

JÚLIA ABDALLA CONTE

Caracterização do compósito de SBR e borracha de pneu desvulcanizada por micro-ondas

Trabalho de Formatura apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção

Área de concentração: Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Hélio Wiebeck

São Paulo
2015

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Catálogo-na-publicação

Conte, Júlia Abdalla *Caracterização*
~~Estudo das propriedades~~ do composto de SBR e borracha de pneu
desvulcanizada por micro-ondas / J. A. Conte – São Paulo, 2015.
44 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Reciclagem 2.Borracha I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

RESUMO

A indústria de pneus representa uma parcela significativa no PIB nacional e sua produção acompanha proporcionalmente o crescimento da indústria de automóveis. Essa situação cria um problema ambiental, pois as borrachas não podem ser recicladas do modo convencional. Elas são produzidas através do processo de vulcanização, impedindo que elas sejam remoldadas. Uma maneira de reutilizar este material é incorporando-o em outros polímeros, o que pode piorar as propriedades do polímero.

O objetivo deste trabalho foi analisar as propriedades do compósito de SBR e pó de pneu (GTR), que foi desvulcanizado por micro-ondas em diferentes tempos. Demonstrou-se que a desvulcanização pode ser uma alternativa para melhorar as propriedades do compósito e tornar este tipo de reciclagem viável industrialmente.

A borracha de pneu foi desvulcanizada em um forno de micro-ondas comercial e foi caracterizada por ensaios de granulometria, espectroscopia e calorimetria. As amostras foram incorporadas ao SBR virgem e o compósito teve suas propriedades mecânicas e reométricas testadas.

Verificou-se uma melhora nas propriedades mecânicas e de processamento do compósito. Entretanto, o processo pode ser melhor controlado e mais aperfeiçoado para obter resultados mais significativos.

Palavras-chave: Borracha de pneu. Desvulcanização. Micro-ondas

ABSTRACT

The tire industry represents a significant part of the national GDP and its production follows the automobile industry rising. This situation creates an environmental issue, since tires can't be recycled in the usual way. Those materials can't be molded once they are vulcanized. One method to reuse this material is mixing it with another polymer, which can deteriorate the polymer's properties

The goal of this study was analyze the properties of the SBR and ground tire rubber (GTR), devulcanized via microwave during different times, composite were analyzed. This study proposes devulcanization as an alternative to enhance the properties of this material and turn this type of recycling industrially viable.

The GTR was devulcanized in a commercial microwave oven and had its particle size, infrared spectrum and thermal properties characterized. The samples were incorporated into SBR and the composite had its mechanical and rheometrical properties tested.

This work showed an improvement in the mechanical and processing properties of the composite. Nevertheless, the process can be improved and better controlled to get less variation on the results.

Keywords: Tire rubber. Devulcanization. Microwave

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura molecular de um termoplástico.....	5
Figura 2. Unidade de repetição do SBR.....	8
Figura 3. Esquema do processo de vulcanização.....	9
Figura 4. Estrutura de um pneu	12
Figura 5: Processo de raspagem da carcaça do pneu.....	15
Figura 6. Esquema da estrutura molecular da borracha após desvulcanização	17
Figura 7. Esquema de forno micro-ondas	21
Figura 8. Comportamento dos materiais transparentes, opacos e absorvedores[41]	22
Figura 9. Representação de moléculas de água submetidas a um campo elétrico ..	22
Figura 10. Estrutura do negro de fumo	23
Figura 11. Fluxograma das etapas realizadas no trabalho	24
Figura 12.Forno de micro-ondas MenuMaster, modelo MDC212B.....	26
Figura 13. Curva genérica de um ensaio de reometria	29
Figura 14. Distribuição granulométrica do pó de pneu.....	30
Figura 15. Gráfico para calibração do forno de micro-ondas	31
Figura 16. Curva obtida pelo DSC no ciclo de aquecimento.....	33
Figura 17. Espectro de infravermelho para as amostras de SBR	34
Figura 18. Mantas produzidas após vulcanização do SBR 1 e SBR 5.....	35
Figura 19. Tensão na ruptura obtida para as amostras de SBR.....	36
Figura 20. Alongamento obtido para as amostras de SBR	36
Figura 21. Valores de dureza obtidos para as amostras de SBR	37
Figura 22. Curva reométrica do SBR 1	37
Figura 23. Imagens da superfície de fratura do SBR 1	38
Figura 24. Imagens da superfície de fratura do SBR 2	39
Figura 25. Imagens da superfície de fratura do SBR 3	39
Figura 26. Imagens da superfície de fratura do SBR 4	39
Figura 27. Imagens da superfície de fratura do SBR 5	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais grupos de borracha.....	6
Tabela 2. Composição média da borracha de seringueira.....	7
Tabela 3. Classificação de SBR.....	8
Tabela 4. Relação entre as quantidades de acelerador e enxofre para cada sistema de vulcanização	10
Tabela 5. Propriedades da borracha de acordo com o sistema de vulcanização	11
Tabela 6. Principais aceleradores utilizados na vulcanização por enxofre e suas estruturas.....	11
Tabela 7. Composição básica dos pneus usados em carros de passeio e caminhões	14
Tabela 8: Energia necessária para quebrar as ligações de enxofre ou de carbono .	17
Tabela 9. Diferentes regiões do espectro eletromagnético.....	19
Tabela 10. Bandas de frequência	20
Tabela 11. Tempo em que cada amostra ficou no forno.....	26
Tabela 12. Formulação da borracha SBR.....	28
Tabela 13. Temperaturas máximas atingidas por cada amostra de GTR.....	32
Tabela 14. Temperatura de transição vítrea obtida para cada amostra.....	33
Tabela 15. Valores de torque mínimo e máximo e tempos T2 e T90 obtidos para as amostras de SBR.....	38

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	3
2.	Objetivos.....	4
3.	Revisão Bibliográfica	5
3.1.	Borracha.....	5
3.1.1.	Definição.....	5
3.1.2.	Borracha Natural (NR).....	7
3.1.3.	Borracha de Estireno-butadieno (SBR)	8
3.2.	Vulcanização.....	9
3.3.	Pneus.....	12
3.3.1.	Reciclagem de pneus.....	14
3.4.	Processos de desvulcanização.....	16
3.4.1.	Desvulcanização Química.....	18
3.4.2.	Desvulcanização Biológica.....	18
3.4.3.	Desvulcanização Física.....	18
3.5.	Micro-ondas	19
3.5.1.	Conceitos	19
3.5.2.	História dos fornos de micro-ondas.....	20
3.5.3.	Interação entre a matéria e as micro-ondas	21
4.	Materiais e Métodos	24
4.1.	Materiais	24
4.2.	Métodos	24
4.2.1.	Granulometria.....	25
4.2.2.	Calibração do Forno de Micro-ondas	25
4.2.3.	Desvulcanização por Micro-ondas	25
4.3.	Caracterização do pó de borracha irradiado.....	27
4.3.1.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	27
4.3.2.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	27
4.4.	Preparação dos compósitos.....	27
4.5.	Caracterização do SBR.....	28
4.5.1.	Ensaio de Tração	28
4.5.2.	Dureza.....	28
4.5.3.	Reometria de Disco Oscilatório.....	28
4.5.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
5.	Resultados e Discussões.....	30
5.1.	Granulometria	30
5.2.	Calibração do Forno de Micro-Ondas	31
5.3.	Desvulcanização por micro-ondas.....	31

5.4.	Caracterização do pó de borracha.....	32
5.4.1.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	32
5.4.2.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	33
5.5.	Preparação dos compósitos.....	34
5.6.	Caracterização do SBR.....	35
5.6.1.	Ensaio de Tração.....	35
5.6.2.	Dureza.....	36
5.6.3.	Reometria de Disco Oscilatório.....	37
5.6.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
6.	Conclusões.....	41
7.	Bibliografia.....	42

1. Introdução

A produção de pneus no Brasil vem aumentando nas últimas décadas, assim como a necessidade de sua reciclagem. Os próprios produtores são os responsáveis pela logística reversa dos pneus. Isso faz com que haja um esforço coletivo e grandes investimentos a fim de aumentar a eficiência da coleta. Os pneus descartados são armazenados em locais chamados pontos de coleta para, depois, serem direcionados a seu destino final [1].

Atualmente, a maior parcela dos pneus inservíveis, ou seja, aqueles que não poderão ser reutilizados, é usada como combustível alternativo em cimenteiras, carga para asfalto ou sofre pirólise para obtenção de óleos e hidrocarbonetos. Entretanto, vários estudos vêm sendo feitos para viabilizar a desvulcanização da borracha e sua posterior incorporação em produtos novos.

A desvulcanização é o processo de quebra das ligações cruzadas da borracha, proporcionando maior fluidez ao material. Dos diversos métodos de desvulcanização, aqueles que utilizam micro-ondas e ultrassom são os mais promissores, pois, além de serem eficientes e seletivos na quebra das ligações de enxofre, não utilizam produtos químicos[2].

O componente principal do pneu é a borracha. Ela é composta por uma parte de borracha natural e outra de borracha sintética, que podem variar de acordo com a utilização do pneu. Aquelas usados em caminhões e ônibus, por exemplo, devem suportar maior carga, e por isso fazem da borracha natural o componente principal. Entre as borrachas sintéticas, o SBR é a principal [3].

Neste trabalho, a borracha de pneu desvulcanizada foi incorporada a uma matriz de SBR. Foram analisadas propriedades mecânicas, reológicas e morfológicas deste compósito.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo verificar as mudanças nas propriedades térmicas e na estrutura do pó de pneu irradiado em um forno de micro-ondas comercial através de ensaios de espectroscopia e de calorimetria.

Além disso, deseja-se verificar as propriedades resultantes da mistura do pó de pneu irradiado em uma matriz de SBR. Foram avaliadas as propriedades mecânicas e reológicas além da morfologia da superfície de fratura do corpo de prova de tração.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Borracha

3.1.1. Definição

Os polímeros são materiais constituídos por macromoléculas. Elas são formadas por unidades repetidas de monômeros, substâncias orgânicas de baixo peso molecular. Os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos. Os termoplásticos têm como característica principal cadeias carbônicas livres o que garante maior mobilidade a nível molecular. Essa propriedade permite que o material seja fundido ou amolecido mesmo após já ter sido processado, o que significa que ele pode ser reciclado facilmente. Já os polímeros termofixos possuem uma estrutura tridimensional formada por cadeias carbônicas unidas por ligações cruzadas. Desta maneira, não é possível refundir ou amolecer o material após o produto estar finalizado, gerando dificuldades em sua reciclagem. Esta classe de polímeros pode ser dividida entre termorrígidos e elastômeros. Os elastômeros, ou borrachas, possuem menor densidade de ligações cruzadas em relação aos termorrígidos, além de possuírem temperatura de transição vítrea bem abaixo da temperatura ambiente[4]. A reticulação dos elastômeros é formada pelo processo de vulcanização, que será descrito adiante. A Figura 1 mostra um esquema das estruturas moleculares dos diferentes tipos de polímeros.

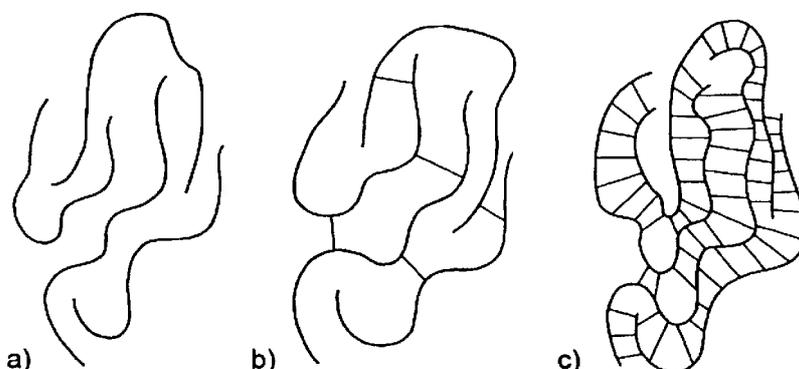


Figura 1. Estrutura molecular de um termoplástico (a), elastômero (b) e termorrígido (c) [4]

Essas características estruturais garantem propriedades elásticas à borracha, definida como um material capaz de voltar rapidamente à sua forma original após grandes deformações e que, apesar de ser fundamentalmente insolúvel, pode inchar na presença de solventes orgânicos, segundo a norma ASTM D1566-14[5].

