

Carla Romani Variz

# Compatibilidade de misturas de SBR com pó de pneu irradiado e desvulcanizado por microondas

Trabalho de Formatura Apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo para graduação  
Programa de Graduação do  
Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da Escola  
Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck

**São Paulo  
2017**

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

## **Agradecimentos**

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, que sempre apoiaram a minha educação acima de tudo e que sem eles provavelmente não teria conseguido chegar até aqui.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Hédio Wiebeck, por ter viabilizado a realização deste trabalho.

Gostaria também de agradecer a Sandra Regina Scagliusi por toda dedicação, ajudando sempre na realização dos experimentos, assim como em suas conclusões.

E gostaria de agradecer o Fábio Esper, por ter gentilmente disponibilizado o pó de pneu, material essencial para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Nas últimas décadas, a indústria da borracha vem encontrando problemas para lidar com o descarte e reciclagem da grande quantidade de produtos de borracha produzidos, principalmente de pneus. Devido às ligações cruzadas e a presença de aditivos e estabilizadores, as borrachas, além de não serem recicladas por sua simples fusão e remoldagem ou por dissolução, apresentam um grande período de decomposição.

O objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de realização de desvulcanização de uma amostra de pó de pneu por meio de um forno de microondas doméstico, utilizando-se diferentes tempos de irradiação. Foi também verificada a compatibilidade dos pós irradiados com uma matriz de SBR, alterando-se as quantidades de pó incorporadas.

O pó foi caracterizado por ensaios de granulometria, assim como, por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Já as amostras incorporadas ao SBR foram analisadas por meio de ensaios de reometria, dureza, prensagem e por microscópio eletrônico de varredura.

## **ABSTRACT**

In the last decades the rubber industry has been having problems dealing with the disposal and recycling of the great quantity of rubber products produced, mainly of tires. Due to the crosslinks and the presence of additives and stabilizers, the rubbers, besides being recycled by their simple fusion and remolding or by dissolution, present a great period of decomposition.

The objective of this work is to verify the possibility of devulcanization of a sample of tire powder by means of a domestic microwave oven, using different irradiation times. The compatibility of irradiated powders with an SBR matrix was also checked by altering the amounts of powder incorporated.

The powder was characterized by granulometry assays as well as by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The samples incorporated into the SBR were analyzed by means of rheometry, hardness, pressing and scanning electron microscopy.

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Estrutura do poli-cis-isopropeno [3]. .....   | 13 |
| Figura 2. Molécula de Butadieno [4]. .....  | 14 |
| Figura 3. Molécula de Estireno [4]. .....   | 14 |
| Figura 4. Monômero trans-1,4 polibutadieno [4]. .....   | 15 |
| Figura 5. Monômero Isostático 1,2-polibutadieno [4]. .....  | 16 |
| Figura 6. Monômero Sindiotático 1,2-polibutadieno [4]. .....  | 16 |
| Figura 7. Prensa Hidráulica da marca SIRMA. ....  | 30 |
| Figura 8. Foto da incorporação do pó ao SBR por meio de um misturador de cilindro aberto de 2 rolos. ....     | 31 |
| Figura 9. Foto do kit de medida de gravidade específica que acompanha a balança Shimadzu AUW. ....            | 32 |
| Figura 10. Balança Shimadzu AUW, com a massa do corpo de prova sendo medida dentro do líquido. ....           | 33 |
| Figura 11. Formato ondulado do corpo de prova para ser viável a medição de densidade de uma massa maior. .... | 34 |
| Figura 12. Curva típica de torque em função do tempo, obtida em reômetro de disco oscilatório [18]. ....      | 35 |
| Figura 13 . Foto do momento da prensagem das mantas. ....   | 37 |
| Figura 14. Gráfico da Porcentagem de Massa de pó retida em função da abertura da peneira em Mesh. ....        | 39 |
| Figura 15. Foto das amostras de pó após as prensagens. ....   | 40 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 16. Curvas obtidas pelo FTIR .....   | 42 |
| Figura 18. Foto da Manta M5-0. ....   | 45 |
| Figura 17. Foto de uma das 9 mantas produzidas.....   | 45 |
| Figura 19, Foto da Manta M10-0 .....  | 46 |
| Figura 20. Foto da Manta 20-0 .....   | 46 |
| Figura 21. Fotos das Mantas M10-0, M10-30 e M10-40 respectivamente.<br>.....                                    | 47 |
| Figura 22. Curvas da densidade e da temperatura média final para cada<br>amostra. ....                          | 48 |
| Figura 23. Fotos das Mantas sem irradiação, com (a) 5g, (b) 10g e (c) 20g<br>de pó respectivamente. ....        | 51 |
| Figura 24. Fotos das Mantas com 30s de irradiação, com (d) 5g e (e) 15g<br>de pó respectivamente. ....          | 51 |
| Figura 25. Fotos das Mantas com 20s de irradiação, com (a) 5g, (b) 10g e<br>(c) 20g de pó respectivamente. .... | 52 |
| Figura 26. Foto da manta M10-15 após a prensagem.....   | 52 |

## Índice de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Exemplo de uma receita para formação de uma borracha [4].   | 12 |
| Tabela 2. Apresenta as temperaturas iniciais e finais, assim como a massa das amostras irradiadas e temperatura média final. .... | 41 |
| Tabela 3. Composições das 9 mantas produzidas após a incorporação do pó ao SBR. ....  | 43 |
| Tabela 4. Temperatura média final do pó irradiado para cada manta produzida. ....   | 44 |
| Tabela 5. Tabela com as massas no ar e no líquido das amostras, assim como a densidade calculada da amostra. ....                 | 48 |
| Tabela 6. Dados obtidos com a Reometria. ....   | 49 |
| Tabela 7. Medidas das durezas obtidas para cada amostra. ....   | 55 |

.

## Sumário

|  |    |
|--|----|
| Agradecimentos .....   | 1  |
| 1 Introdução .....   | 8  |
| 2 Revisão Bibliográfica .....  | 10 |
| 2.1 Definição .....  | 10 |
| 2.1.1 Borracha Natural (NR) .....  | 12 |
| 2.1.2 Elastômero de Estireno-Butadieno (SBR) .....                                   | 14 |
| 2.1.3 Elastômero de Polibutadieno (BR) .....   | 15 |
| 2.2 Pneu .....   | 16 |
| 2.3 Vulcanização .....   | 18 |
| 2.4 Desvulcanização .....  | 19 |
| 2.4.1 Desvulcanização Química .....  | 20 |
| 2.4.2 Desvulcanização Biológica .....  | 20 |
| 2.4.3 Desvulcanização Física .....   | 20 |
| 2.5 Funcionamento do forno de Microondas .....                                       | 23 |
| 3 Objetivos .....  | 26 |
| 4 Materiais e Métodos .....  | 27 |
| 4.1 Materiais .....  | 27 |
| 4.2 Métodos .....  | 27 |
| 4.2.1 Análise Granulométrica .....   | 27 |
| 4.2.2 Irradiação do pó de pneu .....   | 28 |
| 4.2.3 Prensagem do pó de pneu .....  | 29 |
| 4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....       | 30 |
| 4.2.5 Incorporação das amostras de pó de pneu ao SBR .....                           | 31 |
| 4.2.6 Reometria de Disco Oscilatório .....   | 34 |
| 4.2.7 Prensagem das mantas .....   | 36 |
| 4.2.8 Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura das mantas após prensagem ..... | 37 |
| 4.2.9 Dureza .....   | 38 |
| 5 Resultados Experimentais .....   | 38 |
| 5.1 Análise Granulométrica .....   | 38 |
| 5.2 Prensagem do pó de pneu irradiado .....  | 39 |
| 5.3 Irradiação do pó de pneu .....   | 40 |
| 5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....       | 42 |
| 5.3.2 Incorporação das amostras de pó de pneu ao SBR .....                           | 43 |
| 5.4 Determinação da densidade .....  | 47 |
| 5.5 Reometria .....  | 49 |
| 5.6 Prensagem das Mantas .....   | 50 |
| 5.7 MEV das mantas após prensagem .....  | 53 |
| 5.8 Dureza .....   | 55 |
| 6 Conclusão .....  | 57 |
| 7 Referências Bibliográficas .....   | 59 |



