

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

AMANDA BOHN

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA FTIR- μ ATR PARA
CARACTERIZAÇÃO DAS BORRACHAS NR, SBR E BR A PARTIR
DOS PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA.**

Porto Alegre, 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

AMANDA BOHN

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA FTIR- μ ATR PARA CARACTERIZAÇÃO
DAS BORRACHAS NR, SBR E BR A PARTIR DOS PRODUTOS DA
DEGRADAÇÃO TÉRMICA.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química Bacharelado, como requisito parcial para a obtenção do grau de bacharela em química.

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Porto Alegre, 2024

CIP - Catalogação na Publicação

Bohn, Amanda

Utilização da espectroscopia FTIR- μ ATR para caracterização das borrachas NR, SBR e BR a partir dos produtos da degradação térmica. / Amanda Bohn. -2024.
50 f.

Orientador: Carlos Arthur Ferreira.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. Infravermelho. 2. micro ATR. 3. Borracha. 4. Degradação térmica. 5. Pneu. I. Ferreira, Carlos Arthur, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Amanda Bohn

Utilização da espectroscopia FTIR- μ ATR para caracterização das borrachas NR, SBR e BR a partir dos produtos da degradação térmica.

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de bacharela em química.

Orientador: Carlos Arthur Ferreira

Aprovada em: Porto Alegre, ____ de _____ de 2024.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Orientador

Prof. Dr. Jane Zoppas Ferreira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Morgana Bazzan Dessuy
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Este trabalho é dedicado a todos nós, que, apesar das dificuldades que passamos, seguimos em frente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente à minha família, por me dar suporte e incentivo todos esses anos.

Ao professor Carlos Arthur Ferreira, pela oportunidade e confiança todos estes anos de trabalho e conquistas no LAPOL.

Aos meus colegas do LAPOL, pelo conhecimento, experiência e ajuda compartilhadas, especialmente à Anna, por me auxiliar no desenvolvimento das práticas, à Lud e ao Nonô por me ajudarem na gambiarra e montagem dos equipamentos, à Jéssica por sugerir boas ideias e sempre estar perto, mesmo longe.

Aos meus colegas, principalmente ao Vitor e Gabriel, por tornarem meus dias na Universidade mais tranquilos. Aos meus amigos Vick, Gabi, Pedro e Bruno por serem as melhores pessoas com quem posso me distrair.

À Luiza, minha namorada, que esteve ao meu lado em momentos muito importantes e marcantes da minha vida, me trazendo sempre grande alegria.

"O estudo da química é como se aproximarmos de uma pintura que nunca conseguiremos ver inteiramente, e cuja beleza reside em constantes descobertas."

- Linus Pauling

RESUMO

Este estudo propõe um novo método de preparo de amostra para análise por micro espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR- μ ATR) direcionado a materiais elastoméricos escuros, como pneus, superando os desafios associados à sua composição complexa e opacidade para a maioria das frequências na região da radiação do infravermelho, gerando um espectro com baixa transmitância e resolução. Utilizando a degradação térmica, o método evita o uso de solventes orgânicos, reduzindo custos, aumentando a segurança e a precisão. O método foi testado utilizando amostras de borrachas puras não vulcanizadas: Borracha Natural (NR), Borracha Estireno-butadieno (SBR) e a Borracha de Polibutadieno (BR). Sua validação foi realizada em amostra de pneu moído, gerando espectros distintos para cada borracha e identificando características específicas, como a banda em 475 cm^{-1} relacionada aos agentes de reticulação. Para as combinações, foi possível diferenciar a NR:BR das combinações NR:SBR e SBR:BR. Embora a diferenciação entre misturas tenha sido sutil, o método se mostrou eficiente na identificação dos picos característicos do pneu em comparação ao método convencional de depositar o pó diretamente sob o cristal μ ATR.

Palavras-chave: FTIR- μ ATR; degradação térmica; elastômeros; pneu.

ABSTRACT

This study proposes a new sample preparation method for analysis using micro Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR- μ ATR) targeted at dark elastomeric materials, such as tires, overcoming the challenges associated with their complex composition and opacity to most frequencies in the infrared radiation region, generating a spectrum with low transmittance and resolution. Utilizing thermal degradation, the method avoids the use of organic solvents, reducing costs, and increasing safety and accuracy. The method was tested using samples of pure, non-vulcanized rubbers: Natural Rubber (NR), Styrene-Butadiene Rubber (SBR), and Polybutadiene Rubber (BR). The validation was carried out on a ground tire sample, generating distinct spectra for each rubber and identifying specific characteristics, such as the band at 475 cm^{-1} related to cross-linking agents. For combinations, it was possible to differentiate NR:BR from NR:SBR and SBR:BR combinations. Although the differentiation between mixtures was subtle, the method was efficient in identifying the characteristic peaks of the tire compared to the conventional method of directly depositing the powder under the μ ATR crystal.

Keywords: FTIR- μ ATR; thermal degradation; elastomers; tire.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de vulcanização da Borracha Natural.	19
Figura 2 – Isômeros CIS e TRANS do Poliisopreno.	21
Figura 3 – Constituição mais comum da SBR.	22
Figura 4 – Obtenção da borracha polibutadieno.	23
Figura 5 – Analisador Termogravimétrico.	26
Figura 6 – Termograma quase-isotérmico de resíduos de pneus.	27
Figura 7 – Sistema de degradação térmica das borrachas.	29
Figura 8 – Espectrofotômetro de Infravermelho.	30
Figura 9 – Esquema das reações durante a pirólise de pneus.	33
Figura 10 - Termogramas TGA e DTG para o pneu moído em atmosfera inerte até 540 °C e ar comprimido até finalização.	34
Figura 11 – Espectros sobrepostos de Infravermelho por μ ATR das amostras após degradação térmica.	35
Figura 12 – Infravermelho por μ ATR da amostra NR, após degradação térmica.	36
Figura 13 – Infravermelho por μ ATR da amostra SBR após degradação térmica. ...	37
Figura 14 – Infravermelho por μ ATR da amostra BR após degradação térmica.	38
Figura 15 – Infravermelho por μ ATR da combinação entre as amostras NR e SBR após degradação térmica.	40
Figura 16 – Infravermelho por μ ATR da combinação entre as amostras NR e BR após degradação térmica.	41
Figura 17 – Infravermelho por μ ATR da combinação entre as amostras SBR e BR após degradação térmica.	42
Figura 18 – Sobreposição dos espectros de FTIR- μ ATR da SBR isolada e das combinações contendo SBR, após degradação térmica.	43
Figura 19 – Sobreposição ampliada dos espectros de FTIR- μ ATR da SBR isolada e das combinações contendo SBR, após degradação térmica.	44
Figura 20 – Infravermelho por μ ATR do pneu moído.	45
Figura 21 – Infravermelho por μ ATR do pneu depois de sofrer degradação térmica.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição básica de pneus	20
Tabela 2 – Proporção em cada amostra, envolvendo as borrachas NR:SBR:BR.....	28
Tabela 3 – Bandas características da NR.....	36
Tabela 4 – Bandas características da SBR.....	38
Tabela 5 – Picos característicos da BR.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
μ ATR	Micro reflexão total atenuada universal
NR	Borracha Natural
SBR	Borracha Estireno-butadieno
BR	Borracha de Polibutadieno
TGA	Analisador Termogravimétrico
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise Térmica Derivada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	BORRACHA	18
3.1.1	História da borracha.....	18
3.1.2	Pneu.....	19
3.1.3	Borracha Natural (NR).....	20
3.1.4	Borracha Estireno-butadieno (SBR)	21
3.1.5	Borracha de Polibutadieno (BR).....	23
3.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	24
3.2.1	FTIR- μ ATR	24
3.2.2	Cristais do método ATR.....	25
3.2.3	Aplicações do método ATR	25
3.3	ANÁLISES TÉRMICAS.....	26
3.3.1	Análises Termogravimétricas (TGA).....	26
4	EXPERIMENTAL	28
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	28
4.2	CARACTERIZAÇÕES	29
4.2.1	Infravermelho (μ ATR)	30
4.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	30
5	DISCUSSÃO E RESULTADOS	32
5.1	DEGRADAÇÃO TÉRMICA	32
5.2	AValiação da análise termogravimétrica	34

5.3	AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR- μ ATR DAS BORRACHAS INDIVIDUAIS.....	35
5.3.1	Borracha Natural.....	35
5.3.2	Borracha Estireno-Butadieno	37
5.3.3	Borracha de Polibutadieno	38
5.4	AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS FTIR- μ ATR DAS BORRACHAS COMBINADAS	39
5.4.1	Combinação NR e SBR	39
5.4.2	Combinação NR e BR.....	40
5.4.3	Combinação SBR e BR	41
5.4.4	Combinação NR, SBR e BR	42
5.5	AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS FTIR DO PNEU	44
5.5.1	Análise do pneu por μATR sem sofrer degradação térmica.....	44
5.5.2	Análise do pneu por μATR após degradação térmica.....	45
6	CONCLUSÃO.....	47

1 INTRODUÇÃO

A pandemia de COVID-19 impactou negativamente o mercado da borracha industrial em 2020, devido às interrupções na cadeia de suprimentos de matérias-primas e produtos acabados, como o segmento de pneus para automóveis. No entanto, é estimado que os níveis pré-pandêmicos já tenham sido alcançados, e prevê-se um aumento no futuro.

O crescimento contínuo da indústria automobilística resultou em uma demanda crescente por matérias-primas, como por exemplo, as borrachas NR, SBR e BR. Estima-se que os principais fatores previstos para impulsionar o mercado da borracha nos próximos anos são o aumento da demanda e o desenvolvimento global das indústrias automobilísticas e da construção.

A identificação dos produtos com os quais a indústria trabalha e o reconhecimento da composição de artefatos industriais, é essencial para a sua caracterização e controle, além de facilitar a separação dos produtos de reciclagem, tornando este processo mais eficiente e sustentável.

A espectroscopia no infravermelho desempenha um papel crucial na análise de materiais e na identificação de compostos químicos, sendo uma das técnicas analíticas mais importantes atualmente. Esta técnica destaca-se por sua eficiência, simplicidade e rapidez na caracterização de materiais em distintas formas, como líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies, além de ser não destrutiva. Porém, a análise de compostos poliméricos em borrachas escuras, como pneus, é desafiadora devido à superfície irregular e à composição complexa, que inclui metais, tecidos e aditivos. Além disso, borrachas escuras absorvem a maioria das frequências na região do infravermelho, dificultando a obtenção de um espectro com boa resolução e transmitância.