A borracha pode ser classificada como natural ou sintética, sendo a primeira derivada da seiva extraída de plantas como a seringueira, e a segunda derivada do petróleo. Atualmente, existem mais de 500 tipos de borrachas, que podem ser classificados em 20 grupos principais, descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Principais grupos de borracha [6]

Sigla ou Nome	Descrição
CR	Policloropreno (Neoprene da DuPont)
EPR	Borrachas de Etileno-Propileno
IIR	Borracha Butílica – Poliisobutileno
IR	Poliisopreno
NBR	Borracha Nitrílica (Acrilonitrila - Butadieno)
NR	Borracha Natural
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
BR	Polibutadieno
EPDM	Borracha de Etileno-Propileno Dieno
ACM	Borrachas Acrílicas (Outra Sigla – AEM)
ECO	Borracha de Epicloriglucina (Outra Sigla – CO)
CSM	Polietilenos Cloro Sulfonados (Hypalon da DuPont)
CFM	Borrachas Fluoradas (Viton da DuPont) – ou FPM, FKM
T	Polissulfetos (Thiokol)
PUR	Borrachas de Poliuretano (Outras Siglas – AU, EU, PU)
MVQ	Borrachas de Silicone (Outra Sigla – Si)
FMVQ	Borrachas de Silicone Fluoradas
HNBR	Borracha Nitrílica Hidrogenada
TPE	Borrachas Termoplásticas (Outras Siglas – TPR ou TR)
GPO	Elastômeros de Óxido de Propeno

Para a fabricação de borrachas, o elastômero deve ser misturado a diversos aditivos, cuja proporção varia conforme as propriedades e o preço que se desejam atingir. Exemplos de aditivos são os agentes de vulcanização, aceleradores, ativadores, retardantes, antidegradantes, auxiliares de processo, plastificantes, pigmentos, entre outros[7]. Sua unidade de medida é relativa à

quantidade de elastômero, em phr (*parts per hundred of rubber*) e devem ser adicionados na ordem especificada [8].

3.1.2. Borracha Natural (NR)

O primeiro relato na história sobre o uso de borracha ocorreu no final do século 15, quando Cristóvão Colombo fez sua segunda viagem à América do Sul e descreveu uma bola com propriedades elásticas usada pelos nativos[9]. A principal fonte comercial de borracha natural é a seiva da seringueira (*hevea brasiliensis*), apesar ser possível extrair um material muito similar de outras espécies, como o guaiúle, arbusto encontrado em regiões desérticas[10]. Naquela época, o uso deste material era limitado devido à sua baixa resistência ao oxigênio presente no ar. Este cenário mudou apenas após a descoberta acidental do processo de vulcanização por Charles Goodyer no século 19.

A borracha natural tem como componente principal o cis-1,4-poliisopreno linear, que representa de 30% a 35% do látex extraído da seringueira[11]. Deve-se destacar que as borrachas produzidas com a seiva de algumas espécies, como a guta-percha, são compostas por trans-1,4-poliisopreno, alterando completamente as propriedades do material [4].

Como a origem da borracha é natural, é inevitável que ela contenha impurezas. Coagulando a seiva com reagentes ácidos, é possível separar uma parte delas, mas não eliminá-las por completo. A composição final varia com as condições de processo. A Tabela 2 descreve a composição média da borracha de seringueira.

Tabela 2. Composição média da borracha de seringueira [4]

Constituinte	Porcentagem (%)
Umidade	2,5 – 3,5
Extrato de acetona	2,5 – 3,2
Proteínas	2,5 – 3,2
Cinzas	0,15 – 0,5
Borracha	89,3 – 92,35

A borracha natural é amplamente utilizada na indústria de pneumáticos devido à sua alta resistência a tração e a rasgo e por dissipar melhor o calor [6]. Por esta razão ela precisa ser utilizada em maiores proporções do que as borrachas

sintéticas em pneus de carga. Ela também pode ser utilizada para produzir luvas cirúrgicas e camisinhas.

3.1.3. Borracha de Estireno-butadieno (SBR)

Atualmente, o SBR é o polímero sintético mais difundido na indústria. Ele é um copolímero produzido pela reação do estireno e do butadieno[12]. A Figura 2 representa sua estrutura molecular.

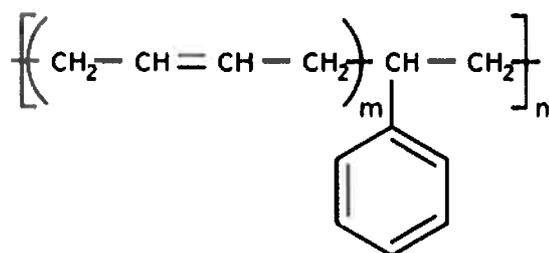


Figura 2. Unidade de repetição do SBR

Na maioria dos casos, sua polimerização é por emulsão, mas também pode ser em solução. O SBR pode ser classificado de acordo com a temperatura de polimerização. Ele pode ser classificado como “hot rubber” para temperaturas de polimerização próximas a 50°C e “cold rubber” para temperaturas entre 5 e 10°C [9]. Além disso, o Instituto Internacional de Produtores de Borracha (IISRP) criou uma classificação para o SBR levando em consideração a presença de pigmentos e de óleos, além da temperatura de polimerização. A classificação está indicada na Tabela 3.

Tabela 3. Classificação de SBR

Série	Forma de Obtenção
1000	Polimerização a quente
1500	Polimerização a frio
1600	Polimerização a frio máster preto (contém até 14 phr de óleo)
1700	Polimerização a frio (contém mais que 14 phr de óleo)
1800	Polimerização a frio (contém mais que 14 phr de óleo pesado)
1900	Mistura de vários tipos de SBR
2000	Látex de SBR polimerizado a quente
2100	Látex de SBR polimerizado a frio

O SBR é conhecido por ser uma borracha de uso geral, pois possui boa resistência a abrasão e é de fácil processamento, mas é predominantemente usado na fabricação de pneus

3.2. Vulcanização

A vulcanização é o processo que possibilitou o uso da borracha em diversos setores, já que artigos produzidos em larga escala industrial, como pneus, não poderiam ser fabricados sem ela. A borracha não vulcanizada caracteriza-se pela fraca resistência química e térmica e pela incapacidade de manter a forma após grandes deformações, além de ser um material pegajoso, o que a torna inviável para uso industrial. O processo é com o aquecimento da borracha virgem misturada a um agente de vulcanização. Como resultado, formam-se ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e cria-se uma rede tridimensional, exemplificada pela Figura 3.

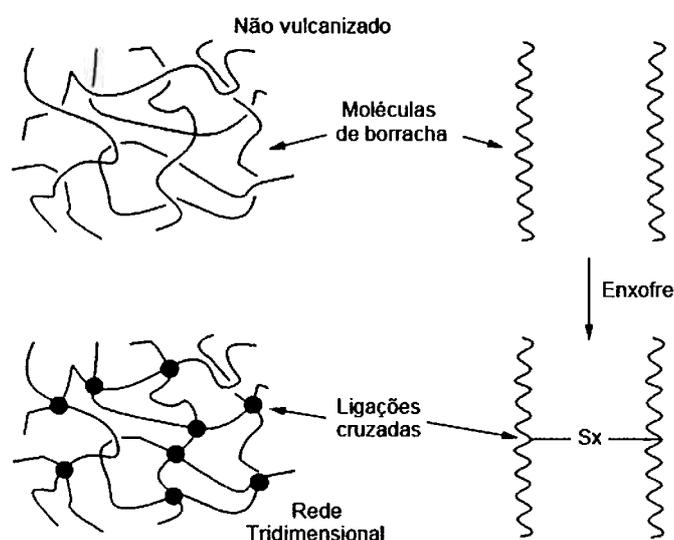


Figura 3. Esquema do processo de vulcanização[3]

Esta rede tridimensional aumenta a capacidade de retração das cadeias e diminui a deformação permanente do material [3]. As principais ligações cruzadas são aquelas de enxofre e peróxido[13], [14], sendo as de enxofre as principais na produção de pneumáticos.

O peróxido utilizado na vulcanização de borrachas resulta em cadeias carbono-carbono. Uma de suas principais desvantagens é o fato de reagir com substâncias antioxidantes e gerar radicais livres, diminuindo a densidade de ligações cruzadas. Suas propriedades mecânicas são inferiores se comparadas a borrachas vulcanizadas por enxofre, e ele é um reagente caro. Apesar disso, o peróxido é capaz de ligar-se a elastômeros saturados, além de apresentar maior resistência ao envelhecimento térmico [15].

A vulcanização por enxofre foi a primeira descoberta e ainda é a mais utilizada. Ela costuma ser escolhida principalmente por resultar em propriedades mecânicas melhores, maior flexibilidade de composições e pelo seu baixo custo [4]. São formadas ligações mono, di e polissulfídicas entre as cadeias carbônicas. A quantidade de enxofre usada varia conforme a formulação da borracha. Os sistemas de vulcanização podem ser classificados como convencionais (CV), eficientes (EV) e semi-eficientes (SEV) [16]. Esta classificação é feita de acordo com a quantidade e a razão entre enxofre e acelerador (Tabela 4).

Tabela 4. Relação entre as quantidades de acelerador e enxofre para cada sistema de vulcanização[16]

Tipo	Enxofre (S, phr)	Acelerador (A, phr)	A/S
CV	2,0 – 3,5	1,2 – 0,4	0,1 – 0,6
SEV	1,0 – 1,7	2,4 – 1,2	0,7 – 2,5
EV	0,4 – 0,8	5,0 – 2,0	2,5 – 12

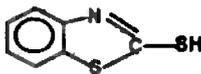
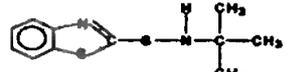
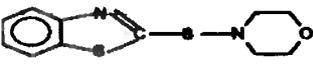
A variação na relação de acelerador e enxofre distingue o tipo de ligações de enxofre, influenciando diversas propriedades do produto final. Algumas delas estão descritas na Tabela 5.

Se não fosse a presença de aceleradores, a vulcanização por enxofre demoraria horas, o que foi um fator importante para a subutilização da borracha no século 19. Os principais tipos de aceleradores usados na vulcanização por enxofre estão descritos na Tabela 6.

Tabela 5. Propriedades da borracha de acordo com o sistema de vulcanização [16]

Propriedades	Sistemas de Vulcanização		
	CV	SEV	EV
Reticulações poli e dissulfídicas (%)	95	50	20
Reticulações monossulfídicas (%)	5	50	80
Resistência à reversão	Pequena	Média	Elevada
Resistência ao envelhecimento por calor	Pequena	Média	Elevada
Resistência à fadiga	Elevada	Média	Pequena
Aquecimento interno (<i>heat build up</i>)	Elevado	Média	Pequeno
Resistência ao rasgamento	Elevada	Média	Pequena
Resistência à compressão (%)	Elevada	Média	Pequena

Tabela 6. Principais aceleradores utilizados na vulcanização por enxofre e suas estruturas[13]

Composto	Estrutura
Tiazol	
2- Mercaptobenzotiazol (MBT)	
Dissulfeto de 2-2' dibenzotiazol (MBTS)	
Sulfenamidas	
N-cicloexil benzotiazol 2- sulfenamida (CBS)	
N-t-butil benzotiazol 2- sulfenamida (TBBS)	
Morfolinotio benzotiazol	
N-dicicloexil benzotiazol sulfenamida (DCBS)	
Tiuram	
Monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM)	
Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD)	

Deve-se destacar que alguns aceleradores, como o TMTD, também funcionam como doadores de enxofre, ou seja, liberam enxofre na temperatura

de vulcanização[16] e podem substituir o enxofre elementar como agente de vulcanização.

Os aceleradores têm seu efeito otimizado pela utilização de ativadores, como o óxido de zinco e o ácido esteárico. Ao que tudo indica, estas duas substâncias reagem, formando estearato de zinco, que é solúvel na borracha e facilita a formação de reticulação [12].

3.3. Pneus

Apesar do processo de vulcanização ter sido descoberto por Charles Goodyear em 1839, algumas décadas se passaram até que o pneu fosse produzido como é hoje. Inicialmente, os pneus eram feitos de borracha sólida, o que conferia boa resistência mecânica, mas deixava-o pesado e não amortecia o veículo. Robert Thomson patenteou um tubo de borracha preenchido com ar para ser usado em rodas, mas não foi bem sucedido comercialmente. Em 1888 John Dunlop obteve mais sorte e foi considerado o inventor do pneu moderno [17].

