustração do misturador termocinético de acordo com uma forma de realização da invenção [Traduzido e adaptado de 45].....	47
<b>Figura 19</b> - Termograma DSC das amostras de GTR tratadas em uma única etapa [50].....	49
<b>Figura 20</b> - Termogramas TGA e DTG de resíduos de pneus (WTs). Identificação de picos de DTGs correspondentes à decomposição dos constituintes dos pneus. $b = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , tempo de permanência de 20 min [Traduzida e adaptada de 51]. .....	49
<b>Figura 21</b> - TGA, DTA, DTG e energia de ativação para decomposição térmica de resíduos de pneus (WTs). As áreas preenchidas representam a decomposição NR, SBR, BR. A linha preta tracejada são os dados DTG previstos pelo modelo [Traduzida e adaptada de 51]. .....	50
<b>Figura 22</b> - Representação de (a) borracha reticulada (b) cisão de reticulação, (c) cisão direcionada e (d) cisão aleatória [Traduzido e adaptado de 56]. .....	54
<b>Figura 23</b> - Perda de peso em uma rede degradada de borracha natural em função da porcentagem de cadeias inativas [Traduzida e adaptada de 55]. .....	56
<b>Figura 24</b> - Determinação do parâmetro de seletividade geral (K) [Traduzido e adaptado de 47].....	57
<b>Figura 25</b> - Sobreposição dos espectros FTIR de GTR e DGTR tratados em diferentes potências por 15 s [Traduzido e adaptado de 63]. .....	58
<b>Figura 26</b> - (a) Homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade DRAIS (MH-50), M.H. Equipamentos Ltda (b) Detalhe eixo da Câmara de mistura. ....	60
<b>Figura 27</b> - Detalhamento da entrada e saída de líquido de arrefecimento na Câmara de mistura. ....	61
<b>Figura 28</b> - Amostra de pneu inservível moído obtida em malha industrial de aproximadamente 0,5 a 0,7 mm de granulometria. ....	61
<b>Figura 29</b> - Esquema de desvulcanização mecanoquímica “verde” de pneus inservíveis via homogeneizador termocinético (DRAIS). .....	62
<b>Figura 30</b> - Amostra logo após desvulcanização, espalhada em bandeja metálica e esfriando até temperatura ambiente em capela de exaustão. ....	63
<b>Figura 31</b> - Caracterização do material antes e depois do cisalhamento no DRAIS. ....	64
<b>Figura 32</b> - (a) amostras extraídas destinadas a TGA e DSC. (b) amostras embaladas em duplicatas para TGA e DSC. ....	66
<b>Figura 33</b> - Arranjo para determinação de densidade por empuxo (a) vista suporte feito em cobre para suspensão das amostras (b) determinação da massa ao ar (c) vista lateral da determinação da massa em etanol (d) vista superior da determinação da massa em etanol. ....	67

<b>Figura 34</b> - (a) Sacos de papel filtro submetidos a extrações em solvente (acetona / hexano), secos em estufa e pesados para determinação de teor de sol e gel (b) amostras em soxhlet em processo de extração com solvente polar. ....	68
<b>Figura 35</b> - (a) amostras em soxhlet em processo de extração com solvente apolar. (b) Resíduo sol e gel após extração e evaporação do solvente.....	69
<b>Figura 36</b> - (a) Amostras intumescidas em tolueno. (b) Amostra intumescida pesada em pesa-filtro. (c) Amostras intumescidas em tolueno com grande diferença na quantidade de solvente ao redor dos grânulos de borracha. ....	70
<b>Figura 37</b> - (a) amostras de extratos diluídas em hexano, destinadas a FTIR. (b) amostras de extratos embaladas em duplicatas para FTIR. ....	71
<b>Figura 38</b> - (a) Desprendimento de gases após 3 min de cisalhamento na velocidade 2. (b) Amostra 6V2 na saída da câmara. ....	72
<b>Figura 39</b> - Termograma de DSC da amostra de pneu moído (esquerda) e da amostra processada dez minutos na velocidade 2 do DRAIS (10V2) (Direita).....	73
<b>Figura 40</b> - Termogramas TGA e DTG para o pneu moído em atmosfera inerte até 540°C e ar comprimido até finalização. A identificação de picos de DTGs correspondente à decomposição dos constituintes dos pneus conforme Menares et al (2020). ....	74
<b>Figura 41</b> - Termogramas TGA em atmosfera inerte até 540°C e ar comprimido até finalização – pneu moído, e tempos um, três, seis, dez, trinta e sessenta minutos de processamento no DRAIS na velocidade 1 e DTG – pneu moído e sessenta minutos de processamento no DRAIS na velocidade 1 com as respectivas temperaturas de pico máximo de degradação.....	76
<b>Figura 42</b> - Termogramas TGA em atmosfera inerte até 540°C e ar comprimido até finalização – pneu moído, e tempos um, três, seis e dez minutos de processamento no DRAIS na velocidade 2 e DTG – pneu moído e dez minutos de processamento no DRAIS na velocidade 2 com as respectivas temperaturas de pico máximo de degradação. ....	77
<b>Figura 43</b> - Densidade frente ao tempo e a velocidade no DRAIS, antes e depois da extração. ....	79
<b>Figura 44</b> - (a) A esquerda a solução alcoólica após análise de densidade com amostras sem extração e a direita a solução alcoólica antes da análise. (b) A esquerda a solução alcoólica antes da análise e a direita após análise de densidade com amostras após extração. ....	79
<b>Figura 45</b> - Teor de Sol frente a velocidade e ao tempo no homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade (DRAIS).....	82
<b>Figura 46</b> - Reator mecanoquímico do tipo pan-mill. [Traduzido e adaptado de 69] .....	83
<b>Figura 47</b> - Teor de Sol e Gel na Velocidade 2. ....	84

<b>Figura 48</b> - Intumescimento com tolueno das amostras de pneu moído e processadas no homogeneizador misturador termocinético (DRAIS).....	84
<b>Figura 49</b> - Desvulcanização em função do tempo de tratamento em misturador DRAIS .....	87
<b>Figura 50</b> – Variação da quantidade de ligações cruzadas em função do teor de solúveis experimental. ....	88
<b>Figura 51</b> - Espectro de Infravermelho em KBr das amostras de pneu moído sólido e dos extratos solúveis. ....	92
<b>Figura 52</b> - Espectro de Infravermelho amostra de pneu moído em KBr. ....	92
<b>Figura 53</b> - Espectro de Infravermelho em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras processadas na velocidade 1. ....	93
<b>Figura 54</b> - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $3500-2000\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras processadas na velocidade 1. ....	94
<b>Figura 55</b> - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $1700-600\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras processadas na velocidade 1. ....	94
<b>Figura 56</b> - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $1700-600\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras processadas na velocidade 1. ....	95
<b>Figura 57</b> - Espectro de Infravermelho em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras nos tempos de um, três, seis e dez minutos processados na velocidade 2. ....	96
<b>Figura 58</b> - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $3500-2000\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras nos tempos de um, três, seis e dez minutos processados na velocidade 2.....	96
<b>Figura 59</b> - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $1700 - 600\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras nos tempos de um, três, seis e dez minutos processados na velocidade 2.....	97
<b>Figura 60</b> - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $750-420\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras nos tempos de um, três, seis e dez minutos processados na velocidade 2.....	98
<b>Figura 61</b> - Micrografias MEV das superfícies de pneu moído <i>in natura</i> ( $0V_0$ ).....	99
<b>Figura 62</b> - Micrografias MEV das superfícies de pneu moído <i>in natura</i> ( $0V_0$ ) e as medidas de tamanho de partículas. ....	99
<b>Figura 63</b> - Micrografias MEV das superfícies de pneu moído processados nos tempos de três ( $3V_1$ ) e sessenta ( $60V_1$ ) minutos na velocidade 1.....	100

**Figura 64** - Micrografias MEV das superfícies de pneu moído processados nos tempos de seis (6V<sub>2</sub>) e dez (10V<sub>2</sub>) minutos na velocidade 2. .... 100

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Métodos de desvulcanização e a base de processamento [Traduzido e adaptado de 1, 4, 5].....	21
<b>Tabela 2</b> - Componentes de uma formulação de borracha segundo sua função [10]. ....	25
<b>Tabela 3</b> - Subcategorias das reações de vulcanização [16].....	27
<b>Tabela 4</b> - Borrachas utilizadas em componentes de pneus e suas aplicações [Traduzido e adaptado de 1, 4].....	30
<b>Tabela 5</b> - Energias de ligação em ligações cruzadas de enxofre e borracha moléculas [Traduzido e adaptado de 1,2 ,19]. ....	35
<b>Tabela 6</b> - Organizações associadas à desvulcanização de borracha residual [Traduzido e adaptado de 2].....	36
<b>Tabela 7</b> - Métodos de desvulcanização e a base de processamento de acordo com as borrachas de pneu [Traduzido e adaptado de 1, 4, 5].....	37
<b>Tabela 8</b> - Propriedades das Diferentes Sondas Químicas [Traduzido e adaptado de 26, 32].	40
<b>Tabela 9</b> - Picos e bandas atribuídos a pneus [63].....	59
<b>Tabela 10</b> - Identificação das amostras e suas variáveis controladas durante o processo de desvulcanização no homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade (DRAIS).	63
<b>Tabela 11</b> - Percentual de Carga orgânica e inorgânica do Material por TGA, atmosfera inerte até 540°C e ar comprimido até finalização.....	75
<b>Tabela 12</b> - Resultados da Umidade em % obtidos após 70°C ± 5°C por 24 h.....	78
<b>Tabela 13</b> - Teor de Solúveis em percentual (%), obtidos por método soxhlet em Acetona. .	80
<b>Tabela 14</b> - Teor de Sol e Gel em percentual (%), obtidos por método soxhlet com duas extrações distintas.....	81
<b>Tabela 15</b> - Densidade de Ligações Cruzadas com correções de carga de Kraus [51, 52]. ....	85
<b>Tabela 16</b> - Densidade de Ligações Cruzadas Comparada à Literatura. ....	86
<b>Tabela 17</b> - Balanço de Massa do Pneu moído após processamento. Valores estimados por extração e termogravimetria. ....	88
<b>Tabela 18</b> - Análise Quantitativa da Seletividade de Desvulcanização.....	89
<b>Tabela 19</b> - Picos característicos do pneu moído [62, 64, 72].....	93

## LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BIIR	<i>Bromobutyl Rubber</i>
BR	<i>Butadiene Rubber</i>
CBS	N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida
CIIR	<i>Chlorobutyl Rubber</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DGTR	<i>Devulcanized Ground Tire Rubber</i> (Granulado de borracha de pneu desvulcanizado)
DRAIS	Homogeneizador, Misturador Termocinético de Alta Velocidade
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EC	<i>European Community</i> (Comunidade Européia)
EPDM	<i>Ethylene Propylene Diene Methylene Rubber</i>
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GTR	<i>Ground Tyre Rubber</i> (Granulado de borracha de pneu)
IIR	Borracha Butílica (Poliisobutileno Isopreno)
KBr	Brometo de Potássio
MBT	Mercaptobenzotiazol
MBTS	2,2'-ditiobisbenzotiazol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mw	Peso Molecular
NR	Borracha Natural
phr	<i>parts for hundred of rubber</i> (partes por cem de borracha)
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
SBR	Borracha de Estireno-butadieno
StH	Ácido Esteárico
Tg	Temperatura de Transição Vítre
TGA	Análise Termogravimétrica
TMTD	Dissulfeto de Tetrametiltiuram
TMTM	Monossulfureto de Tetrametilo Tiurame

WO	Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI/WIPO)
WT	<i>Waste Tire</i> (Pneu inservível)
ZnO	Óxido de Zinco

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2. OBJETIVO</b> .....	23
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
3.1 HISTÓRICO DA BORRACHA AO PNEU .....	24
3.2. COMPOSTO DE BORRACHA PARA PRODUÇÃO DE PNEU .....	25
3.3. O PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO .....	26
3.4. O PRODUTO PNEU E A RECICLAGEM.....	29
3.4.1 <b>Tecnologias de Reciclagem de Pneus</b> .....	32
3.5. DESVULCANIZAÇÃO.....	33
3.6 MÉTODOS DE DESVULCANIZAÇÃO .....	35
3.6.1 <b>Método Químico</b> .....	38
3.6.2 <b>Método de Micro-ondas</b> .....	40
3.6.3 <b>Método Ultrassônico</b> .....	41
3.6.4 <b>Método Biológico</b> .....	43
3.6.5 <b>Método Térmico</b> .....	43
3.6.6 <b>Método Mecânico</b> .....	44
3.7 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DESVULCANIZADO .....	48
3.7.1 <b>Análises Termogravimétricas (DSC e TGA)</b> .....	48
3.7.2 <b>Fração Solúvel e Fração Insolúvel</b> .....	51
3.7.3 <b>Densidade de Ligações Cruzadas</b> .....	52
3.7.4 <b>Análise de Horikx</b> .....	54
3.7.5 <b>Análise Estrutura Molecular por FTIR</b> .....	57
3.7.6 <b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	59
<b>4. EXPERIMENTAL</b> .....	60

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTO DE PROCESSAMENTO .....	60
4.1.1 <b>Obtenção da Matéria-Prima</b> .....	61
4.1.2 <b>Preparo das Amostras (Etapa de Desvulcanização)</b> .....	62
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	64
4.2.1 <b>Pneu Moído Antes e Depois da Desvulcanização</b> .....	65
4.2.1.1 Análises térmicas (TGA e DSC) .....	65
4.2.1.2 Análises Gravimétricas (Umidade, Densidade, Teor de Sol e Gel, Densidade de Ligações Cruzadas, Eficiência de Desvulcanização) .....	66
4.2.1.3 Análise de Horikx.....	70
4.2.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	71
4.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	71
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>72</b>
5.1 <b>AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE PNEU SUBMETIDO A DESVULCANIZAÇÃO</b> .....	<b>73</b>
5.1.1 <b>Análises térmicas (TGA e DSC)</b> .....	<b>73</b>
5.1.2 <b>Umidade e Densidade</b> .....	<b>78</b>
5.1.3 <b>Teor de Sol e Gel</b> .....	<b>80</b>
5.1.4 <b>Densidade de Ligações Cruzadas</b> .....	<b>84</b>
5.1.5 <b>Análise de Horikx</b> .....	<b>87</b>
5.1.6 <b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>91</b>
5.1.7 <b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>98</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>102</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>103</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>104</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os pneus de automóveis são os artigos de borracha mais relevantes em relação ao volume e importância. Mais de setenta por cento das borrachas sintéticas e da borracha natural produzidas no mundo são consumidas pela indústria de pneus. Eles são compostos de 40–50% de materiais emborrachados, como borracha bruta (NR, SBR etc.), 20–30% de enchimento (negro de fumo, sílica etc.), 5–10% de fibra (rayon, poliéster, aço etc.) e finalmente uma pequena porcentagem de agentes de vulcanização [1]. A indústria da borracha sempre buscou desenvolver materiais e produtos altamente duráveis, resistentes à temperatura, ambientes agressivos e de alto desempenho e de longa vida útil. A consequência de todos esses atributos, refletem em um polímero de difícil descarte e complexa reciclagem. O apelo pela reciclagem da borracha aumentou de forma intensa nos últimos 25 anos, envolvendo fatores econômicos, ambientais, sociais e legais. Esses fatores catalisam a busca por novas tecnologias que poderiam tornar a borracha passível de ser reprocessada, refletindo no aumento do valor agregado desse resíduo.

Entre as medidas legais que impulsionaram a pesquisa para o reprocessamento da borracha está na Diretiva de Aterro da União Europeia (UE) (1999/31/ EC), que proibiu a colocação em aterros de quaisquer resíduos derivados de pneus a partir de 1 de julho de 2006 [2]. No Brasil, as Resoluções CONAMA nº258/99 e 301/02, regulamentados pela Instrução Normativa nº 8 /02 do IBAMA, define responsabilidades envolvidas como coleta e disposição final, sendo revogadas pela Resolução CONAMA nº416, de 30 de setembro de 2009, aumentando a responsabilidade de fabricantes e importadoras de pneus quanto as quantidades a serem destinadas. A Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), não contempla especificidades aos resíduos de pneus, apenas no artigo nº33 diz 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” [3].

É compreensível que a complexidade da composição de um pneu dificulta muito suas vias de reciclagem, e a ideia de reciclar a borracha com uma classe primária, trazendo a borracha de volta em novos produtos, possuindo propriedades equivalentes em todos os aspectos ao produto original, sem ter que usar qualquer borracha virgem em sua fabricação, hoje é utópica, mas obter novos produtos através da reciclagem dessa borracha é um caminho possível. Nesse olhar,

a desvulcanização de artefatos de borracha pode ser a chave para essa inovação [2]. Enquanto na vulcanização, as cadeias de borracha são reticuladas usando um agente de cura, na desvulcanização a borracha curada sofre um processo de clivagem, total ou parcial, das reticulações que se formam durante a vulcanização [1]. Existem vários métodos e processos que foram desenvolvidos para reutilizar resíduos de borrachas de pneus inservíveis. As características típicas de diferentes tipos de métodos de desvulcanização para borrachas de pneus inservíveis estão disponíveis na Tabela 1.

**Tabela 1-** Métodos de desvulcanização e a base de processamento [Traduzido e adaptado de 1, 4, 5].

Método de Desvulcanização	Processo Básico
Térmico <sup>b</sup>	Cisão induzida por calor
Térmico com produtos químicos <sup>b</sup>	Reações químicas em temperatura elevada
Mecânico <sup>a</sup>	Cisão induzida por cisalhamento
Mecânico com produtos químicos <sup>a</sup>	Cisalhamento / desvulcanização química
Termomecânica com produtos químicos	Combinação de calor, cisalhamento e reações químicas para quebrar ligações cruzadas
Ultrassônico	Energia de ultrassom usada para quebrar ligações cruzadas (cavitação)
Micro-ondas	Energia gerada por micro-ondas (polarização)
Microbiológico	Micro-organismos
<sup>a</sup> Também operado próximo ao ambiente ou por calor introduzido, por exemplo, por extrusora aquecida.	
<sup>b</sup> Não comercializado: usado apenas para fins de pesquisa.	

Cada método possui sua particularidade, e sua aceitabilidade deve estar associada ao destino do produto desvulcanizado [2]. Esses processos são desenvolvidos principalmente com vistas à produção de uma borracha processável, e não priorizam o manter a funcionalidade do material intacta, por isso o fechar o ciclo, por exemplo, do pneu ao pneu, torna-se muito complexo, mas a circularidade dentro da cadeia produtiva automobilística, produzindo outras peças fundamentais aos automóveis e com boas propriedades, pode ser uma alternativa. Nesse estudo, a oportunidade de destino desse resíduo de maneira correta é feita através do processo mecânico, ou um termo mais atual, mecanoquímico, já que é baseado na utilização de energia mecânica para promover quebra e formação de ligações com aumento da temperatura apenas pelo atrito. Também pode ser considerado uma rota “verde” já que há ausência de solventes ou

uso de reagentes químicos extras aos contidos no composto. Um homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade DRAIS é utilizado para submeter a borracha a altas forças de cisalhamento, elevando em função desse atrito a temperatura acima do ambiente [2]. Esse material obtido traz novas propriedades e possibilidades ao material ser reintroduzido na cadeia automobilística.

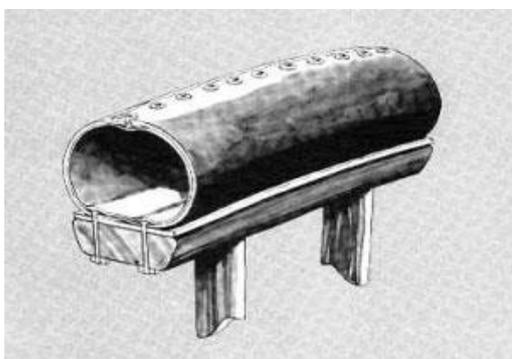
## **2. OBJETIVO**

- Relacionar as condições de processamento em misturador termocinético de alta velocidade, com as características físicas, físico-químicas, morfológicas e de desvulcanização de pó de pneus inservíveis, para determinação de seus efeitos no teor de gel e na densidade de suas ligações cruzadas, avaliando a cisão da cadeia polimérica, por meio da análise de Horikx.

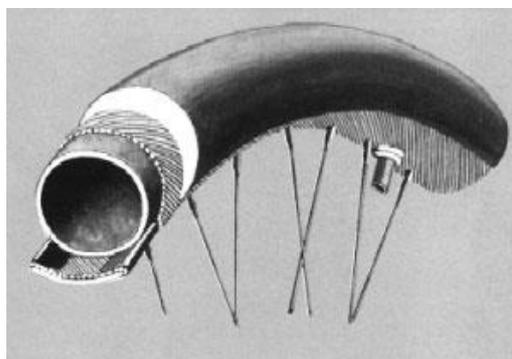
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 HISTÓRICO DA BORRACHA AO PNEU

A borracha é um polímero elastomérico, uma macromolécula, formada a partir de unidades (meros) que são sucessivamente repetidas ao longo da cadeia sendo unidas por ligações primárias fortes e exibindo um comportamento elástico sob tensão, e quando retirado o esforço, volta rapidamente ao tamanho original [6,7]. Esses elastômeros podem ser naturais ou sintéticos, e remete a sua participação na história a menos de 200 anos, apesar de ser conhecida desde 1493-1496 (2ª viagem de Cristóvão Colombo às Américas). Seu desenvolvimento apenas surge, com a descoberta da vulcanização, já que as alterações sazonais de comportamento: no verão pegajosa e no inverno dura, dificultavam sua utilização. Apenas em 1840, após a descoberta da vulcanização por Charles Goodyer nos Estados Unidos, e por Thomas Hancock na Inglaterra, as propriedades da borracha (físicas e químicas) foram estabilizadas através do aquecimento em presença de enxofre, não havendo mais as alterações sazonais [8, 9]. O processo de vulcanização coincide praticamente com o início da Revolução Industrial. Com o desenvolvimento da indústria em geral, as necessidades de borracha vulcanizada cresceram acentuadamente (388 toneladas em 1850; 2670 toneladas em 1860; 8000 toneladas em 1870 e 13.000 toneladas em 1880). Estas necessidades eram praticamente satisfeitas com borracha natural recolhida na floresta amazônica brasileira e provenientes da espécie “*Hevea brasiliensis*”. Em 1845 o escocês R.W. Thompson inventa o pneumático, mais tarde (1888) aperfeiçoado por um outro escocês, J.B. Dunlop, que então aplica os primeiros pneumáticos em bicicletas (Figuras 1 e 2) [8].



**Figura 1** - Pneu de RW Thompson, 1845 [8]



**Figura 2** - Pneu de JB Dunlop, 1888 [8]

Com o crescente aumento de consumo da borracha natural, a procura ultrapassou a oferta, atingindo então preços muito elevados. Fez-se então sentir a insuficiência da fonte de

abastecimento tradicional. Em 1877, 22 mudas de *Hevea brasiliensis* foram enviadas para Singapura, onde também se desenvolveram rapidamente, e posteriormente, estendeu-se à Indonésia, mas a primeira patente de produção de borracha sintética (2,3-dimetil-polibutadieno) veio apenas em 1909, pelo alemão Fritz Hoffmann, e sua produção iniciou na empresa Bayer Company em 1911, e em 1916, o processo de produção foi escalonado para escala industrial de borracha metálica, a partir do dimetilbutadieno. Em 1929 e 1930 os alemães Bock e Tschunker desenvolveram processos de fabricação de borracha sintética a partir do butadieno, muito similar ao atual SBR presentes nos pneus [8].

### 3.2. COMPOSTO DE BORRACHA PARA PRODUÇÃO DE PNEU

De um modo geral, as borrachas ou elastômeros são utilizados na forma de “composto”, uma mistura íntima de componentes elastoméricos, cargas, pigmentos, plastificantes, catalisadores, agentes de proteção etc. Sua composição está relacionada com o objetivo da aplicação [9]. O Tabela 2 representa uma formulação genérica de borracha, onde os reagentes estão classificados conforme sua função na formulação.

**Tabela 2** - Componentes de uma formulação de borracha segundo sua função [10].

Formulação	
Função	Exemplos
Elastômeros	NR, SBR, NBR
Promotores da vulcanização (Ativadores)	Óxido de zinco, ácido esteárico
Catalisadores	MBTS, MBT, TMTD, TMTM
Agentes de cura ou vulcanização	Enxofre, peróxidos orgânicos
Agentes de proteção	Antioxidantes fenólicos ou amínicos
Auxiliares de processo	Sabões de ácidos graxos ou ésteres
Cargas	Negro de fumo, sílica precipitada, argilas
Plastificantes	Óleos minerais, ftalatos
Outros ingredientes	Pigmentos, agentes de expansão, retardadores

A elaboração de um composto de borracha é feita através de adição e mistura de aditivos ao elastômero e posterior vulcanização. A mistura permite a incorporação completa dos ingredientes sólidos, bem como a dispersão uniforme destes ingredientes na borracha. Essa preparação pode ser realizada em misturadores abertos ou cilindros e misturadores fechados do tipo Bambury ou Haake [10,11,12]. A quantidade de cada ingrediente é expressa em phr (parts for hundred of rubber), que significa partes por cem de borracha [10].

### 3.3. O PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO

A vulcanização, ou reação de reticulação, denomina-se cura e as substâncias que promovem a reticulação são os agentes de cura. É nesse processo que as macromoléculas do elastômero são interligadas para formar uma rede tridimensional, o que reduz a mobilidade e movimento devido às ligações cruzadas entre estas. É aplicável para elastômeros com saturações na cadeia principal ou em grupos laterais [10,13] e podem ser formadas por um grupo de átomos de enxofre em uma cadeia curta ou por um único átomo de enxofre podendo estes serem ainda doados por compostos orgânicos capazes de liberar átomos de enxofre. Peróxidos orgânicos, resinas e íons metálicos polivalentes também são utilizados para formação de estruturas elastoméricas tridimensionais [10,12,14].

Quando uma borracha é sujeita a vulcanização, essa é convertida em um sistema termoendurecível que é ligeiramente reticulado, com um peso molecular ( $M_w$ ) entre cada reticulação de aproximadamente 10.000. Isso deixa a maior parte da cadeia de borracha livre e, como consequência, a temperatura de transição vítrea do material fica abaixo da temperatura ambiente. Isso dá a borracha suas propriedades únicas, ou seja, excelente flexibilidade, alta elasticidade e muito boa absorção de energia [2].

No processo de vulcanização industrial, a taxa de vulcanização e a eficiência de reticulação são geralmente melhoradas usando catalisadores, ativadores e co-ativadores. Atualmente, os catalisadores mais comumente empregados são quinonas, aminas, benzotiazóis, sulfenamidas, tiurames e ditiocarbamatos. Exemplos são mercaptobenzotiazol (MBT), N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) e dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD). Ativadores são derivados de metais inorgânicos (por exemplo, óxidos ou hidróxidos de metais) usados em conjunto com co-ativadores (geralmente ácidos graxos ou derivados, como ácido esteárico, StH), capazes de formar adutos com catalisadores e aumentar ainda mais sua eficiência. Conforme observado anteriormente, o ZnO é considerado o ativador mais eficiente para a vulcanização do enxofre, onde desempenha um papel principal tanto nas primeiras etapas, melhorando a cinética da reação de cura, quanto no final, promovendo a formação de ligações cruzadas curtas de sulfeto com a obtenção de maiores densidades de reticulação [15]. Mostoni et al. (2019), após considerar diversos estudos, reconhecem que na primeira parte da reação de ativação, o co-ativador, o catalisador e outros agentes de cura formam complexos ativados que na segunda parte, desempenham um papel catalítico na aceleração da formação dos produtos reticulados.

Em resumo, há um amplo consenso sobre o mecanismo geralmente aceito de vulcanização de enxofre acelerada, mesmo que diferenças importantes permaneçam. As reações de vulcanização podem ser divididas em três subcategorias conforme Tabela 3.

**Tabela 3** - Subcategorias das reações de vulcanização [16].

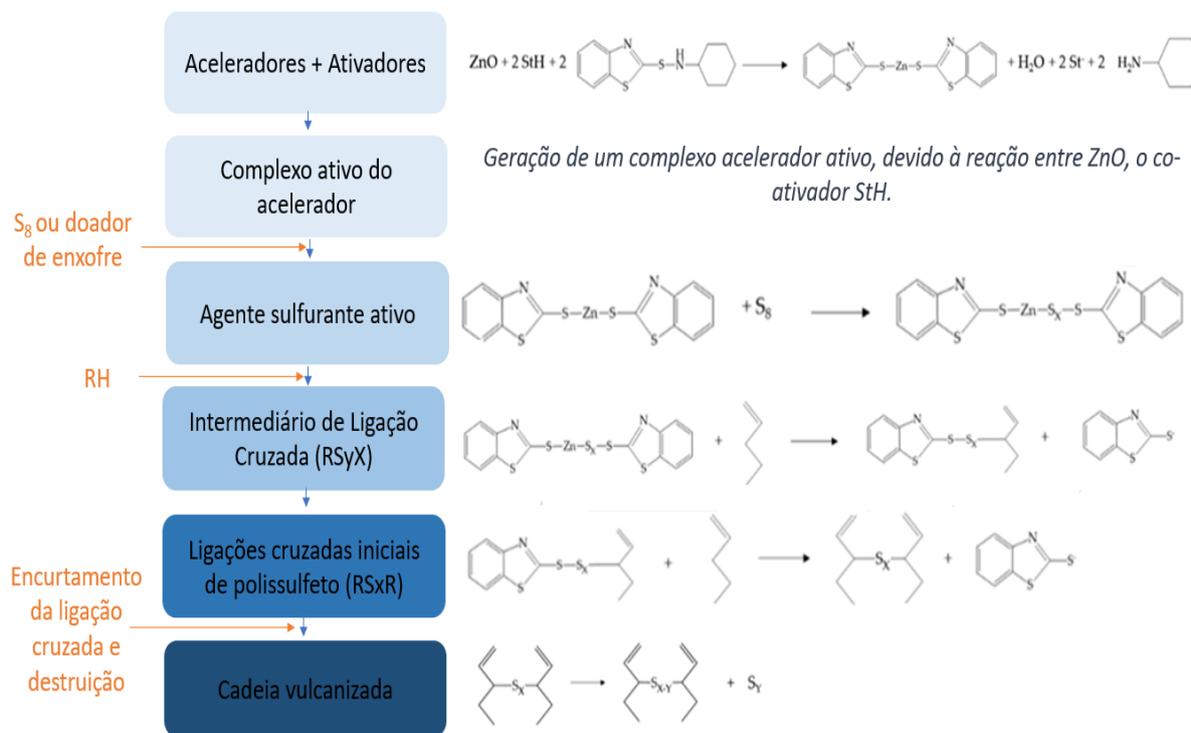
<b>Química do Acelerador</b>	<b>Química de Reticulação</b>	<b>Química Pós-Reticulação</b>
Envolve as reações que levam à formação de um agente sulfurante ativo.	Inclui reações que levam à formação de reticulações.	Envolve reações que levam ao encurtamento da reticulação e degradação da reticulação.

Na primeira etapa da vulcanização acelerada do enxofre, há a formação de um complexo catalisador ativo, que subsequentemente reage com o enxofre molecular e forma uma distribuição de espécies sulfuradas. Estas espécies de sulfuração ativadas reagem com um sítio insaturado, em particular um carbono alílico, na cadeia de borracha, e formam precursores de reticulação, que são grupos pendentes polissulfídicos terminados em catalisador ligados à cadeia de borracha. Esses precursores de reticulação reagem subsequentemente com locais insaturados adicionais na cadeia de borracha, resultando em reticulações polissulfídicas. Essas reticulações polissulfídicas, por vezes, dessulfuram em tempos mais longos, e formam reticulações mais curtas ou degradam para sulfetos cíclicos ou outras modificações da cadeia principal, que podem causar a deterioração de longo prazo das propriedades do vulcanizado. Há diversas estruturas químicas para redes vulcanizadas de enxofre [16].

Na Figura 3 há uma proposta de divisão da reação de vulcanização em diferentes etapas consecutivas, bem como um esboço de reações envolvidas na presença de óxido de zinco (ZnO), ácido esteárico (StH) e N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS).

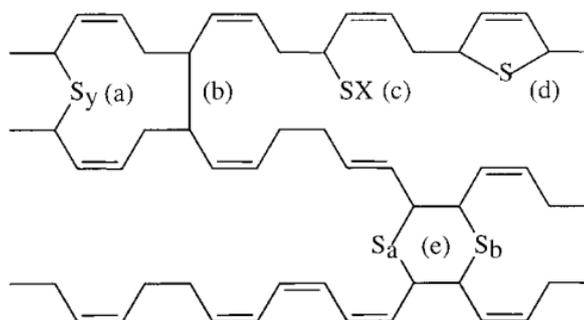
O teor de átomos de enxofre do catalisador, aumenta na presença do ZnO (óxido de zinco) e StH (ácido esteárico), favorecendo a formação do complexo e a inserção do enxofre. Os complexos zinco-catalisador reagem com hidrogênios alílicos da cadeia insaturada, forma os precursores de reticulação. O complexo enxofre-zinco no complexo tem um caráter nucleofílico devido à presença do zinco. A presença de aminas, liberadas em presença de algum constituinte da borracha com o ácido esteárico, há um aumento da nucleofilidade do enxofre no complexo, reforçando sua solubilidade e reatividade, aumentando a taxa de formação do precursor de reticulação, a qual pode ser controlada pela adição de pequenas quantidades de um co-

catalisador, que podem diminuir a resistência ao tempo de pré-vulcanização (scorch), porém aumentam significativamente a velocidade de cura.