Assim, a aplicação de diferentes técnicas de preparo de amostras pode colaborar para a adequada identificação dos constituintes destes materiais compostos. A extração com solvente é um método eficiente para a separação do polímero dos seus aditivos. No entanto, apresenta algumas desvantagens significativas: envolve riscos à segurança e à saúde, pode ser um processo demorado,

exigindo várias etapas como dissolução, filtração e evaporação. Além disso, não é eficaz para a extração de componentes insolúveis, como o negro de fumo presente nas borrachas, o que pode dificultar a interpretação dos espectros de FTIR.

Outra técnica promissora é a pirólise, que pode ser aplicada a polímeros altamente carregados, gerando gás e produtos derivados do petróleo. Esta decomposição térmica é simples e rápida, aplicável a todos os tipos de borrachas, independentemente de sua solubilidade em solventes específicos. A pirólise quebra a borracha em fragmentos menores, mais fáceis de serem identificados por FTIR, além de remover o negro de fumo que interfere na análise.

Sendo assim, este estudo busca testar um novo método de preparo de amostra para análise no espectrofotômetro FTIR- μ ATR, direcionado a materiais elastoméricos escuros, como pneus, através da análise das borrachas que costumam fazer parte de sua composição. Este método fundamenta-se na degradação térmica, utilizando materiais simples, disponíveis em laboratórios e evitando o uso de solventes orgânicos para extração, diminuindo assim os custos e priorizando a segurança dos operadores.

2 OBJETIVOS

A seguir são descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta pesquisa.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa é superar a dificuldade na análise de FTIR- μ ATR de amostras de borrachas escuras, como o pneu, através da identificação e comparação das bandas resultantes da análise das borrachas NR, SBR e BR (isoladas e combinadas), após a degradação térmica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- a) testar um método simples e rápido de degradação térmica, a ser executado em laboratório, com equipamentos de fácil acesso.
- b) verificar a eficiência do método na diferenciação das borrachas NR, SBR e BR, isoladas e combinadas, e na identificação dos compostos do pneu.
- c) discutir a eficiência do método de degradação térmica e a técnica de infravermelho para análise das borrachas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentadas as análises realizadas para diferenciação entre as borrachas (isoladas e combinadas), após a degradação térmica.

A principal técnica utilizada para diferenciação destes elastômeros foi o FTIR- μ ATR, com cristal de diamante, onde deposita-se o líquido gerado na degradação térmica, e assim, feita a leitura do espectro.

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada como método comparativo do trabalho Pereira (2023), pois a amostra de ambos os trabalhos é a mesma.

3.1 BORRACHA

A borracha é um polímero elastomérico, composto por macromoléculas formadas por unidades repetidas (meros) ao longo da cadeia, unidas por fortes ligações primárias. Seu comportamento é elástico sob tensão, podendo ser deformado a níveis consideráveis à temperatura ambiente. Quando o esforço é cessado, a borracha retorna rapidamente ao seu tamanho original. (CANEVAROLO, 2006, p. 25). Este comportamento é resultado das ligações cruzadas presentes no polímero, proporcionando uma força de retorno das cadeias à sua conformação não deformada. Possivelmente este comportamento foi observado pela primeira vez na borracha natural (CALLISTER, 2016, p. 639).

3.1.1 História da borracha

O primeiro contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas (*Havea Brasilensis*) foi no século XVI pelos espanhóis e portugueses. Este extrato é o produto da coagulação e secagem do látex da planta, levado para Europa devido a sua elasticidade e flexibilidade e pela sua capacidade de apagar marcas de lápis.

A borracha não vulcanizada contém poucas ligações cruzadas, sendo macia e pegajosa, com baixa resistência à abrasão. A vulcanização, como indicado na Figura

3.1.2.1 Composição do pneu

Os pneus são compostos de 40–50% de materiais emborrachados, como borracha bruta (NR, SBR, BR), 20–30% de enchimento (negro de fumo, sílica), 5–10% de fibra (Rayon®, poliéster, aço) e uma pequena porcentagem de agentes de vulcanização. (PEREIRA, 2022, p. 20).

Os pneus são constituídos de diversas partes, sendo cada uma delas formada por pelo menos um elastômero, ou uma combinação entre eles. A formulação de pneus pode variar significativamente por ser elaborada conforme suas exigências ou características específicas. Pode-se afirmar que um pneu convencional segue formulação básica demonstrada na Tabela 1 (MANGILI et al., 2014).

Tabela 1 – Composição básicas de pneus

Composto	Pneu de automóvel (%)	Pneu de carga (%)
Borracha natural (NR)	14	27
Borracha sintética (SBR e BR)	27	14
Negro de fumo	28	28
Aço	14-15	14-15
Tecidos, aceleradores, antiozônio, óleo	16-17	16-17

Fonte: adaptado de LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008

3.1.3 Borracha Natural (NR)

A NR é encontrada no látex da seringueira (*Havea Brasilensis*) como uma emulsão de borracha em água. Entre a metade do século XIX, até o início do século XX, o Brasil foi o maior produtor e exportador de NR, gerando o chamado Ciclo da Borracha na Amazônia, de 1827 a 1915 (CANEVAROLO, 2006, p. 18).

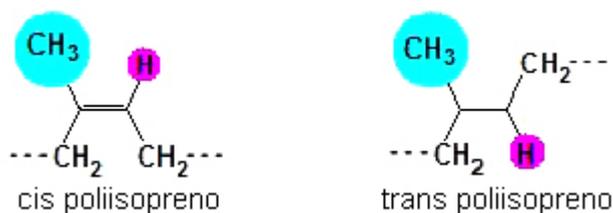
A NR é preferencialmente utilizada em relação à borracha sintética, devido a sua alta resistência à tração, ao rasgo e às propriedades de amortecimento de vibrações. O crescimento do mercado automobilístico em diferentes países está previsto para alavancar a demanda pela produção de NR, assim como o aumento na demanda por produtos de látex, como cateteres, luvas e correias.

A região Ásia-Pacífico é a maior produtora e consumidora de NR sendo mais de 90% da produção mundial, devido sua capacidade de fabricação voltada à exportação e à grande demanda de diversas indústrias.

As aplicações crescentes da NR exigiram um aumento na produção, o que gerou um crescimento da área cultivada em mais de 700.000 hectares, globalmente, durante o período de 2018 a 2021. Portanto, com a alta demanda dos países em desenvolvimento, e com o aumento da produção global, é previsto um impulso neste mercado (MORDOR INTELLIGENCE, 2024).

Quimicamente a borracha natural é um polímero do isopreno. A estrutura do poliisopreno apresenta dois isômeros: o CIS, cuja estrutura corresponde à da borracha natural, e TRANS, que tem a estrutura de um polímero conhecido como gutta percha (Figura 2). As propriedades dos dois materiais são muito diferentes: enquanto o isômero CIS possui elasticidade, que lhe é conferida pela sua estrutura espacial não linear e de certa maneira com a forma de uma espiral, o isômero TRANS possui uma estrutura linear, sendo um material duro e comporta-se como um termoplástico (CTB, 2014).

Figura 2 – Isômeros CIS e TRANS do Poliisopreno.



Fonte: CTB (2014)

3.1.4 Borracha Estireno-butadieno (SBR)

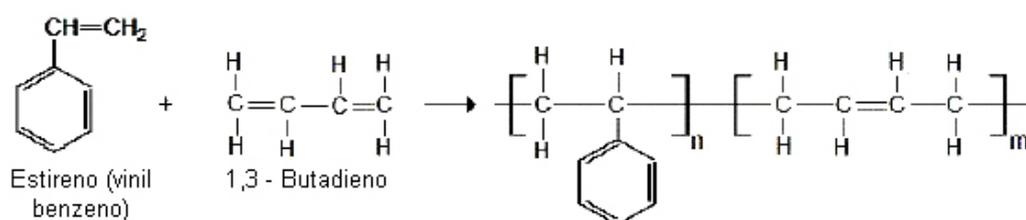
Conhecida na Alemanha na década de 1930 como Buna-S, e nos Estados Unidos, durante a 2ª Guerra Mundial, como GRS (Government Rubber Styrene), foi estudada e aprimorada ao longo do tempo. Atualmente é utilizada em diversas aplicações, como a indústria automobilística brasileira, onde cerca de 75% da

produção de borrachas sólidas de SBR são destinadas à fabricação de pneus, por melhorar suas propriedades, ajudando a reduzir a resistência ao rolamento, assim, aumentando a eficiência de combustível. A aderência em piso molhado e o desempenho de frenagem dos pneus também são melhorados, além de proteger o pneu contra desgaste para prolongar sua vida útil. (ANJOS, 2007, p. 4; MORDOR INTELLIGENCE, 2024).

O SBR é um copolímero derivado de dois monômeros principais: o estireno e o butadieno, como indicado na Figura 3. Este polímero possui segmentos termoplásticos e elastoméricos, proporcionando características únicas para variadas aplicações, como revestimentos para proteção de superfícies, ou fabricação de mangueiras.

Os copolímeros de SBR podem estar organizados de maneira randômica ou em blocos. Os polimerizados em emulsão contêm aproximadamente 23% de Estireno disperso randomicamente com o Butadieno. Os polimerizados em solução, apresentam aproximadamente a mesma quantidade de Estireno, tanto em bloco ou na forma randômica (GARBIN, 2013, p.5); seu peso molecular varia entre 320.000 e 400.000. As borrachas SBR com pesos moleculares mais elevados proporcionam maior tensão de ruptura e resiliência; a temperatura de transição vítrea (T_g) do SBR varia entre -57 e -30 °C, sendo comum a ocorrência de uma segunda T_g próxima a 100 °C, relacionada aos segmentos estirênicos (CTB, 2014).

Figura 3 – Constituição mais comum da SBR.



Fonte: CTB (2014)

A COVID-19 impactou negativamente o mercado da SBR. As medidas de bloqueio, o fechamento de fábricas e as restrições ao transporte, dificultaram o movimento de mercadorias e afetaram a disponibilidade desta borracha. À medida

que os bloqueios foram levantados, houve um crescimento na demanda por SBR usado em várias aplicações. O aumento das vendas de produtos cruzados de NR e SBR e o aumento na demanda por SBR da indústria de adesivos e selantes, são os principais impulsionadores esperados para alavancar o mercado de borracha SBR (MORDOR INTELLIGENCE, 2024).

É evidente a importância e a versatilidade da SBR na indústria, é um elastômero fundamental na fabricação de produtos essenciais, e possui um papel significativo na economia global.