O pneu é essencialmente um composto de borracha e fibras [3]. Sua estrutura é dividida em diversos componentes, como mostra a Figura 4.

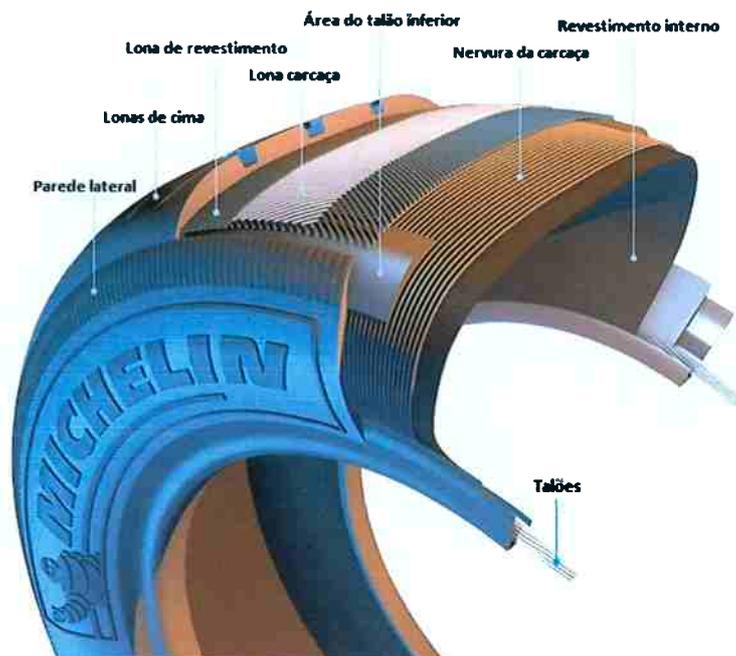


Figura 4. Estrutura de um pneu. Fonte: <http://www.michelin.com.br/BR/pt/help-and-support/tire-manufacturing.html>

- **Revestimento interno:**

Camada de borracha sintética hermética

- **Nervura da carcaça:**

Estrutura acima do revestimento interno formada por filamentos, têxtil ou de aço, ligados à borracha. Eles são os principais responsáveis pela determinação da resistência do pneu à pressão.

- **Área do talão inferior:**

Local onde a borracha adere ao aro de metal. O torque do motor e os esforços de frenagem são transmitidos a partir do aro do pneu para a área de contato com a superfície do piso.

- **Talões:**

Formado por um filamento de aço, ele é capaz de suportar 1800 kg sem correr risco de ruptura. Eles se prendem ao aro do pneu garantindo vedação e mantendo o pneu na forma adequada.

- **Parede lateral:**

É a zona compreendida entre o talão e a banda de rodagem. Ela protege a lateral do pneu contra impactos e contribui para a estabilidade do carro. Também é na lateral onde são escritas as informações importantes sobre o pneu, tais como suas especificações técnicas, detalhes de fabricação, etc.

- **Lona carcaça:**

Ela determina, em grande parte, a resistência de um pneu. Ela é feita de cabos de aço, muito finos, ligados à borracha. Isso significa que o pneu pode resistir às tensões das curvas sem expandir devido à sua rotação. Ela também é flexível o suficiente para absorver deformações causadas por lombadas, buracos e outros obstáculos das estradas.

- **Lona de revestimento:**

Camada de segurança importante que reduz o aquecimento por fricção e ajuda a manter o formato do pneu quando o veículo está em alta velocidade. Cabos de nylon reforçados são inseridos em uma camada de borracha e colocados ao redor da circunferência do pneu para evitar a expansão centrífuga.

- **Lonas de cima:**

Base rígida da banda de rodagem.

- **Banda de rodagem:**

Principal componente de borracha, oferece tração e aderência em curvas e é projetada para resistir a desgaste, abrasão e calor.

De maneira geral, o pneu é composto por borracha, metais, negro de fumo, tecidos e aditivos. A quantidade destes componentes varia de acordo com a aplicação do produto final. A Tabela 7 mostra a diferença na composição de pneus utilizados em carros de passeio e em caminhões [18].

Tabela 7. Composição básica dos pneus usados em carros de passeio e caminhões

Material	Carro de passeio	Caminhão
Borracha	41-48	41-45
Negro de fumo	22-28	20-28
Metal/aço	13-16	20-27
Tecido	4-6	0-10
Aditivos	10-12	7-10

O composto de borracha utilizado é sempre uma mistura entre borracha natural e borrachas sintéticas, que podem ser o SBR, BR e IIR[3]. A borracha natural sempre está presente pois proporciona baixa geração de calor, alta resistência a rupturas e boa resistência à abrasão.

O negro de fumo é adicionado à mistura para aumentar a resistência à abrasão e a durabilidade. Além de melhorar as propriedades mecânicas, ele também promove melhora na resistência à radiação UV e na dissipação de calor, além de dar a coloração negra à borracha e diminuir seu custo [12].

3.3.1. Reciclagem de pneus

Os pneus sempre representaram um problema ambiental devido à sua dificuldade de reciclagem. Ao fim de sua vida útil, são considerados resíduos que podem danificar o meio ambiente e a saúde pública. Se forem abandonados em aterros sem qualquer tipo de proteção, podem favorecer a proliferação de mosquitos e roedores. Se forem queimados, podem liberar gases poluentes, como gás carbônico e enxofre.

Após serem usados, os pneus ainda podem ser reutilizados. Os pneus de carros de passeio não costumam ser reformados, mas aqueles de caminhões e ônibus sim. Para isso, eles devem ser raspados (Figura 5), processo que gera um pó fino de borracha, que foi o material utilizado neste trabalho.



Figura 5: Processo de raspagem da carcaça do pneu. Fonte: https://www.pneusfacil.com.br/info/passos_de_remold

Quando não é possível reutilizá-los, o serviço público ou as próprias empresas os recolhem e os enviam para pontos de coleta, locais cobertos de responsabilidade das prefeituras municipais e outros parceiros. No Brasil, a ANIP (Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos, custeada pelos fabricantes nacionais) é responsável por encaminhar os pneus inservíveis a sua destinação final de maneira ambientalmente correta. Este processo se intensificou após a Resolução CONAMA nº 258/ 1999, onde os fabricantes e importadores de pneus ficaram responsáveis pela logística reversa dos pneus [19].

Segundo a ANIP, a indústria de pneumáticos representa aproximadamente 0,7% do PIB nacional, com uma produção anual de 68,8 milhões de pneus por ano, sendo 44,2% (em massa) destinados para caminhões e ônibus. O país ainda é exportador do produto, cujos principais compradores são a Argentina, Estados Unidos, Colômbia e México[1]. Desde 1999, após a resolução CONAMA, a ANIP coletou mais de 3,11 milhões de toneladas de pneus inservíveis, o que equivale a 623 milhões de pneus de passeio, sendo 114 mil toneladas apenas no primeiro trimestre de 2015 [1].

Atualmente, existem diversas maneiras de reutilizar os pneus inservíveis, sendo sua principal utilização como combustível alternativo em cimenteiras, devido a seu alto poder calorífico. Existem 24 unidades fabris no Brasil que utilizam esse processo, que aproveita quase 70% dos pneus inservíveis recolhidos. Os pneus são o segundo combustível mais usado, perdendo apenas para o coque[20].

O pneu ainda pode ser triturado e incorporado como carga em novos artefatos de borracha, como pisos, ou em asfalto. Estudos sobre sua adição na massa asfáltica já vem sendo feitos a alguns anos e mostram que ela proporciona uma redução no ruído e na manutenção do pavimento, aumento da vida do asfalto, retardo no aparecimento de trincas e selagem das já existentes, melhor drenagem de água, redução da espessura do asfalto, além de diminuir o custo do produto final [21][22].

Outra tecnologia usada na reciclagem dos pneus é a pirólise. A pirólise é o processo em que os materiais são aquecidos a pressões controladas, de forma que a combustão não ocorra. Desta maneira, é possível recuperar hidrocarbonetos em forma de óleo ou de gás [23]. Ele é usado, por exemplo, pela Petrobrás em sua unidade de industrialização de Xisto Betuminoso, em São Mateus do Sul, cuja capacidade de processamento de borracha anual é de 140 mil toneladas[24].

Os pneus não-radiais ainda podem ser aproveitados sem que muitas alterações sejam necessárias. Eles são cortados em lâminas e utilizados diretamente em indústrias moveleiras, de calçado, entre outros[1].

3.4. Processos de desvulcanização

Como descrito anteriormente, as borrachas vulcanizadas não podem ser remoldadas devido à reticulação da cadeia polimérica. Com o crescimento da produção industrial de artigos de borracha, a incapacidade de reciclar este material criou um enorme problema ambiental [18][25].

O processo de desvulcanização é uma rota alternativa para a reutilização das borrachas. Apesar do nome, esse processo não é exatamente a reação inversa da vulcanização, como pode parecer. Apesar das ligações de enxofre-enxofre e enxofre-carbono possuírem energia de ligação inferior à energia de

ligação das ligações carbono-carbono (Tabela 8), não é possível direcionar as reações, fazendo com que não só algumas das ligações cruzadas sejam quebradas, mas também algumas ligações entre carbonos.

Tabela 8: Energia necessária para quebrar as ligações de enxofre ou de carbono [18]

Ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
C-C	348
C-S-C	273
C-S-S-C	227
C-S _x -C	251

A Figura 6 representa um esquema da estrutura molecular da borracha desvulcanizada.

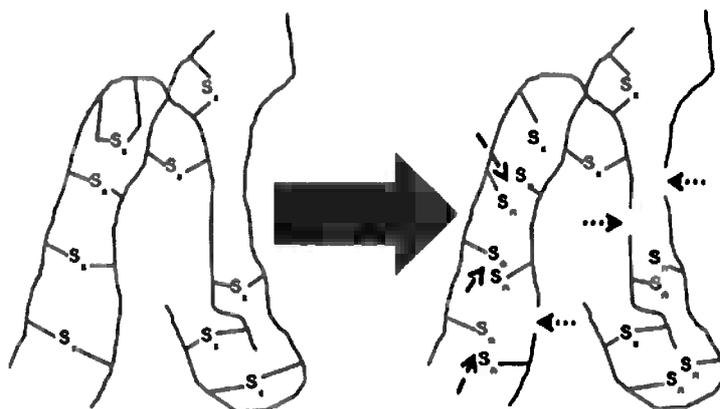


Figura 6. Esquema da estrutura molecular da borracha após desvulcanização[18]

Por conta das quebras da cadeia principal, a borracha desvulcanizada possui propriedades mecânicas inferiores à borracha processada. Estudos têm sido feitos sobre a incorporação deste material em matrizes elastoméricas [2], [26], [27] ou termoplásticas[18] e sua interferência nas propriedades finais do material.

Existem diversos métodos de desvulcanização de borracha, que podem ser classificados em três grupos principais: químico, físico e biológico.

3.4.1. Desvulcanização Química

A desvulcanização química é a mais usada industrialmente e ocorre através da reação de substâncias como dissulfetos orgânicos e compostos organossulfurados e inorgânicos com o enxofre [28][29]. Durante o processo, a borracha é inchada em um solvente orgânico, o que gera dificuldades econômicas e ambientais para sua remoção. Estudos foram feitos sobre a utilização do CO₂ supercrítico, que é um ótimo substituto de solventes orgânicos por ser barato, não inflamável e não tóxico [30]

.Para ativar as reações, o processo ocorre em reatores de alta pressão e são usados solventes específicos em altas temperaturas [7].

3.4.2. Desvulcanização Biológica

A desvulcanização biológica se dá pelo ataque de bactérias às ligações de enxofre, um diferencial em relação aos outros processos, já que a quebra da cadeia principal é minimizada [31]. Apesar de o látex natural ser facilmente atacado por microrganismos, as borrachas processadas com vários outros reagentes diminuem a eficiência deste processo [25], o que o torna pouco atrativo para a indústria. A biodegradação de polímeros como NR, SBR e BR foi bem sucedida com a utilização de espécies de bactérias como a *Nocardia*, *Thiobacillus* e *Mycolata*, mas relata-se que é um processo que ocorre primariamente na superfície [7].