**Figura 3** - Processo de vulcanização em diferentes etapas consecutivas exemplificado em reações com a presença de ZnO e StH como o ativador e coativador, respectivamente e CBS como catalisador [Traduzido e adaptado de 15, 17]

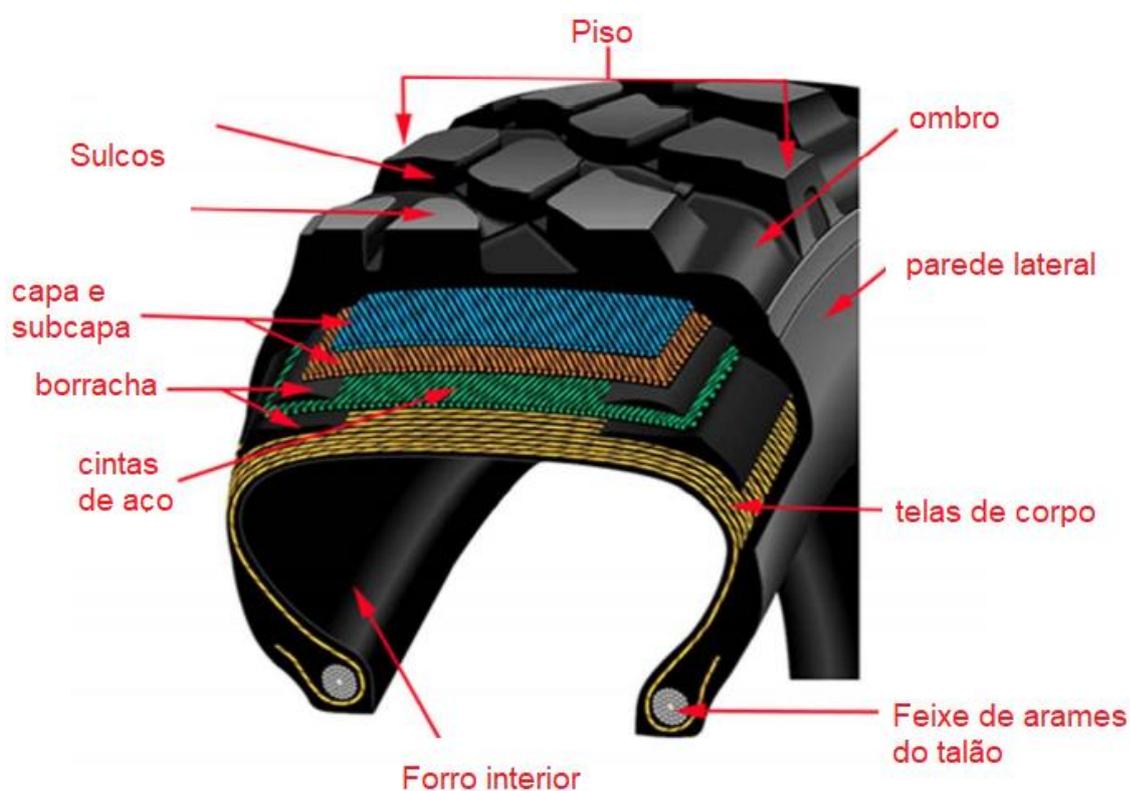
A distribuição do comprimento das reticulações impacta na estabilidade térmica e, portanto, as propriedades finais dos vulcanizados. Na Figura 4 há exemplo de várias estruturas químicas de reticulações presentes na borracha.



**Figura 4** - Várias estruturas químicas encontradas na vulcanização acelerada do enxofre. (a) reticulações de enxofre ( $y = 1$  mono,  $y = 2$  di e  $y > 2$  reticulações de polissulfeto); (b) reticulação carbono-carbono; (c) sulfureto de catalisador pendente em que X é a porção catalisadora; (d) sulfureto cíclico; e (e) reticulações vicinais que têm pontos de junção em cadeias de olefinas comuns e constituem apenas uma reticulação elasticamente eficaz [16, 18].

### 3.4. O PRODUTO PNEU E A RECICLAGEM

Em 1845, o primeiro modelo pneumático do mundo foi inventado pelo engenheiro escocês Robert William Thomson na Grã-Bretanha (Figura 1), em 1888, John Boyd Dunlop introduziu o pneu pneumático (Figura 2). Esta invenção e suas primeiras aplicações foram para pneus de bicicleta. Nos anos seguintes, inúmeras melhorias e desenvolvimentos foram feitos nos pneus. Um pneu é composto de 40–50% de materiais emborrachados, como borracha bruta (NR, SBR, etc), 20–30% de enchimento (negro de fumo, sílica, etc), 5–10% de fibra (rayon, poliéster, aço, etc) e finalmente uma pequena porcentagem de agentes de vulcanização. Uma visão geral dos componentes do pneu é ilustrada na Figura 5 [1].



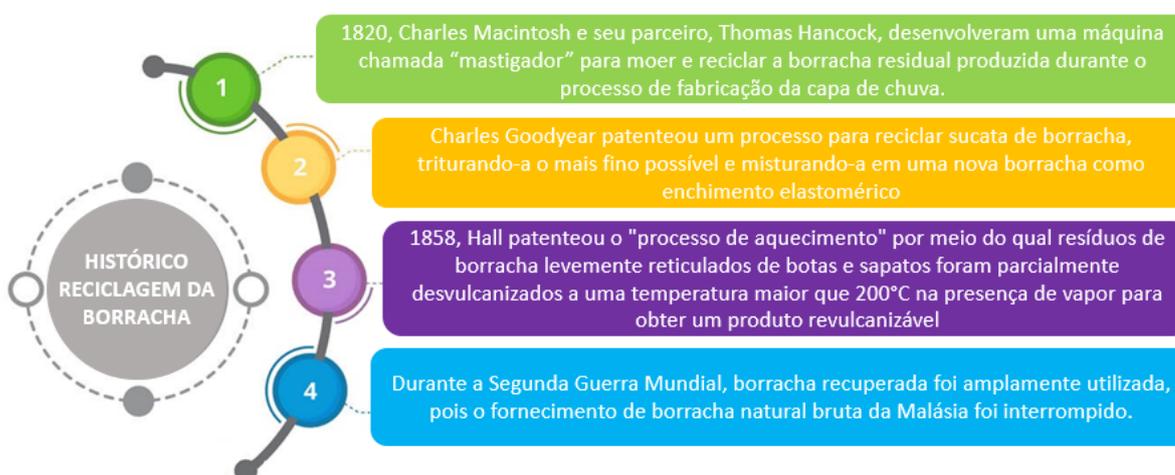
**Figura 5** - Componentes do pneu em vista em corte [Traduzido e adaptado de 1,4].

É compreensível que a complexidade da composição de um pneu dificulta muito suas vias de reciclagem. Na Tabela 4 há uma listagem de borrachas utilizadas em componentes de pneus e suas aplicações.

**Tabela 4** - Borrachas utilizadas em componentes de pneus e suas aplicações [Traduzido e adaptado de 1, 4].

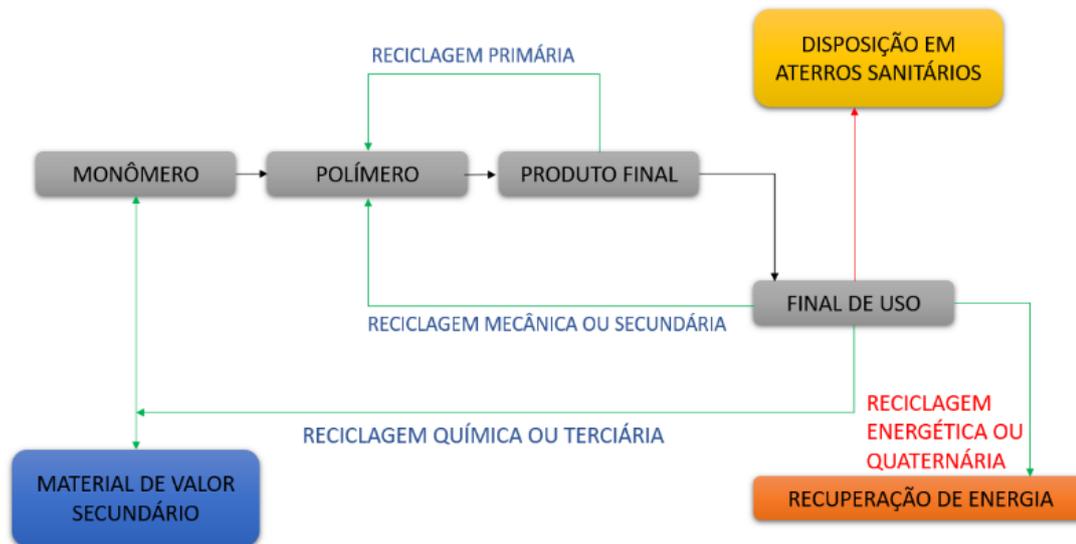
Componente	Aplicações	Borracha
Piso	O piso é projetado e composto para resistir à abrasão, tração, baixa resistência ao rolamento e durabilidade.	NBR, SBR, BR
Forro Interno	Projetado para manter a impermeabilidade ao ar no pneu.	IIR, BIIR, CIIR,
Cinta	As cintas são camadas de borracha revestidas com fibra de vidro têxtil ou aço, que envolvem as camadas circunferencialmente.	NR
Parede Lateral	Área mais fina do pneu; resistência ao intemperismo, ozônio e fadiga.	NR, BR, EPDM
Carcaça	Parte estrutural do pneu que suporta o bloco do piso.	NR, BR, SBR
Talão	Atua como uma transferência de carga entre o aro e o pneu.	NR
Capa de lonas	As lonas fornecem resistência à tração à pressão de inflamento ao longo da direção do cabo	NR, BR

A reciclagem da borracha é quase tão antiga quanto a própria fabricação da borracha. A Figura 6 contém um resumo histórico desse processo.



**Figura 6** - Histórico reciclagem da borracha [traduzido e adaptado de 1].

Assim como outros polímeros, é possível dividir os processos de reciclagem para resíduos de borracha em quatro grandes categorias. Na Figura 7 há um esquema mostrando as quatro categorias de reciclagem (primária, secundária, terciária e quaternária).



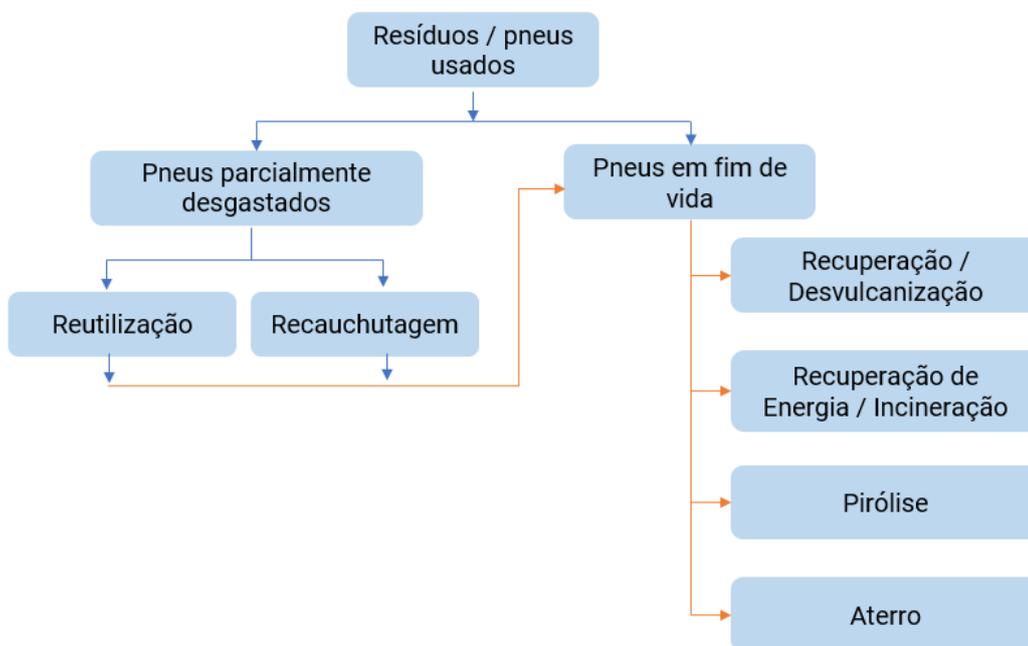
**Figura 7** - Esquema reciclagem de polímeros [Traduzido e adaptado de 19].

A reciclagem primária envolve o uso do mesmo produto sem mudanças essenciais em um novo ciclo de uso (por exemplo, embalagens recarregáveis após a limpeza). A reciclagem secundária (mecânica) implica a aplicação do material utilizado, sem alteração da estrutura química, para uma nova aplicação. A reciclagem terciária (química) implica que a estrutura química do material é alterada, o que significa que os produtos químicos resultantes podem ser usados para produzir o material original novamente. A reciclagem quaternária (energética) refere-se à recuperação do conteúdo de energia dos polímeros.

A incineração visando a recuperação de energia é atualmente considerada a mais eficaz para reduzir o volume de materiais orgânicos. Embora os polímeros sejam, na verdade, fontes de energia de alto rendimento, esse método foi amplamente acusado de ecologicamente inaceitável devido ao risco à saúde de substâncias tóxicas transportadas pelo ar, por exemplo, dioxinas (no caso de polímeros contendo cloro) [19]. Entre os processos de reciclagem mais populares para a borracha, estão as *rotas secundárias* (geração de borracha fragmentada incorporada a uma ampla gama de novos produtos) e a *rotas quaternárias* (importância industrial é evidente a partir da proporção muito alta de resíduos de pneus, particularmente em países como os EUA) [2].

### 3.4.1 Tecnologias de Reciclagem de Pneus

Para a reciclagem de pneus, a pesquisa e o desenvolvimento na área de reciclagem resultaram nas tecnologias de incineração, pirólise, recuperação e pulverização. A Figura 8 apresenta o fluxograma de reciclagem de pneus usados inservíveis.



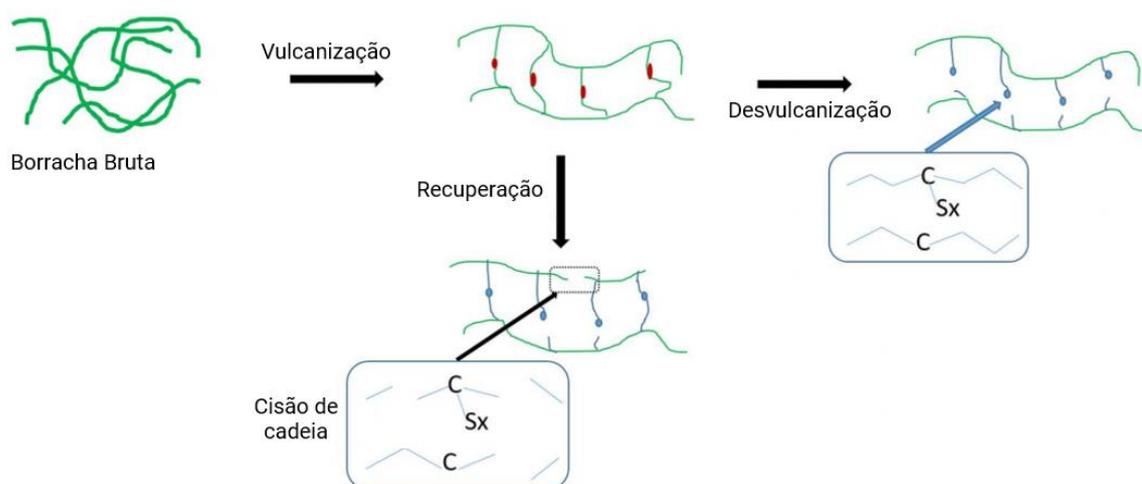
**Figura 8** - Fluxograma de aproveitamento de pneus inservíveis [traduzido e adaptado de 1, 20].

Os pneus são divididos em dois grandes grupos: um onde há os pneus parcialmente desgastados, outro com os inservíveis, que já não é mais seguro ou viável ser utilizado como pneu. Os parcialmente desgastados, podem ser reutilizados ou recauchutados (repondo e vulcanizando a camada superior de borracha da banda de rolamento). Esses mesmos pneus também se juntam aos inservíveis ao final de seu ciclo, e podem ser destinados a recuperação, incineração, pirólise ou aterro [1, 20, 21].

Na incineração há a queima completa de resíduos de pneus para geração de energia em fornos de cimento, para produção de vapor, energia elétrica, celulose, papel, cal e aço. Na pirólise há a decomposição do componente de borracha na presença de calor e ausência de oxigênio, e o que evita a oxidação, e possibilita a obtenção de óleo de pirólise, negro de fumo etc. No aterro, esses pneus são depositados como resíduo sólido, o que no Brasil é proibido [1, 21].

Para o processo de recuperação, a borracha é dividida, havendo cisão da cadeia principal por calor na presença de produtos químicos ou vapor de alta pressão. Os resíduos, na forma vulcanizada, não sofrem modificação e não são separados dos demais compostos. A desvulcanização, já visa a quebra seletiva das reticulações de sulfeto nos vulcanizados com cisão mínima da cadeia principal. No processo de regeneração (desvulcanização), a borracha é separada dos outros componentes e desvulcanizada, o arame e a malha de aço são recuperados como sucata de ferro qualificada, o tecido de nylon é recuperado e utilizado como reforço em embalagens de papelão [1, 21].

A Figura 9 mostra uma ilustração da vulcanização, desvulcanização e recuperação, onde na vulcanização há a formação de ligações cruzadas (crosslinks) com enxofre entre as cadeias poliméricas, na recuperação a cisão aleatória dessas cadeias e na desvulcanização, o rompimento das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.



**Figura 9** - Esquema de vulcanização, desvulcanização e recuperação [Traduzido e adaptado de 1, 22].

### 3.5. DESVULCANIZAÇÃO

A ASTM STP 184 A define desvulcanização como “uma combinação de despolimerização, oxidação e aumento da plasticidade” [22]. Em outras palavras, desvulcanização é o processo de clivagem de ligações cruzadas monossulfídicas (C – S – C), dissulfídicas (C – S – S – C) e polissulfídicas (C – S<sub>x</sub> – C) de borracha vulcanizada [23, 24].

Para realizar o processo de desvulcanização, a borracha deve ser reduzida de tamanho para aumentar a área superficial. O corte de resíduos de borracha de pneu é uma tarefa difícil, tanto pela presença de arame de aço no pneu, quanto pela tenacidade e alta resiliência da

borracha. O tipo de máquina ou condições do processo determinam o tamanho dos pneus picados. Normalmente, várias operações sucessivas de corte ou moagem devem ser realizadas para chegar ao produto. As máquinas mais populares consistem em conjuntos de lâminas circulares espaçadas em pares de eixos contra-rotativos, onde as lâminas contra-rotacionam de maneira sobreposta. Entre os processos de moagem, a criogênica, a moagem úmida e a moagem ambiente são os métodos de moagem mais familiares [1].

A desvulcanização completa da borracha reticulada curada com enxofre é complexa e, às vezes a despolimerização (quebra da ligação C – C) ocorre junto com a clivagem das ligações C – S ou S – S através da oxidação da borracha pela combinação de calor, pressão, agentes químicos e ação mecânica de cisalhamento. Idealmente, qualquer sistema de desvulcanização deve tentar remover todos os três tipos de reticulações da matriz de borracha (mono, di e polissulfídicos). A qualidade da desvulcanização da borracha depende da alta proporção de quebra das reticulações para a cadeia polimérica fluir livremente [2].

Há uma série de estudos em Forrest (2014), que citam Tobolsky (1965), Murakami e Ono (1979) por caracterizar no passado a natureza e as propriedades das ligações de enxofre, destacando os mecanismos e rotas que tinham o potencial de clivar seletivamente as reticulações de enxofre sem danificar as próprias moléculas de borracha. Para eles há a existência de três mecanismos principais que podem ser utilizados na desvulcanização de borrachas curadas com enxofre [2].

Os três mecanismos que o estudo se refere são: Diferenças nas energias de ligação, diferenças na rigidez ao cisalhamento e diferenças na reatividade química. As diferenças nas energias de ligação que estão associadas aos diferentes tipos de ligações dentro das ligações cruzadas e ligações carbono-carbono da cadeia principal da molécula de borracha são sutis, sendo as ligações carbono-enxofre e enxofre-enxofre com energias de dissociação mais baixas. Na Tabela 5 são apresentadas as energias e as constantes elásticas de ligações [1, 2]. As constantes de elasticidades das ligações enxofre-enxofre (S-S) são inferiores as constantes de ligações carbono-carbono (C-C) e carbono-enxofre (C-S). Essa diferença de elasticidade, reflete em uma maior rigidez nessas ligações enxofre-enxofre (S-S), e são mais suscetíveis a quebras mediante a aplicação de uma força de cisalhamento [1, 2]. Também existem diferenças entre as propriedades químicas subjacentes e estruturas atômicas dos diferentes tipos de ligações que estão presentes na matriz de borracha. Caso forem usados agentes químicos com

afinidade as ligações enxofre-enxofre e enxofre-carbono, combinados com o calor, esta diferença na reatividade também pode ser explorada para atingir a desvulcanização [1, 2].

**Tabela 5** - Energias de ligação em ligações cruzadas de enxofre e borracha moléculas [Traduzido e adaptado de 1,2 ,19].

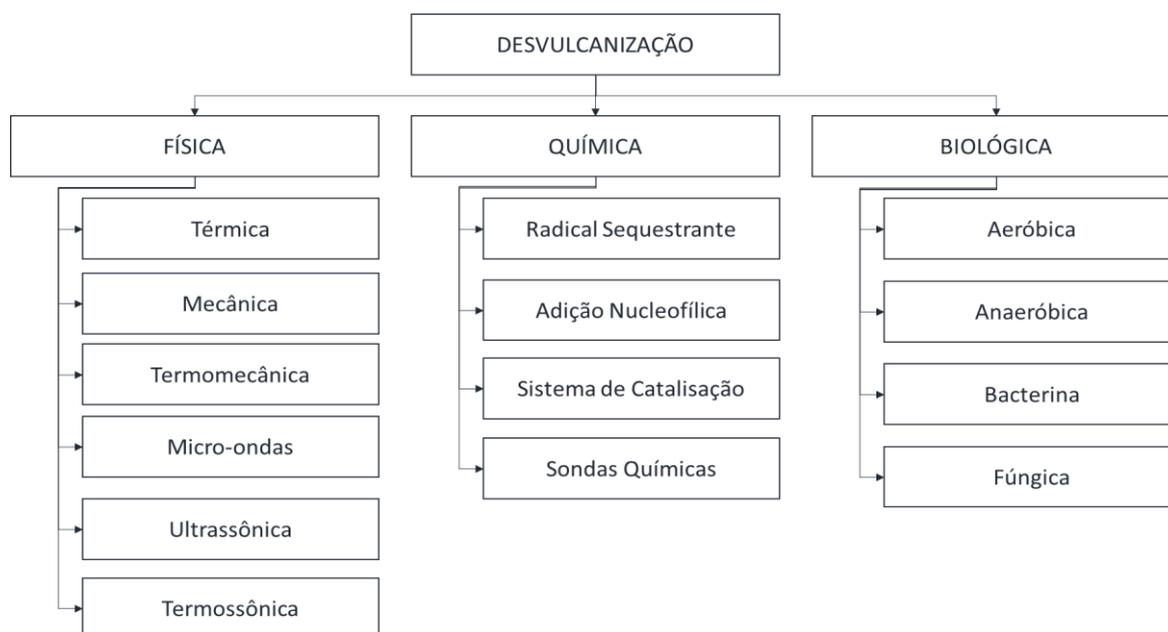
Tipo de Ligação	Energia de Ligação (KJ mol <sup>-1</sup> )	Constantes Elásticas de Ligações (N m <sup>-1</sup> )	Localização na Borracha
S - S	270	≈3	Dissulfeto e polisulfeto
C - S	310	Valor intermediário	Mono sulfeto de ligação cruzada
C - C	370	≈100	Ligações da cadeia principal da molécula de borracha

Além das propriedades citadas, outra propriedade das ligações cruzadas em borrachas curadas com enxofre, a qual foi explorada com sucesso para alcançar a desvulcanização é a suscetibilidade dos átomos de enxofre ao ataque biológico por bactérias quimiolitotróficas. Essas bactérias consomem seletivamente os átomos de enxofre, resultando em dessulfuração da borracha e a uma redução correspondente na densidade da reticulação. As bactérias não são capazes de migrar através da borracha em um grau significativo, de modo que o efeito geralmente está localizado na superfície da borracha. Essa necessidade de contato íntimo com os átomos de enxofre é suprida com uma maior área de contato, por exemplo, pelo uso de pó de borracha muito fino [2].

### 3.6 MÉTODOS DE DESVULCANIZAÇÃO

Existem vários métodos e processos que foram desenvolvidos para reutilizar resíduos de borrachas de pneus inservíveis baseados nos mecanismos citados no item anterior. Saputra et al. (2021), divide em 3 categorias a desvulcanização: física, química e biológica. A Figura 10 traz essa proposta de divisão. Independente da divisão, há alguns processos que usam um único mecanismo, outros, para sua otimização comercial, utilizam mais de um processo. Isso ocorre porque as diferenças inerentes entre as ligações nas moléculas de borracha e as ligações nas reticulações de enxofre infelizmente não são tão grandes a ponto de ser fácil a tarefa de seletividade.

Para reciclar borracha, a rede formada por ligações enxofre-carbono ou enxofre-enxofre entre cada cadeia de polímero tem que ser quebrada. No entanto, nas tecnologias de recuperação usadas atualmente, ligações carbono-carbono dentro das cadeias de polímero também são destruídas. O desafio é desenvolver um processo que encontre o equilíbrio correto entre a destruição eficiente das ligações cruzadas, resultando em danos mínimos às moléculas de borracha [1, 2, 23].



**Figura 10** - Divisão de Categoria de Desvulcanização [Traduzido e adaptado de 25].

Martin Forrest (2014), apresenta algumas das empresas envolvidas na desvulcanização, listados na Tabela 6, deixando claro que, como em qualquer setor comercial complexo, a situação muda constantemente, com empresas entrando e saindo do mercado, ou mudando a tecnologia que utilizam.

**Tabela 6** - Organizações associadas à desvulcanização de borracha residual [Traduzido e adaptado de 2].

<b>Organização</b>	<b>Localização</b>	<b>Tipo de processo</b>
BF Goodrich Company	EUA	Químico / mecânico
Exxon	EUA	Químico / mecânico
Goodyear Tire , Rubber Company	EUA	Gama de processos
Green Rubber	EUA	Químico / mecânica
Revultec	EUA	Químico
University of Akron	EUA	Ultrassônico

Redwood Rubber	EUA	Ultrassônico
NRI Industries	Canadá	Mecânico
Polymer Recyclers	Reino Unido	Mecânico
Watson Brown HSM	Reino Unido	Mecânico
H S Polymer Reprocessing	Reino Unido	Mecânico
RecyclaTech	Reino Unido	Microbiológico
Revolcon	Alemanha	Mecânico
Marangoni	Itália	Térmico
Rubber Resources	Países Baixos	Químico
Elast-Teknologi	Rússia	Térmico / mecânico
UAB Devulco/Institute of Chemistry	Lituânia	Cisalhamento/ Químico
Levgum	Israel	Químico / mecânico
Sumitomo Rubber Industries	Japão	Microbiológico
Toyota R,D Labs	Japão	Térmico / mecânico
SRI Elastomers	Malásia	Sistema próprio
<p>Esta coluna fornece apenas uma indicação do tipo de processo. Para exemplo, aqueles denominados "mecânicos" também muitas vezes envolvem calor como parte do processo que está sendo usado.</p>		

As características típicas de alguns métodos de desvulcanização para borrachas de pneus inservíveis estão disponíveis na Tabela 7.

**Tabela 7** - Métodos de desvulcanização e a base de processamento de acordo com as borrachas de pneu [Traduzido e adaptado de 1, 4, 5].

<b>Método de Desvulcanização</b>	<b>Processo Básico</b>	<b>Borrachas</b>
Térmico <sup>b</sup>	Cisão de reticulação induzida por calor	NR, SBR, BR
Térmico com produtos químicos <sup>b</sup>	Reações químicas direcionadas em temperatura elevada	SBR, NR, BR
Mecânico <sup>a</sup>	Cisão de reticulação induzida por cisalhamento	NR, SBR, EPDM, IIR
Mecânico com produtos químicos <sup>a</sup>	Cisalhamento / desvulcanização química	SBR, EPDM, IIR

Termomecânica com produtos químicos	Combinação de calor, cisalhamento e reações químicas para quebrar ligações cruzadas	EPDM, SBR, NR
Ultrassônico	Energia de ultrassom usada para quebrar ligações cruzadas	NR, SBR, IIR, BR
Micro-ondas	Energia gerada por micro-ondas	NR, SBR, BR
Microbiológico	Micro-organismos	NR, SBR, BR
<sup>a</sup> Também operado próximo ao ambiente ou por calor introduzido, por exemplo, por extrusora aquecida. <sup>b</sup> Não comercializado: usado apenas para fins de pesquisa.		

Cada método possui sua particularidade, e sua aceitabilidade deve estar associada ao destino do produto desvulcanizado. Esses processos são desenvolvidos principalmente com vistas à produção de uma borracha processável, e menos em manter a funcionalidade do material intacta, por isso o fechar o ciclo, do pneu ao pneu, torna-se muito complexo. Para a desvulcanização, os considerados mais eficientes, são o método químico, o método de micro-ondas, o método ultrassônico, o método biológico, o método térmico e o método mecânico, [2].

### 3.6.1 Método Químico

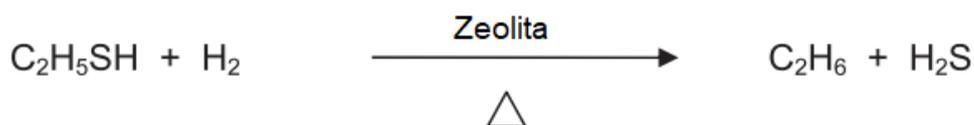
As propriedades da borracha desvulcanizada são afetadas principalmente pelas forças físicas intensas. Sob forte cisalhamento e altas temperaturas, várias reações ocorrem, causando tanto a cisão das ligações cruzadas, como da cadeia principal. Para Myhre et al. (2012), o uso de agentes químicos eficazes em baixas concentrações, introduz novas vias para uma desvulcanização mais rápida, sendo mais seletivos para a clivagem das ligações cruzadas. A maioria dos processos de recuperação industrial utiliza agentes químicos [26]. A função desses agentes químicos é iniciar a clivagem das ligações cruzadas de enxofre, ou encerrar as cadeias de radicais livres formadas como resultado da clivagem das ligações C-S, S-S e C-C. Há diversos agentes químicos orgânicos e inorgânicos para esse fim. Os orgânicos reagem de acordo com dois mecanismos diferentes, radicalar ou nucleofílico, e os inorgânicos no geral, reagem de acordo com uma reação catalítica [26].

Os agentes orgânicos que reagem por mecanismo radicalar, são dissulfetos, tióis, fenóis e compostos fenólicos que são adicionados para eliminar os radicais formados durante o processo de recuperação. No mecanismo nucleofílico, os agentes de recuperação geralmente têm um único par de elétrons. Tióis e aminas são exemplos desses tipos de compostos, sendo as aminas os nucleófilos mais fortes. Os tióis são compostos nucleofílicos e podem atuar como

agentes de transferência de hidrogênio. Diferenças em aminas como tipos (primária, secundária ou terciária), impedimento estérico, basicidade, presença de alfa-hidrogênio e a concentração podem influenciar diretamente a reação de recuperação [26, 27, 28, 29].

Os agentes inorgânicos como haletos metálicos, metais alcalinos e zeólitas reagem por mecanismos catalíticos. Os haletos metálicos auxiliam a degradação oxidativa de hidrocarbonetos de borracha. A rede da borracha vulcanizada sofre reações de cisão na seguinte ordem: ligações de polissulfeto; ligações de monossulfeto; ligações carbono-carbono [26, 30]. O uso de metais alcalinos para quebrar as ligações cruzadas na borracha foi patenteado em 1997 [31]. Neste processo, pneus gastos e resíduos da fábrica de pneus foram desvulcanizados por dessulfurização em um solvente, como tolueno, nafta, benzeno, ou ciclohexano na presença de sódio. O metal alcalino cliva monossulfídico, dissulfídico e ligações cruzadas polissulfídicas do material inchado suspenso em cerca de 300 ° C na ausência de oxigênio. No entanto, este processo é muito questionável em termos de impacto ambiental, toxicidade dos produtos químicos e custos [26].