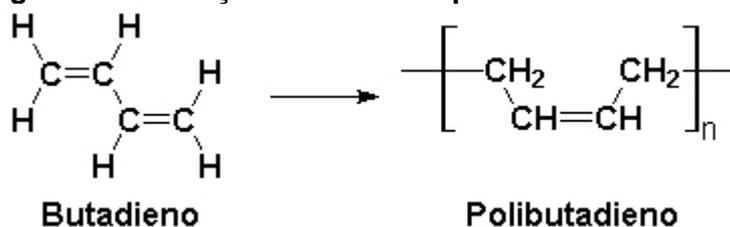
3.1.5 Borracha de Polibutadieno (BR)

Devido ao surto de COVID-19, as paralisações na produção da BR impactaram negativamente o mercado em 2020. No entanto, houve um aumento em 2021, devido à necessidade do uso de luvas de proteção, luvas estas, produzidas a partir da borracha de nitrilo (MORDOR INTELLIGENCE, 2024).

O BR é resistente ao envelhecimento, à abrasão, apresenta baixa resistência à fadiga por ações dinâmicas, além de possuir ótima flexibilidade em baixas temperaturas, moderada resistência química a ácidos orgânicos, álcoois, cetonas e aldeídos (CTB, 2014).

O BR é um homopolímero do butadieno (Figura 4), com o isômero cis predominante. O BR comercializado com maiores teores de cis contém 97-98% de unidades de cis-1,4 butadieno; também existem os de médio-alto teor, com 92% e os de baixo teor, com 40% (CTB, 2014).

Figura 4 – Obtenção da borracha polibutadieno.



Fonte: CTB (2014)

3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e do micro-ondas. A faixa de maior relevância para análise está situada entre os comprimentos de onda 2,5 e 25 μm ou números de onda 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , o chamado infravermelho médio. Esta técnica está fundamentada nas vibrações das ligações dos átomos provocadas pela interação com a radiação infravermelha.

Determina-se a fração da radiação incidente absorvida pelas moléculas, que assim são excitadas a um estado de maior energia. Cada frequência absorvida corresponde a uma frequência de vibração específica de uma parte da molécula.

A absorção da radiação incidente pelas moléculas, resulta na sua excitação para estados de energia mais altos, com cada frequência absorvida correspondendo a uma vibração específica de uma parte da molécula (PAVIA et al., 2015, p. 16)

As posições das bandas nos espectros podem ser expressas em comprimento de onda (μm) ou número de onda (cm^{-1}), enquanto as intensidades das bandas podem ser expressas em termos de porcentagem de transmitância (%T) ou absorbância (A). A transmitância representa a razão entre a potência de radiação que atravessa a amostra e a potência de radiação incidente. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, ou seja, $A = \log_{10}(1/T)$ com T em Transmitância/100.

3.2.1 FTIR- μ ATR

A micro espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em refletância total atenuada (FTIR- μ ATR) é uma técnica reconhecidamente não destrutiva, reprodutível, rápida e eficiente. Segundo Ferrão (p. 65, 2001), a técnica ATR se caracteriza pelas múltiplas reflexões da radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais, compostos de um material com alto índice de refração, para que somente uma pequena parte do feixe de radiação incidente seja refletido ao atingir o cristal. O feixe penetra uma fração de comprimento de onda além da superfície refletora, onde um material em contato absorve seletivamente a radiação fazendo

como que o feixe perca energia na frequência em que o material absorve. A radiação atenuada resultante é medida como uma função do comprimento de onda pelo espectrômetro e dá origem às características espectrais de absorção da amostra (SMITH, 2004, p. 33).

As técnicas de refletância são utilizadas para amostras de difícil análise pelo método convencional de transmitância; podendo ser divididas em duas categorias: reflexão interna e reflexão externa (especular). No método interno, há interação da radiação eletromagnética da interface da amostra, com um meio com índice de reflexão mais alto. No método externo, a radiação é refletida da superfície da amostra. A reflexão externa abrange dois tipos diferentes de reflexão: reflexão especular (regular), relacionada à reflexão de superfícies lisas e polidas, e reflexão difusa, associada à reflexão de superfícies rugosas (KHOSHESAB, 2012, p. 234).

3.2.2 Cristais do método ATR

Os cristais de ATR são feitos de materiais com alto índice de refração e baixa solubilidade em água. Os mais utilizados são os cristais de seleneto de zinco (ZnSe) e germânio (Ge). Apesar do alto custo, o cristal de diamante é muito versátil, por ser resistente a riscos, abrasões e tolerável em uma ampla faixa de pH, assim como oxidantes e redutores fortes. (KHOSHESAB, 2012, p. 238).

3.2.3 Aplicações do método ATR

A técnica ATR é muito versátil, por requerer pouco ou até nenhum preparo de amostra para análise. Muitas vezes, a amostra é colocada em contato e pressionada contra o cristal. Materiais como pós e filmes não requerem nenhum preparo. Este método é ideal para líquidos e óleos pois o contato entre o cristal e o líquido é muito próximo, dispensando o uso de pressão (KHOSHESAB, 2012, p. 238-239).

3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

As propriedades dos materiais dependem da metodologia de processamento utilizada e das suas características químicas e físicas, sendo polímeros puros ou aditivados. As análises térmicas são técnicas de caracterização das propriedades físicas dos materiais, em resposta à variação de temperatura.

3.3.1 Análises Termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica permite acompanhar a variação da massa de uma amostra, em função da temperatura ou do tempo a uma dada temperatura. Em um analisador termogravimétrico (Figura 5), uma pequena quantidade de amostra é aquecida em uma balança altamente sensível colocada no interior de um forno, sob uma atmosfera específica, de forma isotérmica ou não isotérmica, com uma taxa de aquecimento pré-definida.

O objetivo desta análise é avaliar o comportamento térmico do material com base na sua degradação térmica. Ou seja, de que maneira o aumento da temperatura influencia na diminuição da massa da amostra, indicando a mudança de características físicas ou químicas (ASSAD *et al.*, 2023, p. 2).

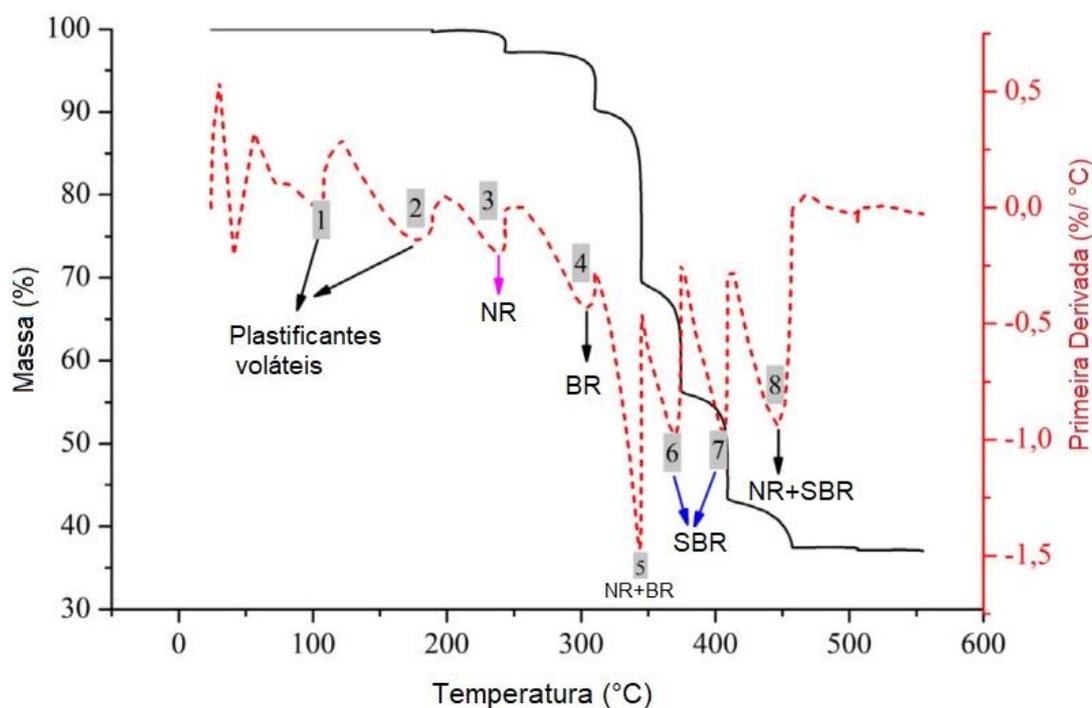
Figura 5 – Analisador Termogravimétrico.



Fonte: *Institute of Technical Education* (2019)

Menares et al. (2020) estudou pela técnica termogravimétrica quase-isotérmica a decomposição de resíduos de pneu moído em taxas de aquecimento contínuas com N₂ como gás de arraste (Figura 6). Foram identificadas 8 etapas de decomposição, que podem ser explicadas pelos picos da primeira derivada, que correspondem a perda de massa, em função da temperatura em diferentes fases de reações que ocorrem durante a pirólise dos pneus. Conforme descrito na Figura 2, a primeira e a segunda região de decomposição, entre 100 e 200 °C, se referem aos componentes plastificantes voláteis; a terceira e a quarta região, entre 230 e 300 °C se referem à formação de radicais da NR e BR; a quinta, sexta e sétima região, situadas entre 330 e 420 °C, dizem respeito a despolimerização (formando mono/dímeros) e reações de desvolatilização/condensação de NR e SBR. Finalmente, a última região de decomposição corresponde à cisão C-C para formar o C=C. O processo de pirólise se encerra com um resíduo final de 37%, coincidente com os teores fixos de carbono e cinzas.

Figura 6 – Termograma quase-isotérmico de resíduos de pneus.



Fonte: Menares et al. (2020)

4 EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados o preparo das amostras para degradação térmica, assim como os materiais utilizados para realização dos experimentos e as análises de caracterização.

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram as borrachas padrões de NR, SBR e BR, fornecidas pela Nitriflex, atual Arlanxeo e a amostra de pneu moído, livre das partes metálicas, foi fornecida por Pereira (2023).

Foram realizadas 8 análises de degradação térmica seguida de espectroscopia infravermelho; são elas: a análise das três borrachas padrão individuais, as misturas entre elas, e uma amostra de pneu.

Foram utilizadas em cada uma das análises, cerca de 3 g de borracha em pequenos pedaços. Tratando-se das misturas, as borrachas eram adicionadas proporcionalmente aos tubos, como indicado na Tabela 2, totalizando uma massa final de 3 g, aproximadamente.