## **1 Introdução**

Nas últimas décadas a indústria da borracha vem encontrando problemas para lidar com o descarte e a reciclagem da grande quantidade de produtos de borracha produzidos, principalmente de pneus [1]. Os pneus podem passar pelo processo de recauchutagem, no qual ocorre a substituição de sua banda de rodagem desgastada na carcaça por uma nova. Após um número limite de recauchutagens, o pneu deve ser descartado.

Devido às ligações cruzadas e à presença de aditivos e estabilizadores, as borrachas, além de não serem recicladas por sua simples fusão e remoldagem ou por dissolução, apresentam um grande período de decomposição. Os rejeitos elastoméricos quase sempre são depositados em locais inadequados, podendo causar problemas ambientais, sociais e econômicos [2].

Para que haja uma melhora em seu desempenho, como: diminuição de ruídos, segurança e conforto dos passageiros, assim como melhora em sua performance, as composições dos pneus são aprimoradas continuamente. Isto e o fato de que suas composições são informações confidenciais para seus produtores dificultam ainda mais a sua reciclagem [2].

Um meio para a utilização de pneus descartados é a sua queima para a obtenção de energia. No entanto, como este processo é prejudicial ao meio ambiente, novos processos para a reciclagem de pneus vêm sendo estudados. Desvulcanizações físicas e químicas vêm sendo avaliadas, no entanto, na

maioria dos métodos, a borracha desvulcanizada não apresenta características semelhantes às da borracha virgem [1].

A utilização de microondas para a desvulcanização utiliza uma energia suficiente para quebra das ligações S-S e C-S, mas sem que ocorra a quebra das ligações C-C e C=C da cadeia principal, possibilitando assim a produção de uma borracha com propriedades semelhantes às da borracha virgem. Este método de desvulcanização apresenta um aquecimento mais rápido e homogêneo que outros métodos convencionais, além de ser menos prejudicial ao meio ambiente e apresentar um menor custo [1].

Neste trabalho, uma borracha de pneu moída e depois desvulcanizada por meio de irradiações em forno de microondas convencional foi incorporada a uma matriz de SBR. Foram analisadas tanto propriedades do pó de pneu irradiado, quanto da sua amostra na matriz de SBR.

## **2 Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Definição**

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula, ou seja, uma molécula de alta massa molecular (acima de dez mil), composta por unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, uma molécula que deve ser pelo menos bifuncional, para que estes se liguem entre si, formando uma cadeia polimérica [3]. Os polímeros podem ser divididos em duas categorias: os termoplásticos e termofixos.

Os termoplásticos, à temperatura ambiente, em seu estado final, são materiais sólidos. No entanto, quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão, apresentam a capacidade de amolecer e fluir. Já os termofixos, quando aquecidos uma vez, amolecem e sofrem o processo de cura, tornando-se rígidos. A cura gera a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, formando uma rede tridimensional. Assim, após a cura, estes materiais são infusíveis e insolúveis [3].

Os polímeros termofixos podem ainda ser subdivididos em elastômeros e termorrígidos. A borracha é um elastômero natural ou sintético. Os elastômeros são polímeros que à temperatura ambiente podem ser deformados repetidamente pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Quando o esforço é retirado, este tende a voltar rapidamente ao seu tamanho original. Normalmente, estes possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com uma baixa densidade de ligações cruzadas [3].

Os elastômeros aceitam grandes deformações, mantendo boa resistência mecânica e módulo de elasticidade, quando deformados. Após retirado o esforço, recuperam rapidamente a deformação e apresentam recuperação total de deformação [3].

A borracha natural é o único elastômero obtido na natureza, pela seringueira. Os demais elastômeros são borrachas produzidas sinteticamente, principalmente de derivados do petróleo [4].

A partir da destilação fracionada do petróleo podem ser obtidos o gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, gasolina, querosene, óleo diesel, graxas parafínicas, óleos lubrificantes e o piche. Por meio de um craqueamento térmico apropriado do nafta (pirólise a altas temperaturas e catalise), há a formação de frações gasosas que contêm moléculas saturadas e insaturadas. Das moléculas insaturadas: o etileno, propileno, butadieno, buteno isobutileno são separadas e utilizadas para a síntese de polímeros [3].

Para a produção de borrachas, existe uma formulação, onde cada componente exerce uma função no processamento, na vulcanização ou no produto final. Os componentes desta formulação são dados em quantidades baseadas em um total de 100 partes de borracha ou combinação de borrachas. Assim, a unidade dos "ingredientes" é dada em phr (parts per hundred of rubber). Em formulações, os materiais são listados na ordem em que são acrescentados na mistura de borracha durante o processamento [4]. Uma típica mistura para vulcanização inclui: o elastômero (natural ou sintético), carga, enxofre, óxido de zinco, ácido esteárico, aceleradores orgânicos e pequenas quantidades de antioxidantes, inibidores de vulcanização e outros produtos

químicos. A tabela 1 contém um exemplo de receita para mistura de vulcanização [5].

Tabela 1. Exemplo de uma formulação para formação de uma borracha [4].

| Ingrediente                                      | Radial (phr) | Bias (phr) | Função                       |
|--|--------------|------------|------------------------------|
| Estireno-butadieno                               | 82,5         | 82,5       | Elastômero                   |
| Cis-polibutadieno                                | 55           | 55         | Elastômero                   |
| Negro de fumo N-234                              | 70           | -          | Carga reforçante             |
| Negro de fumo N-339                              | -            | 70         | Carga reforçante             |
| Ácido sulfônico solúvel em óleo                  | 1            | 1          | Ajudante de processamento    |
| Ácido Esteárico                                  | 2            | 2          | Acelerador                   |
| Óxido de zinco                                   | 3            | 3          | Acelerador                   |
| 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoline              | 2            | 2          | Antioxidante                 |
| N-(1,3-dimetilbutil)-N' oenil-p-fenileno-diamina | 1            | 1          | Antiozonante                 |
| Cera de Petróleo                                 | 3            | 3          | Acelerador de Ação Retardado |
| Enxofre  | 1,75         | 1,5        | Agente vulcanizante          |
|  | 1            | 1          |                              |
| Total  | 222.25       | 222.0      |                              |
| Peso Específico                                  | 1.13         | 1.13       |                              |

### 2.1.1 Borracha Natural (NR)

A borracha natural é o único elastômero extraído de fonte perene, a seringueira *Hevea brasiliensis*. Ela é encontrada no látex desta, como uma emulsão de borracha em água. No início do século, o Brasil foi um grande produtor e exportador de borracha natural, gerando o chamado Ciclo da Borracha na Amazônia. Sua estrutura química é a do poli-cis-isopreno, presente na figura 1 [3].