3.4.3. Desvulcanização Física

Os processos de desvulcanização física são amplamente estudados[2], [14], [27], [32]–[34] e muito promissores. Existem métodos mecânicos, onde a borracha sofre a decomposição química enquanto submetida a um misturador de rolos, mas os processos de maior interesse tecnológico são os de ultrassom e de micro-ondas.

O ultrassom é uma onda mecânica que possui altas frequências, superiores a 20kHz. Esta frequência já não é ouvida pelos seres humanos

O processo ocorre de maneira contínua, combinando um equipamento gerador de energia e uma extrusora [35]. O material pode ser irradiado antes ou depois de extrudado e é resfriado posteriormente.

Como o processo de desvulcanização por micro-ondas é de interesse neste trabalho, ele será melhor descrito na seção seguinte.

3.5. Micro-ondas

3.5.1. Conceitos

As ondas eletromagnéticas alcançam uma ampla faixa de frequências, estendendo-se desde baixas frequências até aquelas de raios cósmicos, como indicado na Tabela 9 [36].

Tabela 9. Diferentes regiões do espectro eletromagnético

Região	Frequência (Hz)	Comprimento de onda
Frequências de áudio	$30 - 30 \cdot 10^3$	Maior que 10 km
Frequências de rádio	$30 \cdot 10^3 - 30 \cdot 10^{11}$	10km – 1mm
Infravermelho	$3 \cdot 10^{11} - 4,1 \cdot 10^{14}$	1mm – 730nm
Visível	$4,1 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	730nm – 400nm
Ultravioleta	$7,5 \cdot 10^{14} - 10^{17}$	400nm – 0,3nm
Raios-X	$> 10^{17}$	< 3nm
Raios gama	$> 10^{20}$	< 3nm
Raios cósmicos	$> 10^{20}$	< 3nm

As frequências de rádio ainda podem ser dividida em bandas, como mostrado na Tabela 10 [36]. As micro-ondas se enquadram nesta faixa, podendo ter comprimento de onda entre 1mm e 1m e ter frequências entre 300 MHz e 300 GHz [37], o que corresponde às bandas 9, 10 e 11.

A Comissão Federal de Comunicações (*Federal Communications Commission – FCC*), órgão regulador da área de telecomunicações e radiodifusão dos Estados Unidos, determinou as frequências a serem utilizadas para aquecimento com fins industriais, científicos e médicos (*Industrial, Scientific, and Medical applications - ISM*). As duas frequências mais utilizadas industrialmente são de 0,915 e 2,45 GHz[37].

Tabela 10. Bandas de frequência

Banda	Denominação	Frequência
4	Frequências muito baixas – Very low frequencies (VLF)	3 – 30kHz
5	Frequências baixas – Low frequencies (LF)	30 – 300kHz
6	Frequências médias – Medium frequencies (MF)	300 – 3MHz
7	Frequências altas – High frequencies (HF)	3 – 30MHz
8	Frequências muito altas – Very high frequencies (VHF)	30 – 300MHz
9	Frequências ultra altas – Ultra high frequencies (UHF)	300 – 3GHz
10	Frequências super altas – Super high frequencies (SHF)	3 – 30GHz
11	Frequências extremamente altas – Extremely high frequencies (EHF)	30 – 300GHz

3.5.2. História dos fornos de micro-ondas

Durante a Segunda Guerra Mundial, foi desenvolvido o magnétron, válvula emissora de micro-ondas que possibilitou o funcionamento do RADAR (*Radio Detection And Ranging*), equipamento usado para detectar objetos a longas distâncias. As ondas emitidas eram refletidas pelas aeronaves e detectadas pelo equipamento, possibilitando saber sua posição, forma, velocidade e direção. A frequência utilizada neste aparelho era entre 5 GHz e 6 GHz [38].

Naquela época ainda não era conhecida a capacidade de aquecimento das micro-ondas, o que ocorreu alguns anos depois pelo americano Percy L. Spencer. Para facilitar a produção de magnétrons, a Inglaterra solicitou ajuda aos Estados Unidos, que permitiu um contato com o MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) e introduziu Spencer no projeto. Ele era engenheiro de uma companhia chamada Raytheon e, após propor mudanças, foi capaz de otimizar a produção e a eficiências dos magnétrons. Durante os trabalhos, ele notou que uma barra de chocolate em seu bolso havia derretido após ficar próximo a um magnétron em funcionamento. Em 1946 Spencer criou na primeira patente de um forno para aquecer alimentos a partir de micro-ondas [39]. Um esquema dos fornos comerciais usados atualmente é mostrado na Figura 7

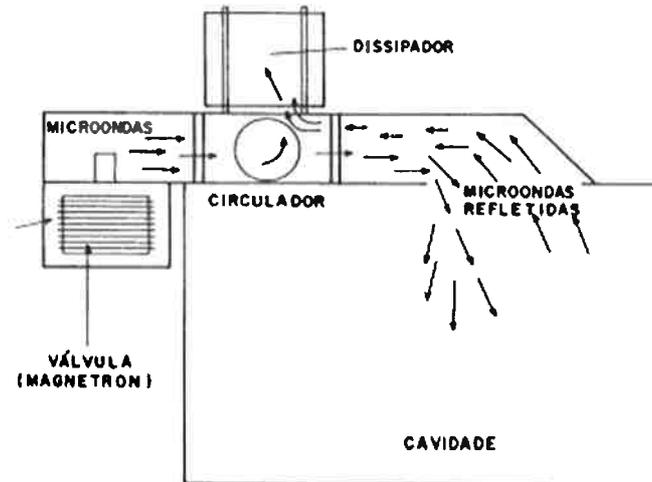


Figura 7. Esquema de forno micro-ondas [40]

Estudos começaram a ser feitos no início da década de 60 sobre a utilização de micro-ondas em materiais como borrachas e tecidos. Em 1968 foi relatado o emprego de micro-ondas para cura de resinas epóxi em um forno doméstico [41].

3.5.3. Interação entre a matéria e as micro-ondas

As propriedades dielétricas dos materiais, mais precisamente a constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ''), fazem com que eles se comportem de maneiras diferentes em relação às micro-ondas[41]. A constante dielétrica é uma medida que indica a polaridade de uma material, e o fator de perda dielétrica indica a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor[40]. Eles podem ser classificados da seguinte maneira:

- **Materiais transparentes:** o fator de perda dielétrica do material é baixo e as ondas atravessam o material e quase não causam interferência;
- **Materiais opacos:** são condutores elétricos e refletem as ondas;
- **Materiais absorvedores:** o fator de perda dielétrica do material é alto e seu valor determina o quanto as ondas são absorvidas pelo material.

A Figura 8 é uma representação destes três grupos de materiais.

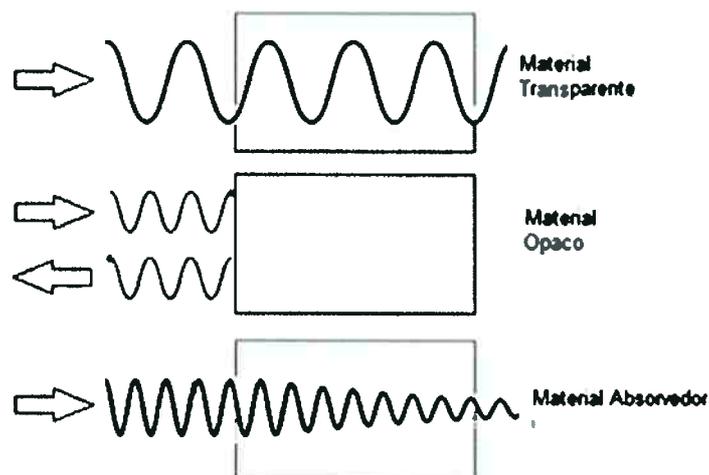


Figura 8. Comportamento dos materiais transparentes, opacos e absorvedores[41]

O mecanismo de aquecimento pode ocorrer de duas formas: por rotação de dipolos, permanentes ou induzidos, ou por condução iônica. O aquecimento por condução iônica ocorre através da geração de calor de íons produzida por perda por fricção e ela é mais significativa em materiais líquidos. Para outro mecanismo, nota-se que ele é válido apenas para materiais com dipolos elétricos em suas moléculas.

O processo de aquecimento por rotação de dipolos ocorre através da interação das ondas eletromagnéticas e estes dipolos. O campo elétrico gerado pelas micro-ondas faz com que os dipolos se alinhem a ele, provocando a rotação das moléculas. Se este campo cessa, as moléculas voltam à posição original, fazendo com que a energia absorvida seja emitida em forma de calor [42]. Um exemplo com moléculas de água é representado na Figura 9.

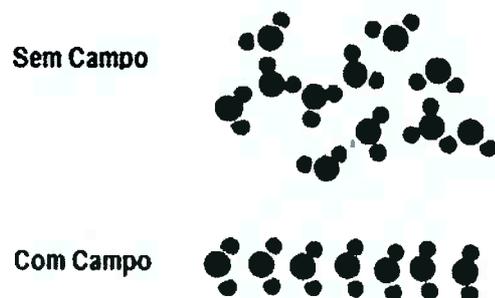


Figura 9. Representação de moléculas de água submetidas a um campo elétrico [41]

Uma forma de relacionar os valores de perda dielétrica e ϵ'' e ϵ' é através do fator de dissipação, descrito na Equação 1. Quanto maior seu valor, maior o aquecimento do material por micro-ondas [40].

Equação 1 $\tan \delta = (\epsilon'' / \epsilon')$

Em processos de aquecimento convencionais, a energia é transferida para o material por convecção, condução e radiação através da superfície. Pelo aquecimento via micro-ondas, os materiais esquentam do interior para a superfície, já que as ondas penetram no material. Desta maneira não há necessidade de o material ser condutor térmico [37].

No caso da borracha de pneu, os componentes elastoméricos (normalmente NR e SBR) são apolares, o que impossibilitaria seu aquecimento através do micro-ondas. Apesar disso, o negro de fumo, que está presente em grandes quantidades (quase 30%) no composto, é altamente polar e absorve energia facilmente. Sua estrutura é mostrada na Figura 10.

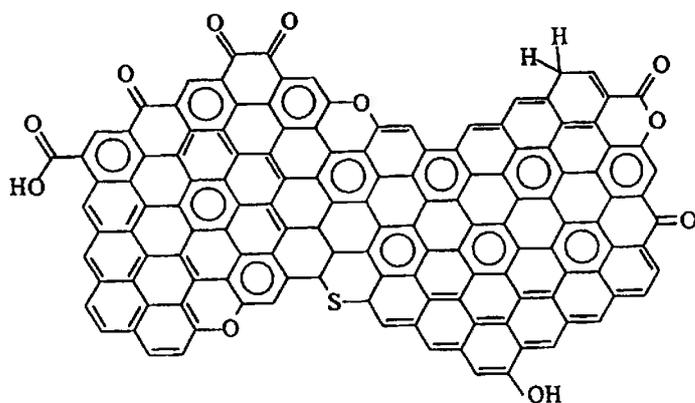


Figura 10. Estrutura do negro de fumo[3]

Neste trabalho, ele será o principal responsável pela interação das micro-ondas com o material.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

O pó de borracha a ser desvulcanizado foi doado à Escola Politécnica, sendo proveniente do processo de raspagem de pneus. Sua formulação é desconhecida, mas como este processo é realizado majoritariamente em pneus de caminhão, provavelmente o componente principal seja NR. A borracha usada como matriz foi o SBR 1502 pré-mastigado, fornecido pela Indústria de Artefatos de Borracha Éspor Ltda.

4.2. Métodos

Primeiramente, caracterizou-se o pó de pneu fornecido com um ensaio de granulometria. O pó foi irradiado e foi investigada a mudança de suas propriedades térmicas e de sua estrutura. O pó foi adicionado a uma matriz de SBR e verificou-se as propriedades mecânicas, morfológicas e de vulcanização. A Figura 11 representa todas as etapas do trabalho.