Tabela 2 – Proporção em cada amostra, envolvendo as borrachas NR:SBR:BR.

Borrachas	Porcentagem (%) (NR:SBR:BR)
NR	100:0:0
SBR	0:100:0
BR	0:0:100
NR/SBR	50:50:0
NR/BR	50:0:50
SBR/BR	0:50:50
NR/SBR/BR	33:33:33

Fonte: Dados da pesquisa.

Antes de partir para degradação térmica, as amostras, já nos tubos, foram submetidas a um jato de N₂, para que a atmosfera naquele ambiente estivesse o menos oxidante possível, evitando a queima dos materiais orgânicos, obtendo preferencialmente os produtos da sua decomposição. Após este processo, como

indicado na Figura 7, prendia-se o tubo de ensaio com a amostra, fechado com uma tampa frouxa para não criar pressão no sistema, em uma haste de metal, mantendo a altura sempre constante entre as análises. A queima foi realizada com um maçarico situado a uma distância de 1 cm entre a chama e o tubo, por 1 minuto.

Figura 7 – Sistema de degradação térmica das borrachas.



Fonte: A autora (2024)

4.2 CARACTERIZAÇÕES

As caracterizações das bandas relacionadas à cada borracha, suas misturas e do pneu, foram realizadas através do FTIR- μ ATR. A composição do pneu foi relacionada com a análise termogravimétrica do trabalho de Pereira (2023), onde são apresentadas 6 etapas de decomposição, relacionadas às temperaturas de degradação características das borrachas que o compõem.

4.2.1 Infravermelho (μ ATR)

Esta análise foi utilizada para identificar as bandas características e a composição química relacionada a cada um dos elastômeros, além de amostras contendo negro de fumo, ou outro agente que dificulte a identificação.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho Spectrum Two (PerkinElmer), utilizando o acessório μ ATR com um micro cristal de diamante (Figura 8). As leituras foram feitas por refletância, na faixa de 4000 a 450 cm^{-1} , 8 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Figura 8 – Espectrofotômetro de Infravermelho.



Fonte: PerkinElmer (2024)

As medidas foram realizadas, depositando-se sob o cristal, uma gota do líquido gerado na degradação térmica dos elastômeros. Também foi feita uma análise do pneu por μ ATR depositando-se apenas o pó sob o cristal e aplicando-se torque, para fins de comparação.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico do pneu foi determinado pelo analisador termogravimétrico TGA (Q50- TA Instruments) (Figura 5). A análise foi utilizada para determinar a carga do material, (negro de fumo, sílica) além de estimar a composição quantitativa polimérica. A análise foi conduzida sob atmosfera inerte (nitrogênio) e

atmosfera oxidante (ar sintético). A taxa de aquecimento foi de 20°C/min, e a temperatura variou entre a ambiente e 900°C, com uma quantidade de amostra de aproximadamente 10 mg.

5 DISCUSSÃO E RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentadas discussões sobre a degradação térmica das borrachas, a análises termogravimétrica do pneu e as análises de FTIR- μ ATR das borrachas individualmente e combinadas entre si, após sofrer degradação térmica, para fins de comparação da eficiência do método.

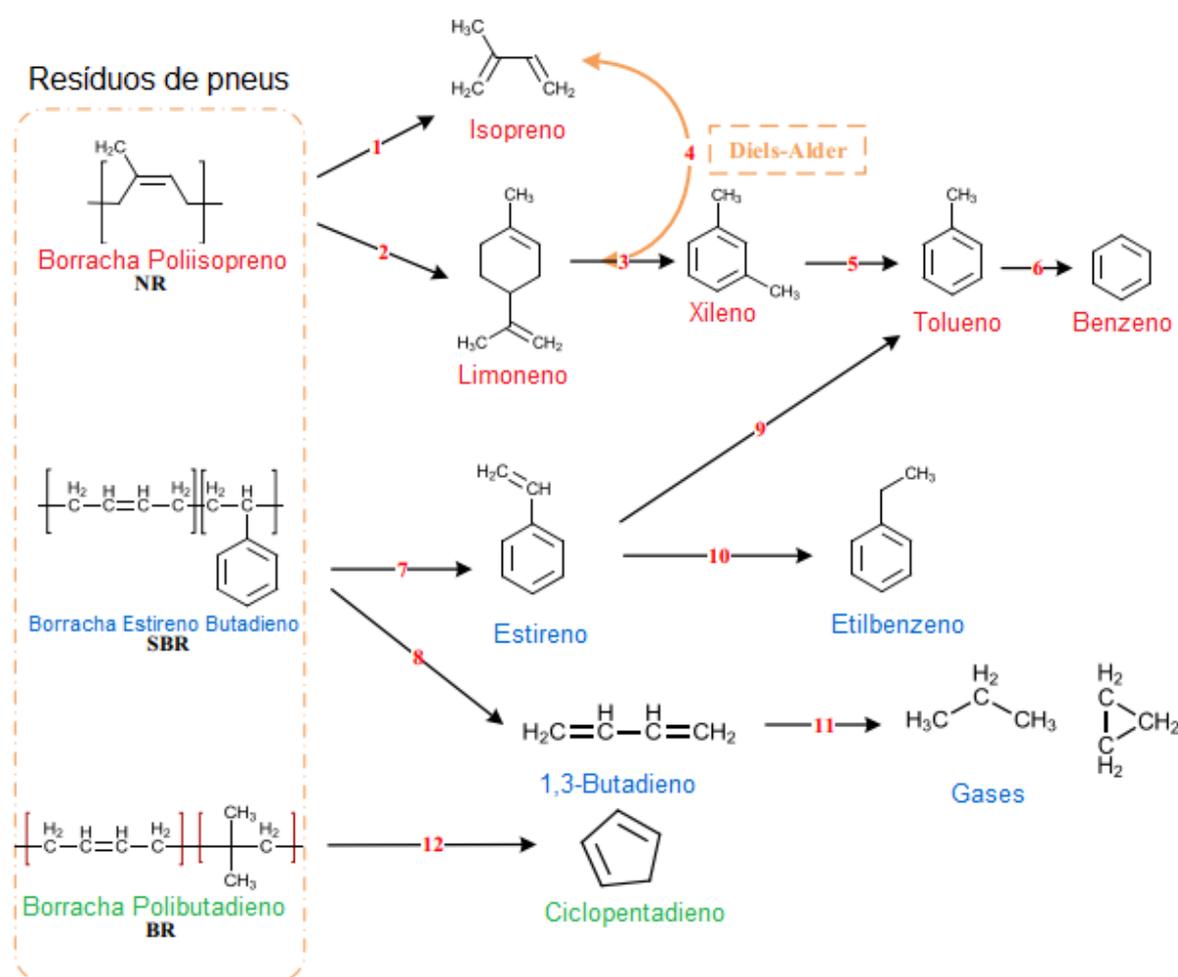
5.1 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Durante a decomposição térmica das borrachas, são formados gases com diversas substâncias químicas, como por exemplo, os gases CO e CO₂, o vapor de água e alguns tipos de hidrocarbonetos de cadeia curta e longa, como CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆ e C_xH_y (CTB, 2014).

As borrachas NR, SBR e BR são de combustão fácil e rápida, cheiro característico e fumos de cor negra. Os resíduos são carbonosos e negros, sendo o da NR pegajoso, e os da SBR e BR seco (CTB, 2014).

A Figura 9, adaptada do trabalho de Menares et al. (2020), baseada nos trabalhos de Mkhize et al. (2016) e Xu et al. (2018) propõe um esquema simplificado das reações que ocorrem na pirólise de pneus, baseadas na análise termogravimétrica e na cromatografia gasosa/espectrometria de massas. O esquema envolve uma reação retro Diels-Alder como o equilíbrio entre o isopreno e o limoneno.

Figura 9 – Esquema das reações durante a pirólise de pneus.



Fonte: Menares et al. (2020)

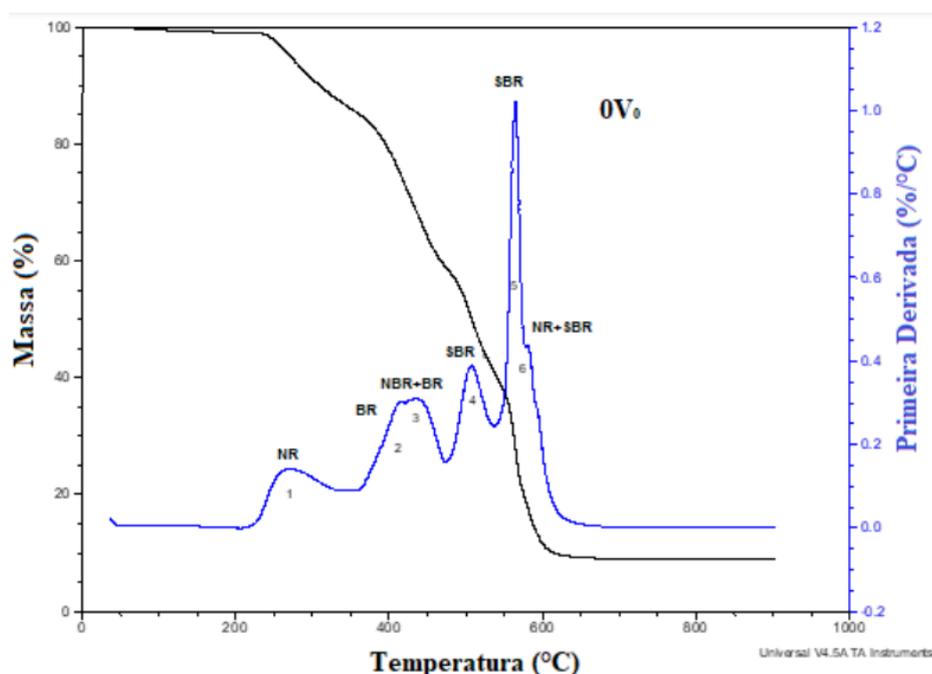
Em temperaturas abaixo de 350 °C, são esperados picos no FTIR referentes às vibrações dos alcenos. À medida que a temperatura aumenta, entre 352 e 442 °C, a vibração desses grupos funcionais se torna cada vez mais fraca, acarretando na liberação do D-limoneno, que pode passar por reações de abertura de anel. Os picos referentes aos anéis aromáticos, tendem a ser encobertos por picos de estiramentos de alcanos, portanto, pode-se concluir que é produzida uma pequena quantidade de compostos aromáticos. O CO₂ é liberado em temperaturas mais altas. Sendo assim, o processo de degradação térmica do pneu inicia com os alcenos, seguido do isopreno e D-limoneno sendo liberados em temperaturas baixas. Em seguida, os alcenos liberados inicialmente passam por uma série de reações, como abertura de anel e

reciclagem, em temperaturas mais altas, gerando grupos alcanos (Menaes et al., 2020).