No processo com zeólitas, esses sólidos microporosos de estrutura regular, que tem a capacidade de selecionar moléculas com base principalmente em uma exclusão de tamanho, acomodam vários tipos de cátions, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e outros que são fracamente ligados e trocados com facilidade. As zeólitas são catalisadores na tecnologia petroquímica para hidrodessulfuração. A hidrogenólise, hidrodessulfuração por zeólitas como catalisador, é uma reação de hidrogenação e resulta na clivagem de uma ligação química do tipo  $\text{C} - \text{X}$ , onde C é um átomo de carbono e X é enxofre, nitrogênio ou oxigênio. Os íons hidrogênio formados pela zeólita são capazes de atacar o enxofre, resultando na formação de sulfureto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Figura 11. No entanto, os íons de hidrogênio são poderosos e podem facilitar o craqueamento de hidrocarbonetos, uma reação indesejada para desvulcanização [26].



**Figura 11** - Modelos esquemáticos simplificados para zeólitas (aluminossilicatos) [Traduzido de 26].

Os agentes para cisão seletiva de ligações cruzadas de enxofre são reagentes de tiol-amina, iodeto de metila, trifetilfosfina, hidreto de alumínio e lítio, íons hidroxila, Níquel de Raney e dibutil fosfato de sódio. A maioria dessas sondas químicas são agentes para cisão

seletiva de ligações cruzadas de enxofre atuam por meio de reações de deslocamento nucleofílico. Essas substâncias químicas são usadas nos processos de recuperação, apresentado na Tabela 8 [32].

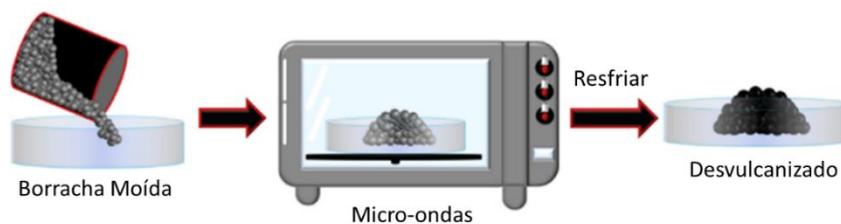
**Tabela 8** - Propriedades das Diferentes Sondas Químicas [Traduzido e adaptado de 26, 32].

<b>Nome das sondas químicas</b>	<b>Mecanismo</b>
Trifenilfosfina	Polissulfetos transformados em monossulfetos e em menor grau para ligações dissulfídicas
Di-n-butil fosfito de sódio	As ligações cruzadas de dissulfeto e polissulfeto são quebradas
Propano-tiol / piperidina	Ligações polissulfídicos estão quebrados
Hexano-1-tiol	Ligações polissulfídicas e dissulfídicas são quebradas
Ditiotreitol	As ligações dissulfeto se dividem em dois grupos tiol
Hidreto de alumínio e lítio	As ligações dissulfeto e polissulfeto são quebradas
Fenil lítio em benzeno	As ligações polissulfeto e dissulfeto são quebradas
Iodeto de metila	As ligações monossulfídicos estão quebrados

As principais desvantagens das sondas químicas são a toxicidade dos aditivos e as condições de reação que os tornam difíceis de serem aplicados em uma escala industrial [26].

### 3.6.2 Método de Micro-ondas

O processo de micro-ondas pode ser considerado uma forma de desvulcanização térmica. O uso de energia de micro-ondas para desvulcanizar a borracha, através do movimento molecular dentro da borracha, resulta na geração de calor. Se o processo for controlado com precisão, a energia de micro-ondas pode quebrar seletivamente as ligações enxofre-enxofre dentro das reticulações em borrachas curadas com enxofre com base nas energias de ligação relativas (Tabela 1). Na Figura 12 há a ilustração do processo por micro-ondas.



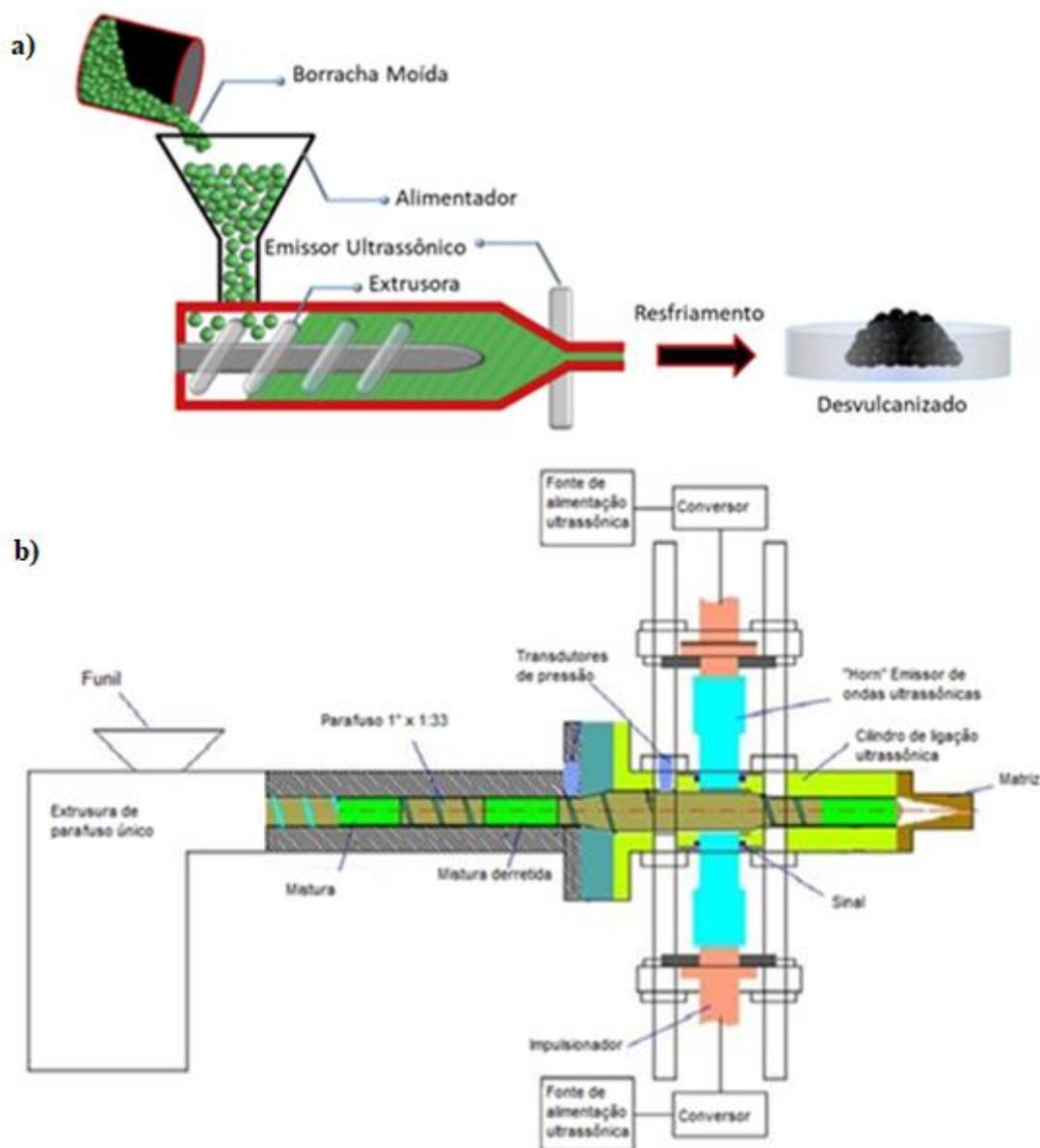
**Figura 12** - Técnica de desvulcanização por irradiação de microondas [Traduzido e adaptado de 25, 33].

Um requisito da técnica é que os compostos de borracha devem ser polares o suficiente para absorver a energia de micro-ondas em uma taxa alta o suficiente para que funcione com eficácia. A borracha do pneu tem características apolares, e devido à sua baixa absorção e espalhamento, é incapaz de absorver a energia de micro-ondas. A adição de partículas como o negro de fumo, favorece a absorção da radiação eletromagnética, através de um fenômeno conhecido como polarização de Maxwell Wagner, e o processo de desvulcanização só pode ser alcançado através dele [34]. O controle de temperatura no processo de desvulcanização por micro-ondas pode ser difícil. O superaquecimento pode ser um problema com compostos à base de borracha de dieno, devido à sua estabilidade térmica limitada. Uma unidade de resfriamento é frequentemente instalada no final do processo para remover o calor e reduzir a possibilidade de degradação e auxiliar no manuseio pós-produção. A maioria das publicações concentram em borrachas que têm alta resistência ao calor, como borracha butílica e borracha EPDM [2]. Em um artigo de revisão, Myhre e MacKillop (2002) afirmam que uma série dos processos que foram desenvolvidos se referem a uma patente da Goodyear Tire and Rubber Company (US 4104205) publicada em 1978 [2, 35].

### 3.6.3 Método Ultrassônico

Os processos ultrassônicos usam a energia fornecida por ondas ultrassônicas para quebrar preferencialmente as ligações enxofre-enxofre nas ligações cruzadas. O mecanismo exato pelo qual o tratamento ultrassônico causa desvulcanização ainda está em estudo. Uma teoria é que a cavitação acústica ocorre dentro da borracha e é o colapso dessas cavidades que causa a desvulcanização, mas o colapso dessas cavidades não são o método principal de desvulcanização, e a degradação da rede ao redor das cavidades também deve ser considerada. Os principais parâmetros que afetam a taxa de desvulcanização são: a amplitude de ondas ultrassônicas, a pressão na zona de desvulcanização e o tempo de residência do material na extrusora. Entre os processos contínuos ultrassônicos de desvulcanização, estão o processo em reator coaxial [36], presente na Figura 13. Nesse processo, uma extrusora de rosca simples com

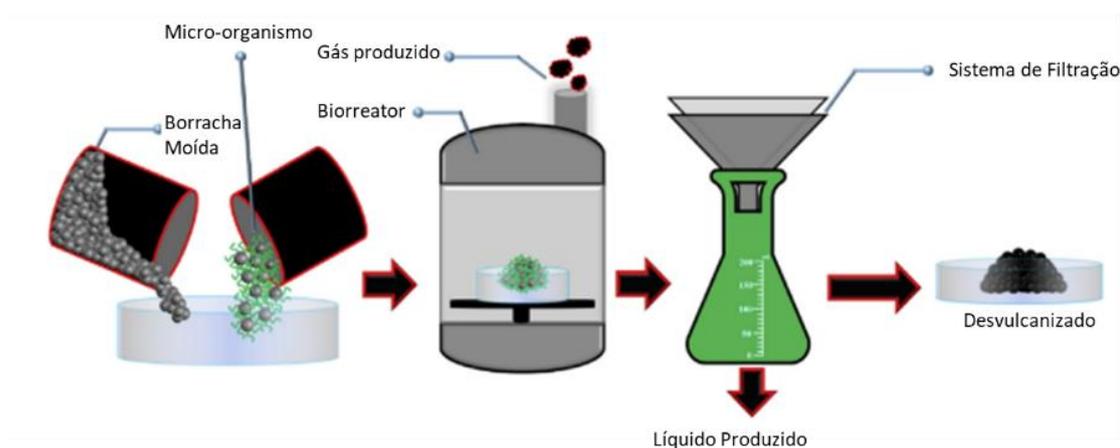
um reator/emissor de ondas (“horn”) de ponta convexa acoplado na saída da matriz de extrusão, coaxialmente ao eixo de rotação da rosca, geram a vibração longitudinal na frequência de 20kHz e amplitudes de onda entre 5-10 mm [2, 9, 36].



**Figura 13** - Desenho esquemático da extrusora ultrassônica. (a) [Traduzido e adaptado de 25] (b) [Traduzido e adaptado de 37]

### 3.6.4 Método Biológico

No método biológico muitas vezes referido como um processo microbiano, bactérias quimiolitotróficas em suspensões aquosas na presença de oxigênio podem ser usadas para atacar seletivamente as ligações cruzadas de enxofre na superfície de partículas de resíduos de borracha. Essa biodegradação tem enxofre elementar, sulfatos, sulfetos e ácido sulfúrico. Exemplos específicos de bactérias que foram usadas para desvulcanizar borracha desta forma incluem espécies de *Thiobacillus*, por exemplo, *T. thiooxidans*. Essas bactérias penetram na superfície da borracha  $<1 \mu\text{m}$  [38]. Por ser principalmente um fenômeno de superfície, a borracha precisa estar finamente moída (por exemplo, malha 200) para ser mais eficaz, e a reação é geralmente realizada em um ambiente com temperatura controlada (biorreator). Outra dificuldade no processo está na borracha moída ter que passar por um processo de lavagem e secagem pós-tratamento, na Figura 14 há uma ilustração do processo.



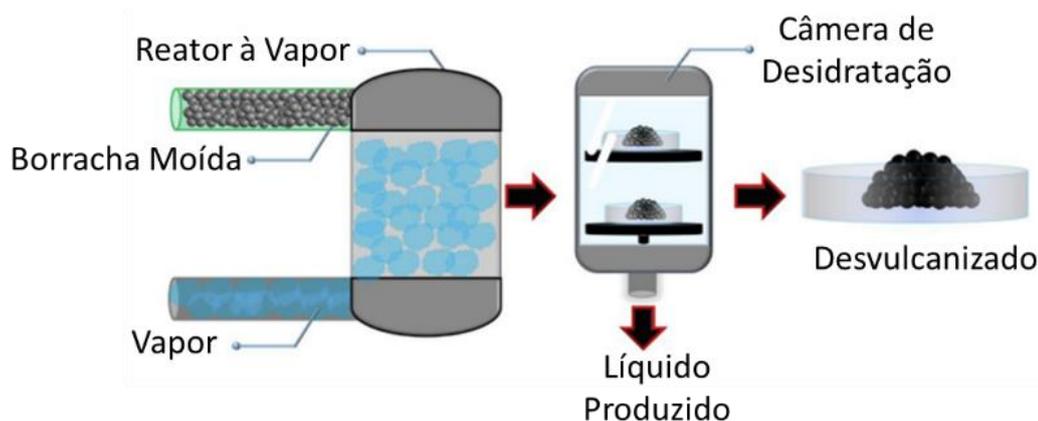
**Figura 14** - Configuração típica de desvulcanização microbiana [Traduzido e adaptado de 25].

Há microrganismo como o *Pyrococcus furiosus* que realiza a desvulcanização em condições anaeróbias. Este tipo de bactéria reduz o enxofre nas ligações cruzadas ao sulfeto de hidrogênio [39]. O *Sulfolobus acidocaldarius*, pode ser usado para clivar seletivamente as ligações carbono-enxofre para gerar compostos de sulfato que permanecem na borracha e assim o enxofre permanece disponível para quaisquer tratamentos de revulcanização [40].

### 3.6.5 Método Térmico

Os processos térmicos têm uma temperatura elevada como denominador comum, que visam a natureza termicamente lábil das ligações enxofre-enxofre nas reticulações. Um vaso de reação comum para realizar este tipo de trabalho é a autoclave. Este é o processo mais antigo,

e é feito por aquecimento de pedaços de borracha, com vapor a 60 psi, como ilustrado na Figura 15. A borracha fica exposta ao vapor e ao ar. O processo completo é realizado em um período de 3 a 4 horas; a temperatura é de 260 ° C durante 1 hora. Após a borracha é resfriada com água, removida e seca, sendo posteriormente amassada em um moinho de dois rolos, produzindo borracha recuperada laminada [33].



**Figura 15** - Processo Térmico de Desvulcanização [Traduzido e adaptado de 25, 33].

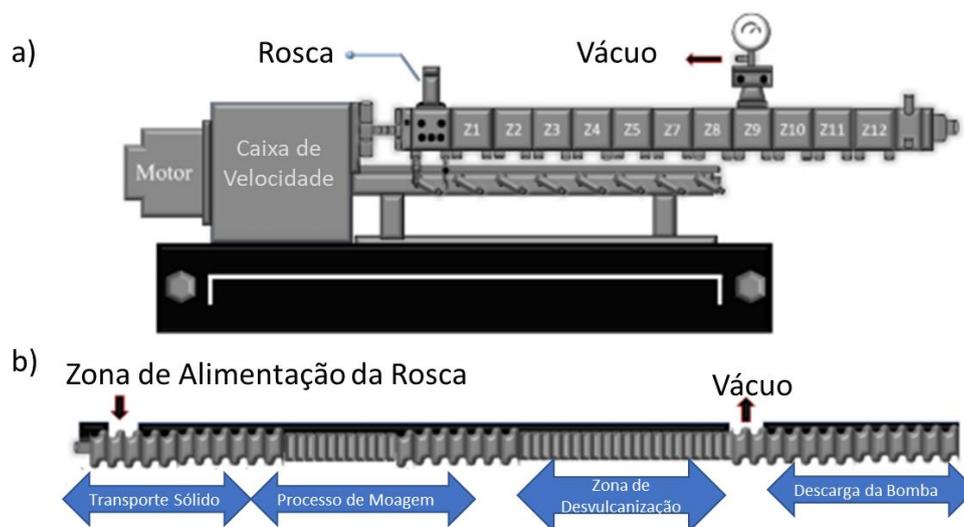
### 3.6.6 Método Mecânico

Os processos mecânicos são aqueles em que a borracha é submetida a altas forças de cisalhamento e, às vezes, a temperaturas acima do ambiente, mas não há uso de nenhum agente químico [2]. Esses processos funcionam principalmente explorando a diferença na elasticidade das ligações enxofre-enxofre presentes nas reticulações, em comparação com as ligações carbono-carbono presentes nas moléculas de polímero da cadeia principal [2]. Esse processo não precisa limitar a borrachas curadas com enxofre, pois muitas vezes há alguma diferença nas propriedades químicas intrínsecas, particularmente com o grau de flexibilidade, associado às ligações químicas presentes nas ligações cruzadas em comparação com as ligações na cadeia principal do polímero [2].

O tipo de equipamento usado terá uma forte influência sobre o processo (contínuo ou em batelada). Para um processo contínuo, normalmente utiliza-se uma extrusora. Para o processo em batelada, um misturador de rolos ou algum outro equipamento especificamente projetado para gerar os altos níveis de cisalhamento que beneficiam este processo [2]. Em comum com os processos térmicos, esses processos podem usar agentes químicos, como fluidos para auxiliar no processamento. Pode ser escolhido um fluido supercrítico que seja compatível com a borracha que está sendo desvulcanizada, de modo que a intumescença dentro do equipamento de

processamento e facilite a desvulcanização. No entanto, é difícil manter o fluido em um estado supercrítico nesses tipos de processos, em função de vazamentos e perdas de pressão, diferente dos vasos selados (por exemplo, autoclaves), usados em processos térmicos [2].

O método utilizando misturador de rolos (moinho de 2 rolos) ou câmara de mistura (ou misturador Brabender) utiliza força mecânica e de cisalhamento contra os vulcanizados em ambiente aberto por cerca de 3 a 15 min. Devido a tal cisalhamento excessivo, a temperatura do processo pode atingir até  $\pm 250^{\circ}\text{C}$ . Este processo é conhecido como método de misturador de lote interno, e traz um benefício econômico por não gerar descarte de resíduos químicos, mas o cisalhamento excepcionalmente alto e o estresse, na maioria das vezes, danificam a estrutura macromolecular da borracha severamente. Esse método de desvulcanização mecânica é antigo, seu avanço é o método de extrusora de parafuso simples / duplo, um equipamento comum, disponível nas indústrias de fabricação de borracha. Essas trabalham de forma contínuas e têm capacidade para produção em massa [25]. A Figura 16 ilustra os esquemas de uma extrusora de parafuso duplo geralmente usada nesse processo.

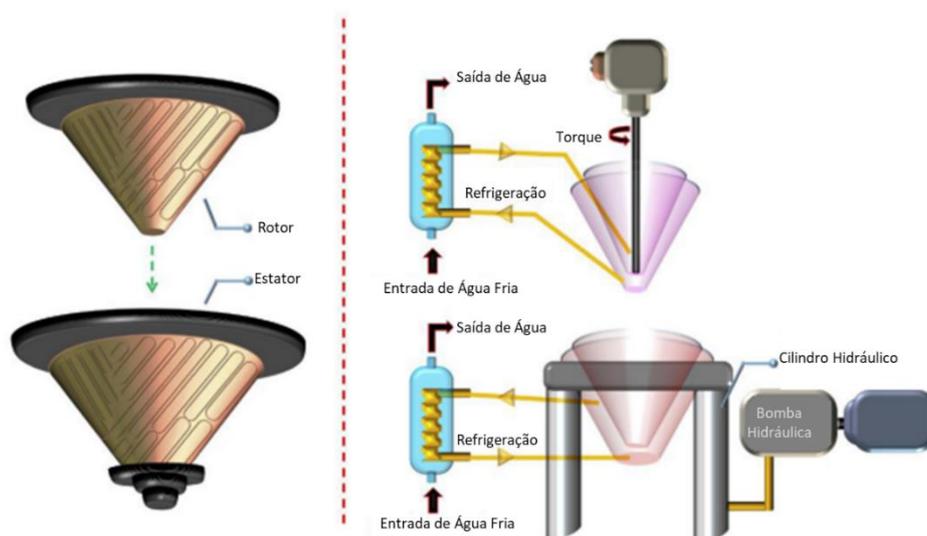


**Figura 16** - Extrusora de parafuso duplo (a) configuração de parafuso externo e (b) interno [Traduzido e adaptado de 25, 41].

Conforme relatado por Sutanto (2006), o primeiro processo contínuo de extrusora de parafuso único geralmente opera com tempo de residência entre 1 e 3 minutos em uma faixa de temperatura entre  $323$  e  $400^{\circ}\text{C}$ , onde o cisalhamento mecânico atua entre a parede do cilindro e o parafuso a uma velocidade de rotação de 100 e 400 rpm [25, 42]. Esses dois são os parâmetros mais importantes que afetam o resultado da desvulcanização. No entanto, se a temperatura operacional for abaixo de  $50^{\circ}\text{C}$ , o processo de desvulcanização ocorre em uma taxa

extremamente lenta, enquanto além de 400°C resulta em cisão de cadeia [25]. Uma comparação entre a extrusão de parafuso único e duplo foi relatada por Ujianto et al. (2017). Os autores descobriram que a extrusora de parafuso duplo reduz o conteúdo de gel em 50% a partir de 85% a 300°C e 100 rpm, enquanto a rosca única e / ou o misturador interno em 40% a partir de 85% [43].

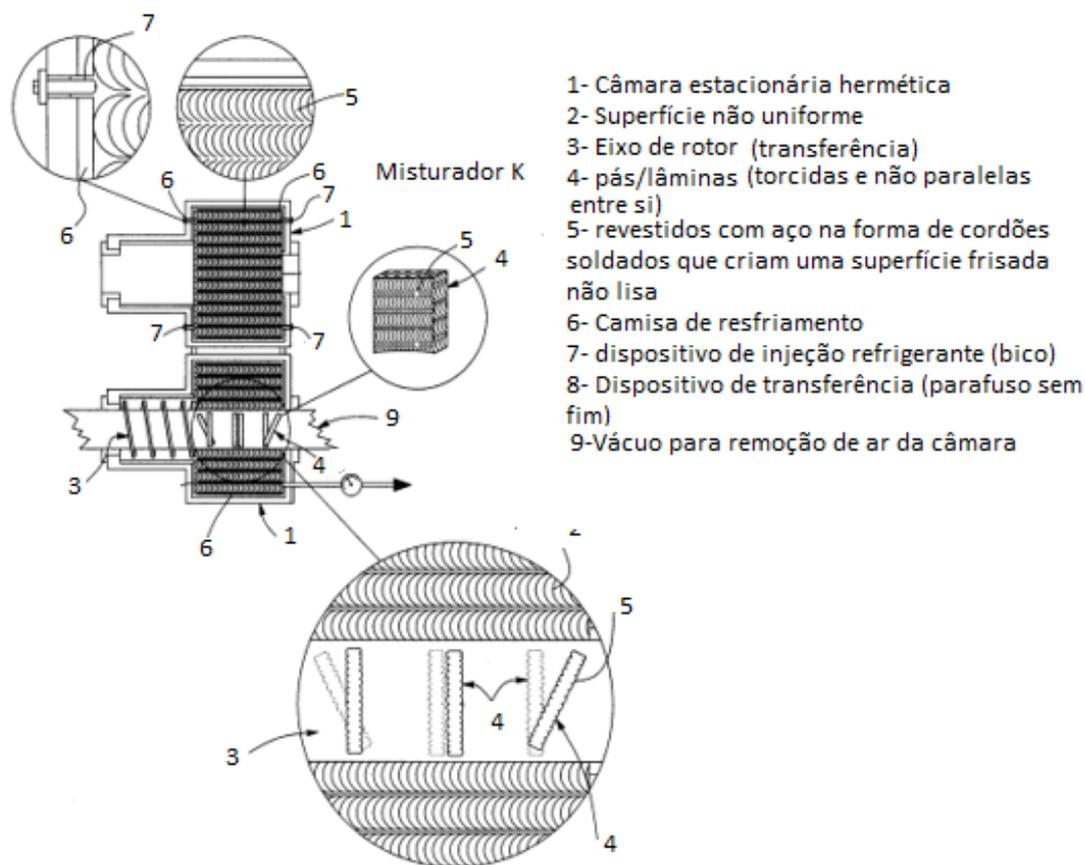
Diaz et al. (2018) realizou desvulcanização termomecânica de pneus entre dois misturadores de alto cisalhamento semelhantes a um cone metálico, conforme ilustrado na Figura 17 [44]. Nesta configuração, um cone era mantido estático, enquanto o outro girava e pressurizava o sistema. O sistema era resfriado com fluxo de água fria. No estudo, os autores variaram a temperatura da borracha e a energia mecânica consumida na operação, alimentando o instrumento com grandes pedaços de borracha. A máquina reduzia o tamanho das partículas através da rotação do rotor, aumentando assim o conteúdo de material solúvel na borracha em 5% e diminuindo sua densidade de reticulação em 5 vezes para o menor tamanho de partícula (100  $\mu\text{m}$ ) [25, 44].



**Figura 17** - Misturador de alto cisalhamento; cone de metal (esquerda) e configuração (direita) [Traduzido e adaptado de 25, 44].

Martel et al. (2011), possuem uma patente (WO 2011/113148) com um método e equipamento para regeneração de borracha vulcanizada moída. O equipamento é um misturador termocinético que tem a particularidade de possuir uma câmara estacionária hermética com

superfície interna não uniforme, possuindo um eixo de rotor que se estende coaxialmente para dentro da câmara (Figura 18), e um controlador de velocidade que varia até pelo menos cerca de 2.000 rpm. O método compreende em uma mistura prévia da borracha fragmentada com um óleo em temperatura ambiente e depois a transferência da mistura para o misturador termocinético. A velocidade é aumentada até que uma temperatura de desvulcanização seja alcançada (300 à 330°C por 0,25 à 3 segundos). Após essa condição, a velocidade é reduzida até que uma nova condição de temperatura da mistura fosse alcançada (150 à 250°C por 2 à 30 segundos). A melhor condição de desvulcanização leva a uma redução de 61% na densidade de ligações cruzadas. Uma das vantagens desse método, segundo autor, é não necessitar da utilização de produtos químicos auxiliares de desvulcanização, tornando este método ecologicamente correto ou "verde" [45].



**Figura 18** - Ilustração do misturador termocinético de acordo com uma forma de realização da invenção [Traduzido e adaptado de 45].

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DESVULCANIZADO

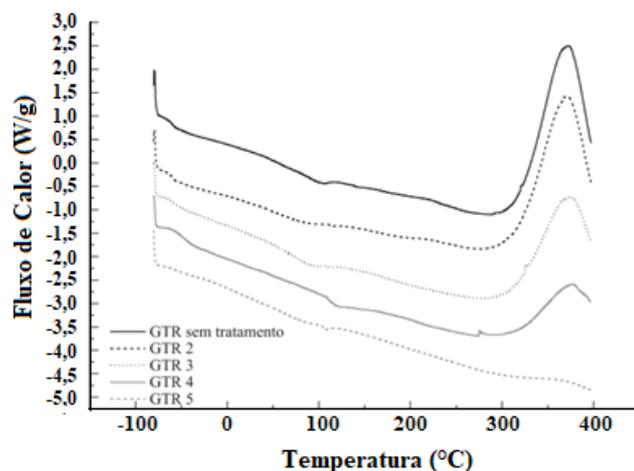
Se a vulcanização é um processo termoquímico capaz de converter borracha em materiais insolúveis e não fundíveis, mais resistentes à deformação plástica e ao inchamento na presença de solventes orgânicos, a desvulcanização pode ser determinada com a diminuição dessas propriedades. As propriedades da borracha desvulcanizada e do produto desenvolvido a partir desse material dependem do método de desvulcanização utilizado [46].

A mensuração da eficácia de desvulcanização, relaciona aspectos de solubilidade e intumescimento da borracha, como indicativo do rompimento das ligações cruzadas. A desvulcanização resulta em um aumento na fração solúvel (*Fração Sol- fração de massa do material polimérico solúvel*) e decréscimo na fração insolúvel (*Fração Gel- fração de massa do material de rede insolúvel resultante de uma polimerização de formação de rede ou processo de reticulação que permanece com ligações cruzadas*), assim como um aumento de volume em solvente orgânico de boa afinidade química. Esse aumento de volume é reflexo de uma reorganização da cadeia através do transporte de solvente no interior do polímero e da natureza do agente penetrante, onde as cadeias se reorganizam para facilitar essa passagem das moléculas de solvente gerando um aumento de volume [9, 46, 47, 48].

A presença de cargas (negro de fumo, sílica etc.), restringem o intumescimento da rede de borracha, resultando em um erro na fração de volume de borracha na rede dilatada [48], e deve ser levada em consideração, assim como as demais propriedades térmicas, morfológicas e características da cadeia polimérica para conceber a eficácia da desvulcanização.

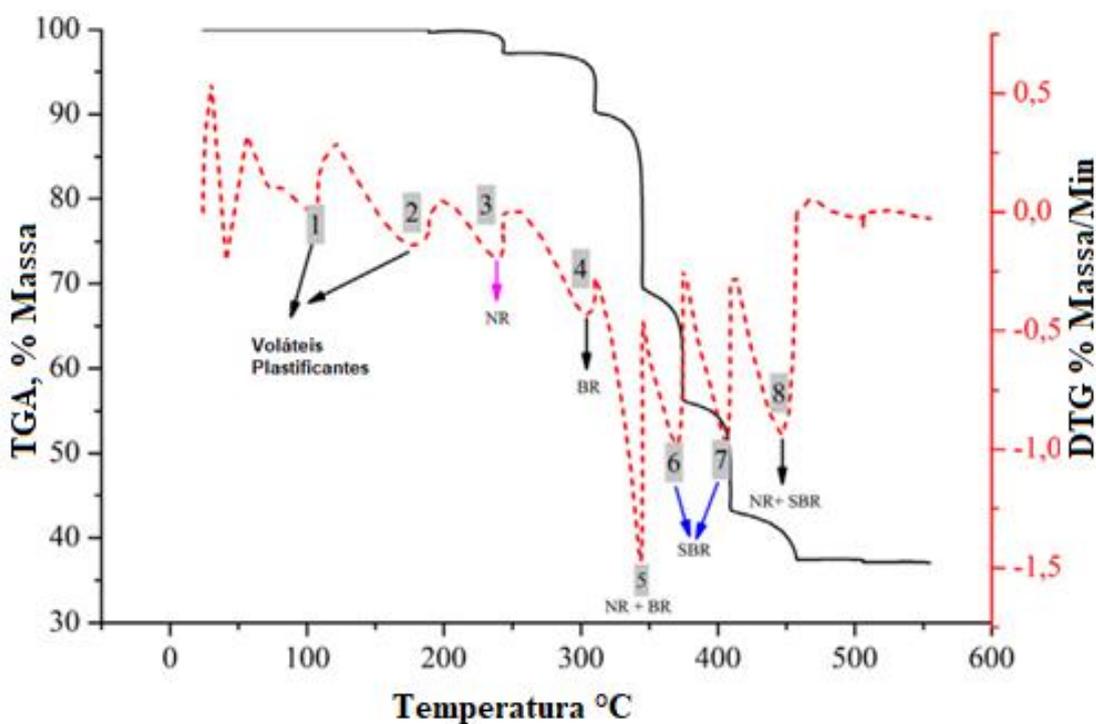
#### 3.7.1 Análises Termogravimétricas (DSC e TGA)

Entre as análises térmicas utilizadas nesse estudo estão a Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC) e a Termogravimetria (TGA). A análise de DSC é uma ferramenta amplamente utilizado para estudar e caracterizar polímeros, entre as aplicações importantes está a geração de diagramas de fase e o estudo de transições de fase [49]. Scuracchio et al. (2006) determinou a  $T_g$  de amostras de pneus desvulcanizadas por micro-ondas, encontrando valores próximos à  $-60^\circ\text{C}$ , utilizando o DSC (Figura 19). Uma das amostras não apresentou  $T_g$ , Scuracchio et al. (2006) atribuiu essa característica a uma degradação muito intensa do material durante o tratamento.