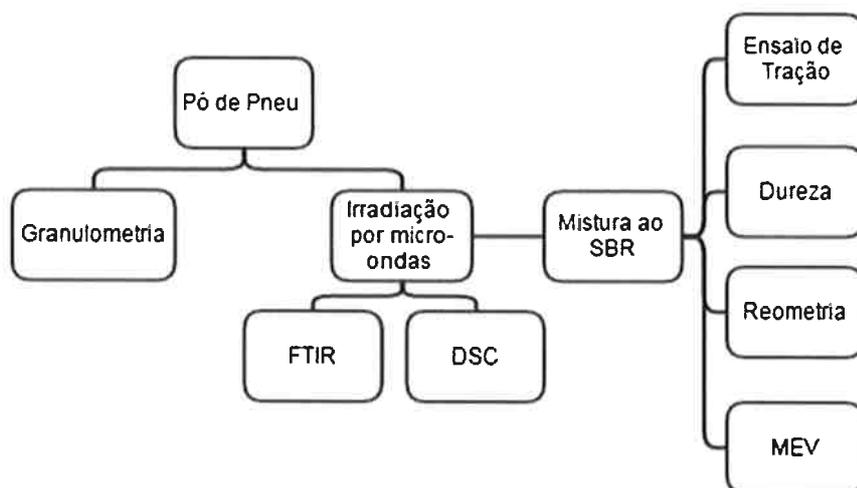


Figura 11. Fluxograma das etapas realizadas no trabalho

Cada ensaio será descrito a seguir.

4.2.1. Granulometria

O ensaio de granulometria foi feito para determinar a distribuição do tamanho das partículas de pneu moído. Usou-se um agitador de peneiras Lecadema de acordo com a norma ASTM D5644 [43]. Foram usados 100 g de pó de pneu e 15 g de talco para evitar que as partículas aglomerassem. As peneiras utilizadas foram de 30, 40 e 50 mesh.

4.2.2. Calibração do Forno de Micro-ondas

Pecoraro [44] descreveu o procedimento de calibração dos fornos de micro-onda domésticos para determinar de forma indireta a potência de saída do emissor. O procedimento é feito através da medida da temperatura de um litro de água durante dois minutos em diversos níveis de potência. É importante que a amostra fique sempre na mesma posição dentro do forno para evitar os “hot spots”. Os “hot spots” são locais específicos dentro do forno onde há interação construtiva das micro-ondas, o que faz seu efeito ser intensificado em relação às outras ondas [34]. De forma geral, as micro-ondas não são irradiadas de forma homogênea dentro do forno, o que pode causar alterações ao longo do objeto irradiado [45]. A potência pode ser medida através da Equação 2:

Equação 2
$$P = C_p \cdot K \cdot \Delta T \cdot m / t$$

Sendo P a potência absorvida pela água (Watts), K o fator de conversão de calorias para Watts, C_p a capacidade calorífica (cal °C), ΔT a diferença de temperatura (°C), m a massa da amostra (g), e t o tempo (s).

4.2.3. Desvulcanização por Micro-ondas

A desvulcanização do pó de pneu foi feita em um forno de micro-ondas comercial, marca MenuMaster, modelo MDC212B, com potência nominal de 2100 W e frequência de 2,45 GHz.



Figura 12. Forno de micro-ondas Menumaster, modelo MDC212B

Neste trabalho foram usadas 5 amostras de pó de pneu, sendo que apenas 4 foram desvulcanizadas. A Tabela 11 indica o tempo que cada amostra foi aquecida no forno.

Tabela 11. Tempo em que cada amostra ficou no forno

Amostra	Tempo (s)
GTR 1	0
GTR 2	30
GTR 3	45
GTR 4	60
GTR 5	75

Foram utilizadas amostras de 5 g, de maneira que não ocupassem muito volume dentro do forno e a irradiação não fosse muito heterogênea. As amostras foram colocadas em um béquer de 100 mL, sempre no centro da cavidade. O fator de potência utilizado foi de 50%. As temperaturas foram medidas usando um termômetro de infravermelho Raytek MT4.

A fim de obter maior quantidade de material irradiado pelo mesmo tempo, foram feitas várias irradiações. No total, obteve-se 30 g de cada amostra.

4.3. Caracterização do pó de borracha irradiado

4.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma análise térmica utilizada para estudar o comportamento térmico dos materiais, como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c), temperatura de degradação e faixa de temperatura de fusão. Neste trabalho o objetivo era analisar a temperatura de transição vítrea.

O equipamento utilizado foi um calorímetro Netzsch DSC 200 F3 Maia. Utilizou-se aproximadamente 6 mg de cada amostra e foi feito um ciclo de resfriamento e outro de aquecimento. O ensaio foi iniciado a 30 °C e a amostra foi resfriada até -90 °C. No segundo ciclo, a amostra foi aquecida de -90°C até 0°C. A taxa de resfriamento e aquecimento foi de 30°C e o ensaio foi feito em uma atmosfera inerte de nitrogênio.

4.3.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que permite identificar funções específicas do material analisado. O princípio desse método é irradiar a amostra com ondas cujo comprimento de onda varia entre 500 μm até 780 nm, o que corresponde ao infravermelho. As moléculas possuem vibrações com frequências características, o que permite identificar os tipos de ligação do material analisado.

O ensaio foi feito na faixa de comprimento de onda de 4000 a 700 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} com 20 varreduras.

4.4. Preparação dos compósitos

Foram preparadas 5 amostras diferentes com o GTR 1, GTR2, GTR3, GTR4 e GTR 5, usando a mesma formulação.

O pó de pneu irradiado foi incorporado à matriz de SBR juntamente com os outros reagentes em um misturador de rolos. Após a mistura, elas foram prensadas a 175 °C durante aproximadamente 5 minutos.

Tabela 12. Formulação da borracha SBR

Ingrediente	Quantidade (phr)
Borracha SBR	100
Pó de pneu irradiado	30
Óxido de Zinco	1
Ácido esteárico	1
TMTD	0,5
MBTS	1
Enxofre	1

4.5. Caracterização do SBR

4.5.1. Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado à temperatura ambiente em uma máquina Kratos da série KE e obteve-se os valores de alongamento e de tensão na ruptura. O ensaio foi realizado com uma célula de carga de 50 kgf, uma pré-carga de 0,75 N e velocidade de deslocamento de 500 mm/min. Os ensaios foram feitos em triplicata.

4.5.2. Dureza

A dureza é uma medida importante nas borrachas e está ligada à densidade de ligações cruzadas. O equipamento utilizado foi um durômetro de bancada Maqtest Shore A, seguindo a norma ASTM D2240 - 05[46]. A medida da dureza foi feita 10 vezes para cada amostra.

4.5.3. Reometria de Disco Oscilatório

As características do processo de vulcanização podem ser obtidas através do ensaio de reometria de disco oscilatório. A Figura 13 representa uma curva genérica de um ensaio reométrico[8] .

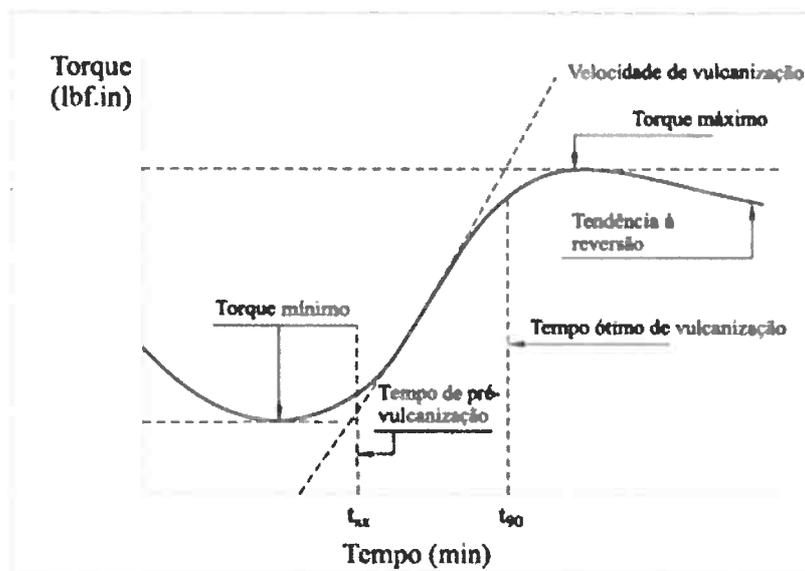


Figura 13. Curva genérica de um ensaio de reometria

A amostra de borracha ainda não vulcanizada é inserida em uma cavidade entre dois discos, que são aquecidos. O disco inferior oscila em uma pequena amplitude rotacional (de 1° a 5°), e esta oscilação causa cisalhamento na amostra. Os principais parâmetros obtidos são:

- Torque mínimo: módulo de cisalhamento mínimo na borracha não vulcanizada. Ele reflete a viscosidade da borracha à temperatura de vulcanização.
- Tempo de segurança, tempo de pré-vulcanização, ou Scorch Time (TSx): é o tempo necessário para iniciar a vulcanização, ou seja, o tempo necessário para que a borracha preencha completamente o molde.
- Torque máximo: medida do módulo de cisalhamento máximo após a vulcanização estiver completa.
- Tempo ótimo de vulcanização (T90): é o tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo.

Para este ensaio utilizou-se um reômetro Teametro Team a 175 °C e amostras de aproximadamente 8 g.

4.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a superfície de fratura obtida nos ensaios de tração utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Philips XL – 30. As superfícies foram metalizadas com ouro, já que é necessário que elas sejam condutoras. Este ensaio foi realizado a fim de verificar a alteração nas morfologias de fratura de cada amostra.

5. Resultados e Discussões

5.1. Granulometria

O resultado do ensaio de granulometria é mostrado pelo gráfico abaixo.

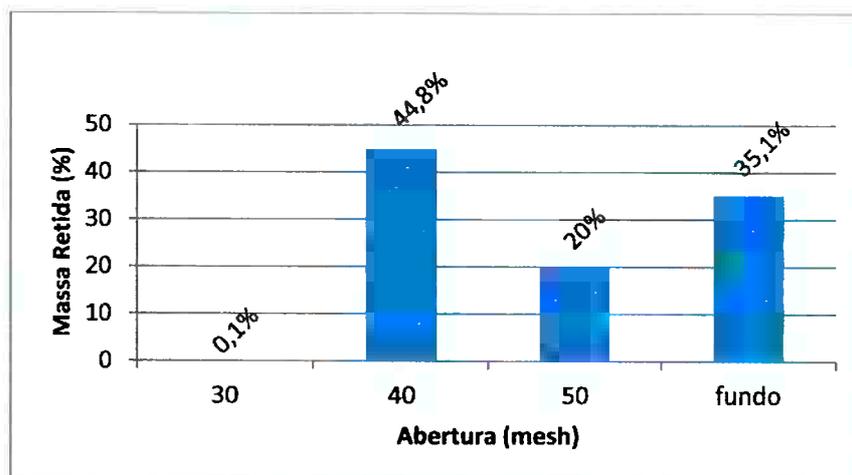


Figura 14. Distribuição granulométrica do pó de pneu

Observa-se que praticamente todo o material passou pela peneira de 30 mesh, que equivale a uma abertura de 590 μm . O restante foi bem distribuído entre as outras peneiras: 44,8% ficou retido na peneira com 40 mesh, equivalente a uma abertura de 355 μm ; 20% ficou retido na peneira com 50 mesh, equivalente a 300 μm ; e 35,1% ficou na panela de fundo. Pode-se afirmar que a maioria do material possui tamanho de partícula entre 590 μm e 300 μm .

5.2. Calibração do Forno de Micro-Ondas

A calibração do forno foi feita como indicado na literatura. Foram testados os 9 níveis de potência fornecidos pelo equipamento e a potência calculada para cada uma está representada na Figura 15.

Observa-se que a curva obtida tem comportamento linear, o que era esperado. Nota-se também que a potência máxima é quase 30% menor do que a potência nominal do forno, que é de 2100 W.

A posterior irradiação das amostras de GTR foi feita com um fator de potência de 50%, o que representa 766 W de potência útil.