5.2 AVALIAÇÃO DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 10 exibe o termograma de Pereira (2023), obtido via TGA para o pneu moído e suas respectivas regiões de decomposição, associadas a composição do pneu, conforme proposto por Menaes et al. (2020).

Figura 10 - Termogramas TGA e DTG para o pneu moído em atmosfera inerte até 540 °C e ar comprimido até finalização.



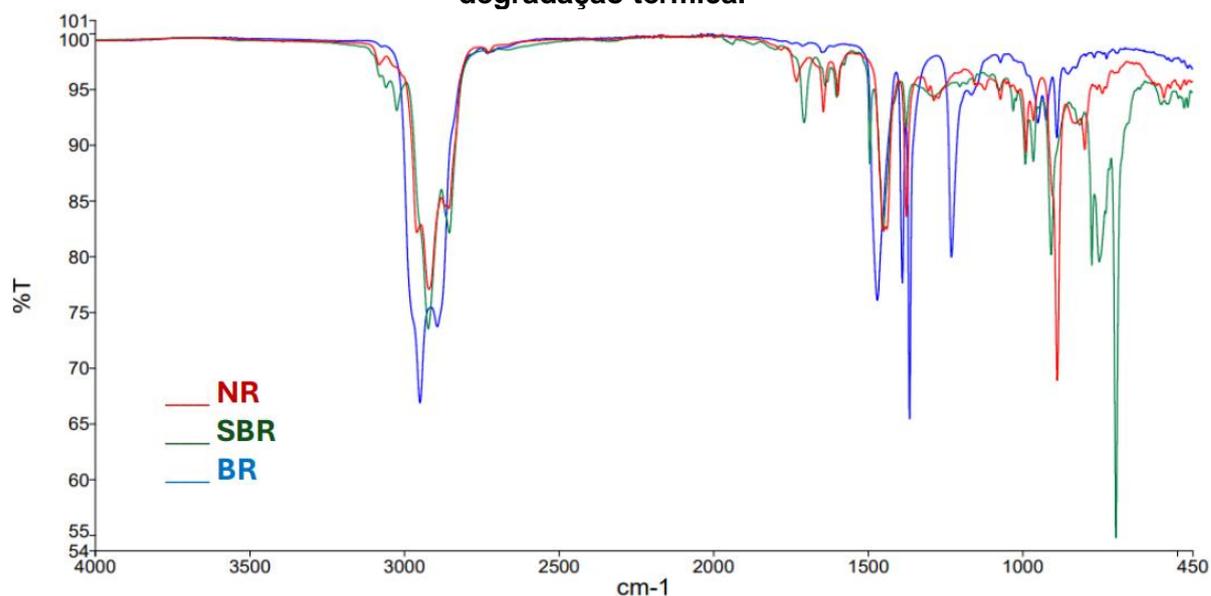
Fonte: Pereira (2023)

São observadas 6 regiões de decomposição para o material analisado em TGA bruto, conforme Figura 10, comprovando assim, que amostra de pneu utilizada para análises de FTIR- μ ATR é composta pelas borrachas NR, SBR e BR. As seis regiões aparentes foram atribuídas por Pereira (2023) aos picos da DTG dos elastômeros (NR, BR, NBR+BR, SBR, SBR e NR+SBR) identificados.

5.3 AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR- μ ATR DAS BORRACHAS INDIVIDUAIS

O espectro sobreposto, ilustrado na Figura 11, permite que as borrachas sejam diferenciadas entre si, de forma isolada, de acordo com as suas bandas características, distintas em cada elastômero, após sofrerem degradação térmica.

Figura 11 – Espectros sobrepostos de Infravermelho por μ ATR das amostras após degradação térmica.



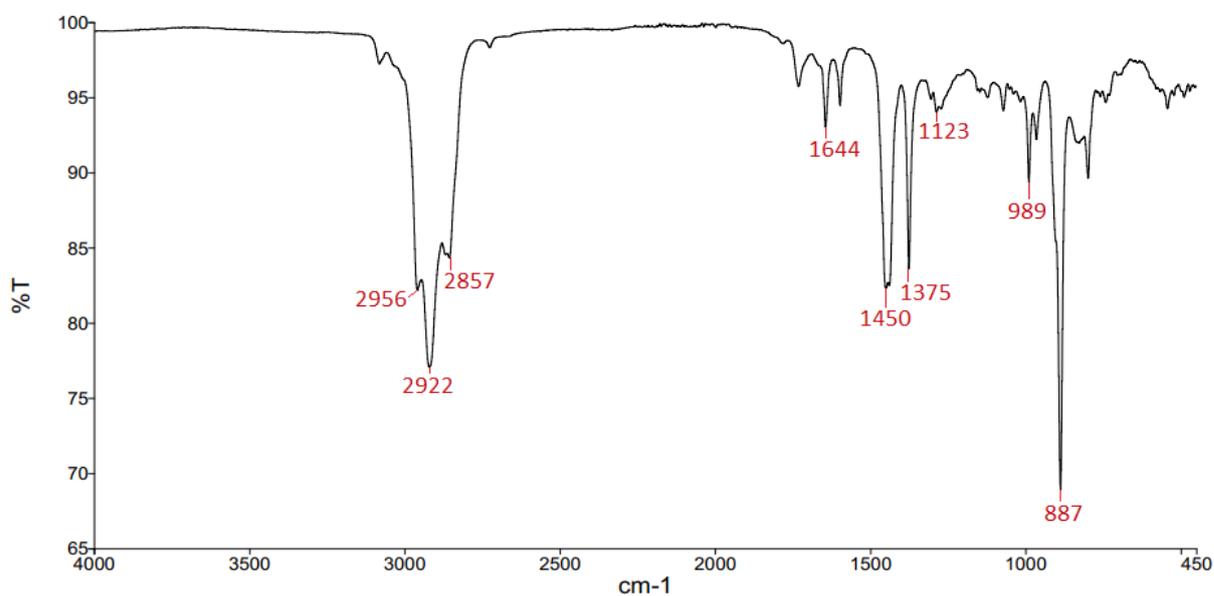
Fonte: A autora (2024).

5.3.1 Borracha Natural

Para amostra NR (Figura 12), identifica-se principalmente os picos referentes aos alcanos, que se sobrepõem aos associados aos anéis aromáticos, formados pela abertura do D-limoneno, liberado em temperaturas entre 352 e 442 °C (Menaes et al. p. 24, 2020).

A banda em 1450 cm^{-1} é relativa à vibração $-\text{CH}_2-$, em 1375 cm^{-1} observa-se a vibração do radical metil (Nunes et al., 2018). Segundo Le et al., a alta absorção em 1375 cm^{-1} é atribuída ao metil do 1,4-cis-poliisopreno; a banda em 887 cm^{-1} , referente à vibração fora do plano do CH_2 possui baixa intensidade, tornando inviável identificar a NR por esta banda.

Figura 12 – Infravermelho por μ ATR da amostra NR, após degradação térmica.



Fonte: A autora (2024).

Segundo a literatura (ASTM D 3667; Santos et. al, 2015; Menares et al. p. 24, 2020; Nunes et al., 2018), as bandas de interesse para NR, apresentadas na Tabela 3, correspondendo ao que é esperado para um espectro de infravermelho para esta borracha.

Tabela 3 – Bandas características da NR.

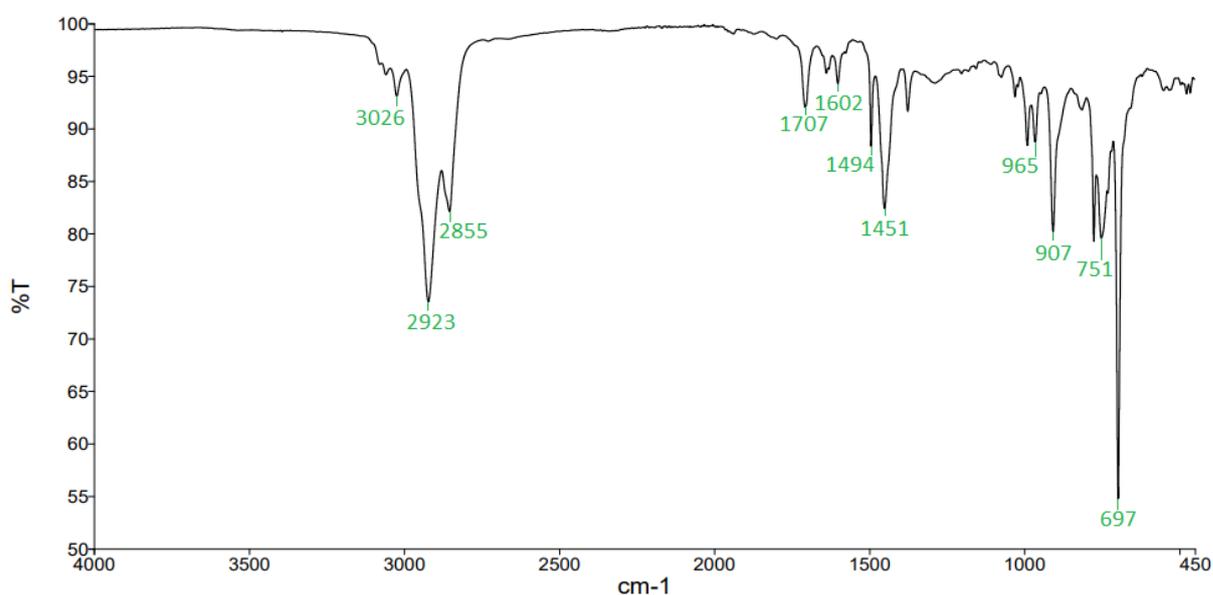
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
2956	C-H estiramento CH_3
2922	C-H estiramento CH_2
2857	C-H estiramento CH_3 e CH_2
1644	C=C estiramento
1450	vibração CH_2
1375	vibração metil
1123	C-H deformação angular CH
887	vibração CH_2 fora do plano

Fonte: Dados da pesquisa.

5.3.2 Borracha Estireno-Butadieno

Segundo Nunes et al. (2018), as bandas características da SBR estão situadas em 1494 cm^{-1} , 965 cm^{-1} , 907 cm^{-1} , 751 cm^{-1} e 697 cm^{-1} . Conforme Khan et al. (2017), a banda em 1602 cm^{-1} se refere à presença de grupos aromáticos. As bandas de interesse para SBR estão presentes no espectro da Figura 13.