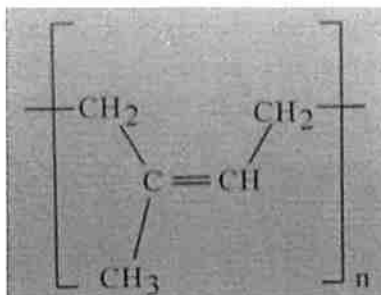


Figura 1. Estrutura do poli-cis-isopreno [3].

A borracha natural apresenta alta elasticidade, podendo atingir um alongamento de 900% com relação ao seu comprimento inicial. Ela suporta variações de temperatura entre -20°C e 70°C. Acima disto, ela decompõe-se, formando resíduo pegajoso, sendo assim facilmente degradada sob efeito de luz e de calor. Além do intemperismo, ela não resiste aos derivados de petróleo (solventes, óleos, combustíveis, lubrificantes), ao ozônio e à radiação UV. Por este motivo, são utilizados agentes antioxidantes e antiozonantes que garantem uma maior durabilidade desta [6].

Por conta da alta insaturação das suas cadeias, são necessários altos teores de enxofre para obter um bom nível de vulcanização, ao contrário dos aceleradores, que são necessários em pequenos valores [6].

Ela é compatível com a maioria dos elastômeros e borrachas. No entanto, ao incorporar-se uma grande quantidade de produtos, ocorre uma piora em suas propriedades mecânicas, como a diminuição em sua resistência, resiliência, flexibilidade e elasticidade [6].

### 2.1.2 Elastômero de Estireno-Butadieno (SBR)

Feito sinteticamente por meio da polimerização de uma mistura de dois monômeros, o butadieno e o estireno, o SBR apresenta em sua cadeia principal uma sequência aleatória dos dois monômeros [4]. As moléculas de butadieno e estireno estão representadas nas figuras 2 e 3.

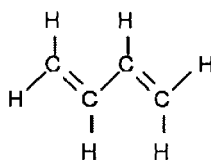


Figura 2. Molécula de Butadieno [4].

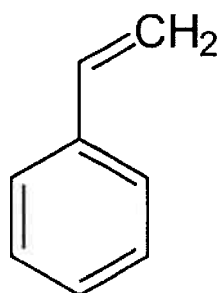


Figura 3. Molécula de Estireno [4].

Assim, SBR é um termo genérico, que engloba uma grande variedade de borrachas que apresentam diferenças quanto à porcentagem de butadieno/estireno, à quantidade de outras substâncias e ao tipo de polimerização da qual foram originadas.

Por ser utilizado na fabricação de pneus, o SBR é a borracha mais consumida mundialmente. Em torno de 75% de sua produção se destina a indústria de pneus. Ele pode ser obtido por emulsão, apresentando ao final um teor de umidade de até 0,5%, ou pelo processo em solução, sendo então identificado como SSBR e não contendo umidade [6].

Nos anos 50, com a descoberta do mecanismo de Ziegler-Natta e catalisadores organometálicos, foi possível a produção de réplicas da borracha natural como de soluções de SBR e de outros elastômeros com estrutura controlada.

Muito semelhante com a borracha natural, o SBR também apresenta uma boa compatibilidade com a maioria dos elastômeros e apresenta uma melhor homogeneidade do que a borracha natural. Suas propriedades físico-químicas são aprimoradas por meio da adição de cargas reforçadas, como o negro de fumo [6].

O SBR tem uma faixa de trabalho entre -5°C e 75°C e também não é resistente a derivados de petróleo, ozônio ou radiação UV [6].

### 2.1.3 Elastômero de Polibutadieno (BR)

O polibutadieno apresenta configurações cis, trans e vinil. Todas as ligações duplas do butadieno podem participar do processo de polimerização. Assim, o polibutadieno pode apresentar uma grande variedade de configurações, como as representadas nas figuras 4, 5 e 6.

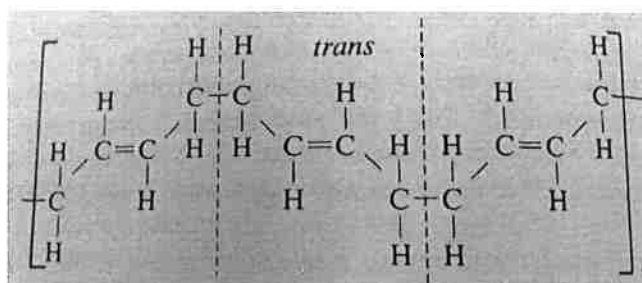


Figura 4. Monômero trans-1,4 polibutadieno [4].



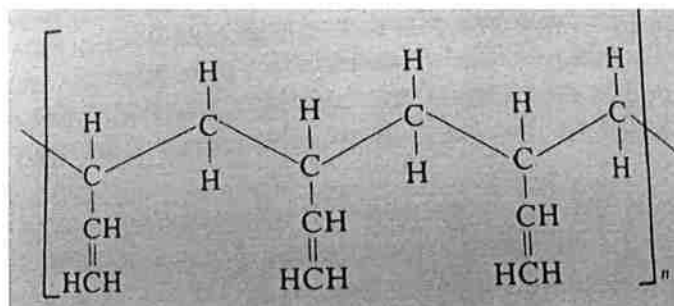


Figura 5. Monômero Isostático 1,2-polibutadieno [4].

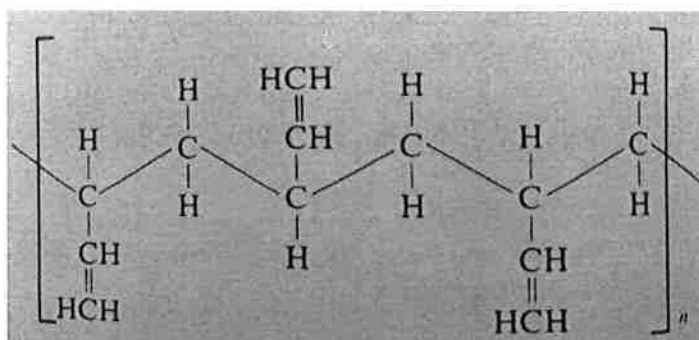


Figura 6. Monômero Sindiotático 1,2-polibutadieno [4].