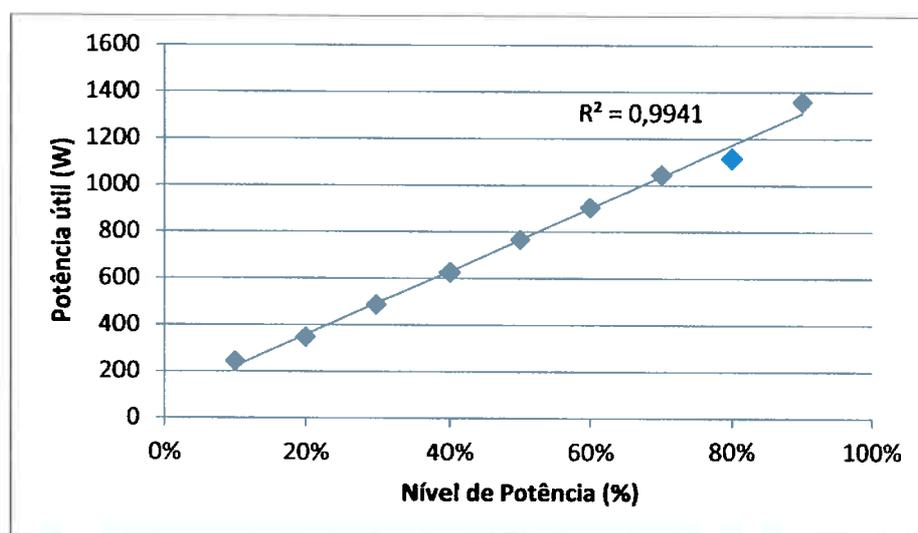


Figura 15. Gráfico para calibração do forno de micro-ondas

5.3. Desvulcanização por micro-ondas

As amostras irradiadas tiveram suas temperaturas máximas medidas por um termômetro de infravermelho e estão indicadas na Tabela 13.

Observa-se que o maior tempo de exposição às micro-ondas, maior a temperatura máxima da amostra. Entretanto, foi possível notar que a mesma amostra poderia demonstrar grandes variações de temperatura. Isso se deve ao fato de as micro-ondas serem irradiadas em pontos concentradas. Mesmo utilizando uma quantidade pequena de amostra, não foi possível evitar completamente este problema.

Tabela 13. Temperaturas máximas atingidas por cada amostra de GTR

Amostra	Tempo (s)	Temperatura Máx. (°C)
GTR 1	0	-
GTR 2	30	87
GTR 3	45	117
GTR 4	60	158
GTR 5	75	220

5.4. Caracterização do pó de borracha

5.4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas resultantes do DSC para as cinco amostras de SBR estão apresentados na Figura 16 e suas temperaturas de transição vítrea estão descritas na Tabela 14.

Pode-se observar que a temperatura de transição vítrea não apresentou alterações significativas. A literatura [34] indica que um maior grau de desvulcanização deveria aumentar a temperatura de transição vítrea, devido à formação de estruturas cíclicas de enxofre que diminuem a mobilidade da cadeia. Seu valor foi de aproximadamente $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que corresponde à temperatura de transição vítrea do NR. Provavelmente, como o pó de pneu fornecido foi de um caminhão, a NR seria a principal. Não foi possível notar a presença de uma segunda fase de borracha sintética através deste ensaio, pois sua quantidade deve ser inferior.

Este resultado pode ter sido consequência de uma má distribuição das micro-ondas durante o processo de desvulcanização, que para ser evitado utilizou-se apenas 5 g de cada vez. Este efeito pode ter se agravado devido ao fato de a amostra utilizada no DSC não ser representativa, já que era de apenas 6 mg.

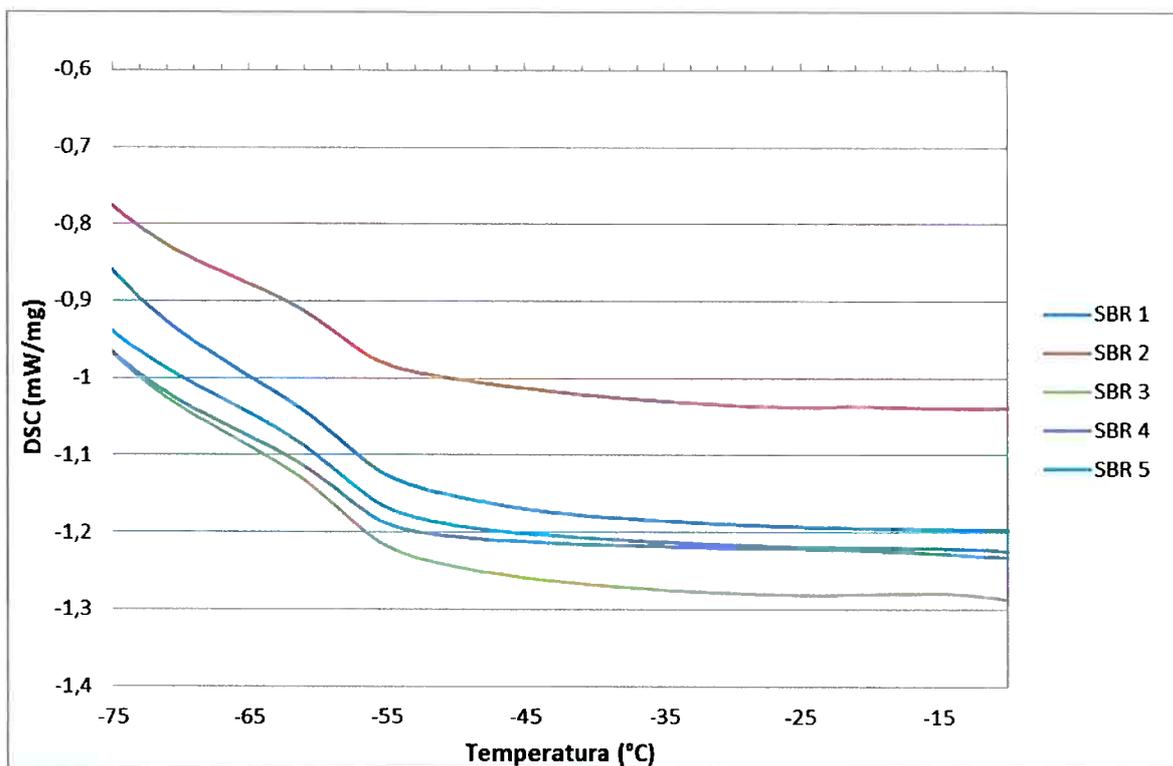


Figura 16. Curva obtida pelo DSC no ciclo de aquecimento

Tabela 14. Temperatura de transição vítrea obtida para cada amostra

Amostra	T _g (°C)
SBR 1	-57,4
SBR 2	-57,6
SBR 3	-57,2
SBR 4	-56,9
SBR 5	-57,2

5.4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As curvas resultantes da espectroscopia estão representadas na Figura 17.

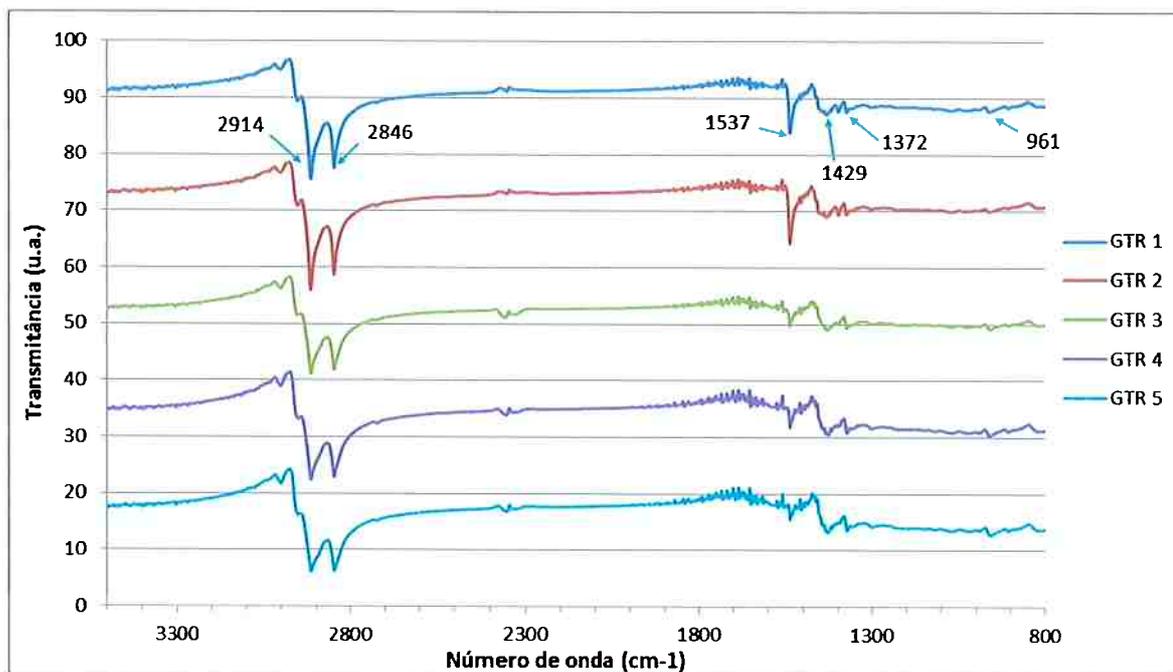


Figura 17. Espectro de infravermelho para as amostras de SBR

De maneira geral, é possível observar uma diminuição de intensidade das bandas. Nota-se que a faixa entre 1800 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} apresentou bastante interferência. Os picos mais evidentes são: 2914 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} , que representam as ligações C-H; 1537 cm^{-1} , característica das ligações C=C em NR e SBR. Houve uma redução considerável deste pico, o que indica que a estrutura principal da cadeia sofreu severa modificação; 1429 cm^{-1} e 1372 cm^{-1} , característicos do CH_2 no NR; 961 cm^{-1} , característico da ligação trans- $\text{CH}=\text{CH}$ -do SBR [47].

Não foi possível identificar outros picos, como os de oxidação (carbonilas e hidroxilas), pois sua quantidade deve ter sido baixa.

5.5. Preparação dos compósitos

Verificou-se uma maior facilidade de vulcanização para as amostras com GTR mais irradiado. As amostras tiveram uma melhora gradual em seu aspecto. A Figura 18 mostra as mantas de SBR 1 e SBR 5 produzidos pelo processo de prensagem e suas diferenças foram visíveis. Enquanto a primeira se apresentou quebradiça nas bordas e com a superfície irregular, a outra teve uma coloração mais uniforme e sua superfície era mais lisa.



Figura 18. Mantas produzidas após vulcanização do SBR 1(a) e SBR 5 (b)

5.6. Caracterização do SBR

5.6.1. Ensaio de Tração

A partir do ensaio de tração foi possível obter os valores de tensão na ruptura e o alongamento, representados pelas Figura 19 e Figura 20.

De forma geral, observa-se que o valor da tensão na ruptura aumenta com o aumento do tempo de desvulcanização da carga. Isso pode ser explicado pela melhor interação entre as partículas de GTR com a matriz de SBR. Espaços vazios por falta de homogeneização também podem ter contribuído para a ruptura. A amostra com maior resistência foi o SBR 4. O fato de o SBR 5 apresentar tensão menor pode ter sido causado por um excesso de degradação da cadeia principal da borracha.

O alongamento na ruptura decaiu nas três primeiras amostras, o que deve ter sido causado pela maior densidade de ligações cruzadas, diminuindo a mobilidade das cadeias [33]. Entretanto, as amostras SBR 4 e SBR 5 tiveram um pequeno aumento em relação ao SBR 3, o que pode ter sido causado pela melhor adesão entre as partículas e a matriz de SBR. Como é possível observar nas micrografias da superfície de ruptura, as três primeiras amostras romperam, principalmente, na interface das partículas.

Deve-se levar em consideração que foram feitos apenas três ensaios para cada amostra, o que não é o ideal.