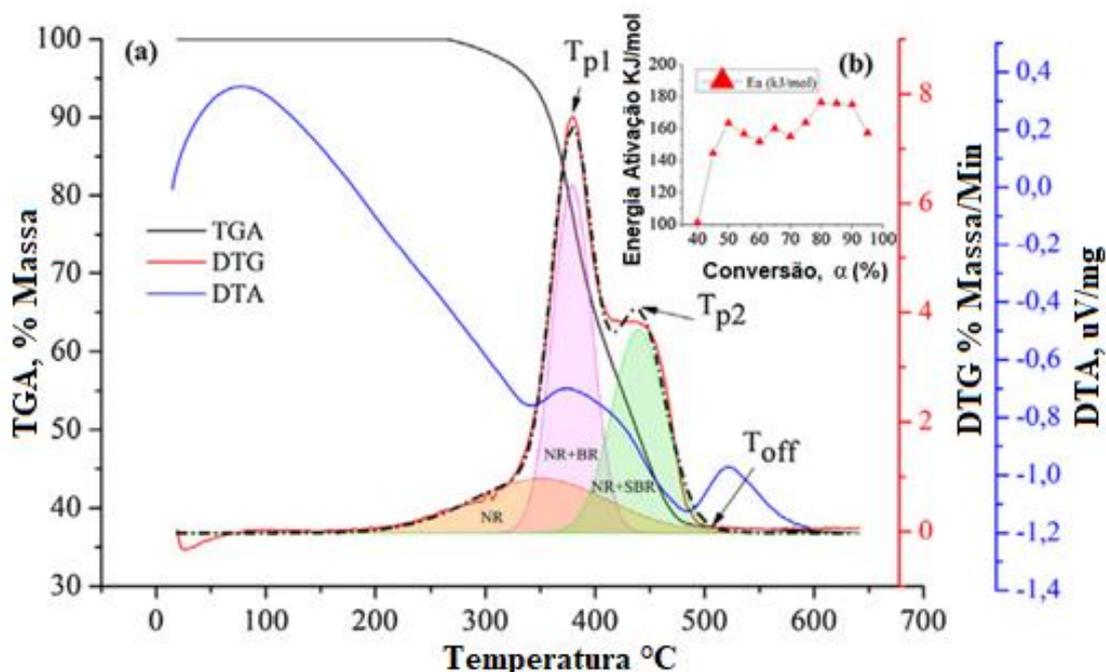
**Figura 19** - Termograma DSC das amostras de GTR tratadas em uma única etapa [50].

A técnica de TGA fornece informações sobre a decomposição de materiais, podendo ser utilizada para identificar sua composição [49]. Menares et al. (2020), estudou a pirólise dos resíduos de pneus (WTs) sob condições cinéticas controladas, em diferentes temperaturas e com abordagens de modelagem integrada. Em seu estudo, uma série de análises regulares de TGA de resíduos de pneu moído foram realizadas em taxas de aquecimento contínuas com o mesmo gás de arraste ( $N_2$ ). A técnica foi associada ao comportamento cinético, e utilizada para identificar a composição de pneus, conforme Figuras 20 e Figura 21.



**Figura 20** - Termogramas TGA e DTG de resíduos de pneus (WTs). Identificação de picos de DTGs correspondentes à decomposição dos constituintes dos pneus.  $b = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ , tempo de permanência de 20 min [Traduzida e adaptada de 51].

Menares et al. (2020), descreve na Figura 20, oito regiões distintas nos termogramas, e associou a primeira e a segunda região de decomposição, como componentes plastificantes voláteis, a terceira região como NR, a quarta como uma mistura de BR, a quinta como uma mistura de NR e BR, a sexta e sétima região de decomposição como SBR, e a última como uma mistura de NR e SBR. Na figura 21, o termograma mostra um pico principal de desvolatilização ( $T_{p1}$ ) em torno de 379 °C com um ombro ( $T_{p2}$ ) em 432 °C. Assim como Danon et al. (2015), Menares et al. (2020) considerou esses picos típicos de borrachas de poliisopreno.



**Figura 21** - TGA, DTA, DTG e energia de ativação para decomposição térmica de resíduos de pneus (WTs). As áreas preenchidas representam a decomposição NR, SBR, BR. A linha preta tracejada são os dados DTG previstos pelo modelo [Traduzida e adaptada de 51].

As reações de volatilização/condensação que ocorrem em temperaturas mais baixas são propensas a formar radicais que posteriormente formam produtos de condensação, e esses produtos de condensação sofrem fragmentação e rearranjos para formar produtos de pirólise. O pico máximo de desvolatilização depende da taxa de aquecimento utilizada para TGA. Do ponto de vista da entalpia, a curva DTA mostra dois picos negativos representando processos endotérmicos, presumivelmente durante a desvolatilização dos constituintes do pneu.

Zhang et al. (2008) sugere a quebra das ligações C-C alifático (334 kJ/mol) e C=C (606 kJ/mol) para a formação de radicais. Na seção final do DTA (acima de 482°C) há um pico exotérmico, que é atribuído às reações de rearranjo (ou seja, ciclização e despolimerização de Diels-Alder) que ocorrem após a desvolatilização. Menares et al. (2020), espera que a

exotermicidade seja mais importante em temperaturas mais altas, onde ocorrem a ciclização e outras reações que levam à formação de aromáticos [51, 52].

### 3.7.2 Fração Solúvel e Fração Insolúvel

A determinação das frações solúveis e insolúveis na borracha normalmente é estimada pela equação 1 [47]

$$s = 1 - g \quad (1)$$

Onde  $s$  é a fração de massa solúvel e  $g$  é a fração de amostra insolúvel.

Para artigos de desvulcanização, as referências utilizadas pela maioria dos autores são a equação 2 [47]

$$S = \frac{m_a - m_{s2}}{m_a} \quad (2)$$

Onde  $m_a$  é a massa da amostra e  $m_{s2}$  é a massa após a extração em solventes apropriados.

Para Edwards et al. (2016), esses valores são uma superestimativa da solução, pois não leva em conta os componentes não-borracha solúveis no composto do pneu, como óleos de processo adicionados durante o processamento. Edwards et al. (2016), também relata o trabalho de alguns autores que utilizam a equação 3, como correção para a presença desses componentes [47].

$$S = \frac{m_{s1} - m_{s2}}{m_{s1}} \quad (3)$$

Onde  $S$  é a fração solúvel;  $m_{s1}$  é a massa da amostra após a extração com acetona e  $m_{s2}$  é a massa após a extração em solvente orgânico apolar.

A fração de não borracha presente na fração insolúvel foi levada em consideração por Shi et al. (2013), onde após a determinação por TGA de cinzas e Negro de Fumo, determinava o teor de polímero insolúvel utilizando as equações 4, 5 e 6 [47, 53].

$$m_{sol} = m_{s1} - m_{s2} \quad (4)$$

Onde  $m_{sol}$  é a massa da amostra solúvel;  $m_{s1}$  é a massa da amostra após a extração com acetona;  $m_{s2}$  é a massa após a extração em solvente orgânico apolar.

Tentando não superestimar o teor de solúveis, assim como Edwards et al. (2016) sugere, as equações 5 e 6 são levadas em consideração na determinação da fração solúvel e insolúvel das amostras de pneus moídos inservíveis.

$$m_{gel} = m_I - m_F \quad (5)$$

$$S = \frac{m_{sol}}{m_{sol} + m_{gel}} \quad (6)$$

O  $m_{gel}$  é a massa da amostra insolúvel;  $m_I$  é a massa insolúvel polimérica e  $m_F$  é a massa de carga insolúvel de compostos de não borracha (negro de fumo e cinzas) obtido por TGA [47].

### 3.7.3 Densidade de Ligações Cruzadas

Para determinar comparativamente a quantidade de ligações cruzadas nas amostras de pneu moído inservíveis e verificar a eficiência de desvulcanização, a norma ASTM D6814 – 02 [54] utilizando tolueno como reagente de intumescimento é uma alternativa, e pode ser determinada conforme as equações 7 (equação de Flory-Rehner), 8 e 9.

$$v_e = \left\{ \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + \chi_1 V_r^2]}{\left[ \frac{V_1(V_r^{1/3} - V_r)}{2} \right]} \right\} \quad (7)$$

Onde:

$v_e$  = densidade de ligações cruzadas por unidade de volume;

$V_r$  = fração de volume de polímero em uma rede dilatada em equilíbrio com solvente puro, calculada como equação 8;

$\chi_1$  = parâmetro de interação borracha-solvente (Flory-Huggins);

$V_1$  = volume molecular do solvente.

O parâmetro de interação ( $\chi_1$ ) indicado na norma para o Cis-polisopreno e tolueno é de 0,391 à 25°C. Esse parâmetro é citado pela maioria dos artigos que realizaram essa determinação em tolueno com pneus inservíveis [54].

$$V_r = \left[ \frac{\left( \frac{\text{Massa da borracha extraída}}{\text{Densidade da borracha extraída}} \right)}{\left( \frac{\text{Massa da borracha extraída}}{\text{Densidade da borracha extraída}} \right) + \left( \frac{\text{Massa de solvente adsorvido pela amostra}}{\text{Densidade do solvente}} \right)} \right] \quad (8)$$

A densidade da borracha extraída é calculada conforme equação 9, e a densidade do solvente apolar etanol foi obtida na FISPQ do produto, e é de 0,8669 g.cm<sup>-3</sup>.

$$\rho_{a\ 23\pm 2^\circ C\ em\ g/cm^3} = \text{densidade do fluido} \times \left[ \frac{\text{massa medida ao ar}}{(\text{massa medida ao ar} - \text{massa medida no fluido})} \right] \quad (9)$$

O percentual de desvulcanização é obtido pela equação 10, relacionando o composto desvulcanizado e o pneu moído antes do processo de desvulcanização [54].

$$\% \text{ Desvulcanização} = \left[ 1 - \left( \frac{\text{Densidade de ligações cruzadas desvulcanizado}}{\text{Densidade de ligações cruzadas do controle}} \right) \right] \times 100 \quad (10)$$

Embora a equação de Flory-Rehner (equação 7) seja útil para determinar a densidade de reticulação de redes, quando há a presença de cargas (negro de fumo, sílica etc.), essas restringem o intumescimento da rede de borracha, resultando em um erro na fração de volume de borracha na rede dilatada [48]. Kraus (1963), sugere uma correção da fração do volume real ( $V_R$ ), considerando a presença de cargas ( $\Phi$ ), conforme equação 11 [47, 48].

$$\frac{V_r}{V_R} = 1 - \frac{\Phi [3c (1 - \sqrt[3]{V_r}) + V_r - 1]}{1 - \Phi} \quad (11)$$

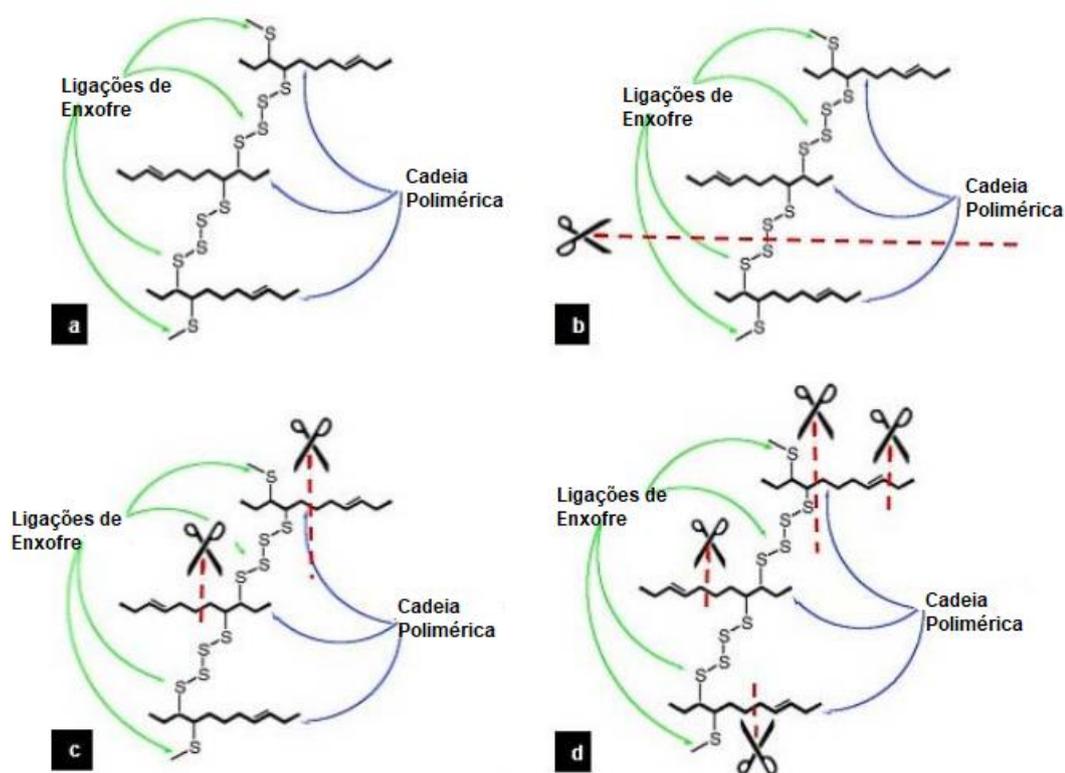
Onde  $V_r$  é calculado conforme equação 8 e  $\Phi$  é a fração volumétrica de carga existente na amostra, calculada conforme equação 12 e  $c$  é uma constante relativa às cargas presentes na composição independente do solvente (para cargas como negro de fumo em pneus, o valor é de 1,17 [9,47]).

$$\Phi = \frac{m_c \times \rho_g \times m_i}{\rho_c \times m_f} \quad (12)$$

Onde  $m_c$  é a massa de cargas;  $m_i$  é a massa do polímero antes do intumescimento;  $m_f$  é a massa do polímero após o intumescimento;  $\rho_g$  é a densidade do polímero e  $\rho_c$  a densidade das cargas [9,47].

### 3.7.4 Análise de Horikx

Uma das técnicas de avaliação mais difundidas para determinar a eficácia da desvulcanização foi desenvolvida por Horikx, na década de 1950. As equações de Horikx fornecem uma relação teórica entre a fração solúvel gerada após a degradação de uma rede de polímero e a diminuição relativa da densidade de ligações cruzadas, como resultado da cisão da cadeia principal ou da cisão de reticulação [47, 55]. A Figura 22 representa a cadeia polimérica da borracha e os modos padrão de cisão de ligação conforme descrito pela teoria Horikx [56].



**Figura 22** - Representação de (a) borracha reticulada (b) cisão de reticulação, (c) cisão direcionada e (d) cisão aleatória [Traduzido e adaptado de 56].

Na Figura 22 a, há o exemplo da cadeia polimérica da borracha reticulada com enxofre, em 22 b, a cisão acontecendo apenas nas reticulações. Na Figura 22 c, as cisões são chamadas de direcionadas, onde apenas as unidades de monômero que são os vizinhos mais próximos de uma ligação cruzada são clivadas, e a 22 d, há cisões tanto da cadeia polimérica, quanto das unidades monoméricas vizinhas próximas as ligações cruzadas [56]. No cenário de cisão exclusiva de ligação cruzada, quase nenhum sol é produzido até que a maioria das ligações cruzadas tenha sido removida, enquanto para a cisão da cadeia principal muito mais sol é

produzido para a mesma diminuição de densidade de ligações cruzadas [53, 56]. A proposta de Horikx permite determinar se a degradação de um polímero é dominada pela quebra seletiva de ligações cruzadas (desvulcanização) ou pela degradação da cadeia, utilizando como base a teoria de Flory-Huggins. Quando o polímero é degradado por meio de uma distribuição estatisticamente aleatória de eventos de cisão de cadeia, a equação 13 é adotada, e no cenário onde a degradação consiste apenas na quebra seletiva das ligações cruzadas, correspondendo estritamente a um processo de desvulcanização ideal, a equação utilizada é a 14.

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{(1-\sqrt{s_f})^2}{(1-\sqrt{s_i})^2} \quad (13)$$

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{\gamma_f(1-\sqrt{s_f})^2}{\gamma_i(1-\sqrt{s_i})^2} \quad (14)$$

Onde  $v_i$  e  $v_f$  são as densidades de reticulações em mol.cm<sup>-3</sup>;  $s_i$  e  $s_f$  as frações sol.  $\gamma_i$  e  $\gamma_f$  são os índices de reticulações, calculados conforme a equação 15. Os subscritos “i” e “f” representam as amostras antes e depois da desvulcanização, respectivamente [47].

$$\gamma = v_x \frac{M_n}{\rho} \quad (15)$$

Onde  $\rho$  é a densidade em g.cm<sup>-3</sup> do polímero,  $v_x$  são as densidades de reticulações em mol.cm<sup>-3</sup>,  $M_n$  é o peso molecular médio numérico (g.mol<sup>-1</sup>) de cadeias de polímero originais antes do processo de reticulação.

Devido à dificuldade de obter uma medição experimental precisa da fração inicial do sol, o valor de  $s_i$  pode ser estimado de acordo com a equação 16 [55, 57].

$$s_i = \frac{(2 + \gamma_i) - \sqrt{\gamma_i^2 + 4\gamma_i}}{2\gamma_i} \quad (16)$$

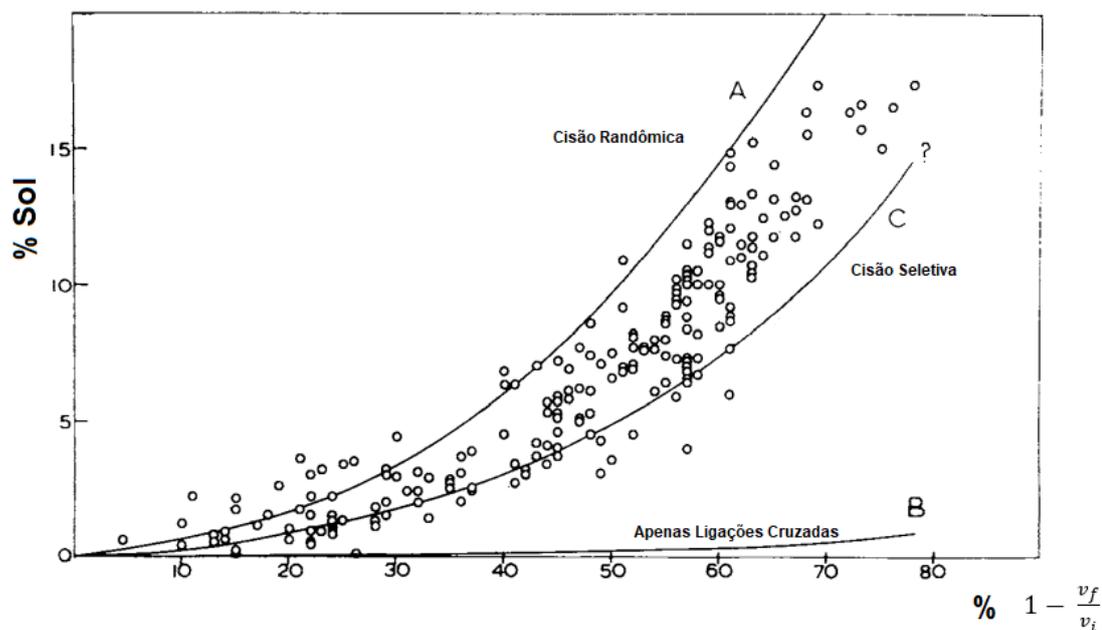
O decréscimo de densidade de ligações cruzadas (X) é calculado conforme a equação 17.

$$X = 1 - \frac{v_f}{v_i} \quad (17)$$

Onde  $v_i$  e  $v_f$  são as densidades de reticulações em mol.cm<sup>-3</sup>.

Depois que a fração solúvel e a diminuição da densidade de reticulação das amostras são determinadas, elas podem ser plotadas em um gráfico. Dependendo da proximidade de um

ponto de dados à curva, é possível inferir o fenômeno dominante durante o processo de desvulcanização [47, 58]. A Figura 23 foi extraída, traduzida e adaptada do artigo original de Horikx, mostrando as linhas de cisão da cadeia. A curva A foi baseada na equação 13, e representa a cisão randômica, onde há degradação do polímero em função da quebra da cadeia principal. A curva C, baseada na equação 14, refere a cisão direcionada, considerada aquela que apenas as unidades de monômero que são as vizinhas mais próximas de uma ligação cruzada são clivadas, e a B, representa apenas as cisões nas ligações cruzadas [56, 59].



**Figura 23** - Perda de peso em uma rede degradada de borracha natural em função da porcentagem de cadeias inativas [Traduzida e adaptada de 55].

A proximidade dos pontos experimentais obtidos ao relacionar o decréscimo de ligações cruzadas com a fração sol, servem para avaliar a natureza da cisão de ligação sofrida pelo polímero [56]. Para avaliar a seletividade da desvulcanização, um coeficiente de seletividade ( $K$ ) pode ser calculado [47, 58]. Existem duas abordagens possíveis: definir o parâmetro de seletividade na direção da fração sol (vertical) e na direção da densidade de reticulação (horizontal). O parâmetro de seletividade da fração sol ( $K_s$ ) pode ser calculado pela equação 18 [47].

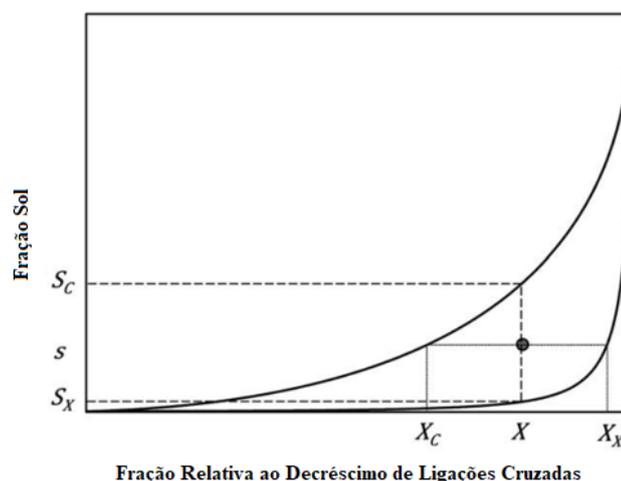
$$K_s = \frac{S_c - S}{S_c - S_x} \quad (18)$$

Onde  $S_c$  é a fração sol teórica para cisão aleatória,  $S_x$  é as frações sol teóricas para cisão seletiva de reticulação e  $s$  é a fração sol medida. O parâmetro de seletividade na direção de densidade de reticulação ( $K_x$ ) pode ser calculado pela equação 19 [47].

$$K_x = \frac{X - X_c}{X_x - X_c} \quad (19)$$

Onde  $X$  é a porcentagem de desvulcanização,  $X_c$  são os valores teóricos da diminuição relativa na densidade de reticulação para cisão aleatória e  $X_x$  é os valores teóricos da diminuição relativa na densidade de reticulação para cisão seletiva. O parâmetro de seletividade geral ( $K$ ) é então definido de acordo com a equação 20 [35], e pode ser visto na Figura 24 [46].

$$K = \frac{K_s + K_x}{2} \quad (20)$$



**Figura 24** - Determinação do parâmetro de seletividade geral ( $K$ ) [Traduzido e adaptado de 47].

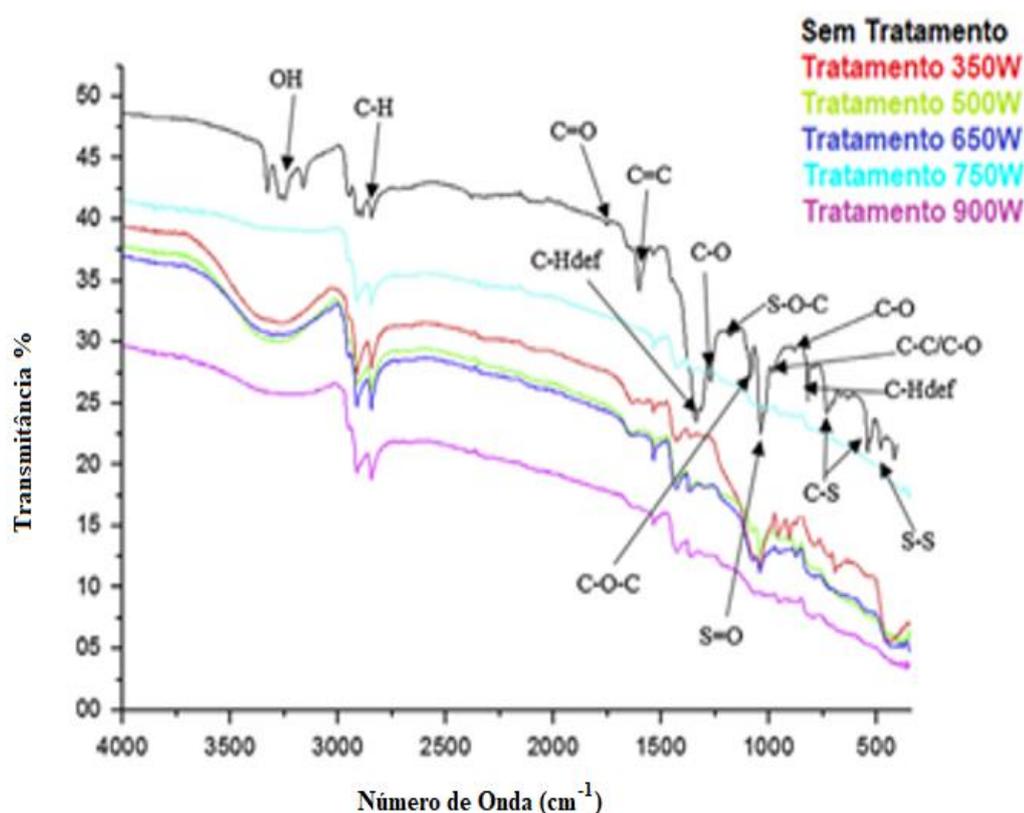
Os resultados variam entre 0 e 1. A cisão aleatória corresponde a  $K=0$  e a cisão seletiva corresponde a  $K=1$  [55].

### 3.7.5 Análise Estrutura Molecular por FTIR

As estruturas químicas de borrachas vulcanizadas têm sido determinadas por inúmeras técnicas de análise. Uma técnica que auxilia na identificação de compostos orgânicos baseados na presença de bandas de absorção características de grupos químicos é a Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Vibrações de alongamento assimétrico e simétrico das ligações C-H presentes em grupos metil da NR são observadas nos espectros próximas de  $2950$  e  $2853 \text{ cm}^{-1}$ , deformações simétricas no plano de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  são identificadas

em 1450 e 1375  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de absorção de energia referentes à NR em torno de 885  $\text{cm}^{-1}$ , 1370  $\text{cm}^{-1}$  e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , típicas do cis-isopreno. As bandas características do SBR ficam em torno de 700  $\text{cm}^{-1}$  e 775  $\text{cm}^{-1}$  (atribuídas a vibração aromática de flexão fora do plano dos grupos C=C e =C-H do poliestireno), e em 965  $\text{cm}^{-1}$  (atribuída a vibração do grupo -CH=CH- do butadieno). As bandas características do polímero BR aparecem em torno de 695  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  e 965  $\text{cm}^{-1}$ . A banda próxima de 1076  $\text{cm}^{-1}$  é principalmente atribuída ao grupo C-S-C de vibrações de estiramento simétrico nas duas ligações C-S. A banda que caracteriza a absorção da vibração relativa à ligação S-S, em GRT, se encontra próximo de 462  $\text{cm}^{-1}$  podendo chegar a 495  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1376  $\text{cm}^{-1}$  estão absorções relativas aos grupos -C=S, sulfatos, sulfonatos covalentes e sulfonamidas [9, 60, 61, 62].

Aoudia et al. (2017), analisou amostras de pneus com e sem tratamento por micro-ondas para desvulcanização, e apresentou o espectro de infravermelho conforme Figura 25.



**Figura 25** - Sobreposição dos espectros FTIR de GTR e DGTR tratados em diferentes potências por 15 s [Traduzido e adaptado de 63].

A atribuição das bandas descritas por Aoudia et al. (2017) está contida na Tabela 9.

**Tabela 9** - Picos e bandas atribuídos a pneus [63].

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3250	O-H
3150-2850	C-H
1870-1650 (1750)	C=O
1680-1600 (1610)	C=C
1340	C-H (Deformação)
1300-1000 (1270)	C-O
1300-1000 (1180)	S-O-C
1080	C-O-C
1280-1150 (1045)	S=O
980	C-C/C-O
880	C-O
820	C-H (Deformação)
775-570 (730, 540, 530)	C-S
485	S-S

A técnica de FTIR foi utilizada em combinação com o intumescimento para analisar a eficácia da desvulcanização, considerando a diminuição dos picos na faixa de 750 a 400 cm<sup>-1</sup> ao sucesso na desvulcanização. A diminuição de bandas de 1800 a 1500 cm<sup>-1</sup> reflete na degradação parcial da cadeia (regiões de C=C e C=O), assim como de 1500 a 750 cm<sup>-1</sup> (C-O, S-O-C, C-O-C, S=O, C-C), o decréscimo indica oxidação da cadeia. Aoudia et al (2017), relacionaram as altas potências em micro-ondas com a degradação oxidativa da cadeia principal ocorrendo simultaneamente com a desvulcanização da borracha [63].

### 3.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia do material pode indicar mudanças de propriedades na desvulcanização da borracha [61]. Tao et al. (2013) encontraram comportamentos morfológicos que indicam a fusão da borracha em amostras obtidas a partir de parâmetros de processo de extrusão mais altos. A superfície mais suave, foi considerada um resultado melhor de recuperação da mobilidade e plasticidade da borracha devido à intensidade crescente na ruptura estrutural, associada ao teor de solúveis [61].

## 4. EXPERIMENTAL

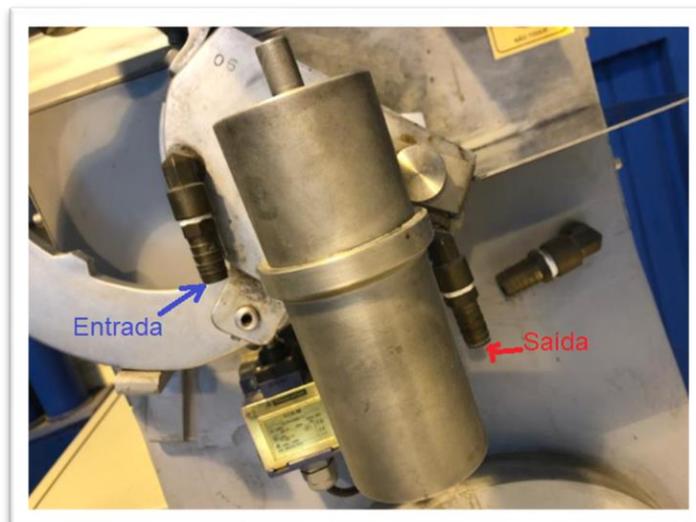
### 4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTO DE PROCESSAMENTO

Os materiais utilizados nessa pesquisa foram pneus inservíveis de carros, caminhões, tratores etc., livre de partes metálicas, moídos e peneirados, industrialmente para granulometria entre 0,5 e 0,7 mm. O equipamento utilizado para o processo de desvulcanização foi o Homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade DRAIS (MH-50), M.H. Equipamentos Ltda (Figura 26 a). Esse equipamento consiste num misturador horizontal, sem fonte de aquecimento, com sistema de arrefecimento e câmara cilíndrica de mistura contendo um eixo com pás estacionárias de alta rotação (Figura 26 b).



**Figura 26** - (a) Homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade DRAIS (MH-50), M.H. Equipamentos Ltda (b) Detalhe eixo da Câmara de mistura.

Há duas velocidades de rotação, uma que corresponde a velocidade de partida, apresentando o maior torque e a velocidade de 2565 rpm, e outra com 5145 rpm de rotação. A Câmara de mistura apresenta um sistema de entrada e saída de líquido de arrefecimento (Figura 27).