Por ser o elastômero de maior resiliência, ou seja, é o elastômero que apresenta maior capacidade de voltar ao seu estado normal depois de ter sido tensionado, o polibutadieno (BR) é adicionado à NR, para aumentar a resiliência desta, além de possibilitar a sua vulcanização acima de 145°C, sem que ocorra degradação. Ele melhora a resistência a abrasão, mas interfere na adesão, diminuindo a coesão. Assim como o SBR, o BR não resiste aos derivados de petróleo, ozônio e radiação UV [6].

## 2.2 Pneu

Os pneus são feitos a partir de uma mistura física de borracha natural (NR) e do copolímero butadieno-estireno (SBR) ou de NR e polibutadieno (BR). Ultimamente, a indústria de pneus é mais dependente do SBR do que da

borracha natural, pois está cada vez mais difícil de ser obtida e o SBR apresenta propriedades melhores nos quesitos desejados [4].

Além da mistura de NR e SBR, os pneus são compostos de negro de fumo, que aumenta sua durabilidade, assim como melhora sua resistência à abrasão, de fibras reforçadas, que aumentam a resistência do material assim como, sua tração. Antes as fibras que eram feitas de algodão natural, hoje em dia, são compostas por um conjunto de nylons e poliésteres. Em sua composição, há também agentes vulcanizadores, como compostos de organo-enxofre, utilizados como catalisadores para o processo de vulcanização, e óxido de zinco e ácido esteárico, utilizados para ativar o sistema de cura, assim como, preservar propriedades curada [7].

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) instituiu em 1999 uma resolução que proíbe o descarte de pneus em rios, aterros sanitários, lagos, terrenos baldios, assim como, sua queima a céu aberto. Assim, estes são transformados em parques infantis, pistas de corrida, campos desportivos artificiais, combustível para fornos de cimento, pavimentos entre outras coisas [8].

Os pneus utilizados para combustíveis podem ser anteriormente triturados ou serem utilizados para combustão inteiros, dependendo da fornalha. Por apresentarem menos umidade que o carvão, ou seja, mais matéria combustível, em alguns casos testados, a combustão de pneu gerou entre 10 a 16% mais calor do que a combustão de carvão [7].

## 2.3 Vulcanização

A descoberta da vulcanização deve-se a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Este é um processo no qual a borracha reage com enxofre ou com peróxido formando uma rede de ligações cruzadas entre suas cadeias poliméricas. Além disso, ocorrem mudanças em sua cadeia principal, como: insaturações conjugadas, ciclizações sulfídicas, isomerização cis/trans da dupla ligação [9].

No sistema de vulcanização, por enxofre, ocorrem reações complexas que levam à formação de ligações cruzadas do tipo C-S-C (monossulfídica), C-S<sub>2</sub>-C (dissulfídica) ou C-S<sub>x</sub>-C (polissulfídica). A ligação cruzada formada depende do sistema de vulcanização utilizado, do tempo e da temperatura de vulcanização [10].

Após a vulcanização o material apresenta uma forma fixa, ou seja, não pode mais ser moldado, considerado como termorrígido. No entanto, ainda apresenta flexibilidade e elasticidade. A borracha vulcanizada apresenta uma melhora nas propriedades químicas e físicas com relação ao material não vulcanizado. Ela perde sua pegajosidade e torna-se insolúvel em solventes, além de se tornar mais resistente a deteriorizações decorrentes do calor, da luz e ao envelhecimento [9].

Na vulcanização, são utilizados aceleradores, substâncias que aumentam a velocidade de vulcanização ou diminuem o tempo necessário para atingir o índice satisfatório de cura. Além disso, eles diminuem a quantidade de enxofre necessária, diminuem a degradação térmica e oxidativa da borracha, proporcionando uma maior resistência ao envelhecimento. Estes são

classificados de acordo com a sua composição química ou pela sua velocidade de ação na vulcanização.

Os sistemas de vulcanização são classificados por meio da proporção entre acelerador e enxofre, apresentando assim proporções diferentes de ligações sulfídicas. Os sistemas são classificados como: convencional, eficiente e semi-eficiente [10].

Quanto maior a razão entre acelerador e enxofre, maior é a proporção de ligações mono e dissulfídicas. O sistema convencional apresenta uma baixa razão entre acelerador e enxofre, ou seja, possui uma alta formação de ligações polissulfídicas e estruturas cíclicas. Ao contrário do eficiente, que apresenta uma alta relação acelerador-enxofre e ao convencional, que apresenta uma relação intermediária dos outros dois sistemas [10].

As ligações cruzadas impedem a fusão e o re-processamento da borracha. Assim, atualmente, para seu reaproveitamento são utilizados os processos de queima ou como fonte de energia e combustíveis, uso como cargas em materiais para construção civil e na produção de novos materiais.

## **2.4 Desvulcanização**

A desvulcanização é um processo que visa a quebra das ligações cruzadas presentes nas cadeias poliméricas. No entanto, ela não é apenas a reversão do processo de vulcanização, pois ela impõe uma série de mudanças que afetam as características iniciais da borracha, antes do processo de vulcanização [11].

Neste processo, ocorrem a quebra de ligações cruzadas, a quebra de ligações C-C e C=C da cadeia principal do polímero, formação de estruturas secundárias na cadeia do polímero devido à quebra das ligações químicas e consequente aparecimento de radicais livres, a formação de ramificações e a diminuição da massa molar do polímero. Estas modificações têm uma relação direta com a modificação das propriedades mecânicas e reológicas do material desvulcanizado [11].

#### **2.4.1 Desvulcanização Química**

A desvulcanização química é realizada por meio de um reator de alta pressão e alta temperatura, utilizando-se de determinados solventes, que ativam a cinética das reações. Os agentes químicos utilizados podem ser bastante tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente [12].

#### **2.4.2 Desvulcanização Biológica**

Neste processo, as ligações C-S e S-S são rompidas, possibilitando a remoção do enxofre por meio de biotratamentos com bactérias. Nos casos descritos, este método apresenta baixo rendimento, pois a ação das bactérias se dá apenas na superfície das amostras, impedindo assim, até o momento presente, sua utilização em larga escala [12].

#### **2.4.3 Desvulcanização Física**

Neste tipo de desvulcanização, há a quebra da cadeia em fragmentos de menor peso molecular. Estes pequenos fragmentos são facilmente miscíveis na borracha virgem, podendo assim ser utilizados como um preenchimento não reforçador [1].

A energia necessária para quebra de uma ligação C-S é de 302kJ/mol, já para a ligação S-S é de 273kJ/mol e a ligação C-C é de 349kJ/mol. Nos processos de desvulcanização física, são utilizadas quantidades de energia suficientes para quebra das ligações C-S e S-S, mas não das ligações C-C e C=C. Assim, a recuperação será de uma borracha termoplástica com características semelhantes às da borracha virgem [1] [13].

Existem diversos métodos de desvulcanização física: a mecânica, termomecânica, por microondas e ultra-som.

#### **2.4.3.1 Desvulcanização Mecânica**

Na desvulcanização mecânica, a borracha em pó é colocada em um moinho de mistura de dois rolos e a moagem é realizada a altas temperaturas [13].