Figura 13 – Infravermelho por μ ATR da amostra SBR após degradação térmica.



Fonte: A autora (2024).

Segundo a literatura (ASTM D 3667; Ahmed et al., 2015; Nunes et al., 2018; Khan et al., 2017, p. 1667), as bandas de interesse para SBR estão descritas na Tabela 4, correspondendo ao que é esperado para um espectro de infravermelho para esta borracha.

Tabela 4 – Bandas características da SBR.

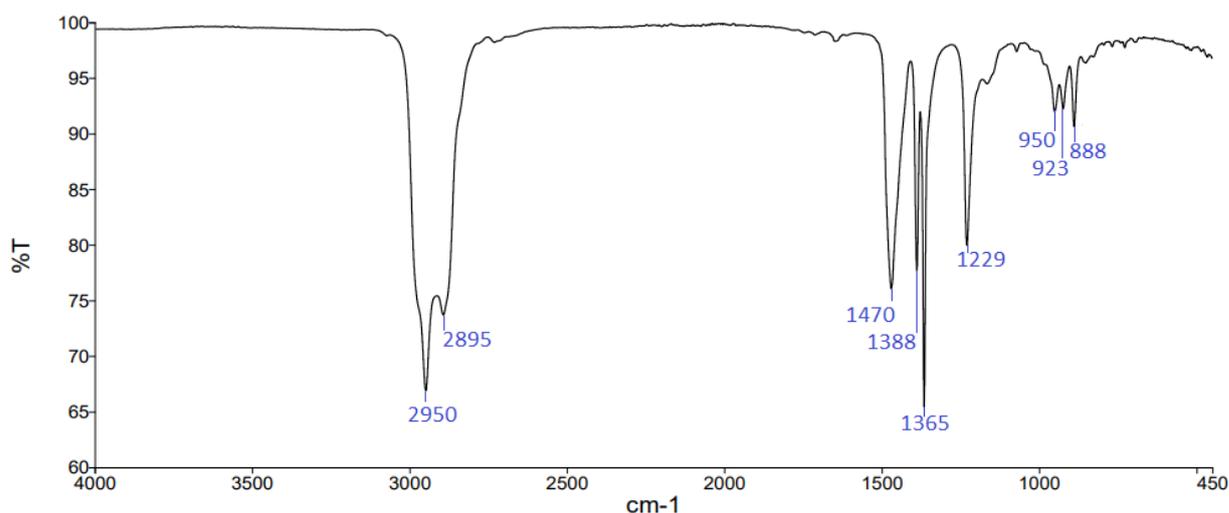
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3026	=C-H estiramento aromático
2923	C-H estiramento CH ₃
2855	C-H estiramento CH ₂
1602	aromáticos
1376	estiramento C-C
965	1,4-transbutadieno
907	1,2-vinilbutadieno
751	deformação angular etila
697	1,4-cisbutadieno

Fonte: Dados da pesquisa.

5.3.3 Borracha de Polibutadieno

O espectro de infravermelho da BR apresenta principalmente bandas de deformação angular envolvendo CH₂, além da deformação de dimetil geminal em 1388 e 1365 cm⁻¹, como indicado na Figura 14.

Figura 14 – Infravermelho por μ ATR da amostra BR após degradação térmica.



Fonte: A autora (2024).

Segundo a literatura (ASTM D 3667), as bandas de interesse para BR estão presentes no espectro obtido, descritas na Tabela 5, correspondendo ao que é esperado para um espectro de infravermelho para esta borracha.

Tabela 5 – Picos característicos da BR.

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
1470	deformação angular CH ₂
1388	deformação angular de -(CH ₂) _n -
1388 e 1365	deformação angular de dimetil geminal
950 e 923	RCH=CH ₂ deformação angular fora do plano.
888	R ₂ C=CH ₂

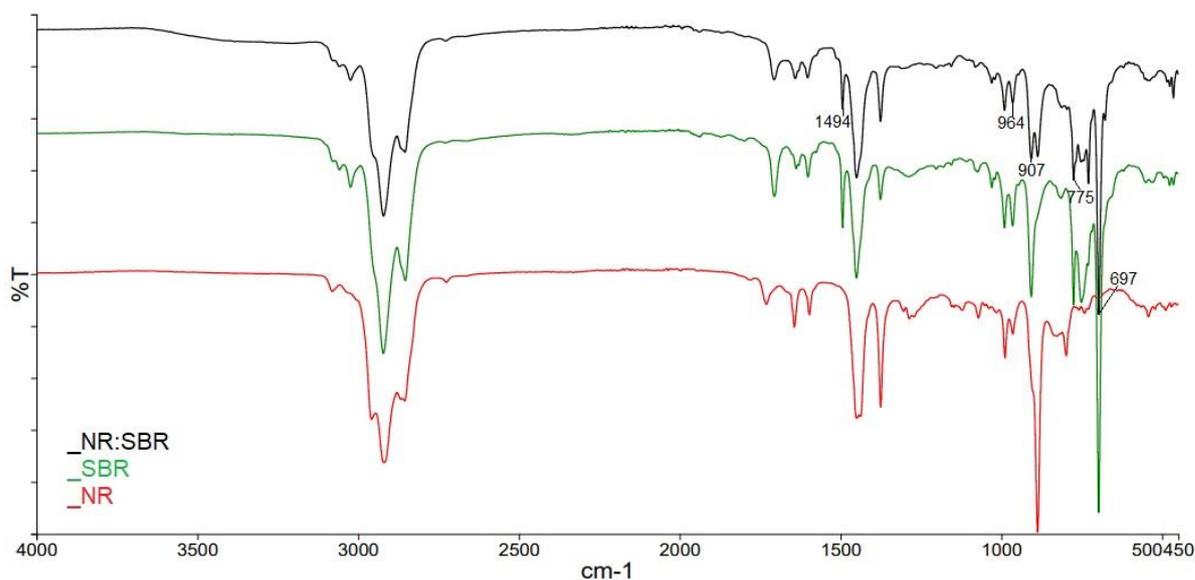
Fonte: Dados da pesquisa.

5.4 AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS FTIR- μ ATR DAS BORRACHAS COMBINADAS

5.4.1 Combinação NR e SBR

O espectro FTIR do líquido da degradação térmica da combinação das borrachas NR:SBR (50:50:0), ilustrado na Figura 15, apresenta similaridade com os espectros correspondentes das borrachas isoladas (Figuras 12 e 13), sendo observado principalmente as absorções relativas ao SBR. As bandas características da SBR que se destacam na combinação das borrachas estão em 1494 cm⁻¹, 964 cm⁻¹, 907 cm⁻¹, 775 cm⁻¹ e 697 cm⁻¹.

Figura 15 – Infravermelho por μ ATR da combinação entre as amostras NR e SBR após degradação térmica.



Fonte: A autora (2024).

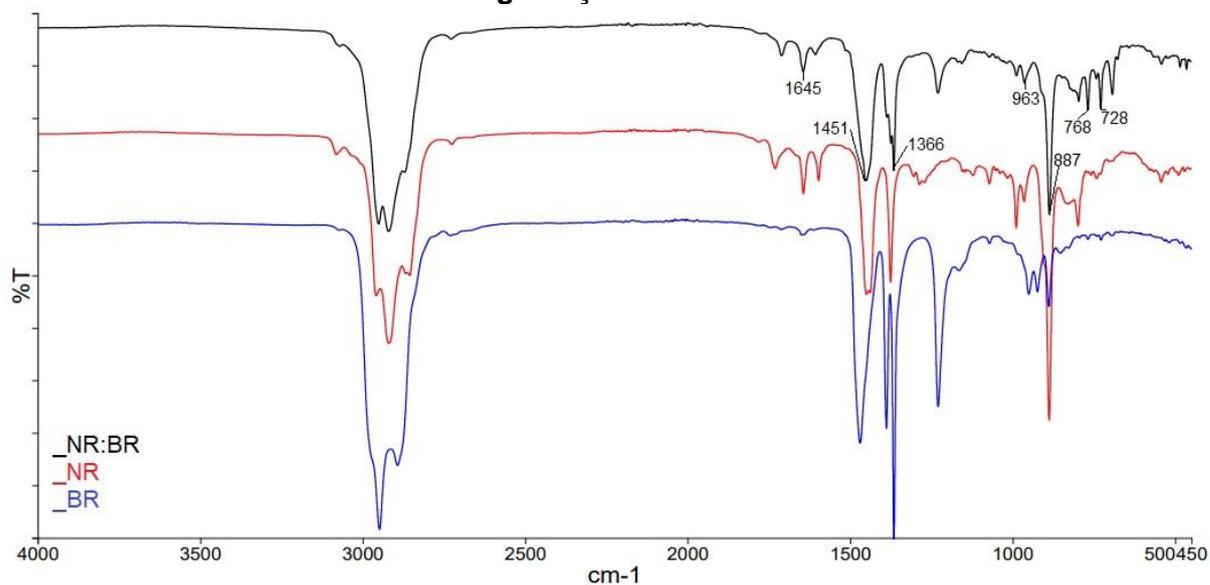
Não foi possível identificar que o espectro gerado é de uma mistura das borrachas NR e SBR, devido a semelhança do espectro gerado pela SBR isolada.

5.4.2 Combinação NR e BR

O espectro de FTIR do líquido da degradação térmica da combinação das borrachas NR:BR (Figura 16) apresenta bandas provenientes da NR (Figura 12) relativas ao estiramento C=C do butadieno e à vibração assimétrica CH_2 em 1645 cm^{-1} e 1451 cm^{-1} , respectivamente. A banda de deformação angular dimetil geminal em 1366 cm^{-1} é originado da BR (Figura 14).

Além disso, foram identificadas novas bandas, em 963 cm^{-1} , referente à ligação $-\text{CH}=\text{CH}-$, em 768 cm^{-1} referente ao anel aromático e em 728 cm^{-1} resultante da deformação angular $-(\text{CH}_2)_n-$, para $n > 3$.

Figura 16 – Infravermelho por μ ATR da combinação entre as amostras NR e BR após degradação térmica.