**Figura 27** - Detalhamento da entrada e saída de líquido de arrefecimento na Câmara de mistura.

Esse equipamento fica no Centro de Tecnologia (CT) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### **4.1.1 Obtenção da Matéria-Prima**

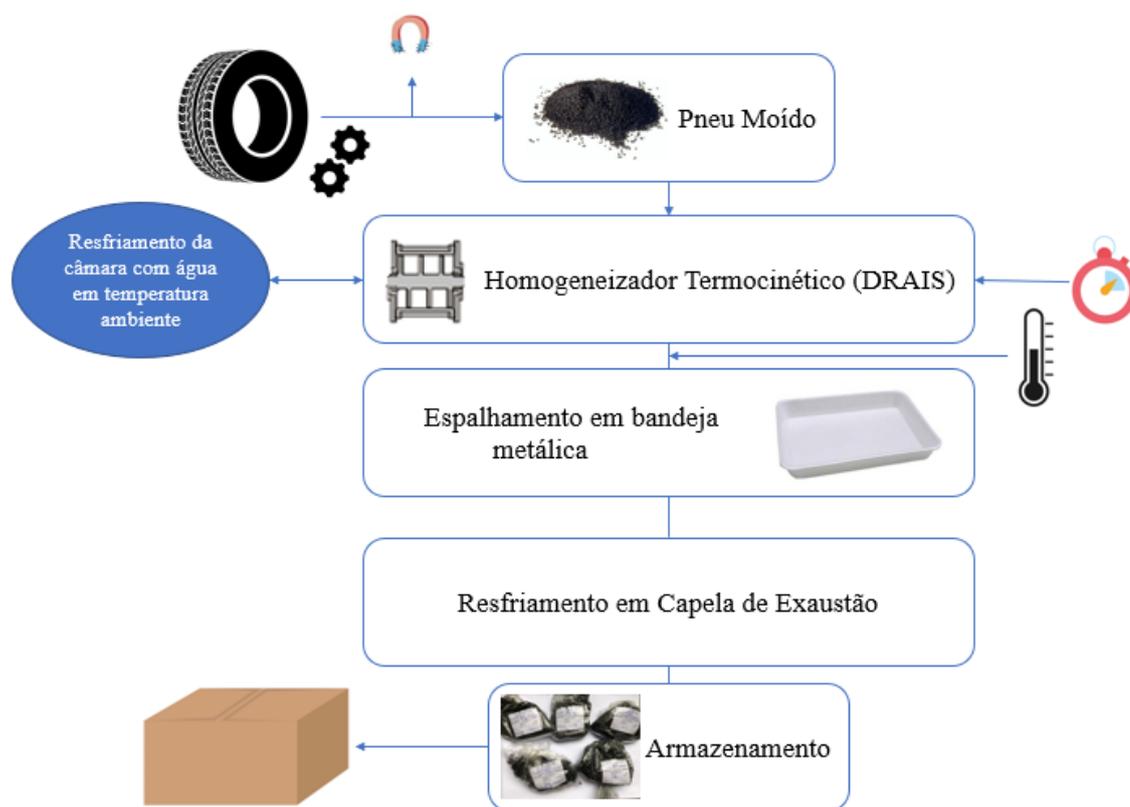
Foram coletados 20 kg de pneu moído retirados diretamente na esteira empresa Recitires Comércio e Reciclagem de Produtos de Borracha LTDA, no distrito industrial de Gravataí, Rio Grande do Sul, em 19 de janeiro de 2020, por volta de 9 h. É indeterminada a proporção de pneus de carros, tratores, aviões, bicicletas etc. em sua composição. Esse resíduo é composto por todo o pneu, exceto as estruturas metálicas que o compõem, e pode ser visto na Figura 28.



**Figura 28** - Amostra de pneu inservível moído obtida em malha industrial de aproximadamente 0,5 a 0,7 mm de granulometria.

#### 4.1.2 Preparo das Amostras (Etapa de Desvulcanização)

A massa utilizada no cisalhamento foi de aproximadamente 200g. Esse foi o volume total admitido de pneu moído admitida de forma empírica (adição de borracha de 20-20 g até preencher praticamente toda a câmara de mistura nesse modelo de equipamento). As massas foram medidas em uma balança semi-analítica UX4200H, Shimadzu. As três variáveis controladas no processo de desvulcanização foram: tempo, velocidade e temperatura. A temperatura foi uma consequência da velocidade e do tempo em função do atrito entre os fragmentos de borracha. Sua medida foi realizada ao final do cisalhamento, ainda na Câmara de mistura, com um termômetro do tipo vareta digital MV-364, Minipa, com capacidade de leitura de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{C}$ , e precisão de aproximadamente  $1^{\circ}\text{C}$  na faixa de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$  e de  $1,5^{\circ}\text{C}$  na faixa de  $100^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$ . A velocidade de processamento foi controlada pelo próprio painel do equipamento DRAIS e os tempos foram determinados em cronômetro. A Figura 29 apresenta de forma esquemática, um resumo desse processo.



**Figura 29** - Esquema de desvulcanização mecanoquímica “verde” de pneus inservíveis via homogeneizador termocinético (DRAIS).

Para velocidade 1 do DRAIS, os tempos de cisalhamento estabelecidos foram 1, 3, 6, 10, 30 e 60 minutos. Para a velocidade 2 do DRAIS, os tempos de cisalhamento foram 1, 3, 6 e 10 minutos, conforme Gonella et al (2009).

Com o objetivo de evitar a queima da borracha, após a saída do equipamento, as amostras eram recolhidas em bandeja metálica e mantidas em capela de exaustão, abertas, até que atingissem a temperatura ambiente, como pode ser visto na Figura 30. Seu armazenamento foi feito em saco de polietileno de baixa densidade, mantido em caixa de papelão e em local ao abrigo da luz e calor.



**Figura 30** - Amostra logo após desvulcanização, espalhada em bandeja metálica e esfriando até temperatura ambiente em capela de exaustão.

Os dados das variáveis e as respectivas legendas de amostras estão presentes na Tabela 10.

**Tabela 10** - Identificação das amostras e suas variáveis controladas durante o processo de desvulcanização no homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade (DRAIS).

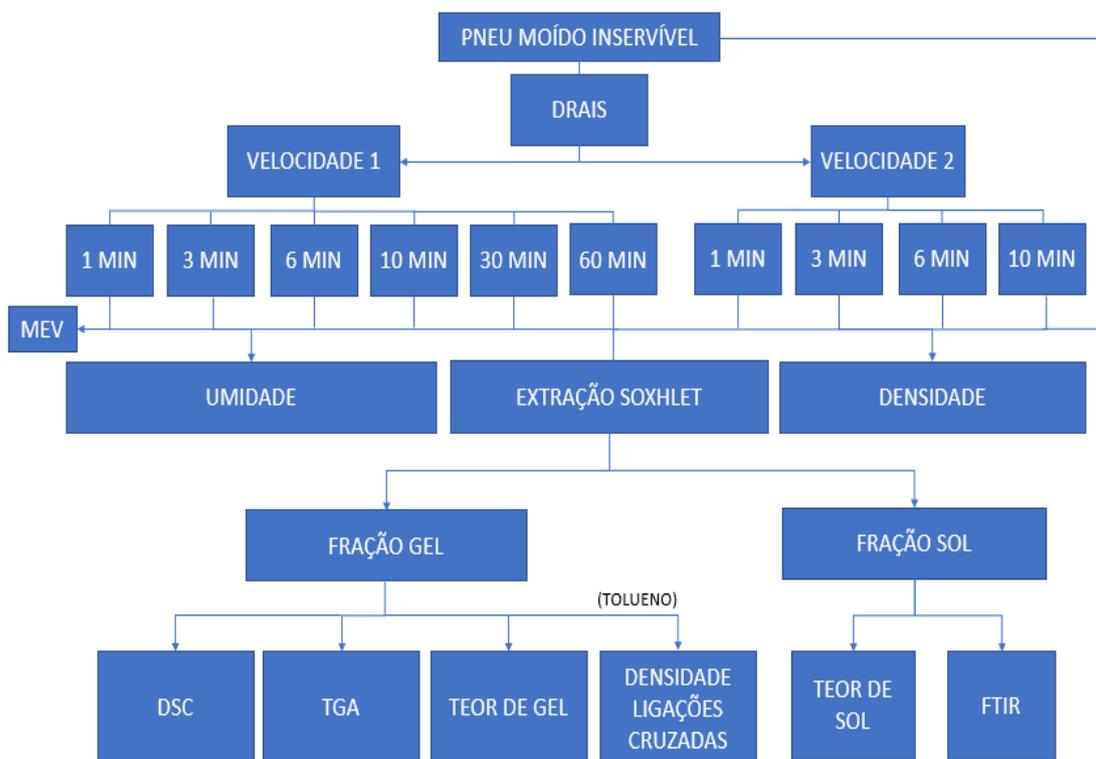
<b>Legenda</b>	<b>Velocidade (1= 2565 rpm e 2= 5145 rpm)</b>	<b>Tempo no DRAIS (min)</b>
# 0V <sub>0</sub>	V <sub>0</sub>	0 min
1V <sub>1</sub>	V <sub>1</sub>	1 min
3V <sub>1</sub>	V <sub>1</sub>	3 min
6V <sub>1</sub>	V <sub>1</sub>	6 min
10V <sub>1</sub>	V <sub>1</sub>	10 min
30V <sub>1</sub>	V <sub>1</sub>	30 min
60V <sub>1</sub>	V <sub>1</sub>	60 min
1V <sub>2</sub>	V <sub>2</sub>	1 min
3V <sub>2</sub>	V <sub>2</sub>	3 min
6V <sub>2</sub>	V <sub>2</sub>	6 min
10V <sub>2</sub>	V <sub>2</sub>	10 min

# Amostra sem processamento

As amostras foram analisadas sem nenhuma conformação de corpo de prova para todos os ensaios de caracterização da borracha de pneu.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A estratégia adotada para caracterização do material segue o fluxograma contido na Figura 31. A amostra para realização dos ensaios foi mantida conforme a indústria recebe para tratamento e aplicação desse resíduo. A primeira determinação foi o teor de umidade das amostras (Umidade), a densidade, a extração do material em acetona (propanona) e a determinação dos compostos de não borracha solúveis em acetona, a densidade novamente, o teor de solúveis em solvente orgânico (hexano) e o intumescimento em solvente orgânico (tolueno). A fração gel foi analisada para determinação da densidade de ligações cruzadas. O teor de carga foi determinado por TGA, a temperatura de transição vítrea do material foi feita por DSC, a caracterização orgânica do material inicial foi realizada por FTIR, assim como a fração sol também foi analisada por FTIR em busca de evidências de fragmentação da cadeia polimérica.



**Figura 31** - Caracterização do material antes e depois do cisalhamento no DRAIS.

## 4.2.1 Pneu Moído Antes e Depois da Desvulcanização

As análises e os ensaios foram realizados de forma comparativa à amostra sem processamento (identificada como 0V<sub>0</sub> ou pneu moído), e sempre feito em batelada. Não foi utilizado nenhum padrão ASTM de pneu moído para acompanhar as bateladas analíticas, e nenhum composto de pneu foi produzido em bancada para controle do método, mas todos os ensaios gravimétricos foram realizados no mínimo em duplicata e dentro do esperado nas boas práticas laboratoriais

### 4.2.1.1 Análises térmicas (TGA e DSC)

A caracterização térmica do material foi realizada com o calorímetro diferencial de varredura modelo Q 20, de marca TA Instruments e a termogravimetria com o analisador termogravimétrico, modelo Q50, e marca TA Instruments. O DSC, foi utilizado para determinação da temperatura de transição vítrea e possível entalpia residual de vulcanização do pneu moído, utilizando aproximadamente 6 mg de amostra e no range de temperatura de -80 até 100°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). O TGA, foi utilizado para determinação da carga do material (negro de fumo, sílica etc.) e da massa de polimérica de todas as amostras, dado fundamental para as correções de fração insolúvel e densidade de ligações cruzadas. A análise foi conduzida sob atmosfera inerte (nitrogênio) e atmosfera oxidante (ar sintético). A taxa de aquecimento foi de 20°C/min, e a faixa de temperatura da análise foi da temperatura ambiente até 900°C, com uma quantidade de amostra de aproximadamente 10 mg.

As amostras utilizadas para as determinações térmicas foram previamente extraídas em solvente polar (acetona) por 16 h, dispostas em capela para evaporação do solvente e secas em estufa por 24 h à 70°C ± 5°C, resfriadas em dessecador e direcionadas para realização das análises de DSC e TGA (Figura 32 a e b), após a determinação da densidade.



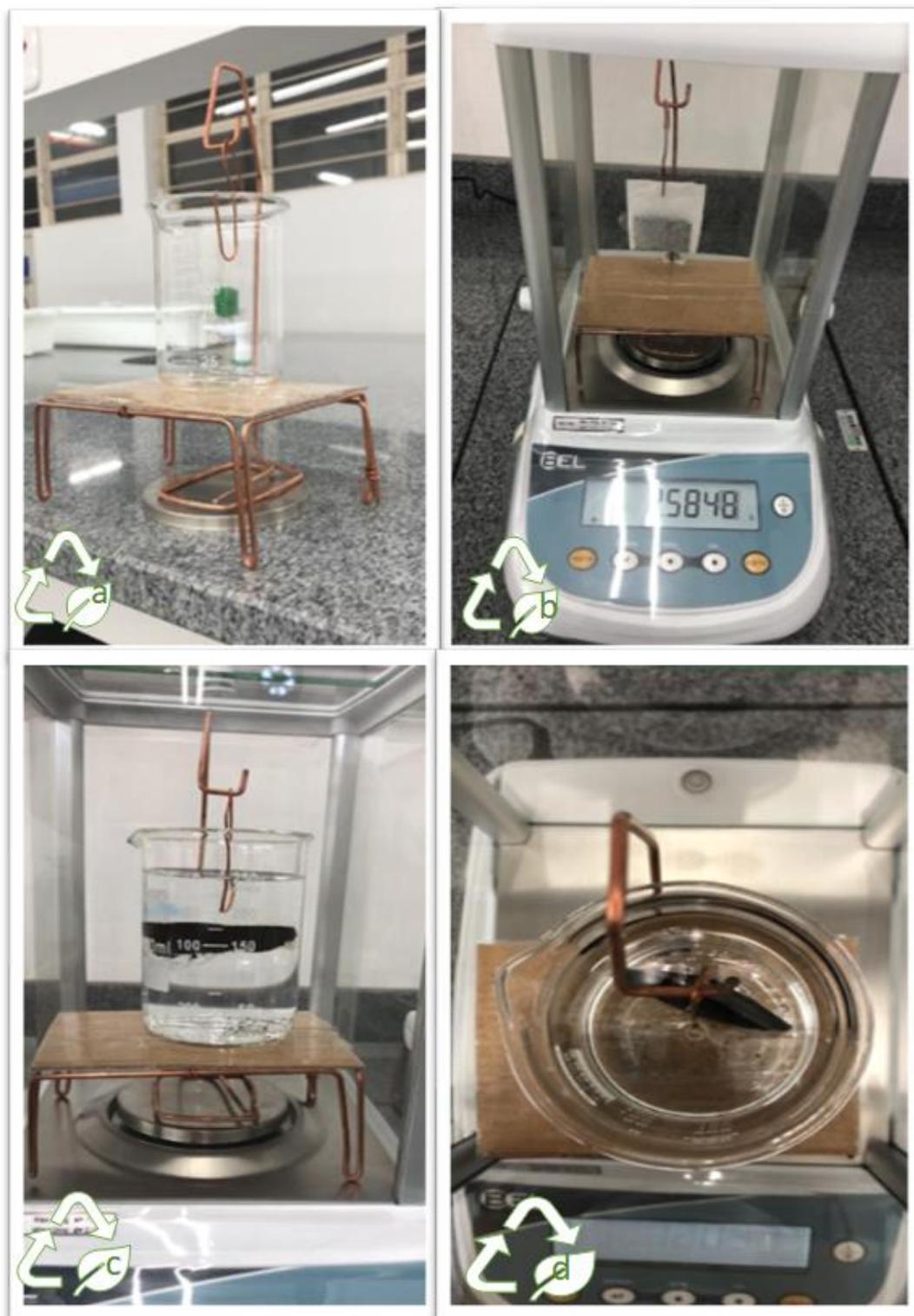
**Figura 32** - (a) amostras extraídas destinadas a TGA e DSC. (b) amostras embaladas em duplicatas para TGA e DSC.

#### ***4.2.1.2 Análises Gravimétricas (Umidade, Densidade, Teor de Sol e Gel, Densidade de Ligações Cruzadas, Eficiência de Desvulcanização)***

Para caracterização gravimétrica do material foi utilizada uma balança analítica Bel, M214AIH, em todas as etapas do processo. Todas as análises foram realizadas no mínimo em duplicata. A determinação da Umidade foi realizada através da secagem em estufa por 24 h à  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  de 5 a 7 g de amostra pesada diretamente em pesa-filtro. Resfriamento em dessecador e pesagem em balança analítica.

A determinação físico-química da *densidade por empuxo* foi realizada a partir de um arranjo em cobre e vidro adaptado, conforme Figura 33 (a, b, c e d).

O líquido utilizado para o empuxo foi o etanol com densidade ( $0,8016 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). As amostras foram contidas em sacos de chá previamente livres de partículas, lavados com solvente e secos em estufa à  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , utilizando para o ensaio de 2 a 3 g de amostra previamente seca nas mesmas condições.



**Figura 33** - Arranjo para determinação de densidade por empuxo (a) vista suporte feito em cobre para suspensão das amostras (b) determinação da massa ao ar (c) vista lateral da determinação da massa em etanol (d) vista superior da determinação da massa em etanol.

Para determinação do *teor de Sol e Gel*, foram utilizadas cerca de 7 g de amostras acondicionadas em cartucho de papel filtro (Figura 34 a). O sistema de extração foi o soxhlet.

A primeira extração foi realizada em solvente polar (acetona) (Figura 34 b) por 16 h e a segunda extração foi realizada em solvente apolar (hexano) (Figura 35 a e b) por 24 h.



**Figura 34** - (a) Sacos de papel filtro submetidos a extrações em solvente (acetona / hexano), secos em estufa e pesados para determinação de teor de sol e gel (b) amostras em soxhlet em processo de extração com solvente polar.





**Figura 35** - (a) amostras em soxhlet em processo de extração com solvente apolar. (b) Resíduo sol e gel após extração e evaporação do solvente.

Após a evaporação do solvente em capela por 8h e secagem em estufa por 24 h à  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , e resfriamento em dessecador por 40min, as massas foram determinadas. Para o teor de sol (resíduo do balão de extração), a determinação foi realizada apenas para controle analítico processo, já que a massa de gel (borracha presente no cartucho de papel filtro extraído em soxhlet) é a determinante para dimensionamento dos dois teores, conforme equações 4, 5 e 6.

A *determinação de ligações cruzadas* foi realizada conforme a norma (ASTM D6814 [54]) de determinação do percentual de desvulcanização de borracha fragmentada. O intumescimento para essa determinação foi realizado com 2 a 3 g de amostras acondicionadas em sacos de chá comercial, previamente extraídas em acetona por soxhlet durante 16 h, secas por 24 h em estufa à  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , resfriadas até temperatura ambiente em dessecador, e intumescidas em tolueno durante 20 dias (Figura 36 a). As amostras foram colocadas sob vácuo, transferidas para pesa-filtro com massa pré-determinada e pesadas (Figura 36 b) em balança analítica. Após a pesagem, as amostras foram dispostas em placa de vidro (Figura 36 c) para retirar uma porção central do saquinho intumescido, absorver levemente em papel toalha,

colocar em pesa-filtro com massa previamente verificada e determinar a massa intumescida. Após essa pesagem, as amostras foram dispostas em capela para evaporação do solvente e secas em estufa por 24 h à  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , resfriadas em dessecador e novamente determinadas as massas secas para os cálculos de densidade de ligações cruzadas (equação 7), *eficiência de desvulcanização* (equação 10) e *análise de Horikx* [55] (equações 13 e 14).



**Figura 36** - (a) Amostras intumescidas em tolueno. (b) Amostra intumescida pesada em pesa-filtro. (c) Amostras intumescidas em tolueno com grande diferença na quantidade de solvente ao redor dos grânulos de borracha.

#### 4.2.1.3 Análise de Horikx

A caracterização teórica da cisão da cadeia como quebra seletiva de ligações cruzadas (desvulcanização) ou degradação (cisão randômica) foi realizada através das análises gravimétricas de intumescimento, densidade e do balanço de massa obtido entre os resultados de fração de carga e de polímero obtidos por TGA e do teor de solúveis e insolúveis em solvente polar e em apolar. As linhas teóricas foram traçadas conforme as equações 13 e 14 de cisão da cadeia randômica e seletiva, respectivamente, variando a fração de solúveis de 0,10 até 0,99, e de 0,01 em 0,01 em relação ao decréscimo de densidade de ligações. O índice de reticulação foi obtido através da equação 15, considerando o peso molecular médio numérico do polímero de  $200.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . As amostras foram calculadas conforme a equação 17, e a fração solúvel conforme equação 6.

A seletividade da desvulcanização foi determinada considerando o coeficiente de seletividade (K) na direção da fração sol (vertical), calculado conforme equações 18, 19 e 20. A cisão aleatória corresponde a  $K=0$  e a cisão seletiva corresponde a  $K=1$ .

#### 4.2.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento utilizado é da marca Perkin Elmer, modelo 1000. A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada nesse estudo para acompanhar a degradação da cadeia polimérica o resíduo total obtido da fração solúvel, dissolvido em 10 mL de hexano (Figura 37 a, b). As medidas foram realizadas via dispersão em pastilhas de KBr e as leituras foram feitas por transmitância na faixa de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . As amostras originais de pneu moído também foram analisadas.



**Figura 37** - (a) amostras de extratos diluídas em hexano, destinadas a FTIR. (b) amostras de extratos embaladas em duplicatas para FTIR.

#### 4.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM, Tescan MIRA3, República Tcheca) acoplado com um Detector de espectroscopia de raios-X dispersivo (EDS) (Oxford Instruments X-ato). Antes da análise, as amostras foram depositadas em fita adesiva de carbono e posteriormente revestidas com uma fina camada de ouro por sputtering [64]. Os pontos analisados foram a amostra de pneu moído sem processamento, as amostras na velocidade 1 de três e sessenta minutos de processamento, e as amostras na velocidade 2 de seis e dez minutos de processamento.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse trabalho tenta realizar a desvulcanização mecanoquímica “verde” de borracha originada na moagem de pneus inservíveis, através do cisalhamento do material em um homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade (DRAIS), sem nenhum acréscimo de produtos químicos além daqueles presentes na própria composição do pneu.

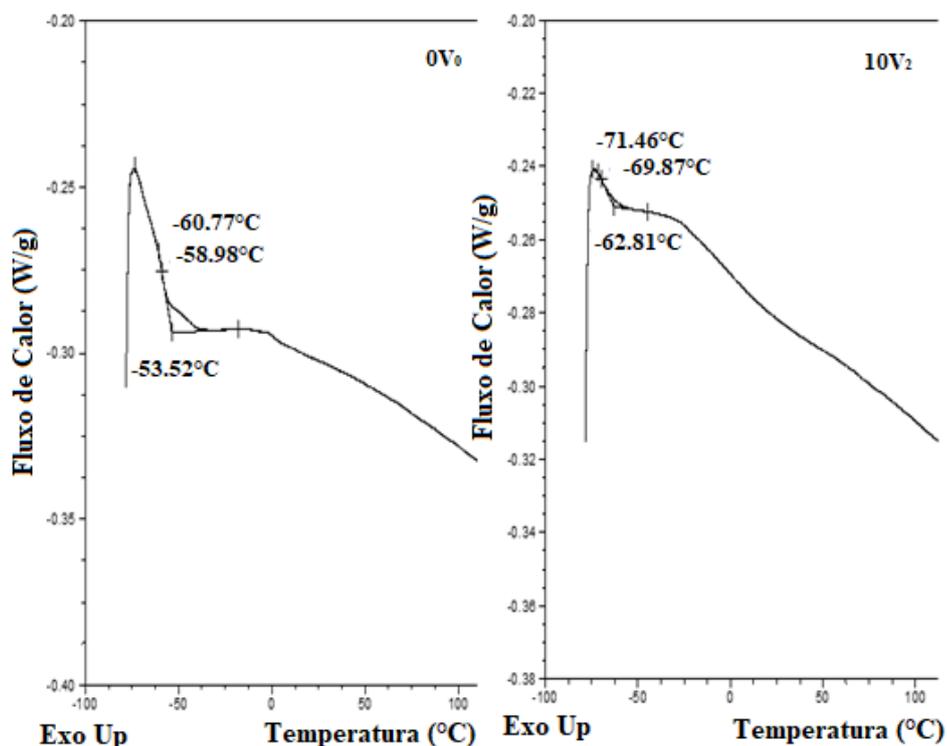
Todas as amostras apresentadas na Tabela 10 foram preparadas no homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade DRAIS. As variações entre réplicas, para todos os ensaios gravimétricos, foram bem inferiores a 5% o que reflete a qualidade desses resultados em termos de credibilidade analítica. O balanço de material, na entrada e saída do equipamento de desvulcanização, apresentou uma perda inferior a 1% para todas as amostras na velocidade 1 e nas amostras após um e três minutos de processamento na velocidade 2. Os pontos processados na velocidade 2 em seis e dez minutos apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 20%. Os pontos 30 e 60 minutos para velocidade 2 não foram avaliados devido ao grande desprendimento de fumaça tóxica no DRAIS a partir de 3 min de cisalhamento e dificuldade na exaustão desses gases (Figura 38 a). Todas as amostras na saída do equipamento, na velocidade 2, não apresentavam mais o aspecto de pneu moído, sendo evidente a aglutinação dos grumos de pneu moído a medida que os tempos de processamento aumentavam (Figura 38 b).



**Figura 38** - (a) Desprendimento de gases após 3 min de cisalhamento na velocidade 2. (b) Amostra 6V2 na saída da câmara.

## 5.1 AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE PNEU SUBMETIDO A DESVULCANIZAÇÃO

### 5.1.1 Análises térmicas (TGA e DSC)



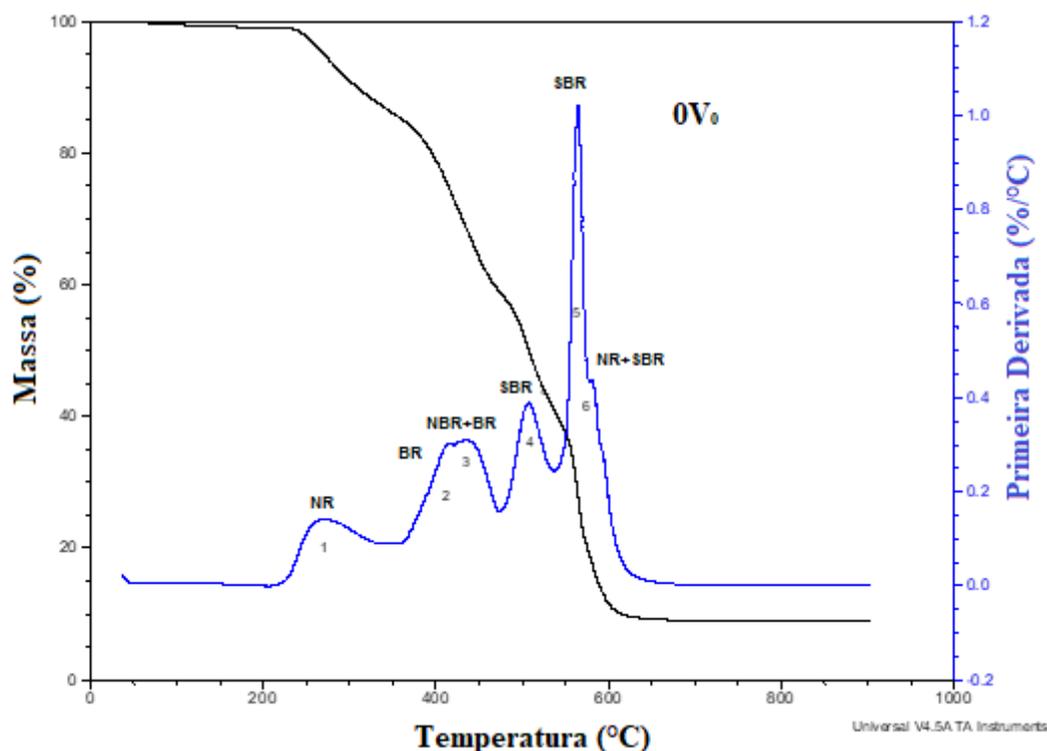
**Figura 39** - Termograma de DSC da amostra de pneu moído (esquerda) e da amostra processada dez minutos na velocidade 2 do DRAIS (10V<sub>2</sub>) (Direita).

A determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), realizada com o calorímetro diferencial de varredura (DSC) para a amostra de pneu moído, foi de  $-58,98^\circ\text{C}$ . Para as amostras 1V<sub>1</sub> e 3V<sub>2</sub>, praticamente não há variação, tendo essas a  $T_g$  de  $-58,99^\circ\text{C}$  e  $-58,42^\circ\text{C}$ , respectivamente. Para a amostra 10V<sub>2</sub>, houve uma queda no valor de  $-58,99^\circ\text{C}$  para  $-69,87^\circ\text{C}$ , cerca de  $-11^\circ\text{C}$ , como pode ser visto na Figura 39, indicando mudanças na estrutura da borracha após o processamento mais intenso. As temperaturas de transição vítrea tanto no primeiro quanto no terceiro aquecimento apresentaram valores muito próximos.

A diferença mais significativa na  $T_g$  pode estar associada ao fato das amostras com um maior teor de gel terem suas cadeias com mais restrição de movimento, indicando que a amostra com menor  $T_g$  está mais livre, ou seja, mais desvulcanizada. Scuracchio et al. (2006) também encontraram valores muito próximos de  $-60^\circ\text{C}$  para  $T_g$  de resíduo de borracha de pneus. Em sua pesquisa de desvulcanização por ultrassom, Scuracchio et al. (2006) observaram um leve aumento nos valores da  $T_g$  durante o processo, e relacionaram esse fato a formação de estruturas cíclicas de enxofre na cadeia principal do polímero, as quais tendem a diminuir a

mobilidade segmental da cadeia do polímero e aumentar o valor de  $T_g$ . Para eles, essas ligações são provenientes da quebra de ligações cruzadas polissulfídicas, que são as mais sensíveis à influência de calor. As amostras analisadas no DSC, após a desvulcanização mecanoquímica “verde”, foram extraídas previamente em solventes, e estão livre de solúveis e compostos de não borracha, e já era esperado que não ocorresse aumento da  $T_g$ .

A Figura 40, mostra o termograma obtido via TGA para o pneu moído e suas respectivas regiões de decomposição, associadas a composição do pneu, conforme proposto por Menares et al. (2020).



**Figura 40** - Termogramas TGA e DTG para o pneu moído em atmosfera inerte até 540°C e ar comprimido até finalização. A identificação de picos de DTGs correspondente à decomposição dos constituintes dos pneus conforme Menares et al (2020).

Menares et al. (2020), encontraram 8 regiões de decomposição para o material analisado em TGA bruto (sem realizar o processo de extração prévia com solventes), conforme figura 20. Como a amostra nessa pesquisa é o resíduo do teor de gel, provavelmente, os plastificantes voláteis não estão mais presentes no material, e os primeiros dois picos, considerados de plastificantes voláteis, não são observados no termograma, e apenas as seis regiões atribuídas por Menares et al. (2020) aos picos da DTG dos seis elastômeros (NR, BR, NBR+BR, SBR, SBR e NR+SBR) identificados na figura 40.

A composição do material determinada por TGA, em atmosfera inerte até 540°C e mudança para atmosfera oxidativa, de todas as amostras estudadas está descrito na Tabela 11.

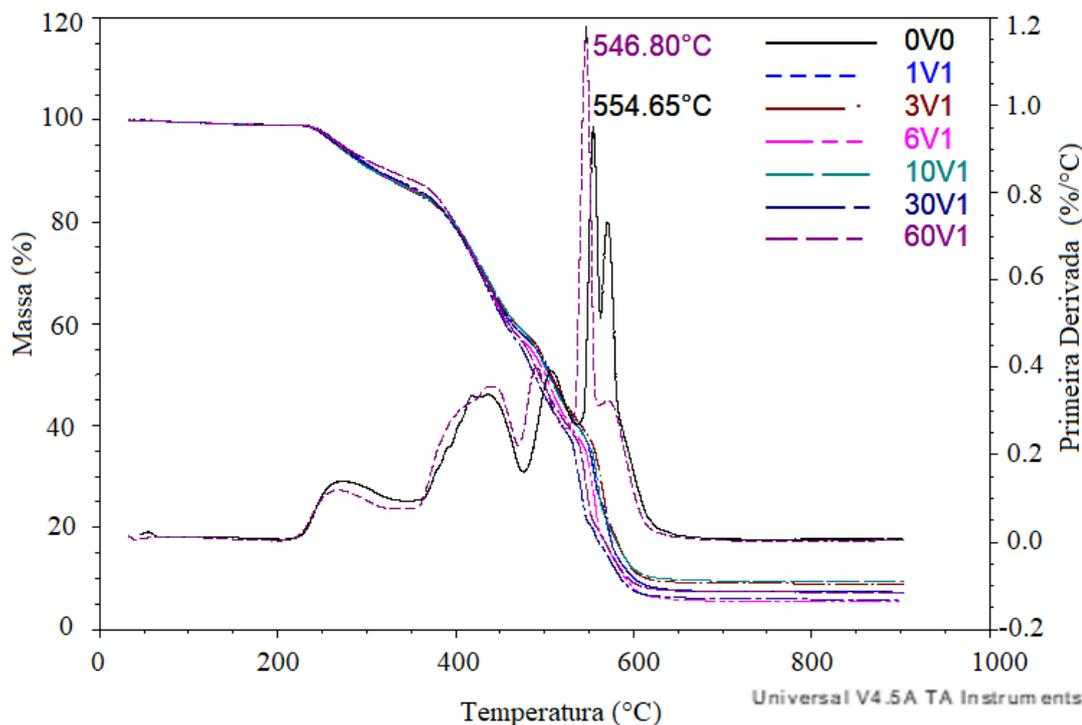
**Tabela 11** - Percentual de Carga orgânica e inorgânica do Material por TGA, atmosfera inerte até 540°C e ar comprimido até finalização.