#### **2.4.3.2 Desvulcanização termomecânica**

Neste processo, ocorre a degradação termomecânica da rede de vulcanização presente na borracha. O vulcanizado é inchado em um solvente adequado e então transferido para um moinho para formar um pó fino que poderá ser revulcanizado, apresentando propriedades ligeiramente inferiores às dos produtos vulcanizados originais [13].

#### **2.4.3.3 Desvulcanização ultrassônica**

A desvulcanização ultrassônica tem como princípio a utilização de ondas ultrassônicas, ou seja, ondas que apresentam frequências suficientemente altas (acima de 20kHz) para o ouvido humano. Estas ondas fazem com que haja o afastamento dos átomos que constituem as ligações cruzadas em uma borracha

vulcanizada. A propagação das ondas é realizada por meio de um solvente líquido [14].

#### **2.4.3.4 Desvulcanização através de microondas**

A técnica de desvulcanização por meio de microondas é uma técnica promissora, na qual existem diversas pesquisas no sentido de obter um conhecimento dos processos que ocorrem na desvulcanização, das mudanças proporcionadas nas propriedades da borracha, assim como, das possíveis aplicações do material desvulcanizado.

Por meio da aplicação de uma grande quantidade de energia, sem a utilização de reagentes químicos, em um curto período de tempo, esta técnica apresenta uma alta produtividade. Este método de desvulcanização apresenta uma uniformidade maior na transferência de calor do que métodos convencionais que dependem de condução e convecção.

O produto gerado apresenta propriedades diferentes da borracha antes de ser vulcanizada. No entanto, diferente da borracha vulcanizada, o produto final apresenta fluidez e pode ser remoldado, podendo assim ser utilizado em outras aplicações.

Seu principal objetivo é a quebra das ligações C-S e S-S sem que haja a quebra das ligações C-C e C=C. Assim, deve-se fornecer uma quantidade de energia suficientemente alta para quebrar as ligações C-S e S-S, mas não tão alta a ponto de quebrar as demais ligações da cadeia principal do polímero [1]. Deste modo, a desvulcanização pode ser realizada sem que ocorra a despolimerização do material, possibilitando a recuperação de um material que

pode ser novamente vulcanizado, obtendo-se propriedades físicas semelhantes ao material vulcanizado originalmente [13].

Além dos produtos com boas propriedades, este método apresenta um aquecimento mais uniforme do que outros métodos tradicionais de desvulcanização, que se baseiam em condução e/ou convecção. Não necessitar de produtos químicos, ser realizado em um tempo inferior aos demais processos, possibilitando uma maior produtividade e ser considerado bom para o meio-ambiente são fatores que tornam este processo ainda mais promissor. Contudo, deve-se tomar cuidado com todos os parâmetros do processo, para que não ocorra a degradação do material [12].

## **2.5 Funcionamento do forno de Microondas**

A partir dos anos 80, os fornos de microondas deixaram de ser utilizados apenas para aquecimentos de alimentos e passaram a ser utilizados em laboratórios de química. Nos laboratórios, inicialmente, estes foram utilizados para secagem de amostras, sínteses, extração de compostos orgânicos e mineralização de amostras orgânicas e inorgânicas [15].

A radiação microondas é um tipo de energia eletromagnética com frequência na faixa de  $10^3$  a  $10^4$  MHz. O aquecimento de um material por radiação com microondas se dá devido à interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula [15].

Quando expostos a campos eletromagnéticos, os materiais dielétricos, assim como, as moléculas, se reorganizam em um momento de dipolo, resultando em um aquecimento volumétrico através do volume do material. As moléculas tentam se realinhar com o campo de microondas, por meio de suas vibrações. O



calor é obtido por meio da interação do material com as microondas. Assim, quanto maior o valor da constante dielétrica do material, maior a quantidade de energia que é possível ser armazenada [15].

Os polímeros NR, SBR e BR são apolares, não apresentando assim interações com as microondas. Já o negro de fumo é uma carga condutora de eletricidade. Deste modo, este é adicionado aos demais elastômeros, possibilitando a interação destes com o campo eletromagnético das microondas.

Em experimentos realizados, foi possível observar que, para tempos de exposição maiores do que cinco minutos, obteve-se como produto final um material completamente degradado, com formato semelhante ao negro de fumo ou carvão.

A distribuição de radiação microondas não é uniforme na cavidade do forno. Isto se deve ao fato de uma pequena parte das ondas ser absorvida pelas paredes metálicas e a maior parte destas ser refletida pelas paredes, possibilitando a ocorrência de interferências tanto construtivas (de alta intensidade) quanto destrutivas. A utilização de um prato giratório pode contribuir para uma distribuição mais homogênea de radiação na cavidade [15].

A tecnologia nova de microondas apresenta vantagens comparando-a com as demais devido à possibilidade de processamento de materiais difíceis de serem produzidos por outros métodos, redução no impacto ambiental, vantagens econômicas quanto à energia economizada, diminuição de espaço necessário e diminuição do tempo de processo. As microondas permitem um rápido e seletivo aquecimento. Uma desvantagem é que materiais pouco condutivos não podem ser processados.

A vulcanização de borracha utilizando microondas foi o primeiro sucesso comercial de produção de polímeros por microondas. Isto se deve a redução de custos, uniformidade do produto produzido, aumento da automação e do controle do processo e diminuição no impacto ao ambiente.

### **3     Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo determinar a compatibilidade de uma mistura que contém um pó de pneu irradiado em um forno de microondas comercial e uma matriz de SBR.

O trabalho se propõe a determinar o tempo de irradiação necessário para que ocorra a desvulcanização do pó de pneu para sua possível utilização em outros materiais.

## **4 Materiais e Métodos**

### **4.1 Materiais**

O pó de borracha de pneu irradiado foi doado pelo Professor Fábio Esper, sendo proveniente de pneus de caminhões. Sua composição exata é desconhecida, no entanto, segundo a literatura, em pneus comerciais há aproximadamente 31% de negro de fumo e 62,1% de SBR em massa [16]. Para viabilização dos ensaios, o pó foi incorporado a uma matriz de SBR, não curado.

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 *Análise Granulométrica***

A análise granulométrica de um material particulado visa à determinação da quantidade relativa de suas partículas em função de seu tamanho. Deste modo, foi realizado o ensaio de granulometria para caracterização do tamanho das partículas de pneu moído. Usou-se um agitador de peneiras eletromagnético, da marca Berfel, durante 15 minutos, com vibração de amplitude igual a 2 mm. Para o ensaio foram utilizados 170 gramas de pó de pneu.

Por comparação com a literatura, grande parte do pó de pneu é retida entre as peneiras de 20 e 80 mesh [16]. Assim foram determinadas as peneiras de 16, 20, 35, 48, 60 e 100 mesh para a realização do ensaio. Estas peneiras equivalem a aberturas de 1,00 mm, 0,84 mm, 0,42 mm, 0,30 mm, 0,250 mm e 0,150 mm, respectivamente.