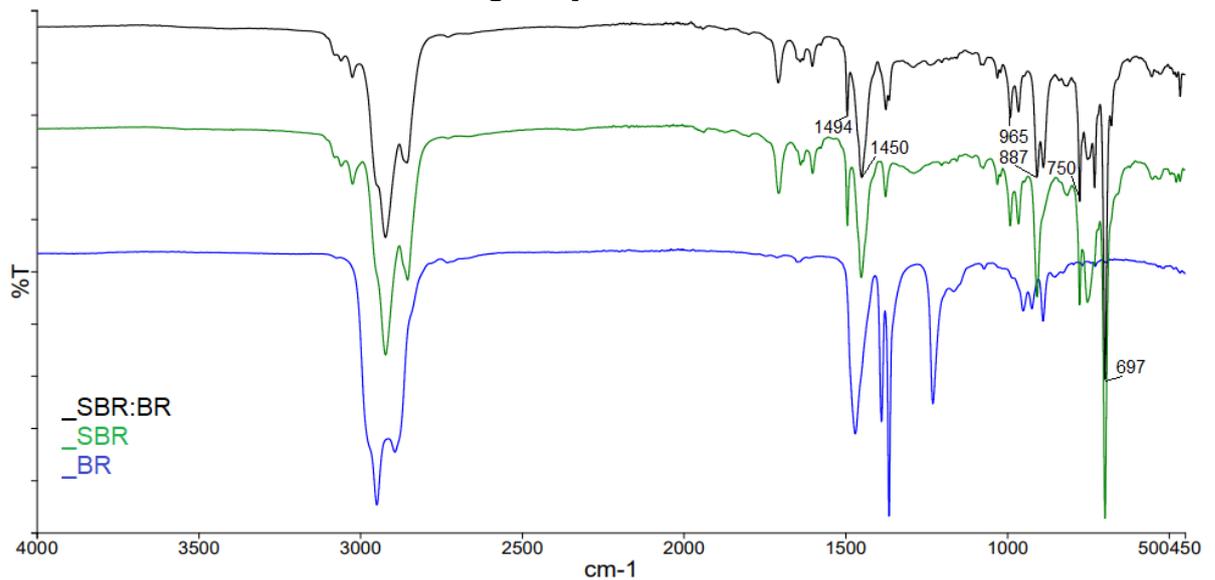


Fonte: A autora (2024).

5.4.3 Combinação SBR e BR

O espectro de FTIR do líquido da degradação térmica das borrachas SBR:BR (0:50:50) (Figura 17), apresenta similaridade, principalmente, com o espectro correspondentes da borracha SBR isolada (Figura 13), sendo observada apenas uma nova banda na forma de dublete em 887 cm^{-1} da ligação $\text{R}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ proveniente da BR, com maior intensidade e ausente na amostra de BR (Figura 14).

Figura 17 – Infravermelho por μ ATR da combinação entre as amostras SBR e BR após degradação térmica.

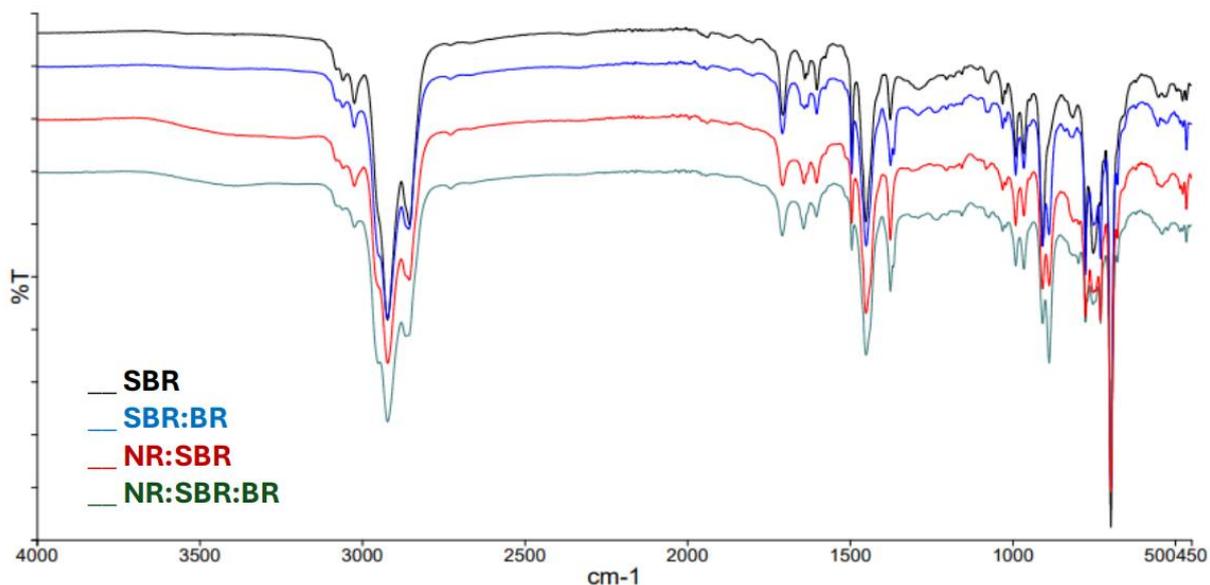


Fonte: A autora (2024).

5.4.4 Combinação NR, SBR e BR

O espectro de FTIR do líquido da degradação térmica da combinação das três borrachas NR:SBR:BR (33:33:33) apresenta muita similaridade com o espectro correspondentes da borracha SBR isolada e das combinações das borrachas NR:SBR e SBR:BR (Figura 18).

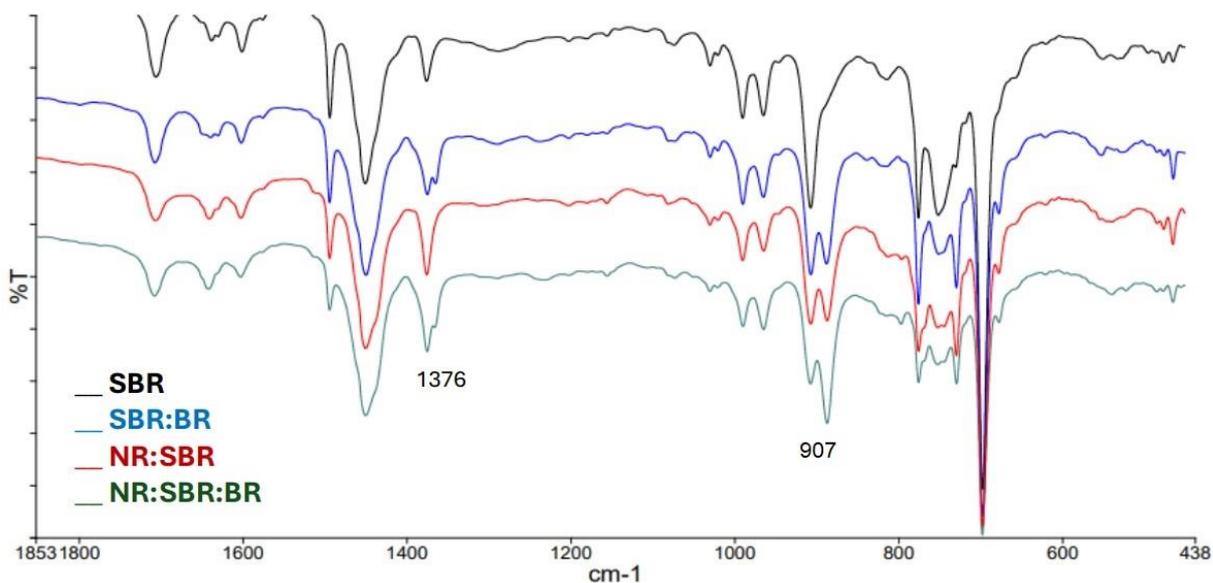
Figura 18 – Sobreposição dos espectros de FTIR- μ ATR da SBR isolada e das combinações contendo SBR, após degradação térmica.



Fonte: A autora (2024).

As diferenças entre os espectros de FTIR das misturas contendo SBR e da borracha isolada, são muito sutis, como indicado na Figura 19, onde as bandas em 1376 cm^{-1} são em forma de dublete nas amostras contendo BR e a banda em 907 cm^{-1} que apresenta uma banda única na amostra de SBR isolada, e em forma de dublete em todas as misturas. Sendo assim, as diferenças entre os espectros gerados são sutis, não sendo possível diferenciá-las.

Figura 19 – Sobreposição ampliada dos espectros de FTIR- μ ATR da SBR isolada e das combinações contendo SBR, após degradação térmica.



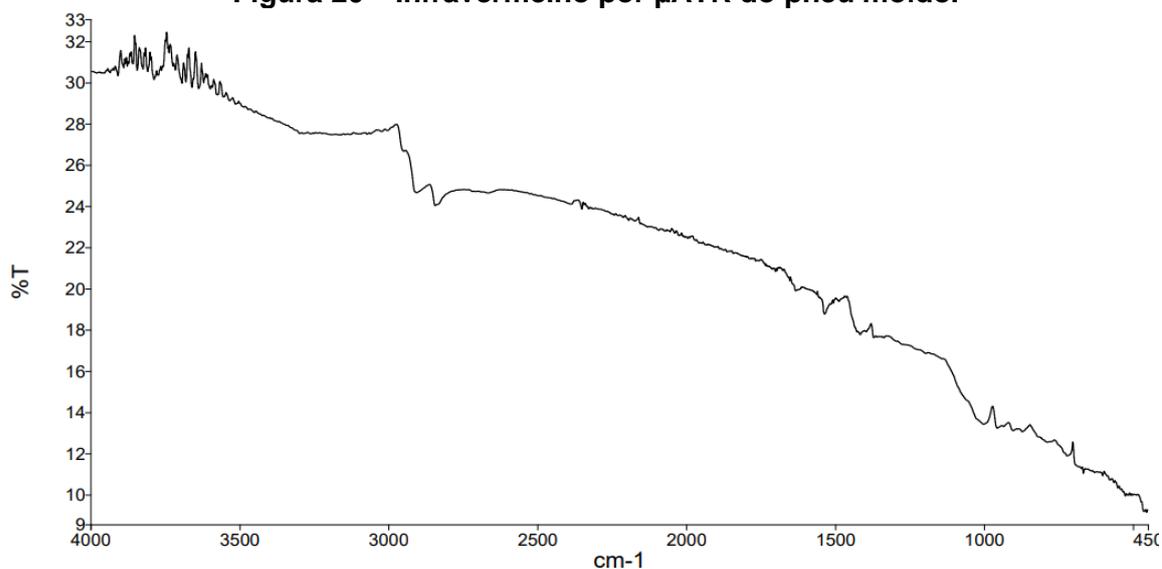
Fonte: A autora (2024).