Tempo (min)	Carga em %					
	Pneu Moído		Velocidade 1		Velocidade 2	
	Negro de Fumo	Sílica	Negro de Fumo	Sílica	Negro de Fumo	Sílica
0	31,8	8,1	-	-	-	-
1	-	-	31,8	8,1	29	8
3	-	-	29,9	9,1	37	10
6	-	-	32,7	5,5	32	11
10	-	-	29,4	9,4	36	15
30	-	-	33,7	5,9	-	-
60	-	-	31,6	7,2	-	-

Evidenciou-se o aumento do teor de carga ao longo do processamento do material no DRAIS, principalmente no cisalhado a velocidade 2, como mostrado na Tabela 11. Para Kleps et al. (2000), que analisaram uma mistura de borrachas contendo NR, SBR e EPDM, antes e após o tratamento com micro-ondas, esse aumento da carga é reflexo da degradação do polímero, já que quanto mais severas as condições de desvulcanização no micro-ondas, maiores são os valores de negro de fumo. A dificuldade de resfriar as amostras saídas do homogeneizador termocinético DRAIS de forma mais rápida, também pode ter contribuído para formação de fuligem e degradação da borracha, já que as amostras de maior carga, são as que alcançaram maior temperatura na Câmara de mistura. A fração oxidada foi considerada como negro de fumo e o resíduo inerte como sílica para fins de cálculos de caracterização do material. Mangili et al. (2014) e Tao et al. (2013) encontraram valores de cinzas de 7% e 6%, respectivamente, e de negro de fumo, ambos encontraram 30% analisando resíduos de pneus

inservíveis, ficando com valores muito próximos aos encontrados, nas amostras processadas na velocidade 1.

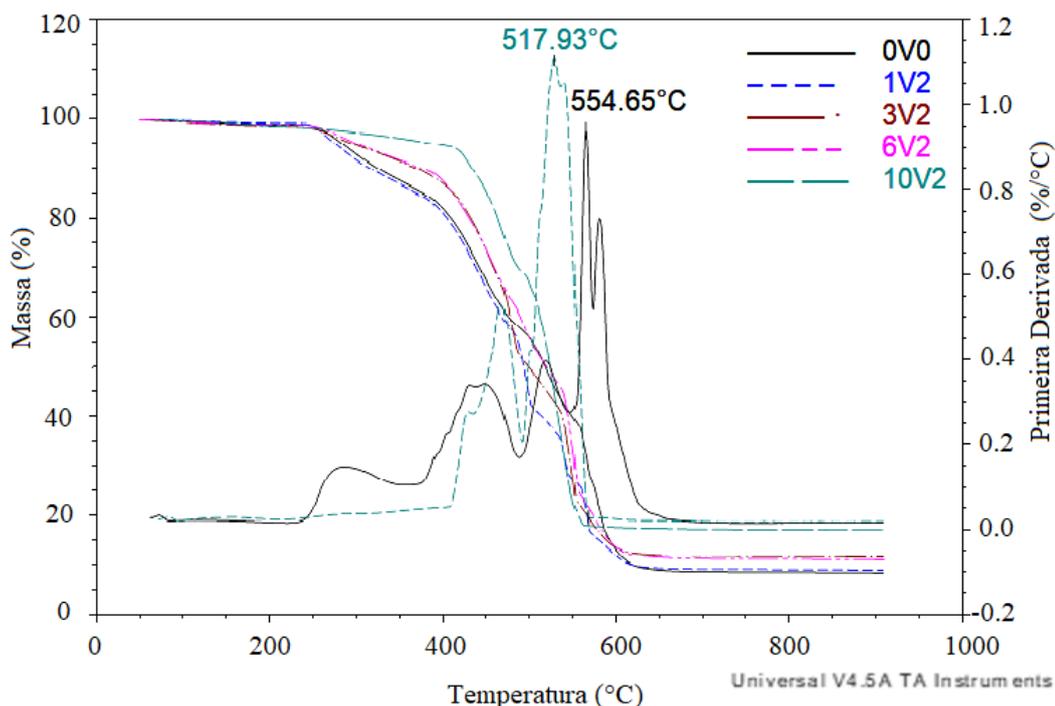
A Figura 41, compara os termogramas de TGA das amostras processadas na velocidade 1, assim como o DTA do pneu moído sem processamento (0V<sub>0</sub>) com a condição mais extrema dessa velocidade (60V<sub>1</sub>).



**Figura 41** - Termogramas TGA em atmosfera inerte até 540°C e ar comprimido até finalização – pneu moído, e tempos um, três, seis, dez, trinta e sessenta minutos de processamento no DRAIS na velocidade 1 e DTG – pneu moído e sessenta minutos de processamento no DRAIS na velocidade 1 com as respectivas temperaturas de pico máximo de degradação.

Foi observada uma tendência de aumento no índice de estabilidade térmica dos vulcanizados, após longos tempos de tratamento. O pico máximo de degradação da amostra processada na velocidade 1 a sessenta minutos no DRAIS foi aproximadamente 2 % menor que o inicial, o que não foi significativo.

A Figura 42, compara os termogramas de TGA das amostras processadas na velocidade 2, assim como o DTA do pneu moído sem processamento (0V<sub>0</sub>) com a condição mais extrema dessa velocidade (10V<sub>2</sub>).



**Figura 42** - Termogramas TGA em atmosfera inerte até 540°C e ar comprimido até finalização – pneu moído, e tempos um, três, seis e dez minutos de processamento no DRAIS na velocidade 2 e DTG – pneu moído e dez minutos de processamento no DRAIS na velocidade 2 com as respectivas temperaturas de pico máximo de degradação.

Foram observadas na velocidade 2, uma maior estabilidade térmica nas amostras com 3V<sub>2</sub>, 6V<sub>2</sub> e 10V<sub>2</sub> em relação a amostra sem processamento. Para o tempo de um minuto na velocidade 2, não há praticamente mudanças em relação a amostra inicial. Para o tempo de dez minutos de processamento, o pico máximo de degradação da amostra processada foi cerca de 7% menor que o inicial.

As seis regiões atribuídas por Menares et al (2020) aos picos da DTG dos seis elastômeros parecem se sobrepôr, evidenciando uma diminuição na quantidade de polímeros, e um aumento na quantidade total de negro de fumo (fuligem), resíduo de carbono e teor de cinzas [66] na atmosfera oxidativa. Na amostra 10V<sub>2</sub> há apenas quatro regiões de decomposição térmica, o que pode indicar uma degradação mais significativa da cadeia polimérica. Sob atmosfera inerte, nessa amostra, cerca de 48% em peso, é a redução de massa, que corresponde ao elastômero (cadeia reticulada). Na mudança de atmosfera inerte para oxidante com ar, cerca de 52% em peso, correspondem às cargas em 10V<sub>2</sub>. Essas são consideradas negro de fumo (36% em peso) e cinzas (16% em peso). Essas análises também são relatadas em Seghar et al. (2019), Sousa et al. (2017), Ghorai et al. (2016) e Mangili et al. (2014).

A intensa diminuição de quantidade de polímeros em reflexo do aumento da quantidade total de negro de fumo (fuligem), resíduo de carbono e teor de cinzas também foi observado por Kleps Et al. (2000), que ao analisar uma mistura de borrachas contendo NR, SBR e EPDM, antes e após o tratamento com micro-ondas, encontrou um aumento de teor de negro de fumo e redução da fração de polímero.

Para Kleps Et al. (2000), os fenômenos foram mais acentuados quando as amostras vulcanizadas foram tratadas com maiores energias no micro-ondas. Os desvulcanizados obtidos nestas condições através da técnica em micro-ondas, tiveram propriedades inferiores, sugerindo que para obter desvulcanizados contendo polímeros menos destruídos, deve-se diminuir a energia utilizada no processo de desvulcanização ou o tempo de exposição das amostras vulcanizadas.

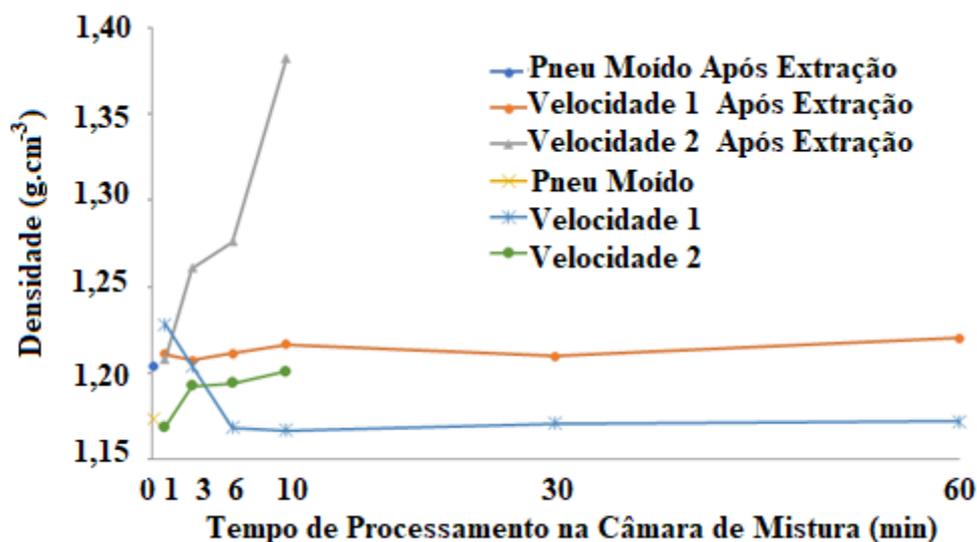
### 5.1.2 Umidade e Densidade

A Umidade do material não apresentou grande variação durante todo o processo, tendo uma máxima inferior à 2 %. Os resultados da Umidade são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Resultados da Umidade em % obtidos após  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 24 h.

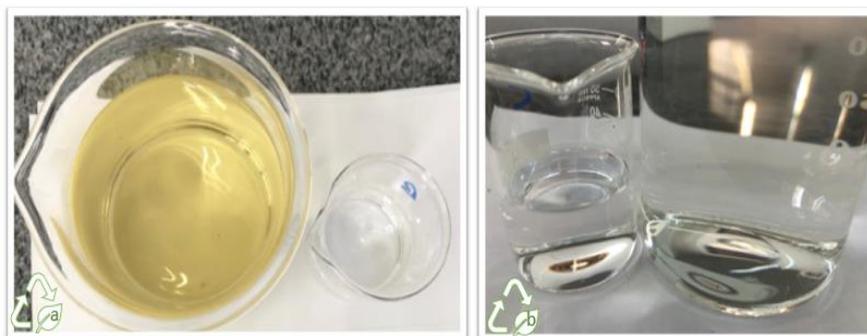
UMIDADE EM %			
Tempo (min)	Pneu Moído	Velocidade 1	Velocidade 2
0	0,9	-	-
1	-	0,9	0,8
3	-	0,8	0,7
6	-	0,8	0,8
10	-	0,8	1,1
30	-	0,8	-
60	-	0,8	-

Para a análise de densidade, foi realizado o ensaio com amostras previamente extraídas com solvente em soxhlet e sem extração o processo de extração. Os resultados da densidade, sem extração prévia e com extração estão na Figura 43.



**Figura 43** - Densidade frente ao tempo e a velocidade no DRAIS, antes e depois da extração.

A variação entre as réplicas foi cerca de 1 % superior nas amostras não extraídas, o que deve estar relacionado com a visível lixiviação em etanol de algumas moléculas presentes no material.



**Figura 44** - (a) A esquerda a solução alcoólica após análise de densidade com amostras sem extração e a direita a solução alcoólica antes da análise. (b) A esquerda a solução alcoólica antes da análise e a direita após análise de densidade com amostras após extração.

O líquido utilizado para empuxo sofreu uma mudança significativa na coloração durante a determinação da densidade, como pode ser visto na Figura 44 a em comparação ao fluido utilizado nas amostras previamente extraídas (Figura 44 b). Tanto a Figura 44 a quanto a 44 b, comparam a cor do etanol antes e após a análise de densidade por empuxo. Este fenômeno está relacionado com a eliminação de alguns compostos solúveis ou de cadeias menores que não foram eliminados na extração. Ao deixar em contato com o álcool etílico, mesmo que por um tempo curto, esses compostos acabam sendo lixiviados, e somando-se em concentração ao longo do tempo de menos de uma hora que levaram as análises como um todo.

Conforme Figura 43, a densidade das amostras processadas em velocidade 1, tanto extraídas com solvente polar quanto sem extração, são praticamente idênticas. Já as amostras processadas na velocidade 2, esse comportamento só ocorre no primeiro minuto, nos demais, há uma tendência de aumento da densidade. Nas amostras não extraídas, a densidade vai de  $1,29 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$  na amostra sem processamento a  $1,32 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$  na amostra na condição mais severa ( $10V_2$ ). Nas amostras extraídas, a densidade vai de  $1,32 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$  na amostra sem processamento a  $1,52 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$  na amostra na condição mais severa ( $10V_2$ ). Os valores de densidade para a amostra de pneu moído inservível, antes do tratamento, diferem dos valores obtidos por Silva (2015) de  $1,17 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$  feitos em picnômetro para uma granulometria de 0,3mm.

Edwards et al. (2016) assumiu o valor de  $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$  para densidade do pneu moído inservível, considerando que os pneus são produzidos com maior composição de NR. A densidade de carga, que os autores utilizaram considerou apenas a presença do negro de fumo, com densidade de  $1,85 \text{ g.cm}^{-3}$ . Fazendo uma aproximação linear da proporção de carga com a proporção de polímero, pode-se supor que os valores encontrados de densidade são cerca de 10% inferiores aos utilizados pelo autor, porém, com o aumento de carga, a densidade do material também aumentará.

### 5.1.3 Teor de Sol e Gel

**Tabela 13** - Teor de Solúveis em percentual (%), obtidos por método soxhlet em Acetona.

Tempo (min)	Extração em Acetona					
	Teor Solúvel %			Teor Insolúvel %		
	Pneu Moído	Velocidade 1	Velocidade 2	Pneu Moído	Velocidade 1	Velocidade 2
0	10,5	-	-	89,5	-	-
1	-	10,5	10,7	-	89,5	89,3
3	-	10,9	13,0	-	89,1	87,0
6	-	11,1	14,2	-	88,9	85,8
10	-	10,7	17,5	-	89,3	82,5
30	-	10,3	-	-	89,7	-
60	-	10,2	-	-	89,8	-

O percentual de massa solúvel em acetona, compreendido dos componentes não poliméricos, para a amostra de pneu moído, foi inferior a 11%. Para as amostras processadas à velocidade 1, o percentual de solúveis em acetona foi aproximadamente o mesmo. Para as

amostras de velocidade 2, a partir de 3 min, já é possível verificar um aumento do teor de solúveis em acetona, conforme Tabela 13.

O teor de solúveis em acetona, obtidos por Edwards et al. (2016), Mangili et al. (2014) e Tao et al. (2013), para amostras de pneus inservíveis moídos, foram de 7,6%, 9,4% e 6,0% respectivamente, valores menores que o encontrado nesse estudo de 10,5%. Esse fato pode estar relacionado a obtenção da amostra inicial. Para Edwards et al. (2016), a amostra foi fornecida pela Dawhi Rubber Recycling (Germiston, África do Sul), consistindo de borracha de pneu de caminhão (sem aço e fibra) moída até um tamanho de partícula de 0,84 mm. Para Mangili et al. (2014), a borracha moída era também de pneu de caminhão, mas com dimensões menores que 0,4 mm e sua moagem foi feita por criogenia de pneus de caminhão inteiros. Tao et al. (2013), utilizou o pneu moído da Nantong Huili Rubber CO (China), com partículas menores que 0,6 mm. Essa diferença entre as características iniciais da amostra, tamanho do grão, composição e técnica de moagem, podem influenciar diretamente na degradação do material. O leve aumento de solúveis em acetona na velocidade 2, indica uma maior fragmentação da cadeia da borracha ou mesmo oxidação dos compostos, em função da intensificação do cisalhamento e do aumento de temperatura pelo mecanismo de atrito molecular.

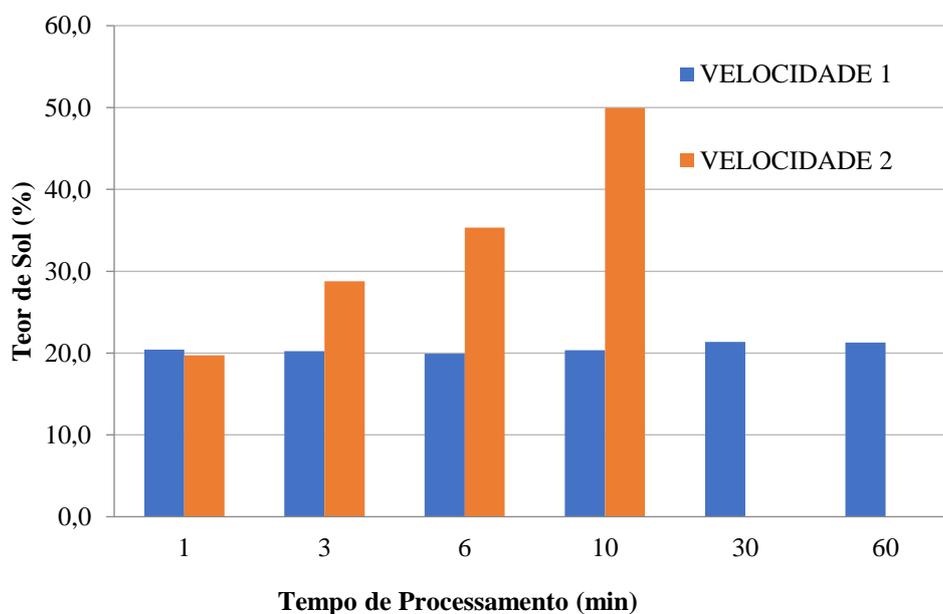
Conforme a equação 2, o teor de sol e gel, após a segunda extração, foi calculado, e é apresentada na Tabela 14.

**Tabela 14** - Teor de Sol e Gel em percentual (%), obtidos por método soxhlet com duas extrações distintas.

Tempo (min)	Teor de Sol e de Gel após extrações com Acetona e Hexano					
	Teor Sol %			Teor Gel %		
	Pneu Moído	Velocidade 1	Velocidade 2	Pneu Moído	Velocidade 1	Velocidade 2
0	22,7	-	-	77,3	-	-
1	-	22,6	22,7	-	77,4	77,3
3	-	22,9	29,5	-	77,1	70,5
6	-	22,9	33,5	-	77,1	66,5
10	-	22,8	44,3	-	77,2	55,7
30	-	22,9	-	-	77,1	-
60	-	22,9	-	-	77,1	-

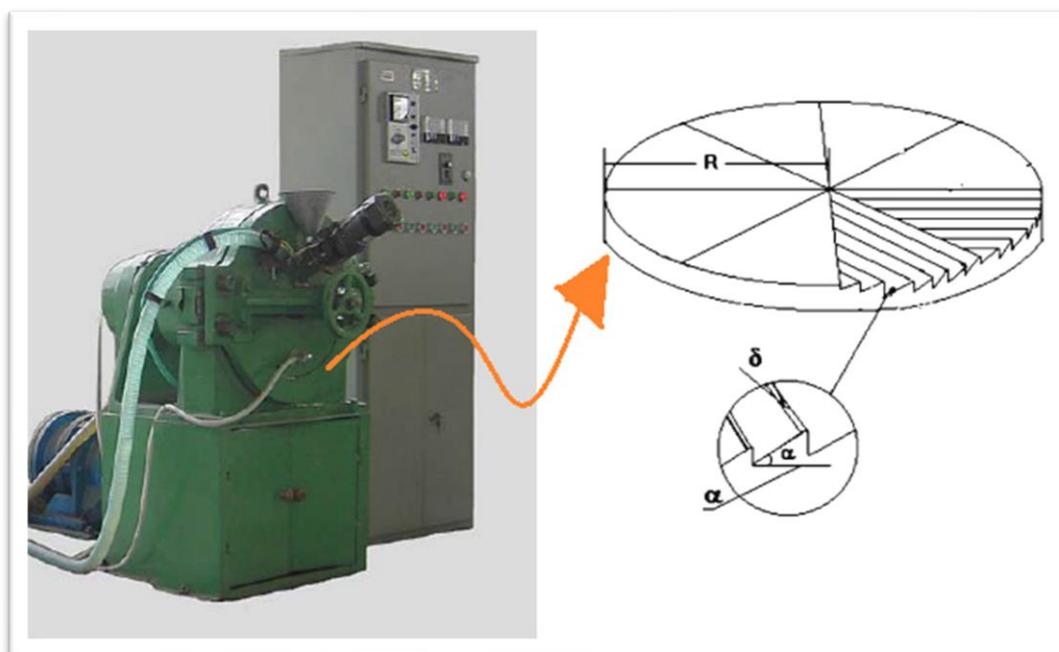
Avaliando as extrações em acetona e hexano, para determinação do teor de solúveis, é possível verificar que a amostra de pneu moído inicial que apresentou aproximadamente 23% de massa solúvel, provavelmente possui cerca de 12% de compostos solúveis não poliméricos e 10% de uma possível degradação da cadeia que pode associada ao processo industrial de moagem. Edwards et al (2016), sugere em seu estudo que esses valores calculados utilizando as equações 2 estão superestimados. Assim, foram novamente calculados conforme as equações 4, 5 e 6 desse trabalho, levando em consideração a presença de componentes solúveis não borracha extraídos em acetona, de borracha extraídas em hexano, e a presença de cargas no material, sendo demonstrados na Figura 45. Essa evidencia a tendência de aumento do teor de sol com o aumento do tempo de permanência na Câmara do homogeneizador misturador termocinético na velocidade 2.

As amostras processadas na velocidade 1, apresentaram o comportamento muito próximo a amostra de pneu moído, indicando um resultado insatisfatório para a desvulcanização, em todos os tempos processados. Possivelmente, cerca de 20% de massa da cadeia pode ter sido degradada, durante o processo de moagem industrial, o que pode superestimar a comparação direta da fração de insolúveis com a de desvulcanização. A partir da condição de 80% de teor de gel, foi determinado um teor de gel mínimo de aproximadamente 50% após o tratamento na velocidade 2.



**Figura 45** - Teor de Sol frente a velocidade e ao tempo no homogeneizador misturador termocinético de alta velocidade (DRAIS).

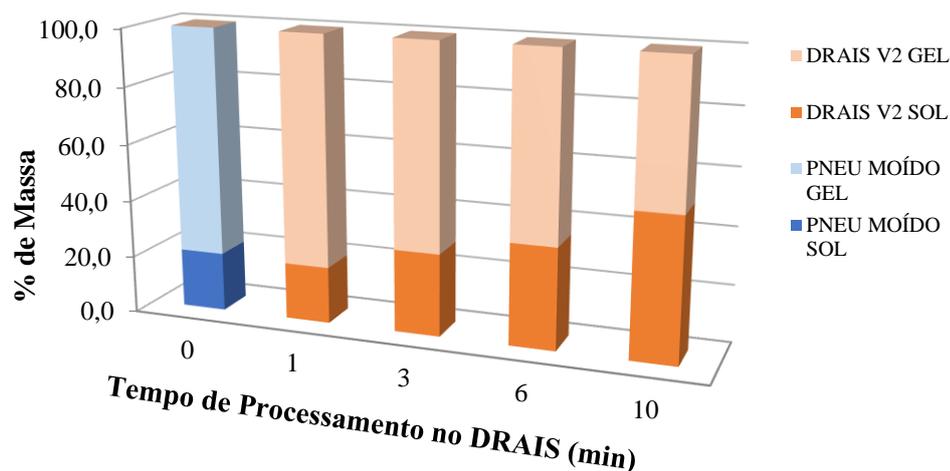
Zhang et al. (2009), utilizou um reator mecanoquímico do tipo pan-mill (Figura 46) nos experimentos de desvulcanização.



**Figura 46-** Reator mecanoquímico do tipo pan-mill. [Traduzido e adaptado de 69]

Em temperatura ambiente, 30 rpm e ciclos de 25 a 40 segundos, o teor de gel mínimo foi aproximadamente 75% na condição mais agressiva. Ujianto et al. (2017), empregando extrusoras de parafuso duplo, chegaram a valores de gel de aproximadamente 50%, a partir de amostras com 85% de teor de gel, ao trabalhar com temperatura de 300°C e 100 rpm. Tomando como base que a velocidade empregada na extrusão é de 100 rpm, e resultou numa taxa de mesma grandeza, e que no misturador termocinético, as velocidades são cerca de 50 vezes maiores, mas a temperatura alcançada, nos tempos estudados, é bem inferior a 300°C, acredita-se que a taxa de cisalhamento tem um papel importante no valor do teor de gel.

Há uma forte evidência que o processo de desvulcanização mecanoquímico “verde”, utilizando homogeneizador termocinético é eficaz, já que o teor de solúveis aumenta com o aumento do cisalhamento. A Figura 47 mostra um comparativo entre fração sol e fração gel das amostras processadas na velocidade 2 em comparação com a amostra de pneu moído não processada.

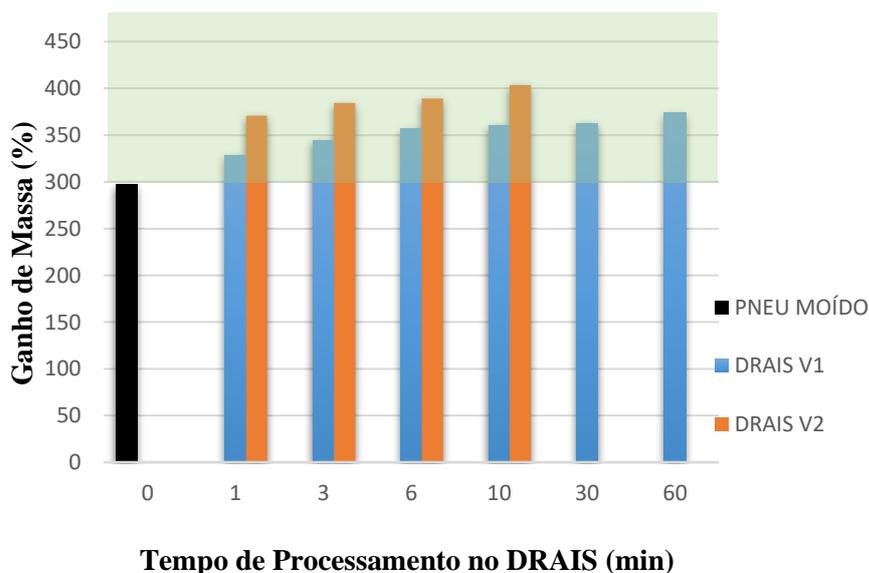


**Figura 47** - Teor de Sol e Gel na Velocidade 2.

O aumento do teor de sol, com o decréscimo do teor de gel, pode estar diretamente ligado a cisão das ligações cruzadas e/ ou a degradação da cadeia.

#### 5.1.4 Densidade de Ligações Cruzadas

A confirmação da efetividade de desvulcanização da borracha associada ao decaimento da densidade de ligações cruzadas foi a etapa mais complexa do estudo, tanto pela toxicidade e volatilidade do solvente utilizado no intumescimento, quanto pela não possibilidade de seguir a norma para moldar e utilizar corpos de prova durante o processo de intumescer. Todas as amostras apresentaram um ganho de massa pela interação com o solvente, superior a amostra inicial, conforme destaca a região verde na Figura 48.



**Figura 48** - Intumescimento com tolueno das amostras de pneu moído e processadas no homogeneizador misturador termocinético (DRAIS).

Esse comportamento quanto ao intumescimento nas amostras processadas na velocidade 1, não era esperado, já que pelas análises do teor de Sol, a indicação era apenas que as amostras processadas na velocidade 2 alcançassem um significativo ganho de massa de solvente, já que o seu teor de solúveis foi mais significativo que amostra inicial (Figura 45). A complexidade dessa análise, remete a reflexão da credibilidade desses valores. O excesso de solvente, o qual ficava visivelmente contido ao redor dos grânulos de pneu moído, representou a grande dificuldade do ensaio, e pode refletir em um erro sistemático, já que todas as amostras foram realizadas da mesma forma e pelo mesmo analista. Talvez seja necessário considerar esse resultado como um dado qualitativo e não quantitativo, mesmo assim, é possível aceitar a tendência de decréscimo das ligações cruzadas durante todo o processo de desvulcanização mecanoquímica “verde”.

Para a determinação da densidade de ligações cruzadas, foi utilizada a equação 7, de Flory-Rehner com as devidas correções da presença de cargas (negro de fumo, sílica etc.), apresentadas na Tabela 11 e que restringem o intumescimento da rede de borracha presentes na equação 11, conforme Tabela 15.

O fator (c), relativo às cargas presentes na composição utilizado foi de 1,17. A densidade do solvente de intumescimento (tolueno), da sílica e do negro de fumo foram  $0,8669 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $2,650 \text{ g.cm}^{-3}$  e  $1,850 \text{ g.cm}^{-3}$ , respectivamente. O parâmetro de Flory-Huggins de interação borracha-solvente ( $\chi$ ) foi de 0,391 (tolueno e borracha natural).

**Tabela 15** - Densidade de Ligações Cruzadas com correções de carga de Kraus [51, 52].

Tempo (min)	Densidade de Ligações Cruzadas ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )		
	Pneu Moído	Velocidade 1	Velocidade 2
0	0,00107	-	-
1	-	0,00075	0,00051
3	-	0,00061	0,00045
6	-	0,00055	0,00044
10	-	0,00056	0,00039
30	-	0,00057	-
60	-	0,00051	-

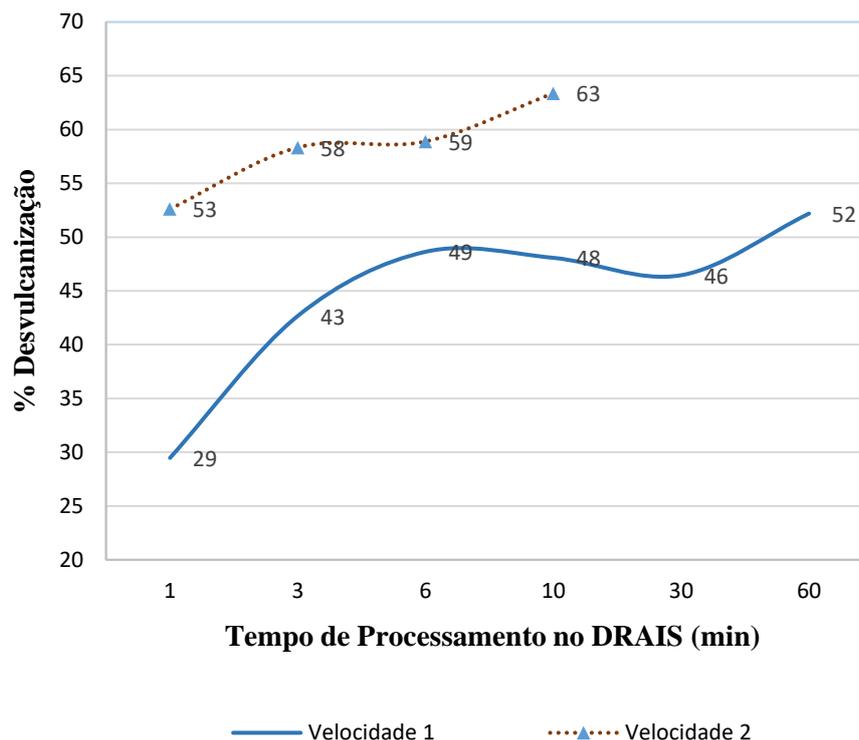
Todas as amostras processadas pelo método mecanoquímico “verde” apresentaram uma redução da densidade de ligações cruzadas. A Tabela 16 apresenta uma comparação entre os valores da literatura comparados ao valor encontrado de densidade de ligação cruzada para pneus inservíveis moídos.

**Tabela 16** - Densidade de Ligações Cruzadas Comparada à Literatura.

Amostra	Densidade de Ligações Cruzadas mol.cm <sup>-3</sup>				
	Nesta Pesquisa (2021)	Zhang et al. (2009)	Edwards et al. (2016)	Mangili et al. (2014)	Tao et al. (2013)
Pneu Moído Inservível	1,07.10 <sup>-3</sup>	7,00.10 <sup>-4</sup>	1,07.10 <sup>-4</sup>	8,20.10 <sup>-5</sup>	1,48.10 <sup>-4</sup>

A densidade de ligação cruzada, determinada nesse estudo apresentou uma diferença na ordem de 10 vezes em relação a Zhang et al. (2009), Edwards et al. (2016) e Tao et al. (2013), e de 100 vezes para Mangili et al. (2014), que encontrou uma densidade de 8,20.10<sup>-5</sup> mol.cm<sup>-3</sup>, em comparação com os 1,07.10<sup>-3</sup> mol.cm<sup>-3</sup> desse estudo. Como todas as amostras foram analisadas de forma comparativa e nas mesmas circunstâncias que a amostra original, essa diferença não compromete o estudo. Nos experimentos, foi observado que o aumento da temperatura, da velocidade do rotor e do tempo no misturador, leva ao aumento do teor de sol, e ao mesmo tempo, há uma diminuição contínua na densidade de ligações cruzadas.