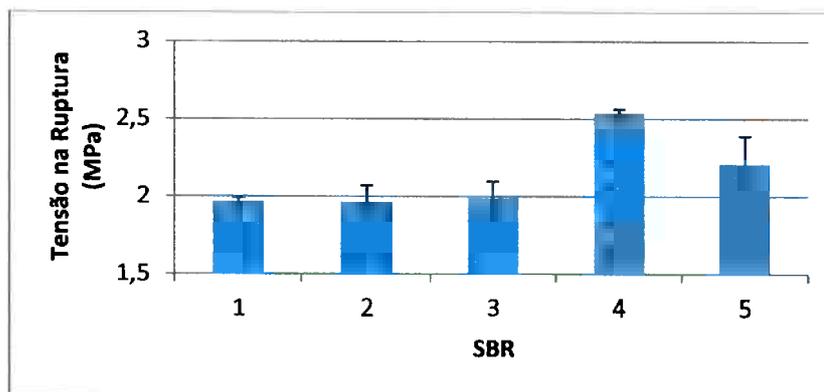


Figura 19. Tensão na ruptura obtida para as amostras de SBR

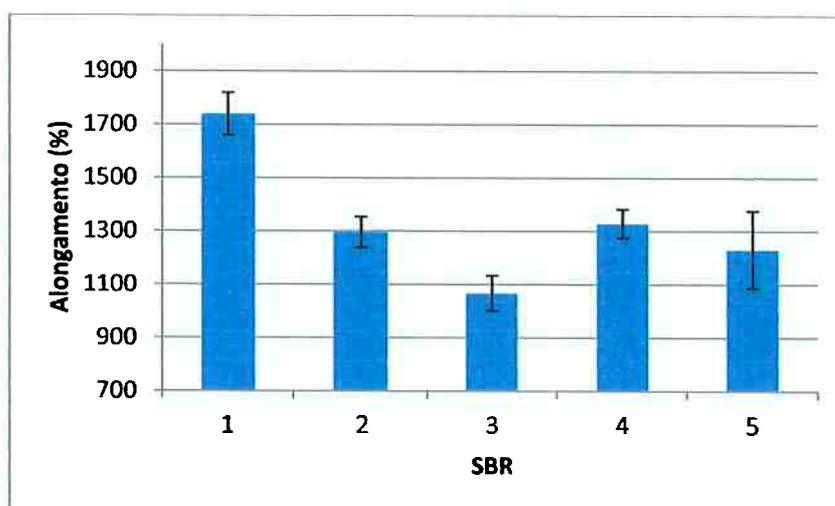


Figura 20. Alongamento obtido para as amostras de SBR

5.6.2. Dureza

Os valores de dureza obtidos para as amostras de SBR estão representados na Figura 21.

É possível verificar que houve um aumento gradual nos valores de dureza com o aumento do tempo de irradiação do GTR, chegando a um máximo de 10%. Isso pode ser explicado pelo aumento da densidade de ligações cruzadas em cada amostra [33].

Deve-se levar em consideração que variáveis de processo (como tempo no misturador de rolo, tempo na prensa) podem influenciar nos resultados.

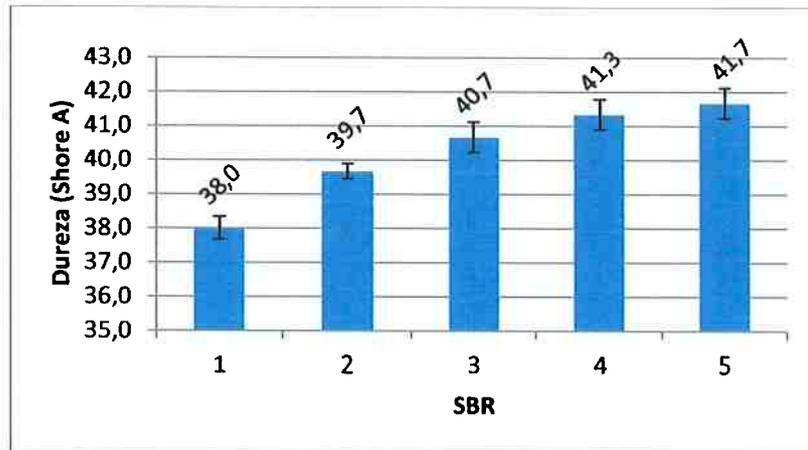


Figura 21. Valores de dureza obtidos para as amostras de SBR

5.6.3. Reometria de Disco Oscilatório

As curvas obtidas no ensaio de reometria permitiram a obtenção das propriedades de cura das amostras. Uma das curvas está representada pela Figura 22. Foram verificados os valores de torque máximo e mínimo e os tempos de pré-cura (T2) e ótimo de vulcanização (T90), que estão contidos na Tabela 15.

Não foram verificadas grandes alterações nos valores de torque máximo e torque mínimo. Observa-se uma pequena diminuição do torque máximo para amostras com maior tempo de desvulcanização, o que significa um aumento em sua processabilidade.

O tempo de pré-cura e o tempo ótimo de vulcanização diminuíram de maneira geral, mas o menor valor foi do SBR 4. Isso indica maior densidade de ligações cruzadas. Esse fator é importante, pois esta etapa é a que consome mais tempo na fabricação de artigos de borracha[34].

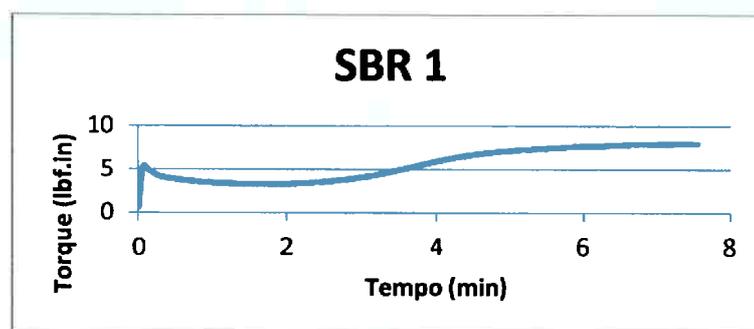


Figura 22. Curva reométrica do SBR 1

Tabela 15. Valores de torque mínimo e máximo e tempos T2 e T90 obtidos para as amostras de SBR

	Torque Mínimo (lbf.in)	Torque Máximo (lbf.in)	Tempo T2 (s)	Tempo T90 (s)
SBR 1	3,30	8,00	220	343
SBR 2	3,70	7,10	214	271
SBR 3	3,80	7,30	214	271
SBR 4	3,90	7,90	198	259
SBR 5	3,80	7,40	211	268

5.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das superfícies de fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração foi analisada e está representada pelas Figura 23, Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27.

É possível observar que nas três primeiras amostras, as partículas não tiveram boa aderência à matriz de SBR, pois nota-se que a quebra ocorreu em sua interface. É possível notar também que as demais partículas estão bem delineadas. Nos detalhes, é mostrada a partícula ou o espaço deixado por ela após a fratura em cada uma das amostras. As nervuras aparentes nas micrografias pertencem à borracha e são formadas durante a mastigação.