#### **4.2.2 Irradiação do pó de pneu**

As irradiações do pó de pneu foram realizadas em um forno de microondas comercial, marca LG, modelo Multiondas MS-74ML, cuja potência é fixa, igual à 1050 W, corrente 120V-60HZ e frequência 2450MHz. Para cada irradiação, foram coletadas amostras com massas de aproximadamente 10g e colocadas em uma placa de petri. A temperatura inicial do pó foi determinada por meio de um termômetro de infravermelho.

Inicialmente, foram irradiadas 4 amostras de pó de pneu, durante 5, 10, 15 e 20 segundos. Após os resultados obtidos, que serão descritos posteriormente, pela prensagem destas amostras definiu-se que as amostras deveriam ser irradiadas por, no mínimo, 15 segundos.

Assim, novas amostras foram então irradiadas por 15 ou 20 segundos. Ao final do tempo, a temperatura da amostra foi então determinada novamente. Os fornos de microondas convencionais não possuem uma distribuição uniforme de radiação, assim, algumas partes do forno recebem maior incidência de ondas do que outras [15]. Por conta disto, há uma diferença de temperatura ao longo da amostra. Deste modo, foi tomada a temperatura máxima como a temperatura final obtida após a irradiação.

Em alguns casos, a amostra foi colocada novamente no forno microondas, sem que houvesse o resfriamento deste. Isto acarretou um maior aquecimento em uma região do pó, fazendo com que houvesse a sua queima. Nestes casos, as amostras foram descartadas, para que não houvesse interferência dos resultados.

Para evitar a queima do pó, antes de realizar nova irradiação do mesmo pó de pneu, ou até mesmo da próxima amostra, realizou-se o resfriamento do forno microondas. Este resfriamento foi realizado, deixando-se sua porta aberta durante alguns minutos e em alguns acasos, para apresentar maior agilidade, foi realizada a lavagem de seu prato.

Após o resfriamento, no qual o microondas atingia aproximadamente a temperatura ambiente, a amostra uma vez irradiada por 15 segundos, tinha sua temperatura determinada e então era colocada novamente, por mais 15 segundos, no forno microondas. O mesmo se deve as amostras irradiadas por 20 segundos.

#### ***4.2.3 Prensagem do pó de pneu***

Para verificar se houve de fato a desvulcanização do pó de pneu, estes foram prensados. Para determinação das condições de prensagem, foi utilizada uma Prensa Hidráulica, da marca Marconi, modelo MA098. Variando-se o tempo de prensagem e a temperatura, foi possível observar que, com um tempo de prensagem de 10 minutos, à 180°C ocorria a vulcanização do pó de pneu não irradiado. Assim, as demais prensagens, realizadas com as amostras irradiadas, foram feitas em uma prensa hidráulica, da marca SIRMA, durante 20 minutos a uma temperatura de 190°C. Na figura 7, tem-se a prensa hidráulica da marca SIRMA, utilizada.



Figura 7. Prensa Hidráulica da marca SIRMA.

#### ***4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)***

A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho tem como princípio a irradiação da amostra com ondas, cujo comprimento de onda varia na faixa do infravermelho. As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas. Caso a molécula receba a mesma energia de uma dessas vibrações, então a onda será absorvida.

Por meio de espectros de absorção no infravermelho, é possível conhecer as frequências vibracionais fundamentais completas de uma molécula. Deste modo, a espectroscopia vibracional permite a determinação de grupos funcionais, assim como, estudos de conformação e estrutura de

macromoléculas. A região de 400 a 1800cm<sup>-1</sup> é conhecida como a região da impressão digital do espectro, pois é nessa região que aparecem a maior parte das frequências vibracionais [17].

O ensaio foi realizado com o espectrômetro FT-IR Nicolet iS50, com ponta de diamante.

#### ***4.2.5 Incorporação das amostras de pó de pneu ao SBR***

Para a viabilização dos demais experimentos necessários, houve a incorporação do pó de pneu, tanto irradiado, quanto não irradiado ao SBR. A incorporação ocorreu por meio de um misturador de cilindro aberto de 2 rolos, como mostra a figura 8.



Figura 8. Foto da incorporação do pó ao SBR por meio de um misturador de cilindro aberto de 2 rolos.



#### 4.2.1 Determinação da densidade

Para a determinação da densidade das amostras dos pós de pneu irradiados por diferentes tempos e incorporados ao SBR, foi utilizada a balança Shimadzu AUW.

Esta balança apresenta um kit de medida de gravidade específica, que é composto de uma borda de inox, uma tampa de inox, um tanque, um segurador de inox e um termômetro conforme a figura 9.



Figura 9. Foto do kit de medida de gravidade específica que acompanha a balança Shimadzu AUW.

Para a determinação da densidade de um corpo, um líquido de densidade conhecida deve ser adicionado ao tanque e a balança tarada. Em seguida, a

porta superior deve ser aberta e a amostra pesada no prato superior, fora do líquido. O valor obtido nesta pesagem deve ser anotado, como  $P_A$ .

A amostra então deve ser retirada do prato e colocada, com cuidado, no prato inferior dentro do tanque do líquido, como mostra a figura 10. Deve-se esperar de 5 a 10 minutos para que o valor dado pela balança se estabilize. Este novo valor obtido na pesagem deve ser anotado, como  $P_{A+L}$ . O valor da temperatura do líquido tem que ser verificado, para que com o auxílio de uma tabela de densidade em função do tempo, seja possível determinar a densidade da amostra.



Figura 10. Balança Shimadzu AUW, com a massa do corpo de prova sendo medida dentro do líquido.

Para determinar a densidade do material, deve-se utilizar a equação 1 a seguir:

$$\text{Equação 1: } \rho_A = \frac{P_A}{P_{A+L}} \rho_L$$

Sendo  $\rho_A$  a densidade da amostra a descobrir,  $P_A$  o peso da amostra na panela superior (no ar) e  $P_{A+L}$  o peso da amostra dentro do tanque com o líquido e  $\rho_L$  a densidade verificada na tabela referente ao líquido na temperatura registrada.

Segundo a tabela a seguir, temos que quanto maior a massa do corpo que se quer determinar a densidade, menor o erro nesta medida. Assim, para aumentar a massa de manta adicionada na balança, foi realizada ondulações no pequeno pedaço de manta adicionado, para que assim, houvesse um aumento da massa medida em um volume pequeno. A figura 11 demonstra o formato do corpo de prova que teve sua massa determinada.