Simon et al. (2020), ao realizarem a desvulcanização de borracha originada de banda de rodagem de pneu moído, em um forno de micro-ondas de laboratório e em misturador interno, também chegaram nas mesmas conclusões, 1,1.10<sup>-3</sup> mol.cm<sup>-3</sup> para o pneu moído. Para uma amostra tratada a 120 rpm, que alcançou a temperatura de 200°C, o teor de sol foi de 30,2% e a densidade de ligações cruzadas foi de 3,7.10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup>, já uma amostra tratada à 40 rpm, que alcançou a temperatura de 160°C, o teor de sol foi de 14,4% e a densidade de ligações cruzadas foi de 7,3.10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup>. A *eficiência na desvulcanização* foi calculada conforme equação 10 e seu comportamento está descrito na Figura 49.



**Figura 49** - Desvulcanização em função do tempo de tratamento em misturador DRAIS

Na Figura 49, a linha contínua representa o efeito da velocidade 1 ao longo do tempo na desvulcanização e a linha pontilhada, a desvulcanização na velocidade 2 ao longo do tempo. Os percentuais de desvulcanização na velocidade 2 foram superiores aos da velocidade 1, superando a taxa de 60% de desvulcanização, indicando uma relação intermediária, mas satisfatória em comparação com a literatura. Seghar et al. (2019), utilizando resíduos da indústria de borracha natural por meio de desvulcanização termomecânica, em extrusora industrial dupla rosca, variando temperatura de 80 a 220 °C, observou uma eficiência de recuperação de 90%, e Mangili et al. (2014) 52%.

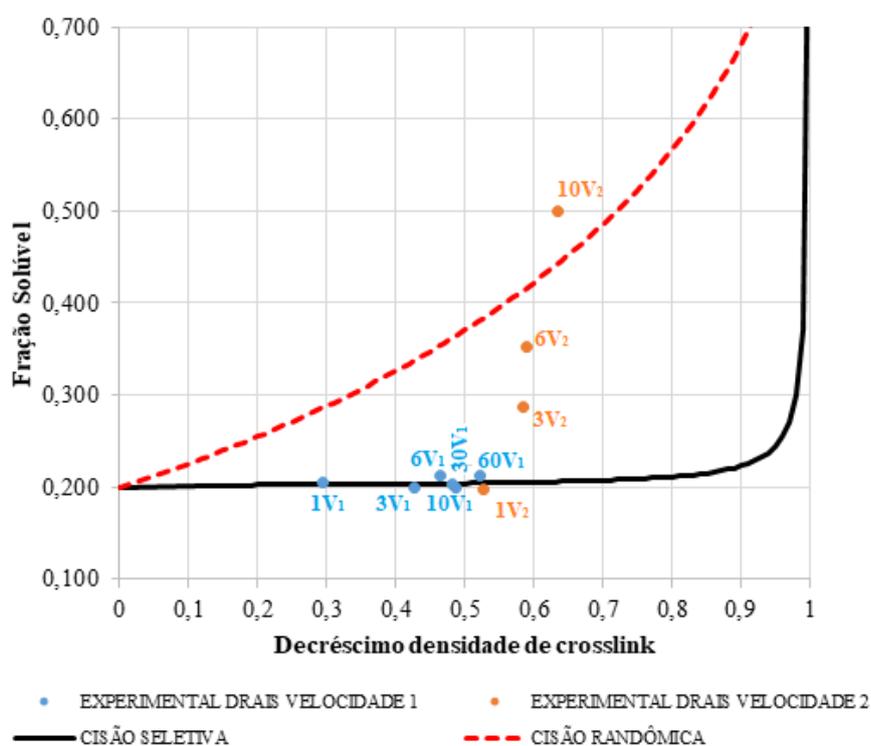
### 5.1.5 Análise de Horikx

A análise de intumescimento em tolueno indicou a efetividade de desvulcanização mecanoquímica “verde” do pneu inservível moído submetido ao longo do tempo sob as duas velocidades no homogeneizador termocinético DRAIS. A cisão da cadeia avaliada pelo método de Horikx permite distinguir os tempos e velocidades que remetem a uma quebra seletiva de ligações cruzadas (desvulcanização) ou uma degradação da cadeia. Os dados utilizados na plotagem foram obtidos por balanço de massa do material, combinando valores obtidos por TGA e extração, e estão contidos na Tabela 17.

**Tabela 17** - Balanço de Massa do Pneu moído após processamento. Valores estimados por extração e termogravimetria.

Tempo (min)	Balanço de Massa do Material				
	Fração de Massa Polímero	Fração de Massa Solúveis não Borracha	Fração de Massa Borracha Solúvel	Fração de Massa Carga	Fração de Massa Polímero sem Carga
0V <sub>0</sub>	0,7730	0,1053	0,1217	0,2838	0,4892
1V <sub>1</sub>	0,7740	0,1050	0,1209	0,3027	0,4713
3V <sub>1</sub>	0,7814	0,1091	0,1197	0,3032	0,4782
6V <sub>1</sub>	0,7706	0,1108	0,1186	0,2937	0,4769
10V <sub>1</sub>	0,7722	0,1071	0,1207	0,2993	0,4729
30V <sub>1</sub>	0,7707	0,1030	0,1263	0,3051	0,4656
60V <sub>1</sub>	0,7706	0,1019	0,1275	0,2990	0,4716
1V <sub>2</sub>	0,7725	0,1067	0,1208	0,2811	0,4914
3V <sub>2</sub>	0,7047	0,1304	0,1649	0,2961	0,4086
6V <sub>2</sub>	0,6648	0,1417	0,1935	0,3105	0,3543
10V <sub>2</sub>	0,5573	0,1754	0,2673	0,2889	0,2684

Esses dados foram plotados, e a Figura 50 traz essa representação, onde mostra o decréscimo de ligações cruzadas em função do teor de solúveis, considerando como base, o teor de solúveis experimental inicial da amostra para obter as linhas de cisão seletiva e randômica.



**Figura 50** – Variação da quantidade de ligações cruzadas em função do teor de solúveis experimental.

A linha pontilhada, assume que o polímero foi degradado por meio de uma distribuição estatisticamente aleatória de eventos de cisão de cadeia ( equação ), e a linha contínua, assume que o processo de degradação consiste apenas na quebra seletiva das ligações cruzadas, correspondendo estritamente a um processo de desvulcanização ideal. Assim como proposto por Edwards et al. (2016) , Simon et al. (2020) e Simon et al. (2021), uma análise quantitativa foi utilizada para avaliar a seletividade da desvulcanização, considerando o coeficiente de seletividade (K) na direção da fração sol (vertical), calculado conforme equações 18, 19 e 20. A cisão aleatória corresponde a  $K=0$  e a cisão seletiva corresponde a  $K=1$ , conforme já abordado, e estão apresentados na Tabela 18, junto a solubilidade e temperatura final das amostras processadas.

**Tabela 18** - Análise Quantitativa da Seletividade de Desvulcanização.

<b>Amostra</b>	<b>Conteúdo solúvel (%)</b>	<b>Desvulcanização (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>K</b>
0V <sub>0</sub>	21	0		-
1V <sub>1</sub>	20	29	32	0,98
3V <sub>1</sub>	20	43	43	0,99
6V <sub>1</sub>	20	49	59	0,99
10V <sub>1</sub>	20	48	54	0,99
30V <sub>1</sub>	21	46	38	0,96
60V <sub>1</sub>	21	52	68	0,97
1V <sub>2</sub>	20	53	51	1,00
3V <sub>2</sub>	29	58	169	0,80
6V <sub>2</sub>	35	59	179	0,64
10V <sub>2</sub>	50	63	185	0,39

As amostras processadas na velocidade 1 e o primeiro ponto da velocidade 2 são as amostras que apresentaram suas cisões mais seletivas, segunda a análise. Seu percentual de desvulcanização variou de 29 a 53%. A condição mais desfavorável foi a dez minutos na velocidade 2, indicando uma severa degradação com valor de  $K=0,39$ , remetendo a cisões nas ligações C-C da cadeia polimérica. Edwards et al. (2016), utilizaram a análise de Horikx para indicar a seletividade da cisão de reticulação durante o processo de desvulcanização da borracha de pneu moído por cisalhamento mecânico, em temperaturas elevadas. A extrusora utilizada operou em condições variáveis de velocidade (30 - 80 rpm) e temperatura (175 - 275°C) por 10 minutos. A melhor condição de seletividade foi obtida na amostra submetida a 275°C e 55 rpm. Essa melhor condição de cisalhamento é cerca de quarenta e seis vezes menor que a melhor condição desse estudo, quanto a seletividade da quebra de ligações cruzadas durante a

desvulcanização. A temperatura de trabalho, foi cinco vezes maior que a temperatura final da melhor condição avaliada por Horikx no estudo no homogeneizador termocinético DRAIS.

Simon et al. (2020), observaram que o tratamento termomecânico, com misturador interno Brabender Plasti-corder, as cisões seletivas de ligações cruzadas covalentes eram mais comuns que por micro-ondas, já que os dados plotados se concentravam mais próximo a curva de degradação seletiva das ligações cruzadas. A melhor condição no processo termomecânico de Simon et al. (2020), através da análise de Horikx, foi a de velocidade de 40 rpm à 160°C, por 10 minutos. Nessa condição havia mais cisões seletivas representando a fração solúvel. A condição mais desfavorável, termomecânica, foi à 120 rpm e 180°C, nos mesmos 10 minutos, indicando uma maior degradação da cadeia da borracha. Nessas condições, a eficiência de desvulcanização ficou em 62,4%, aproximadamente 10% acima da melhor condição encontrada nesse estudo 2565 rpm, por 1 min, com temperatura variando de 20 – 51°C. As condições avaliadas por Simon et al. (2020) foram mais brandas que as desse estudo quanto a velocidade (40-120 rpm), mas a presença da temperatura, durante o processo de cisalhamento, com um mínimo de 160°C e um máximo de 200°C, provavelmente, foi o diferencial para essa eficiência de desvulcanização, assim como para o estudo de Edwards et al. (2016), que trabalharam à velocidade de 30 à 80 rpm e temperatura de 175 à 275 °C. Saputra et al. (2021) , considera que se a temperatura operacional for abaixo de 50°C, o processo de desvulcanização ocorrerá em uma taxa extremamente lenta. Essa observação vai ao encontro da eficiência de desvulcanização encontrada nas amostras processadas na velocidade 1 do DRAIS, onde há temperaturas inferiores à 50°C ao longo do cisalhamento.

Simon et al. (2021), em um novo estudo, desvulcanizaram banda de rodagem de pneu de caminhão moído, com uma extrusora de parafuso duplo co-rotativo tipo LTE 26-44 (Labtech Engineering Co., Ltd), investigando o efeito de diferentes temperaturas do barril (140-240°C) e velocidades do parafuso (60 – 180 rpm), caracterizaram a desvulcanização pelo método de Horikx. Segundo seus estudos, a desvulcanização é alcançável com alta seletividade em temperaturas e velocidades de rosca mais baixas, mas a diminuição da densidade de reticulação é baixa. O aumento da temperatura e da velocidade da rosca reduzem a seletividade. Por causa disso, a alta seletividade é alcançada em temperaturas relativamente altas e baixas velocidades de rosca. Segundo eles, a desvulcanização é alcançável com alta seletividade em temperaturas e velocidades de rosca mais baixas, mas a diminuição da densidade de reticulação é baixa. O aumento da temperatura e da velocidade da rosca promove a redução da seletividade. Por causa

disso, a alta seletividade é alcançada em temperaturas relativamente altas e baixas velocidades de rosca.

Simon et al. (2021), fizeram um comparativo do tempo de residência com a temperatura local (aquecimento externo e geração de calor devido ao cisalhamento) na borracha moída e sugerem que a temperatura local é o fator crucial para a desvulcanização termomecânica. Quanto maior a velocidade do parafuso, mais intensa é a geração de calor. Os valores de referência no estudo foram: 60 rpm e aproximadamente 225 segundos; 120 rpm e aproximadamente 120 segundos; 180 rpm e aproximadamente 70 segundos. A 180 rpm, a duração do processo de desvulcanização é apenas um terço daquela a 60 rpm, mas a degradação é mais severa a 180 rpm. Essa mesma comparação pode ser feita com as amostras analisadas a 6 minutos na velocidade 1 e na velocidade 2, onde seus parâmetros de seletividade geral (K) [48] foram, respectivamente, 0,99 e 0,64. Na velocidade 2, a amostra alcançou uma temperatura durante o cisalhamento de 185 °C, cerca de 120°C a mais que a maior temperatura na velocidade 1 (68°C), e com uma degradação de cadeia muito mais severa que na velocidade 1.

#### **5.1.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Conforme a Tabela 2 e Tabela 4, a complexa composição do pneu dificulta a caracterização do material também por espectrometria no infravermelho (FTIR). A Figura 51 compara a transmitância nos diferentes números de onda da amostra de pneu moído “*in natura*” 0V<sub>0</sub>, com seu respectivo extrato solúvel em hexano.

Nas análises prévias desse material por essa técnica houve muita dificuldade nas intensidades de transmitância, não proporcionando espectros legíveis de um modo geral, já que as amostras apresentam uma coloração escura, então a opção foi analisar a fase solúvel (Sol). A magnitude das transmitâncias entre fase solúvel e borracha moída é bem distinta em termos de intensidade. A fase solúvel apresenta coincidência entre os picos e bandas observados com a borracha moída, porém com uma maior intensidade de transmitância. A análise prévia das bandas presentes no composto sólido 0V<sub>0</sub>, em busca de reconhecimento das bandas de absorção do infravermelho nessa amostra, estão presentes na Figura 52.

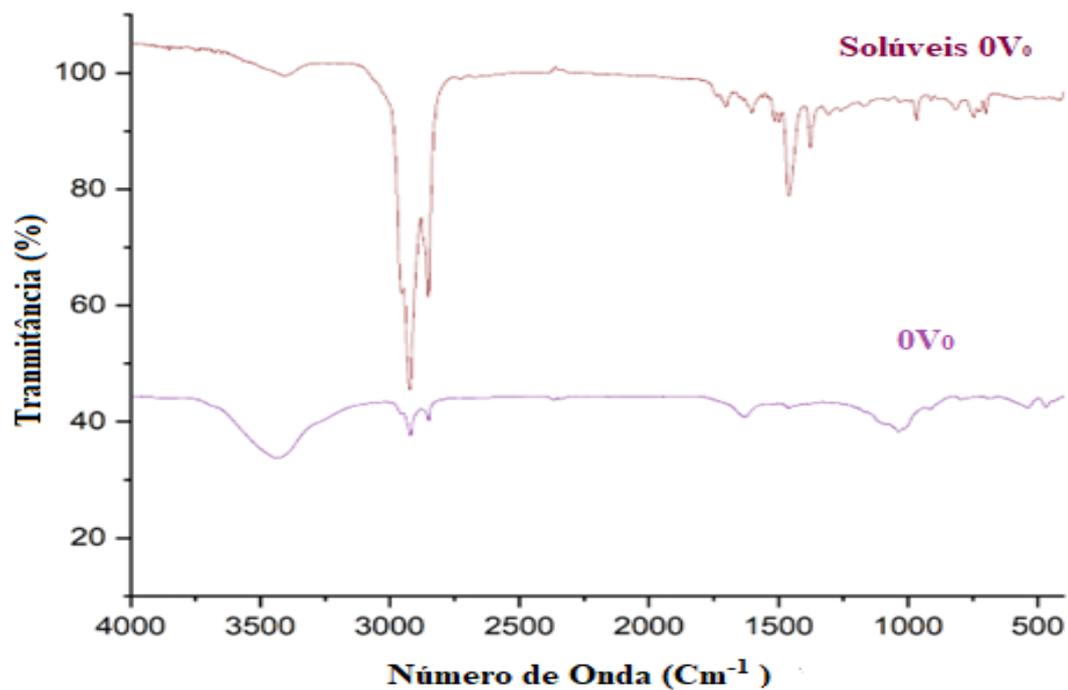


Figura 51 - Espectro de Infravermelho em KBr das amostras de pneu moído sólido e dos extratos solúveis.

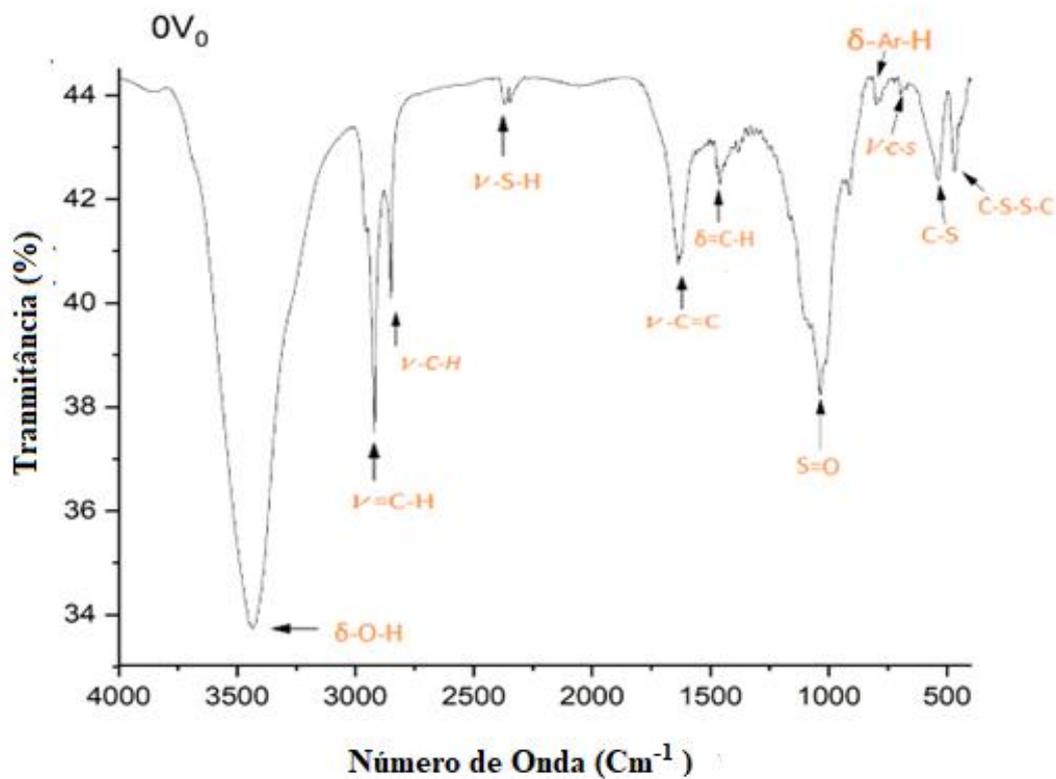


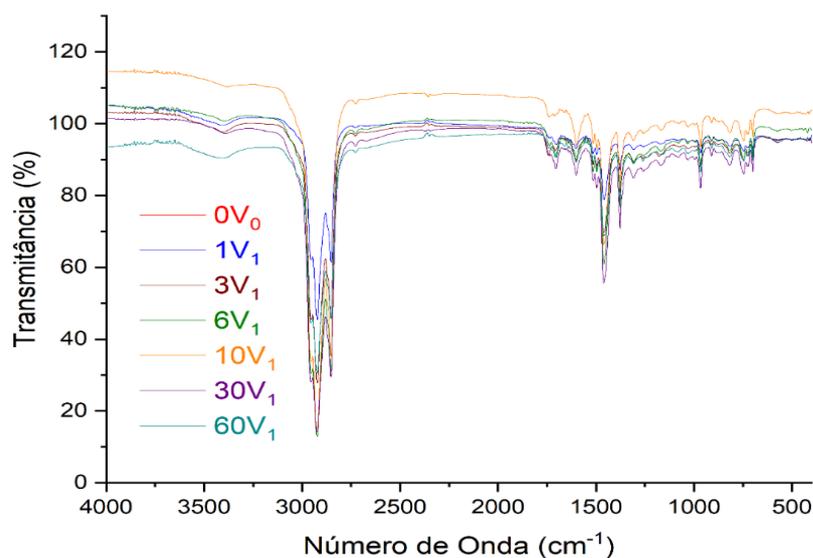
Figura 52 - Espectro de Infravermelho amostra de pneu moído em KBr.

As bandas de interesse foram atribuídas conforme e estão organizadas na Tabela 19.

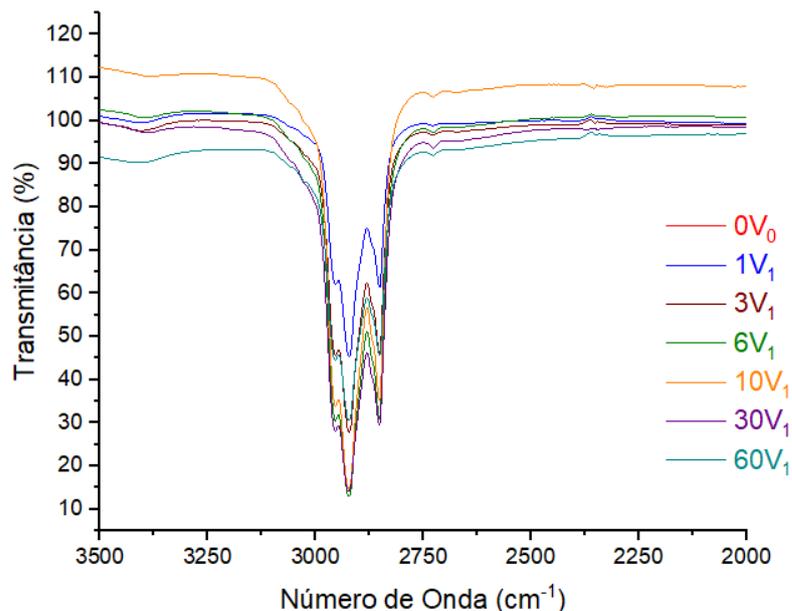
**Tabela 19** - Picos característicos do pneu moído [62, 64, 72].

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3400-3200	O-H
3000-2850	C-H
2550	S-H
1680-1600	C=C
1500-1450	=CH
1050	S=O
900-690	C-H (Deformação)
700-550	C-S/S-S

A exceção da banda atribuída a hidroxila ligada à hidrogênio (água) a qual apresentou uma maior intensidade na amostra sólida, todas as demais bandas de interesse nas amostras solúveis coincidem em número de onda, e tem transmitâncias mais significativas para avaliação dos picos e bandas. Na Figura 53 há os espectros de FTIR das amostras extraídas, processadas na velocidade 1 em comparação com a amostra sem processamento ( $0V_0$ ).

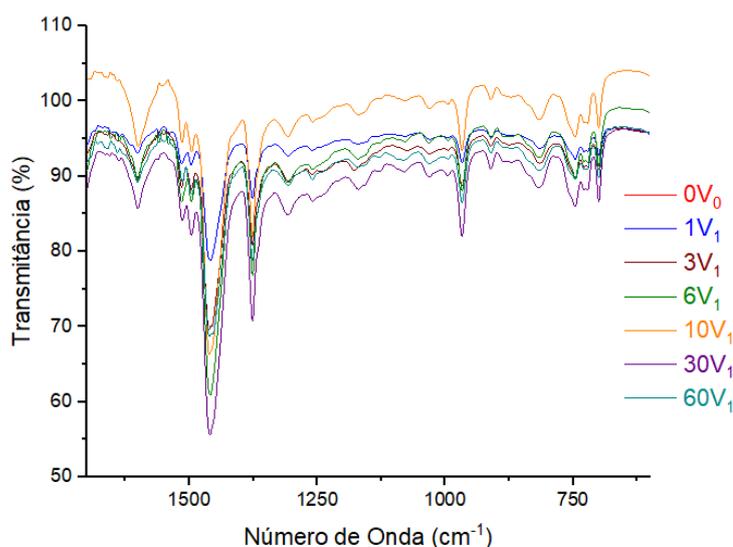
**Figura 53** - Espectro de Infravermelho em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras processadas na velocidade 1.

Em busca da degradação da cadeia principal, o detalhe nas bandas vibrações de estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H presentes em grupos metil da NR são observadas nos espectros próximos de 2950 e 2853  $\text{cm}^{-1}$ , e podem ser vistos na Figura 54.



**Figura 54** - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $3500\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras processadas na velocidade 1.

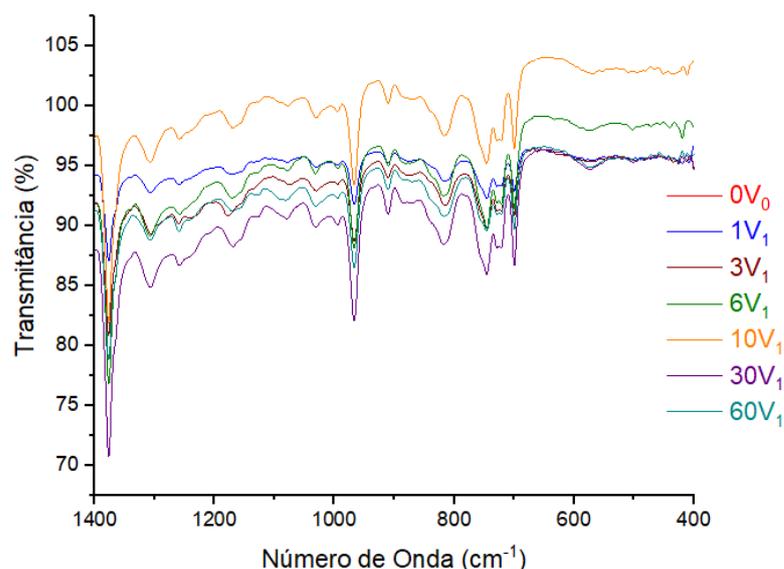
As deformações simétricas no plano de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  presentes em  $1450$  e  $1375\text{ cm}^{-1}$ , assim como as bandas do cis-isopreno, em torno de  $885\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , as bandas características do SBR em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  e  $775\text{ cm}^{-1}$  (atribuídas a vibração aromática de flexão fora do plano dos grupos  $\text{C}=\text{C}$  e  $=\text{C}-\text{H}$  do poliestireno), e em  $965\text{ cm}^{-1}$  (atribuída a vibração do grupo  $-\text{CH}=\text{CH}-$  do butadieno), bem como as bandas características do polímero BR que aparecem em torno de  $695\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $965\text{ cm}^{-1}$ , podem ser vistas na Figura 55 para a velocidade 1 [60,61,62].



**Figura 55** - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $1700\text{-}600\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras processadas na velocidade 1.

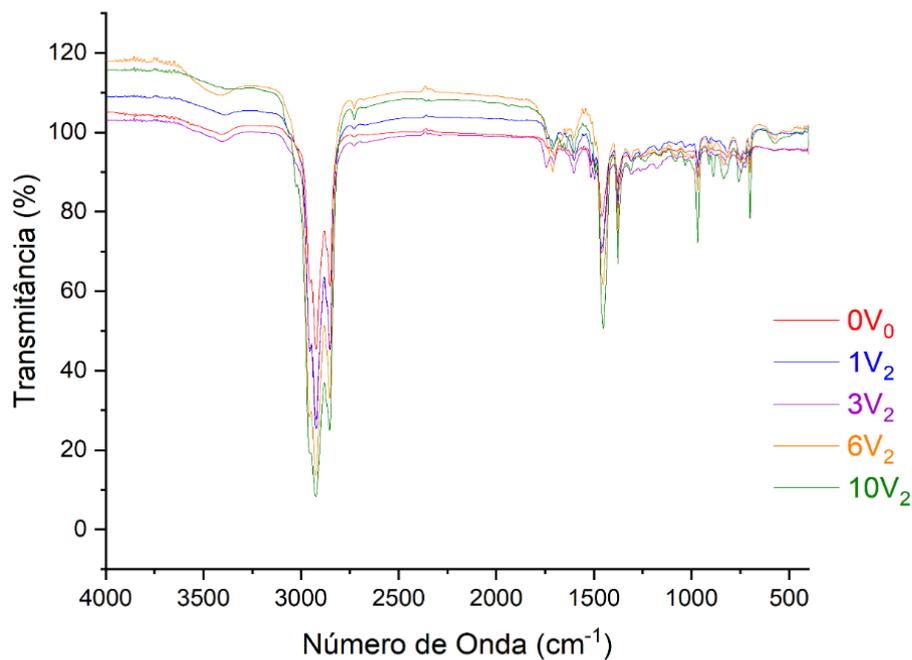
A amostra processada a um minuto na velocidade 1 apresentou o mesmo comportamento da não processada, não indicando degradação da cadeia. A variação de transmitância baixa, nos principais picos de interesse da cadeia principal, indica que o processo de desvulcanização, não afetou a integridade da cadeia principal ao longo de todas as amostras processadas na velocidade 1, como indicou também a análise de Horikx [55].

Segundo Tao et al (2013), a banda que caracteriza a absorção da vibração relativa à ligação S-S, em pneus moídos, é encontrada próximo de  $462\text{ cm}^{-1}$  podendo chegar a  $495\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 56 destaca as regiões prováveis de picos de enxofre.



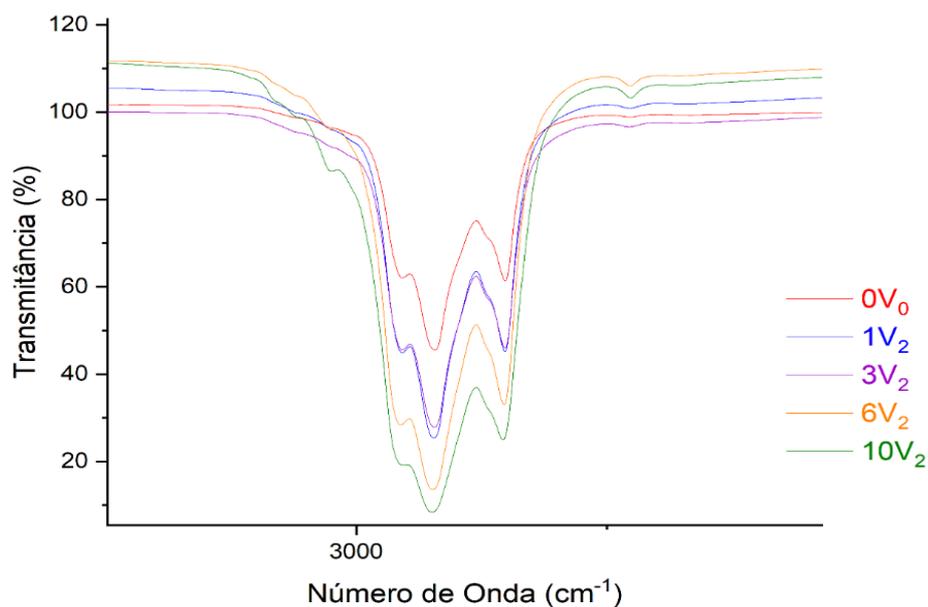
**Figura 56** - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $1700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras processadas na velocidade 1.

Os valores de transmitância são muito baixos, o que dificulta a avaliação quanto a enxofre, mas na região, próximo a  $590\text{ cm}^{-1}$ , há o surgimento de um leve pico nos tempos de trinta e sessenta minutos na velocidade 1. Na velocidade 2, os mesmos picos foram levados em consideração para avaliação da degradação da cadeia polimérica. A Figura 57 apresenta a sobreposição dos picos das amostras processadas nessa velocidade.



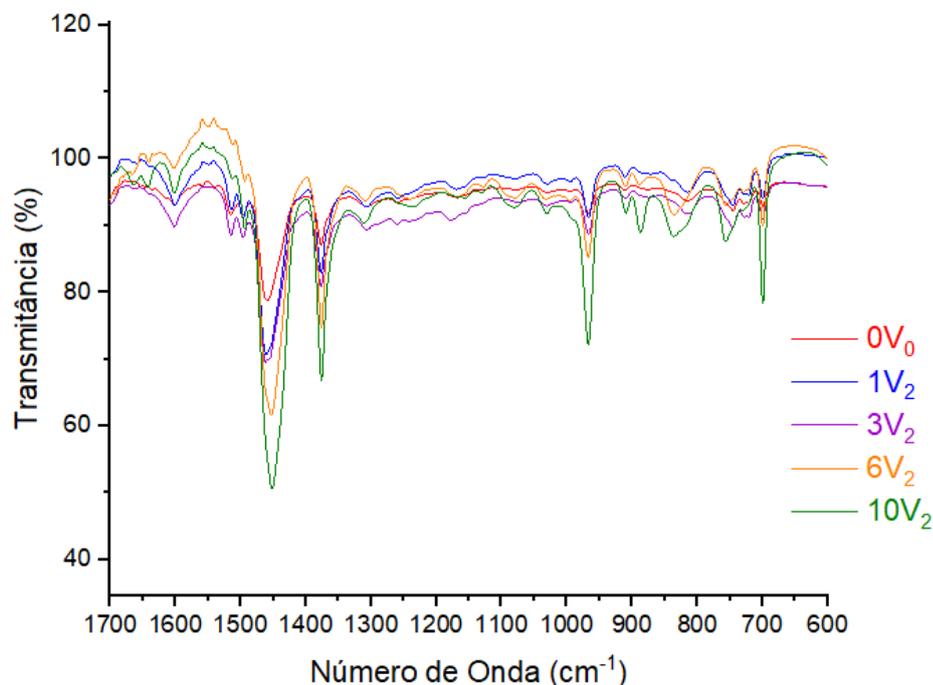
**Figura 57** - Espectro de Infravermelho em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras nos tempos de um, três, seis e dez minutos processados na velocidade 2.