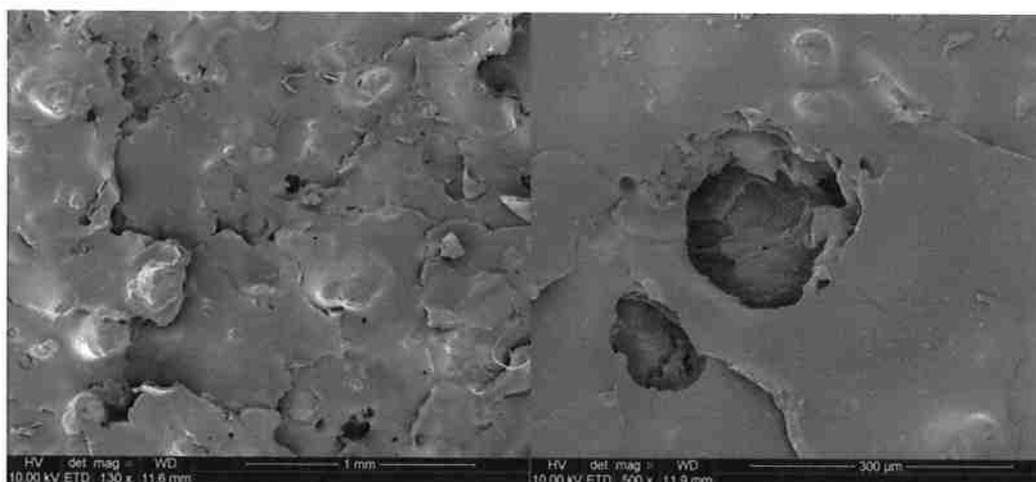


Figura 23. Imagens da superfície de fratura do SBR 1

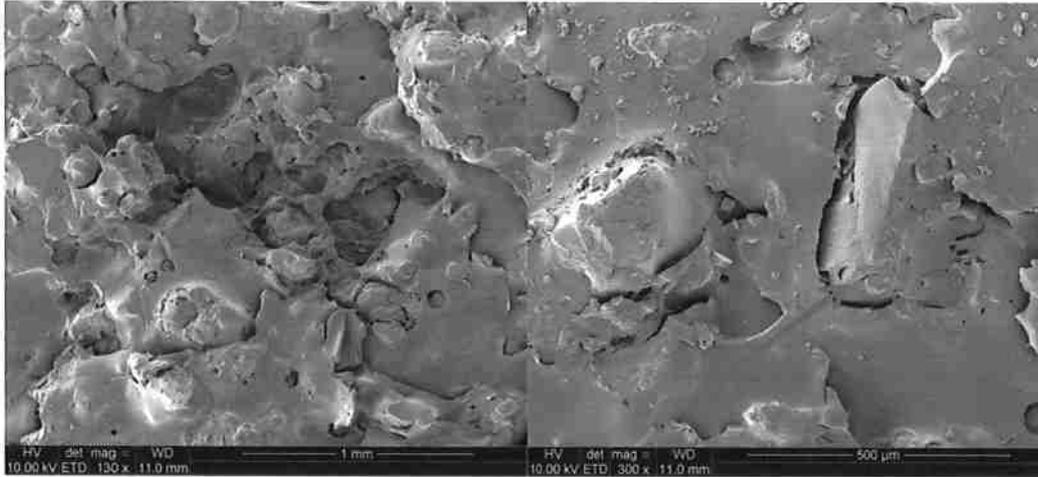


Figura 24. Imagens da superfície de fratura do SBR 2

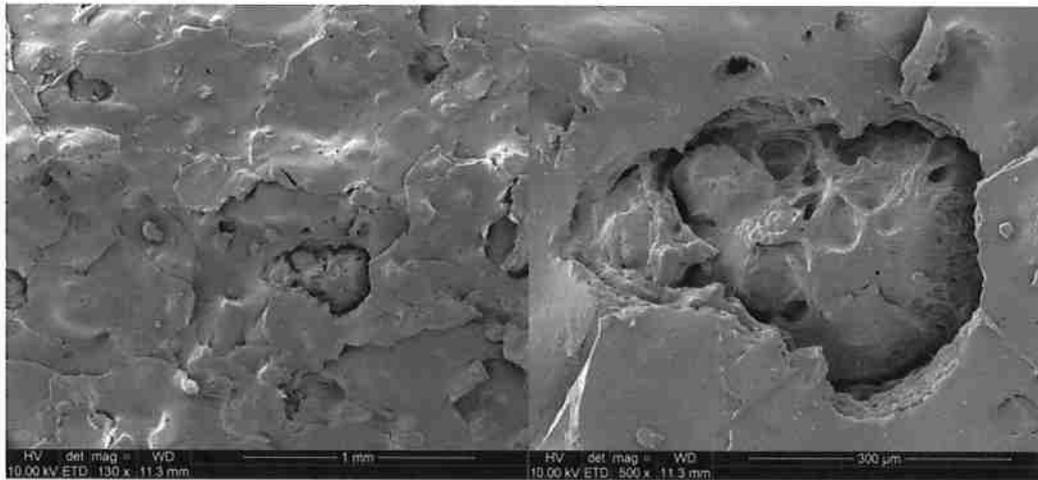


Figura 25. Imagens da superfície de fratura do SBR 3

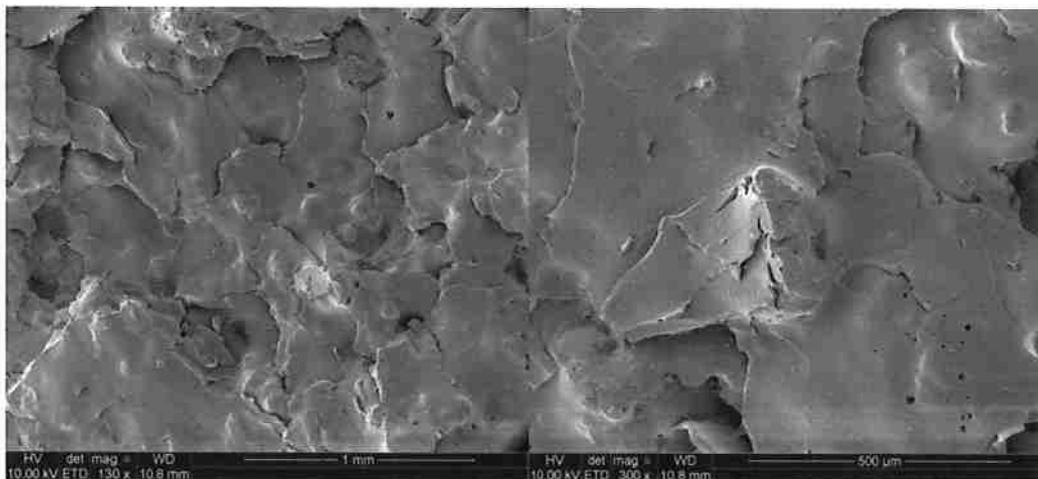


Figura 26. Imagens da superfície de fratura do SBR 4

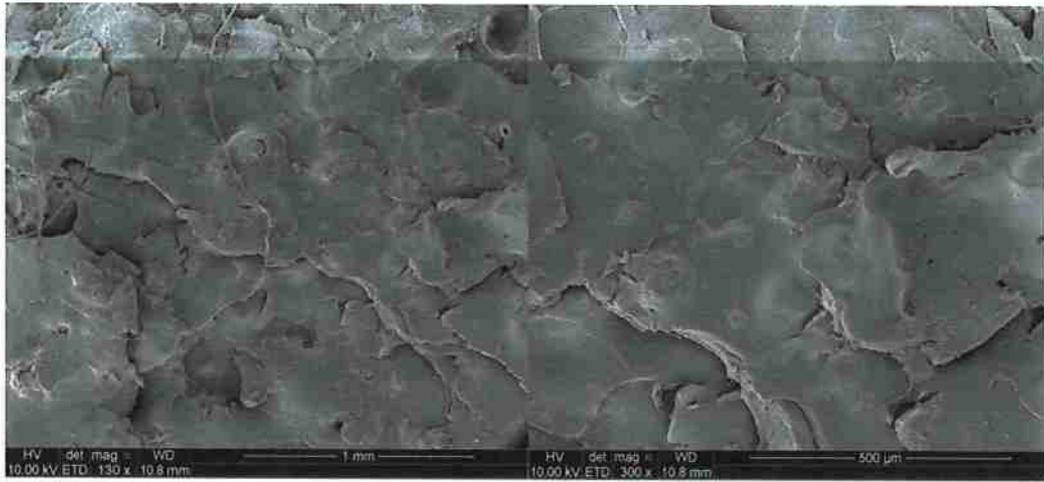


Figura 27. Imagens da superfície de fratura do SBR 5

6. Conclusões

Neste trabalho foi possível estudar a variação de algumas das propriedades da mistura de SBR com pó de borracha desvulcanizado por micro-ondas em tempos diferentes. A partir dos resultados é possível concluir que:

- As amostras irradiadas por micro-ondas apresentaram mudanças em sua estrutura molecular, que puderam ser verificadas pelo ensaio de espectroscopia, de tração e pelas micrografias.
- A irradiação do material por micro-ondas em um forno comercial não se mostrou muito eficaz para grandes quantidades de amostra. Para que o processo seja vantajoso, é indicado que o material seja constantemente agitado, possibilitando melhor distribuição das ondas sobre ele.
- A calorimetria exploratória diferencial não revelou mudanças no material irradiado, mas indicou que o componente principal era a borracha natural.
- A variação do tempo de irradiação por micro-ondas alterou as propriedades mecânicas do compósito de SBR e pó de borracha. O aumento da desvulcanização causou um aumento da tensão de ruptura e, de forma geral, uma diminuição no alongamento na ruptura.
- A adição do pó de pneu irradiado por micro-ondas em tempos diferentes também causou poucas alterações nos tempos de vulcanização. Obteve-se um aumento em sua processabilidade e uma diminuição no tempo de vulcanização.
- De maneira geral, a amostra SBR 4 obteve melhor conjunto de resultados, o que indica que possa haver um tempo ótimo de desvulcanização para uma dada potência. O excesso de irradiação provocou maior cisão na cadeia carbônica, o que pode ter impactado negativamente nas propriedades do material.
- Foi possível observar que o processo de desvulcanização melhorou a interação e a adesão das partículas de GTR na matriz de SBR através da análise da superfície de fratura.

7. Bibliografia

- [1] ANIP, *Livro Branco da Indústria de Pneus - Uma política Industrial para o Setor*, 1st ed. São Paulo: ANIP – Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos, 2015.
- [2] F. Karabork, E. Pehlivan, and A. Akdemir, "Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites," *J. Polym. Eng.*, vol. 34, no. 6, pp. 543–554, 2014.
- [3] J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, *The Science and Technology of Rubber*, 3rd ed. Elsevier Academic Press, 2005.
- [4] W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook*. Hanser/Gardner Publications, Inc., 1980.
- [5] American Chemical Society, "Standard Terminology Relating to Rubber," *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. i, pp. 1–17, 2013.
- [6] R. S. P. Montenegro and S. S. K. Pan, "Panorama do Setor de Borrachas," 1990.
- [7] S. R. Scagliusi, "Estudo do Reaproveitamento da Borracha de Cloropreno Pela Aplicação da Tecnologia de Microondas," Universidade de São Paulo, 2007.
- [8] N. J. Rocha, E.C.; Lovison, V.M.H.; Pierozan, "Tecnologia de Transformação dos Elastômeros," São Leopoldo, 2000.
- [9] M. Morton, *Rubber Technology*, 3rd ed. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [10] ANIP, "Bridgestone revela primeiros pneus feitos inteiramente de componentes de borracha natural de guaiúle," 2013. [Online]. Disponível em: [http://www.anip.com.br/index.php?cont=detalhes_noticias&id_noticia=842&area=41&titulo_pagina=Press Release](http://www.anip.com.br/index.php?cont=detalhes_noticias&id_noticia=842&area=41&titulo_pagina=Press+Release). [Accessed: 29-Sep-2015].
- [11] J. Sakdapipanich and P. Rojruthai, "Biotechnology - Molecular Studies and Novel Applications for Improved Quality of Human Life," in *Biotechnology-Molecular ...*, 2012.
- [12] F. W. Barlow, *Rubber Compounding - Principles, Methods and Techniques*, 2nd ed. New York, 1993.
- [13] E. B. Rodrigues, "Estudo da Estabilidade das Propriedades Mecânicas e Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizados com Enxofre após Envelhecimento Térmico e Oxidativo," Universidade de São Paulo, 2010.
- [14] D. Hirayama and C. Saron, "Chemical Modifications in Styrene – Butadiene Rubber after Microwave Devulcanization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 3975–3980, 2012.
- [15] S. Aprem, A. S.; Kuruvilla, J., Thomas, "Recent Developments in Crosslinking of Elastomers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 78, p. 458p, 2015.
- [16] R. N. Datta, "Rubber Curing Systems," *Rapra Rev. Reports*, 2001.
- [17] Continental, "The Evolution of Tire." [Online]. Disponível em: <http://www.continental-truck.com/truck/company/business-unit/tirehistory>. [Accessed: 10-Oct-2015].

- [18] S. Ramarad, M. Khalid, C. T. Ratnam, a. L. Chuah, and W. Rashmi, "Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 100–140, 2015.
- [19] CONAMA, No. Brasil.
- [20] RECICLANIP, "Principais Destinações." [Online]. Disponível em: <http://www.reciclanip.org.br/v3/formas-de-destinacao-principais-destinacoes>. [Accessed: 05-Oct-2015].
- [21] R. Eldin, "Observations on Rubberized Concrete Behavior," *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 15, no. 1, pp. 74–84, 2015.
- [22] B. S. Thomas and R. C. Gupta, "Long term behaviour of cement concrete containing discarded tire rubber," *J. Clean. Prod.*, vol. 102, pp. 78–87, 2015.
- [23] J. D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M. V. Navarro, and A. M. Mastral, "Waste tyre pyrolysis – A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 179–213, 2013.
- [24] M. T. C. . Mansor, T. C. R. C. Camarão, M. Capelini, A. Kovacs, M. Filet, Santos, G. De A.;, and A. B. Silva, "Resíduos sólidos." São Paulo, p. 152, 2010.
- [25] B. Adhikari, D. De, and S. Maiti, "Reclamation and recycling of waste rubber," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 7, pp. 909–948, 2000.
- [26] F. Karabork and A. Akdemir, "Friction and wear behavior of styrene butadiene rubber-based composites reinforced with microwave-devulcanized ground tire rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 33, p. n/a–n/a, 2015.
- [27] I. Mangili, M. Lasagni, M. Anzano, E. Collina, V. Tatangelo, A. Franzetti, P. Caracino, and A. I. Isayev, "Mechanical and rheological properties of natural rubber compounds containing devulcanized ground tire rubber from several methods," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 121, pp. 369–377, 2015.
- [28] M. Sabzekar, M. P. Chenar, S. M. Mortazavi, M. Kariminejad, S. Asadi, and G. Zohuri, "Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 118, pp. 88–95, 2015.
- [29] M. E. M. Ronald D. Myers, Peter Nicholson, John B. Macleod, "Rubber Devulcanization Process," US 5602186 A, 1997.
- [30] K. Jiang, J. Shi, Y. Ge, R. Zou, P. Yao, X. Li, and L. Zhang, "Complete devulcanization of sulfur-cured butyl rubber by using supercritical carbon dioxide," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, pp. 2397–2406, 2013.
- [31] V. P. Singh, "Microbial degradation of natural rubber," vol. 50, no. 4, pp. 177–187, 1995.
- [32] I. Mangili, M. Lasagni, K. Huang, and A. I. Isayev, "Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems Modeling and optimization of ultrasonic devulcanization using the response surface methodology based on central composite face-centered design," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 144, pp. 1–10, 2015.
- [33] a. Zanchet, L. N. Carli, M. Giovanela, R. N. Brandalise, and J. S. Crespo, "Use

of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application,” *Mater. Des.*, vol. 39, pp. 437–443, 2012.

- [34] C. H. Scuracchio, D. a. Waki, and R. E. S. Bretas, “Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas,” *Polímeros*, vol. 16, pp. 46–52, 2006.
- [35] J. C. Avraam Isayev, “Continuous Ultrasonic Devulcanization of Vulcanized Elastomers,” US 5284625 A, 1994.
- [36] H. S. Ku, E. Siores, a. Taube, and J. a R. Ball, “Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies,” *Comput. Ind. Eng.*, vol. 42, no. 2–4, pp. 281–290, 2002.
- [37] E. T. Thostenson and T.-W. Chou, “Microwave processing: fundamentals and applications,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 9, pp. 1055–1071, 1999.
- [38] R. P. de Carvalho, *Microondas - Coleção Temas Atuais de Física*. Livraria Da Física, 2005.
- [39] A. M. Sanseverino, “Microondas em síntese orgânica,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 660–667, 2002.
- [40] a. C. R. N. Barboza, C. V. M. S. Cruz, M. B. Graziani, M. C. F. Lorenzetii, and E. Sabadini, “Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais,” *Quim. Nova*, vol. 24, no. 6, pp. 901–904, 2001.
- [41] D. de F. Kersting, “Cura de Compósitos de Sistemas Epóxi via Irradiação de Micro-ondas,” Universidade de São Paulo, 2014.
- [42] S. R. Scagliusi, “Recuperação/Reciclagem De Compostos De Borrachas Butílica E Halobutílica Por Meio De Radiação Ionizante,” Universidade de São Paulo, 2013.
- [43] E. Procedures, R. Vulcanizate, and P. Rubber, “Standard Test Methods for Rubber Compounding Materials — Determination of Particle Size Distribution of Recycled Vulcanizate Particulate,” *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 01, no. Reapproved 2008, pp. 27–30, 2012.
- [44] É. Pecoraro, M. R. Davolos, and M. Jafelicci Jr., “Adaptações em forno de microondas doméstico para utilização em laboratório,” *Quim. Nova*, vol. 20, no. 1, pp. 89–92, 1997.
- [45] D. Kersting, “Caracterização de resinas epóxi para compósitos curadas através de irradiação de micro – ondas,” vol. 16, no. 3, pp. 148–156, 2015.
- [46] American Chemical Society, “D2240-05-Standard Test Method for Rubber Property — Durometer Hardness 1,” *Anual B. ASTM Stand.*, vol. 05, no. Reapproved 2010, pp. 1–13, 2005.
- [47] P. S. Garcia, F. D. B. de Sousa, J. a de Lima, S. a Cruz, and H. Carlos, “Devulcanization of ground tire rubber : physical and chemical changes after different microwave exposure times,” *Express Polym. Lett.*, no. JANUARY, pp. 1–21, 2015.