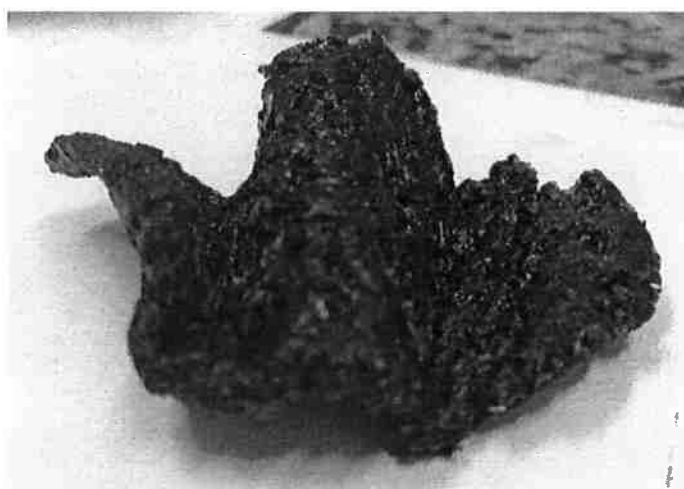


Figura 11. Formato ondulado do corpo de prova para ser viável a medição de densidade de uma massa maior.

#### **4.2.6 Reometria de Disco Oscilatório**

Dados relativos ao processo de vulcanização da borracha podem ser obtidos através de um reômetro do tipo ODS (reômetro de disco oscilatório).

Este equipamento consiste de um rotor de baixa oscilação, que é cercado pelo material a ser testado, e encapsulado em uma cavidade com temperatura e pressão controlada. O equipamento gera um gráfico do torque (lbf.in), medido a baixa oscilação, em função do tempo (min), como mostra a figura 12 [18].

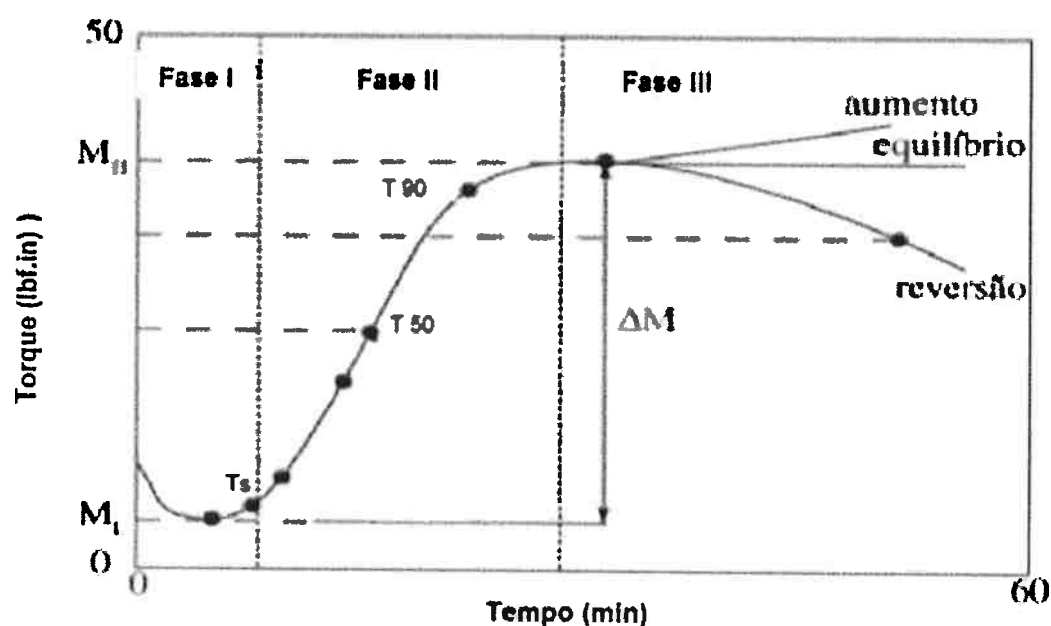


Figura 12. Curva típica de torque em função do tempo, obtida em reômetro de disco oscilatório [18].

As curvas obtidas no reômetro do tipo ODS apresentam 3 fases, demarcadas na figura 12. A fase I está relacionada com o comportamento viscoso na etapa de processamento. Na fase II, ocorre efetivamente a vulcanização da borracha, na qual as ligações cruzadas formadas são as responsáveis por aumentar o torque do equipamento. Já a fase III, indica as propriedades físicas do produto final [18].

A norma ASTM D2084 estabelece alguns pontos para traduzir as propriedades da borracha, como:

- Torque mínimo da curva (ML);

- Tempo de pré-vulcanização, também denominado de tempo de Scorch (TS), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 lbf.in, para reômetro com arco de  $\pm 30$ ;
- Tempo de 50% de cura (T50), quando se atinge 50% do torque máximo;
- Tempo de 90% de cura (T90), quando se atinge 90% do torque máximo. O tempo de 90% de cura é o tempo, geralmente, utilizado no processo de vulcanização dos artefatos de borracha;
- Torque máximo (MH);
- Taxa de cura ( $\Delta M$ ), a qual é calculada pela diferença entre o torque máximo e o mínimo (MH – ML).

Para este ensaio, foi utilizado um reômetro MDR 2.000, da marca Alpha Technologies, disponibilizado gentilmente pelo ex-aluno da Escola Politécnica, Marcelo, pela Flexlab Consultoria e Treinamento Ltda.

#### **4.2.7 Prensagem das mantas**

Em uma prensa Hidráulica MA098 da Marconi, foram realizadas as prensagens das 9 amostras de pó incorporadas ao SBR. A prensagem para verificação da vulcanização das amostras se deve por 10 minutos a uma temperatura de 190°C. Foi utilizada apenas a parte inferior, lisa e retangular, de um molde pré-aquecido a 190°C. A figura 13 mostra o momento da prensagem, com a amostra dentro do molde na prensa.



Figura 13 . Foto do momento da prensagem das mantas.

#### ***4.2.8 Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura das mantas após prensagem***

No microscópio eletrônico de varredura (MEV), as imagens obtidas são tridimensionais, sendo mais fáceis de interpretar, além de possuírem alta profundidade de foco [17].

Para a viabilidade da obtenção de imagens, as amostras devem ser condutoras. Assim, estas foram primeiramente metalizadas com ouro. Por conta da inviabilidade da retirada da amostra 5 após a prensagem, não foi possível obter as imagens desta amostra no MEV.

#### **4.2.9 Dureza**

Por meio de um Durômetro Shore A, segundo a norma ASTM 2240, foram medidas as durezas das mantas após a prensagem. O Durômetro Shore A é específico para medição da dureza relativa em borrachas e plásticos moles. Se o endentador penetra completamente no material, a leitura obtida é zero. Se não ocorrer penetração, a leitura é 100. As leituras são adimensionais.

Por conta da inviabilidade da retirada da amostra da manta M10-15 após a prensagem, também não foi possível realizar a medida de dureza desta amostra.

## **5 Resultados Experimentais**

### **5.1 Análise Granulométrica**

O resultado do ensaio granulométrico é mostrado na figura 14, pelo gráfico do tamanho de Mesh da peneira em função da porcentagem de massa de pó retida.