Os detalhes das diferentes regiões que representam a integridade da cadeia estão dispostos nas Figuras 58 e 59.



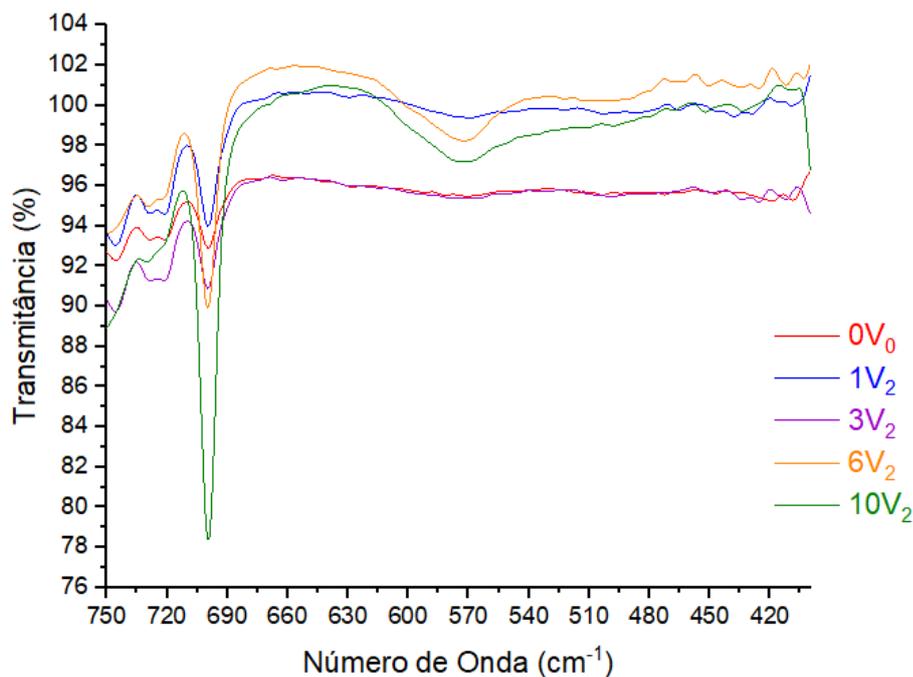
**Figura 58** - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $3500-2000\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras nos tempos de um, três, seis e dez minutos processados na velocidade 2.

Diferente da velocidade 1, as intensidades da transmitância dos picos aumentam de forma gradativa com o aumento de tempo na velocidade 2, porém a um e três minutos, o comportamento é praticamente o mesmo.



**Figura 59** - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $1700 - 600\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras nos tempos de um, três, seis e dez minutos processados na velocidade 2.

As bandas que são características do polímero BR que aparecem em torno de  $695\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $960\text{ cm}^{-1}$ , apresentaram um reforço na intensidade, inclusive na amostra processada durante três minutos. Mangilli et al. (2014), atribuem o reforço no pico em  $960\text{ cm}^{-1}$ , do -CH=CH- (trans) flexão, como indicativo de um mecanismo de adição de radicais, que proporciona a clivagem de reticulação com a incorporação do radical sulfeto de benzeno na estrutura da borracha. A banda próxima de  $1076\text{ cm}^{-1}$  é principalmente atribuída ao grupo C-S-C de vibrações de estiramento simétrico nas duas ligações C-S. Elas também apresentaram um incremento ao longo dos tempos de seis e dez minutos. A Figura 60, destaca a região mais provável de aparecimento de picos relativos a enxofre.

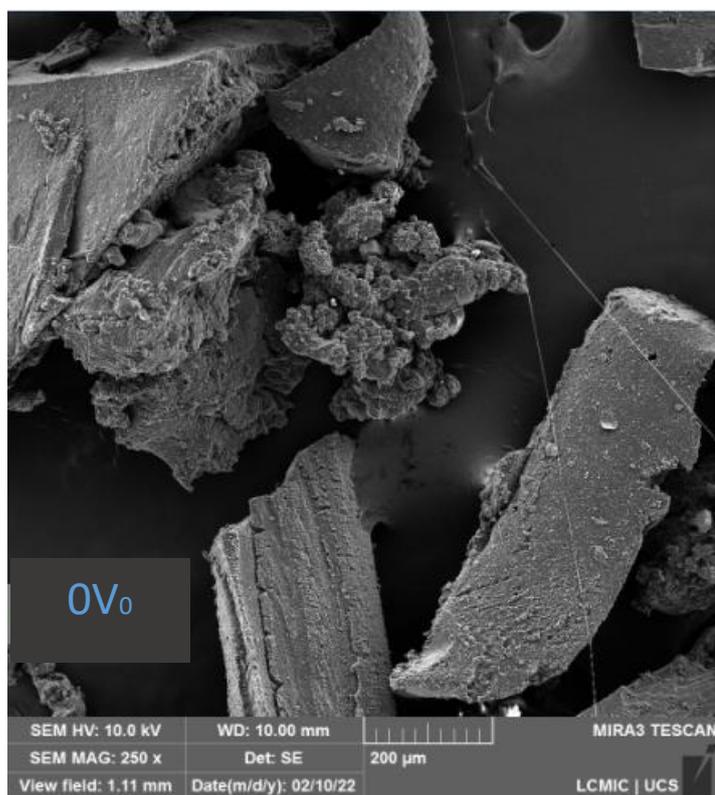


**Figura 60** - Detalhe do espectro de Infravermelho ( $750\text{-}420\text{cm}^{-1}$ ) em pastilha de KBr dos compostos solúveis do pneu moído e das amostras nos tempos de um, três, seis e dez minutos processados na velocidade 2.

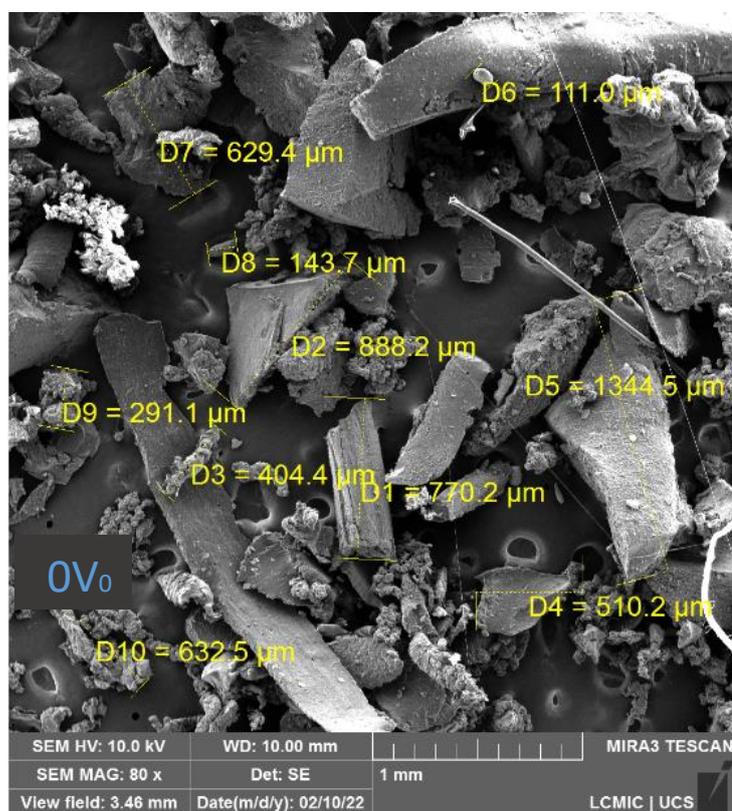
Nos tempos de seis e dez minutos há o surgimento de um pico próximo a  $570\text{ cm}^{-1}$ , indicativo do processo de cisão de cadeia. A análise de FTIR tem caráter qualitativo, mas é possível supor uma certa linearidade no acréscimo de compostos de enxofre na fração solúvel, indicando a desvulcanização, assim como o acréscimo de fragmentos de cadeia, que também podem indicar uma degradação da cadeia polimérica. Pelo FTIR a velocidade 2 indica uma cisão aleatória da cadeia polimérica, ou seja, desvulcanização com possíveis perdas de propriedades mecânicas do material, principalmente nos tempos de seis e dez minutos de processamento.

### 5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram observadas em MEV as superfícies das amostras de pneu moído em quatro diferentes condições de estudo, além da amostra originalmente moída A Figura 61 e 62, trata-se da amostra sem processamento.

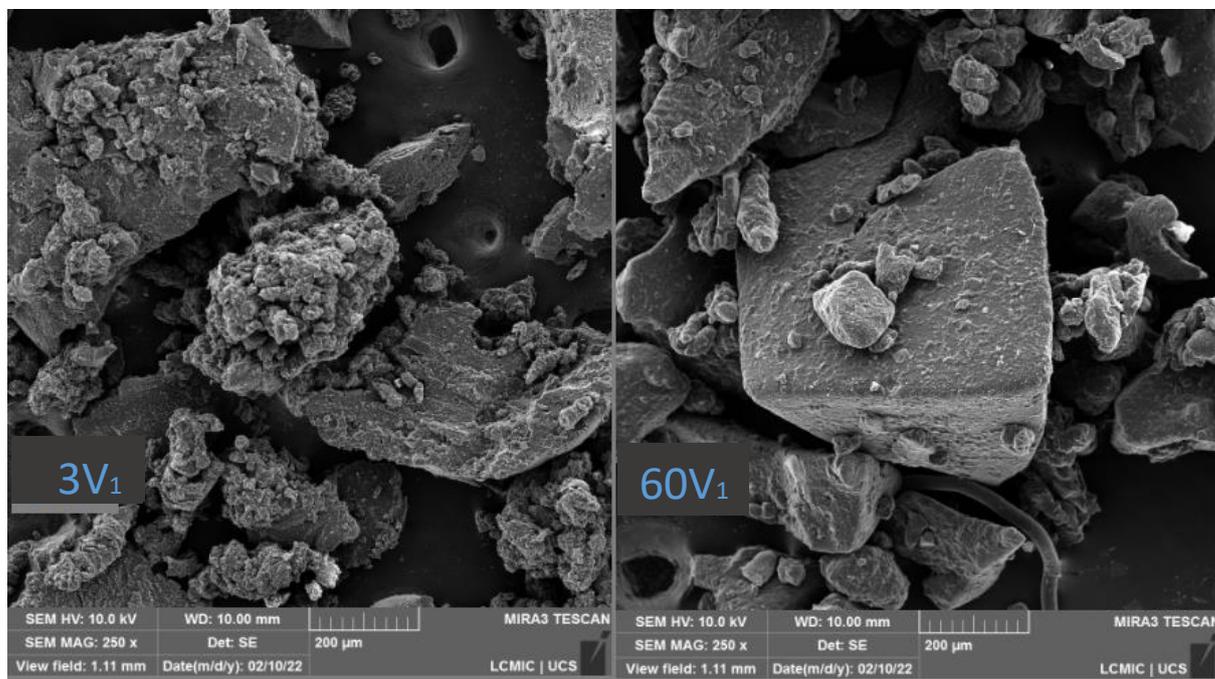


**Figura 61** - Micrografias MEV das superfícies de pneu moído *in natura* ( $OV_0$ ).

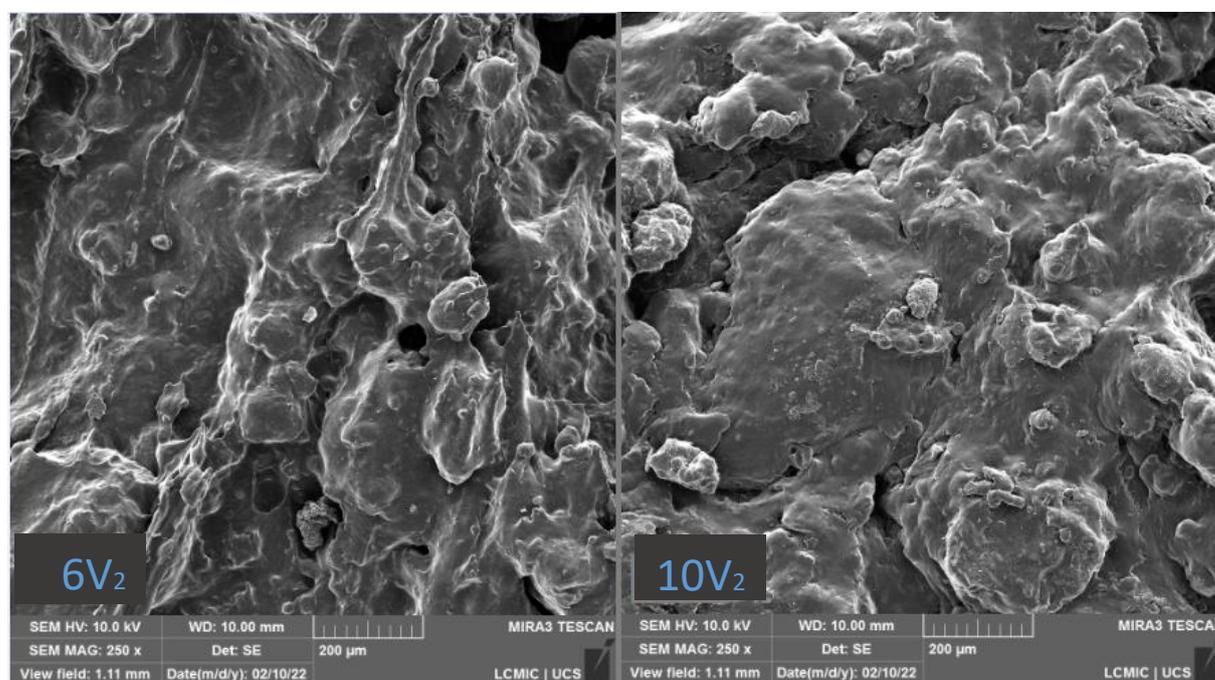


**Figura 62** - Micrografias MEV das superfícies de pneu moído *in natura* ( $OV_0$ ) e as medidas de tamanho de partículas.

A comparação na mudança na morfologia das amostras de pneu moído inservível, após três e sessenta minutos na velocidade 1 e seis e dez minutos na velocidade 2 no homogeneizador termocinético DRAIS podem ser observados na Figura 63.



**Figura 63** - Micrografias MEV das superfícies de pneu moído processados nos tempos de três (3V<sub>1</sub>) e sessenta (60V<sub>1</sub>) minutos na velocidade 1.



**Figura 64** - Micrografias MEV das superfícies de pneu moído processados nos tempos de seis (6V<sub>2</sub>) e dez (10V<sub>2</sub>) minutos na velocidade 2.

Na Figura 61, contendo amostra de pneu moído “*in natura*” (0V<sub>0</sub>), há alguns pontos brancos e outros brilhantes. Os pontos mais claros podem ser atribuídos as fibras orgânicas presentes no material e outros contaminantes como sílica, que surgem ao longo do descarte dos pneus inservíveis. A Figura 62 é característica do sistema de moagem não criogênico, com fragmentação e cavidades presentes nas partículas da borracha, assim como relata Isayev (2005). Ela também apresenta a dispersão dos tamanhos de partículas obtidos no processo de moagem industrial. Esses variaram entre 111 µm à 1345 µm, com uma maior incidência de partículas maiores que 400 µm e menores que 800 µm.

As Figuras 63 e 64, mostram a transformação da superfície do material em relação ao cisalhamento no DRAIS. Acredita-se que à medida que esta borracha passou pelos homogeneizadores termocinético, a fase sol pode ter misturado a fase gel de forma mais eficaz, sendo a Figura 63 das amostras processadas no DRAIS na velocidade 1, e a Figura 64, das amostras processadas no DRAIS na velocidade 2. Assim, as amostras mais desvulcanizadas (6V<sub>2</sub> e 10V<sub>2</sub>), que possuem maior quantidade da fase sol em suas estruturas, exibiram textura mais lisas e menos espaços vazios, devido ao maior teor de sol. Tao et al. (2013) encontraram comportamentos morfológicos similares em sua pesquisa. As amostras obtidas a partir de parâmetros de processo de extrusão mais altos (ou seja, alto nível de desvulcanização) tornaram-se mais suaves, apresentando forma de fusão. Este resultado indicou a melhor recuperação da mobilidade e plasticidade da borracha devido à intensidade crescente da ruptura estrutural.

## 6. CONCLUSÕES

As condições de processamento no misturador termocinético, influenciaram o intumescimento das amostras nas duas velocidades estudadas, mesmo nos tempos pequenos de processamento. A alteração no teor de solúveis nas amostras processadas na velocidade 2, apresentaram uma tendência de crescimento diretamente proporcional ao aumento do tempo de processamento. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), apenas na condição mais agressiva apresentou alteração no termograma de DSC, o que indica a possibilidade de o material poder ser aplicado em sistemas que necessitem de comportamento mais flexíveis em temperaturas abaixo de  $-60^\circ\text{C}$  e acima de  $-70^\circ\text{C}$ . Essa condição também indicou no termograma de TGA/DTA uma maior homogeneidade/interação do material, ao diminuir o número de regiões de decomposição.

A análise de Horikx indica que as amostras processadas na velocidade 1 apresentaram a maior concentração de cisões seletivas das cadeias, assim como na condição de um minuto na velocidade 2. Na velocidade 2, a partir de três minutos é gradativo o aumento de cisões aleatórias da cadeia polimérica. Isso indica possíveis perdas de propriedade do material, em maior significância na condição mais agressiva de dez minutos.

A melhor eficiência de desvulcanização, com menor fragmentação da cadeia, foi de 53% com um minuto de processamento a 5145 rpm e com coeficiente de seletividade de 1,00.

A análise morfológica indica a tendência de diminuição de espaços vazios na amostra e a fusão do pneu inservível ao longo do tempo e da intensidade de processamento.

A desvulcanização mecanoquímica “verde” de borracha moída, oriunda de pneus inservíveis, realizada em misturador termocinético de alta velocidade (DRAIS) pode ser uma alternativa sustentável para destino de pneus inservíveis, melhorando propriedades de materiais, contribuindo com a economia circular do setor automobilístico e economizando recursos não renováveis.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o processo de revulcanização desses materiais, avaliando suas propriedades mecânicas;
- Avaliar o efeito da inserção dos materiais desvulcanizados em uma matriz elastomérica primária, em um novo processo de vulcanização;
- Realizar um estudo da relação altura de pico e área de pico dos espectros obtidos por FTIR, para evidenciar a relação tempo, desvulcanização e degradação da cadeia polimérica;
- Avaliar características físicas e fisico-químicas de material processado em tempos superiores a sessenta minutos à velocidade 1 no homogeneizador termocinético;
- Encontrar uma relação matemática que preveja o comportamento físico, químico e fisico-químico das amostras em diferentes velocidades e tempos no homogeneizador termocinético;
- Avaliar a potencialidade do material descolonização em blendas com polipropileno e polietileno para futuras aplicações na indústria automotiva.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KIM, J.K., SAHA, P., THOMAS, S., HAPONIUK, J.T., ASWATHI, M.K. Rubber Recycling-Challenges and Developments. In: Royal Society of Chemistry. [s.l: s.n.]. v. 59. 2018. p. 1–351.
2. FORREST, M. Recycling and re-use of waste rubber. 1. ed. Shropshire: Smithers Information LTD., 2014. v. 1
3. BRASIL. Lei Nº 12.305, De 2 DE Agosto de 2010: Política Nacional de Resíduos Sólidos Disponível em < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)> acesso em dezembro 2020)
4. SAIWARI, S. Post-consumer Tires Back into New Tires: De-vulcanization and Re-utilization of Passenger Car Tires, PhD thesis, University of Twente, The Netherlands, 2013.
5. DIJKHUIS, K. A. J. Recycling of Vulcanized EPDM Rubber, PhD thesis, University of Twente, The Netherlands, 2008.
6. CANEVAROLO JR, S, V. Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros. 2ª edição. Artliber. 2006. p. 280.
7. JR CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 9ª edição. USA. LTC. 2016. 912p.
8. CTBORRACHA. Site. Síntese Histórica Sobre a Borracha e sua Industrialização. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/sintese-historica-sobre-a-borrachae-a-sua-industrializacao/>>. Acesso em: 15 nov. 2020.
9. SILVA, A. T. Estudo da Desvulcanização Ultrassônica de Borracha de Pneus Inservíveis. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
10. BRITO, K. J. S. Nanocompósitos de Borracha SBR com Nanoargila Organicamente Modificada. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
11. HOFMANN, W. Processing of Elastomers. Rubber Technology Handbook, USA, Hanser Publ. p.355-366, 1989.
12. ROCHA, E.C.; LOVISON, V.M.H.; PIEROZAN, N.J. Tecnologia de Transformação dos Elastômeros. 2.a edição. São Leopoldo, Centro Tecnológico de polímeros SENAI – RS, 2003, 348p.
13. HEIDEMAN, G.; DATTA, R.N.; NOORDERMEER, J.W.M. Activators in accelerated sulfur vulcanization. Rubber Chemistry and Technology, V.77, p.512-541, 2004
14. CORAN, A.Y. Vulcanization. IN: Mark, J.E.; Erman, B.; Eirich, F.R. Science and Technology of Rubber, p.321-365, 2005.
15. MOSTONI, S.; MILANA, P. CREDICO, B.D.; D'ARIENZO, M.; SCOTTI, R. Zinc-based curing activators: New trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process. Catalysts, v. 9, n. 8, 2019..
16. GHOSH, P.; KATARE, S.; PATKAR, P.; CARUTHERS, J.M.; VENKATASUBRAMANIAN, V. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations. Rubber Chemistry and Technology, v. 76, p. 592–693, 2003.

17. MORRISON, N. J.; PORTER, M. Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 57, n. 1, p. 63–85, 1984.
18. NIEUWENHUIZEN, P.J.; REEDIJK, J.; DUIN, M.V.; MCGILL, W.J. Thiuram- and Dithiocarbamate-Accelerated Sulfur Vulcanization from the Chemist's Perspective; Methods, Materials and Mechanisms Reviewed. *Rubber Chem. Technol.* 70, 368, 1997.
19. FRANCIS, R. *Recycling of polymers: Methods, Characterization and Applications*. Weinheim, Germany. Wiley-VCH. 2016. 288p.
20. RAMARAD, S.; KHALID, M.; RATNAM, C.; CHUAH, A.L.; RASHMI, W. RAMARAD, S.; KHALID, M.; RATNAM, C.; CHUAH, A.L.; RASHMI, W. Devulcanization of Waste Tire Rubber Using Amine Based Solvents and Ultrasonic Energy. *Prog. Mater. Sci.* 72, 2015, p. 100–140.
21. ANDRADE, H. D. S. *Curso De Graduação Em Ciências Econômicas Pneus Inservíveis : Pneus Inservíveis* : p. 101, 2007.
22. DE, S.K.; ISAYEV, A.; KHAIT, K. *Rubber Recycling*, CRC Press, 2005.
23. MACKNIGHT, W.J.; TOBOLSKY, A.V. *Polymeric Sulfur and Related Polymers*, Interscience Publishers, New York, NY, USA, 1965.
24. MURAKAMI, K.; ONO, K. in *Chemorheology of Polymers*, Elsevier, New York, NY, USA, 1979.
25. SAPUTRA, R. ; WALVEKAR, R.; KHALID, M.; D MUBARAK, N.M.; M. SILLANPÄÄ. Current progress in waste tire rubber devulcanization. *Chemosphere* 265, 129033, 2021.
26. MYHRE, M., SAIWARI, S., DIERKES, W., NOORDERMEER, J. *Rubber Recycling: Chemistry, processing, and applications*. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 85, n. 3, p. 408–449, 2012.
27. KUZMISKI, A.Z. *Developments in Polymer Stabilization*, G. Scott, Ed., Applied Science Publishers, London, 1981.
28. JANA, G.K.; DAS, C.K. Devulcanization of Natural Rubber Vulcanizates by Mechanochemical Process, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44:8-9, 1399-1412, 2005.
29. JANA, G.K.; DAS, C.K. Devulcanization of Automobile Scrap Tyres by a Mechanochemical Process. *Prog. Rubber Plast. Recycling Technol.* 21, 319, 2005.
30. YAMASHITA, S.; KAWABATA, N.; SAGAN, S.; HAYASHI, K. Reclamation of vulcanized rubber by chemical degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* 21, 1977, p. 2201.
31. MYERS, R.D.; NICHOLSON, P.; MACLEOD, J.B.; MOIR, M.E. U.S. Patent 5,602,186 (to Exxon Research and Engineering Company), February 11, 1997.
32. ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Prog. Polym. Sci.* 25, 909–948, 2000.
33. BOARD, C.I.W.M.. *Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies*. California Environmental Protection Agency, Integrated Waste Management Board, Sacramento, CA. 2004. Disponível em < <https://www2.calrecycle.ca.gov/Publications/Download/653?opt=dln> > .
34. GARCIA, P.S.; DE SOUSA, F.D.B.; DE LIMA, J.A.; CRUZ, S.A.; SCURACCHIO, C.H. Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.9, No.11.2015.p. 1015–1026.
35. MYHRE, M.; MACKILLOP, D.A. *Rubber Chemistry and Technology*, 75, 2002, 429.

36. ISAYEV, A.I. ; GHOSE, S. In Rubber Recycling, Eds., S.K. De, A.I. Isayev and K. Khait, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2005, Chapter 9.p.335.
37. ISAYEV, A.I. Site The University of Akron. Schematic drawing of ultrasonic extruder. Disponível em <<http://www3.uakron.edu/isayev/schematic.html> > acesso em 30 de novembro 2020.
38. LOFFLER, M.; NEUMANN, W; STRAUBE, E.; STRAUBE, G. Microbial Surface Desulfurization of Scrap Rubber Crumb - A Contribution Towards Material Recycling of Scrap Rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Vol.48, No.6, 454-457, 1995.
39. BREDBERG, K.; PERSSON, J.; CHRISTIANSON, M.; STENBURG, B.; HOLST, O. Anaerobic desulfurization of ground rubber with the thermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus* - A New Method for Rubber Recycling. *Applied Microbiological Biotechnology*, 2001, 55, 1, 43
40. ROMINE, R.A.; ROMINE, M.F.; SNOWDEN-SWAN, L. In Proceedings of the ACS Rubber Division Meeting – Fall 1995, Cleveland, OH, USA, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1995, Paper No.56.
41. SEGHAR, S.; ASARO, L.; MONNET, M.R.; HOCINE, N.A. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resources, Conservation and Recycling Volume 144*, 2019, 180-186
42. SUTANTO, P. Development of a continuous process for EPDM devulcanization in an extruder. s.n. 2006.
43. UJIANTO, O.; PUTERI, D.B.; SUWARDI, J.; AWINARTO, D. A comparative study of ground tire rubber devulcanization using twin screw extruder and internal mixer. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering 223(1):012005 Project: Application of Natural Rubber Based Composites for Building Material*. 2016.
44. DIAZ, R.; COLOMINESA, G.; PEUVREL-DISDIERC, E.; DETERREA, R. Thermo-mechanical recycling of rubber: Relationship between material properties and specific mechanical energy. *Journal of Materials Processing Tech.* 252, 2018, 454–468.
45. MARTEL, S., MURPHY, S., LEGAULT, P. Method and Apparatus for Regenerating Vulcanized Rubber. International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty (PCT). 2011.
46. MAGALHÃES, L.G.A. Desvulcanização de Resíduos de Borracha e sua Incorporação em Componentes de Calçado. 2015. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) – Universidade do Porto, Portugal, 2015.
47. EDWARDS, D.W., DANON, B., VAN DER GRYP, P., GORGENS, J.F. Quantifying and comparing the selectivity for crosslink scission in mechanical and mechanochemical devulcanization processes. *Journal Applied Polymer Science*, 43932, 10p. 2016.
48. KRAUS, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *Journal Applied Polymer Science*, 7, 861, 1963.
49. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; STANLEY, Y.; CROUCH, R. Principios de análisis instrumental. Sexta edición. Cengage Learning Editores, México, 2008.
50. SCURACCHIO, C.H.; WAKI, D.A. Caracterização Térmica e Reológica de Borracha de Pneu Desvulcanizada por Microondas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 1, p. 46-52, 2006.
51. MENARES, T.; HERRERA, J.; ROMERO, R.; OSORIO, P.; ARTEAGA-PÉREZ, L.E. Waste tires pyrolysis kinetics and reaction mechanisms explained by TGA and Py-GC/MS under kinetically-controlled regime. *Waste Management* 102. 2020. p.21–29.

52. DANON,B.; GÖRGENS,J. Determining rubber composition of waste tyres using devolatilisation kinetics. *Thermochimica Acta* 621. 2015.p. 56–60.
53. SHI, J.; JIANG, K.; REN, D.; ZOU, H.; WANG, Y.; LV, X.; ZHANG, L. Structure and Performance of Reclaimed Rubber Obtained by Different Methods. *Journal Applied Polymer Science*, 129, 8p.2013.
54. ASTM. D6814 – 02 :Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density. Estados Unidos da América, 2018.
55. HORIKX, M. M. Chain Scissions in a Polymer Network. *Rubber Chem. Technol.* 1956, 29, 1166.
56. JOSEPH, A.M.; Madhusoodanan, K. N.; Alex, R.; George,B.; Stable Free Radical–Assisted Mechanical Devulcanization of Carbon Black–Filled Natural Rubber Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 91, No. 2, p. 469–491.2018.
57. PIRITYI, D.Z.; PÖLÖSKEI,K. Thermomechanical devulcanization of ethylene propylene diene monomer rubber and its application in blends with high-density polyethylene. *Journal Applied Polymer Science*,138.2021.
58. SIMON,D.A.; BÁRÁNY,T. Effective thermomechanical devulcanization of ground tire rubber with a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability* 190 , 2021, 109626
59. JOSEPH, A.M.; GEORGE,B.; MADHUSOODANAN, K. N.; ALEX, R. Effect of Devulcanization on Crosslink Density and Crosslink Distribution of Carbon Black Filled Natural Rubber Vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* 89, 653.2016.
60. MANGILI,I. ; COLLINA, E.; ANZANO,M.; PITEA, D.; LASAGNI,M. Characterization and Supercritical CO<sub>2</sub> Devulcanization of Cryo-ground Tire Rubber: Influence of Devulcanization Process on Reclaimed Material. *Polymer Degradation and Stability* 102. 2014.p. 15-24.
61. 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. *J. Appl. Polym. SCI.* 2013.
62. 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.
63. AOUDI,K.; AZEM,S.; HOCINE,N.A.; GRATTON,M.; PETTARIN,V.; SEGHR,S. Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Management* 60. 2017.p. 471–481.
64. COR,F.; DO AMARAL,N.; ERNZEN,J.B.; FIORIO,R.; MARTINS,J.D.; DIAS,F.T.G; AVOLIO,R.; BIANCHI,O. Effect of the Partially Hydrolyzed EVA-h Content on the Morphology, Rheology, and Mechanical Properties of PA12/EVA Blends. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences* Vol.6, No.1, 2018, p. 154-160
65. GONELLA,L. B.; ZATTERA, A. J.; ZENI,M.;OLIVEIRA, R. V. B.; CANTO, L. B. New Reclaiming Process of Thermoset Polyurethane Foam and Blending with Polyamide-12 and Thermoplastic Polyurethane. *Journal of Elastomers and Plastics*, Vol. 41, 2009. p.303-322.
66. KLEPS,T.; PIASKIEWICZ,M.; PARASIEWICZ,W. The Use of Thermogravimetry in the Study of Rubber Devulcanization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 60. 2000.p. 271–277.
67. DE SOUSA,F.D.B.; SCURACCHIO,C.H.; HU,G.H.; HOPPE,S. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. *Polymer Degradation and Stability* 138. 2017.p. 169-181.

68. GHORAI, S.; BHUNIA, S.; ROY, M.; DE, D. Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanizate by dual function disulfide chemicals. *Polymer Degradation and Stability* 129 . 2016. p.34-46.
69. ZHANG,X.; LU,C.; LIANG,M.Properties of Natural Rubber Vulcanizates Containing Mechanochemically Devulcanized Ground Tire Rubber. *J Polym Res* ,2009, 16:411–419
70. SIMON,D.A. ;PIRITYI, D.Z. ; BÁRÁN,T. Devulcanization of Ground Tire Rubber: Microwave and Thermomechanical Approaches. *Nature Scientific Reports* ,2020,10:16587
71. PAVIA,D.L.; LAMPMAN,G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. *Introduction to Spectroscopy*,Fifth Edition.Cengage Learning,2013.