5.5 AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS FTIR DO PNEU

5.5.1 Análise do pneu por μ ATR sem sofrer degradação térmica

Na análise do pneu moído pela técnica μ ATR, o pó de coloração preta é depositado sobre o cristal de diamante, e aplicado pressão sobre a amostra. Houve uma dificuldade na análise, conforme Figura 20, devido à baixa intensidade do sinal e falta de resolução, não proporcionando espectros legíveis.

Figura 20 – Infravermelho por μ ATR do pneu moído.

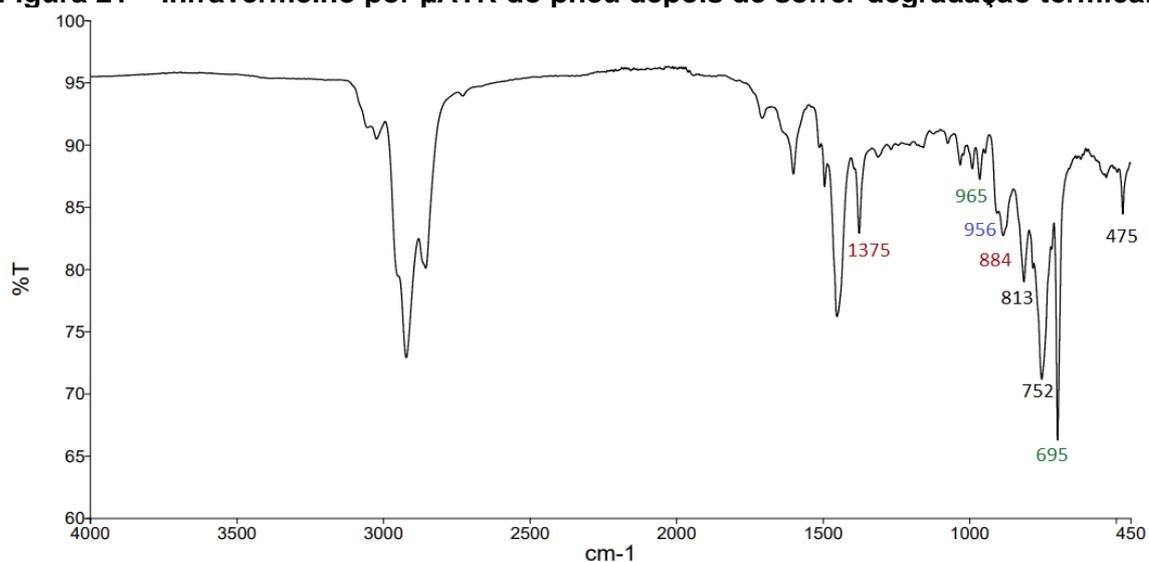


Fonte: A autora (2024).

5.5.2 Análise do pneu por μ ATR após degradação térmica

A análise do líquido gerado durante o processo da degradação térmica do pneu permitiu obter um espectro com uma resolução das bandas mais definidas e uma transmitância melhor, como indicado na Figura 21.

Figura 21 – Infravermelho por μ ATR do pneu depois de sofrer degradação térmica.



Fonte: A autora (2024)

O espectro de FTIR do líquido da degradação térmica do pneu é muito similar à combinação dos espectros correspondentes às borrachas NR:SBR e SBR:BR. Na análise do pneu, há o surgimento de uma banda em 813 cm^{-1} , relacionado à presença de anel aromático, assim como a banda em 752 cm^{-1} , que possivelmente é uma sobreposição das bandas em 730 cm^{-1} e 775 cm^{-1} .

São identificadas as bandas da NR, em torno de 884 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , as bandas características do SBR em torno 965 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 cm^{-1} , 965 cm^{-1} , referente à flexão do $-\text{CH}=\text{CH}-$ trans (Pereira, p.94, 2023). Conforme Tao et al. (2013), a banda em 475 cm^{-1} é característica da vibração relativa à ligação S-S, proveniente dos agentes de reticulação.

6 CONCLUSÃO

Foi possível superar a dificuldade de análise de amostras pretas de borracha por FTIR- μ ATR através de um método simples e rápido de degradação térmica, utilizando equipamentos de fácil acesso em laboratório. Todavia, a identificação de misturas contendo a borracha SBR (assim como o pneu) é dificultada pois os picos referentes a esta borracha, se sobrepõem aos demais.

Foi possível identificar e diferenciar os espectros gerados para cada uma das borrachas isoladas. Para as combinações, foi possível diferenciar a combinação NR:BR das combinações NR:SBR e SBR:BR. Para estas duas últimas, a diferenciação é muito sutil, pois na mistura SBR:BR, ocorre uma banda na forma de dublete em 887 cm^{-1} da ligação $\text{R}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ proveniente da BR, não podendo ser considerada um ponto de diferenciação.

Para o pneu, foi obtido um espectro muito similar à combinação das borrachas NR:SBR e SBR:BR, assim como a mistura das 3 borrachas. O pneu apresentou a banda em 475 cm^{-1} característica da vibração relativa à ligação S-S, proveniente dos agentes de reticulação, que o diferencia das demais.

O método de degradação térmica mostrou-se mais eficiente para identificação dos picos referentes às borrachas utilizadas na fabricação de um pneu, em relação ao espectro gerado depositando apenas o pó sobre o cristal μ ATR.

O aperfeiçoamento da técnica pode permitir realizar ensaios de caracterização de pneus de uma determinada marca em comparação a pneus de outra marca com composição diferente, viabilizando ensaios de rastreamento de marcas, evitando falsificações e até problemas de fabricação.

REFERÊNCIAS

ABICALÇADOS (ed.). **Pandemia da Covid-19 derruba exportações de calçados.** 2020. Disponível em: <https://www.abicalcados.com.br/conteudo/noticias/pandemia-da-covid-19-derruba-exportacoes-de-calçados>. Acesso em: 25 maio 2024.

AHMED, Mona A.; USAMA F. Kandil, Neviene O. Shaker, Ahmed I. Hashem, **The overall effect of reactive rubber nanoparticles and nano clay on the mechanical properties of epoxy resin**, Journal of Radiation Research and Applied Sciences, Volume 8, Issue 4, 2015, Pages 549-561, ISSN 1687-8507, <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.010>.

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

ASSAD, Mamdouh El Haj *et al* (ed.). **The Fundamentals of Thermal Analysis: renewable energy: research, development and policies.** New York: Nova Science Publishers, 2023. p. 221

BIANCHI, O; PEREIRA, P. B; FERREIRA, C.A. **Mechanochemical in High-Shear Thermokinetic Mixer as an Alternative for Tire Recycling.** Polymers 2022, 14, 4419. <https://doi.org/10.3390/polym14204419>

BURGAZ, Engin; GENCOGLU, Okan; GOKSUZOGLU, Mert. **Carbon black reinforced natural rubber/butadiene rubber and natural rubber/butadiene rubber/styrene-butadiene rubber composites: part i.** Research On Engineering Structures And Materials, [S.L.], v. 3, n. 5, p. 233-247, mar. 2019. MIM Research Group. <http://dx.doi.org/10.17515/resm2019.74ma1123>.

CANEVAROLO JR, S, V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros.** 2ª edição. Artliber. 2006. p. 25.

CTB. Site Ciência e Tecnologia da Borracha. <http://ctborracha.com/> Acesso em: 09 abril 2024.

DING, Kuan; ZHONG, Zhaoping; ZHANG, Bo; SONG, Zuwei; QIAN, Xiaoxiao. **Pyrolysis Characteristics of Waste Tire in an Analytical Pyrolyzer Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry.** Energy & Fuels, [S.L.], v. 29, n. 5, p. 3181-3187, 20 abril 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00247>.

DUTRA, Rita de Cássia Lazzarini *et al.* **Importância da Preparação de Amostras em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na Investigação de Constituintes em Materiais Compostos.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 1, n. 5, p. 41-47,1995. Disponível em:

<https://www.revistapolimeros.org.br/article/5883713a7f8c9d0a0c8b47bf/pdf/polimeros-5-1-41.pdf>. Acesso em: 25 abril 2024.

ELKORDY, Amal Ali (ed.). **Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry**. Croatia: Copyright © Intech, 2013.p. 474

FERRÃO, Marco. (2001). **Técnicas de Reflexão no Infravermelho Aplicadas na Análise de Alimentos**. Tecnológica. 5. 65-85.

GARBIN, J. V. **Borrachas de Estireno- Butadieno SBR**. Campinas, São Paulo Brasil CNNE. 31 p. 2013

JR CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9ª edição. USA. LTC. 2016. 912p.

KHAN, Asif; AKHTAR, Javaid; SHAHZAD, Khurram; SHEIKH, Naseer; MUNIR, Shahid. **Co-pyrolisis and hydrogenation of waste tires and thar coal blends. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, p. 1-7, 13 set. 2017. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2017.1365103>.

LE, H.H.; ABHIJEET, S.; ILISCH, S.; KLEHM, J.; HENNING, S.; BEINER, M.; SARKAWI, S.s.; DIERKES, W.; DAS, A.; FISCHER, D.. **The role of linked phospholipids in the rubber-filler interaction in carbon nanotube (CNT) filled natural rubber (NR) composites**. Polymer, [S.L.], v. 55, n. 18, p. 4738-4747, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.043>.

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

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.

MORDOR INTELLIGENCE RESEARCH & ADVISORY. (2024, April). **Styrene Butadiene Rubber Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2024 - 2029)**. Mordor Intelligence. Retrieved April 9, 2024, from <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/styrene-butadiene-rubber-sbr-market>

NORMA **ASTM D 3667**, Standard Test Methods for Rubber- Identification by Infrared Spectrometry, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2010.

NUNES, Anderson Thadeu; SANTOS, Rubens Eduardo dos; PEREIRA, Juliene Sátiro; BARBOSA, Rafael; AMBRÓSIO, José Donato. **Characterization of waste tire rubber devulcanized in twin-screw extruder with thermoplastics**. Progress In Rubber, Plastics And Recycling Technology, v. 34, n. 3, p. 143-157, ago. 2018. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/1477760618798413>.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. Washington: Cengage, 2015.

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), 25 de Julho de 2022. ISSN: 2764-7978.

ROVERE, Juliana *et al.* **Caracterização morfológica do poliestireno de alto impacto (HIPS)**. Polímeros, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 12-19, mar. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282008000100007>.

SANTOS, Amara E.C. *et al.* **Lençóis de borracha utilizados em odontologia: propriedades físico-mecânicas e ópticas**. Iberoamericana de Polímeros, Rio de Janeiro, v. 5, n. 15, p. 238-246, jul. 2015.

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.

SMITH, B. C. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons (2004)

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.