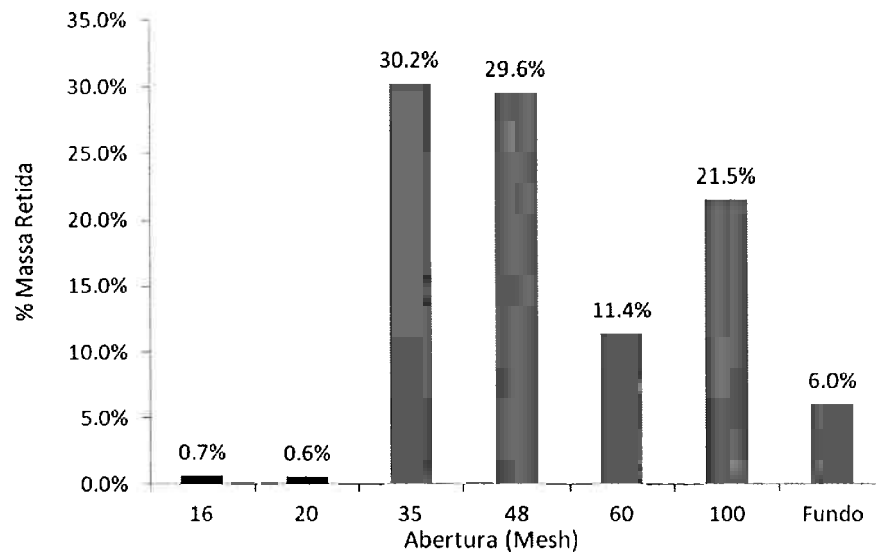


Figura 14. Gráfico da Porcentagem de Massa de pó retida em função da abertura da peneira em Mesh.

É possível observar que grande parte da amostra (59,8%) ficou retida entre as peneiras de 35 mesh e de 48 mesh, que representa uma abertura entre 0,42mm e 0,3mm. Ou seja, mais da metade da amostra apresenta tamanho de partícula superior a 0,30 mm.

## 5.2 Prensagem do pó de pneu irradiado

Após as prensagens das primeiras amostras de pó irradiados por 5, 10, 15 e 20 segundos, foram obtidas as amostras presentes na figura 15.



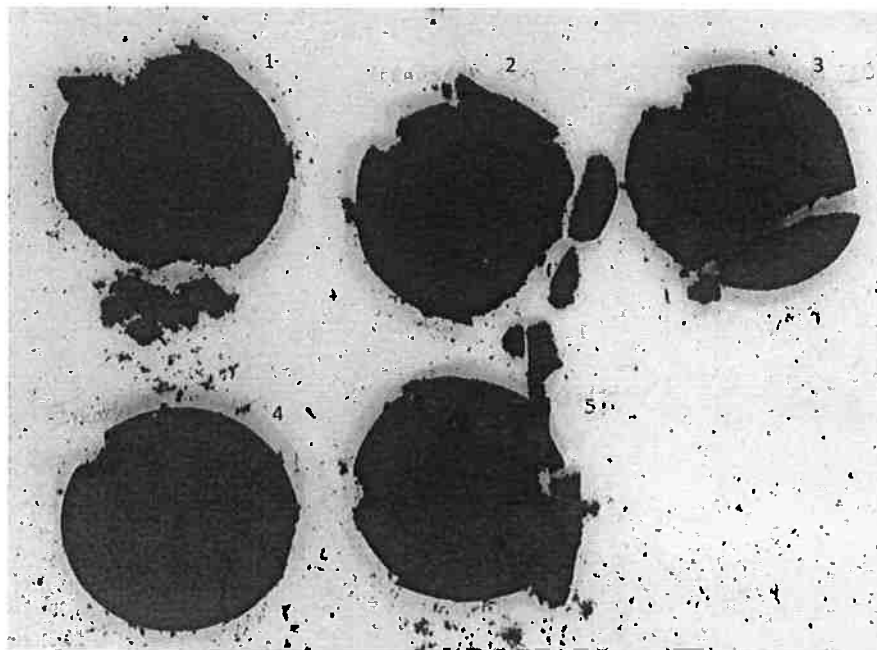


Figura 15. Foto das amostras de pó após as prensagens.

A amostra 1 representa a prensagem do pó de pneu não irradiado, a amostra 2 do pó irradiado por 5 segundos, a amostra 3 do pó irradiado por 10 segundos, a amostra 4 por 15 segundos e a 5 por 20 segundos.

Após a prensagem, caso tenha ocorrido a desvulcanização do pó, a amostra deve apresentar uma aparência quebradiça. Deste modo foi possível determinar, que o tempo necessário para irradiação era superior a 15 segundos.

### **5.3 Irradiação do pó de pneu**

Para os demais experimentos, foram irradiadas novas amostras de pó de pneu. Este procedimento foi realizado oito vezes no total, sendo quatro vezes, com amostras de 10g sendo irradiadas no total durante 30 segundos (duas vezes de 15 segundos) e por quatro vezes com amostras de 10g sendo irradiadas no total por um período de 40 segundos (duas vezes de 20 segundos).

Na tabela 2, estão presentes as temperaturas antes e após as irradiações, assim como, as massas das amostras e a temperatura média final após as duas irradiações:

Tabela 2. Apresenta as temperaturas iniciais e finais, assim como a massa das amostras irradiadas e temperatura média final.

| Amostra | Temperatura Inicial 1 (°C) | Temperatura Final 1 (°C) | Temperatura Inicial 2 (°C) | Temperatura Final 2 (°C) | Massa (g) | Tempo total de irradiação (s) | Temperatura Média Final (°C) |
|---------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------|-------------------------------|------------------------------|
| 1       | 25,4                       | 79,5                     | 37,1                       | 62,1                     | 10,2761   | 30                            | 70,8                         |
| 2       | 26,1                       | 80,3                     | 50,3                       | 100,2                    | 9,7459    | 30                            | 90,3                         |
| 3       | 25,7                       | 110,3                    | 48,3                       | 70,5                     | 9,8108    | 30                            | 90,4                         |
| 4       | 25,6                       | 61,9                     | 47,3                       | 66,3                     | 9,0847    | 30                            | 64,1                         |
| 5       | 25,9                       | 62,9                     | 46,7                       | 85,4                     | 9,9656    | 40                            | 74,2                         |
| 6       | 25,1                       | 79,4                     | 54,4                       | 56,4                     | 9,4939    | 40                            | 67,9                         |
| 7       | 25,5                       | 92,4                     | 34,9                       | 84,1                     | 9,8351    | 40                            | 88,3                         |
| 8       | 27,1                       | 118,2                    | 45,8                       | 101,9                    | 9,2709    | 40                            | 110,1                        |

Sendo a temperatura inicial 1 a temperatura anterior a primeira irradiação, a temperatura final 1 a temperatura logo após a primeira irradiação, a temperatura inicial 2 a temperatura após o resfriamento da amostra depois da primeira irradiação e a temperatura final 2 a temperatura logo após a segunda irradiação e a temperatura final média a média entre as duas temperaturas finais.

Em alguns casos, houve a combustão da amostra em baixas temperaturas, ou em tempos de irradiação muito inferiores aos obtidos anteriormente. Analisando a amostra, foi possível observar que havia algumas impurezas como metais, que eram as responsáveis pela queima precoce da amostra. Como seria inviável retirar estas impurezas para a irradiação, quando havia a combustão de certa região da amostra, a irradiação era interrompida e a região da amostra queimada retirada. A irradiação era então retomada. Deste

modo, as amostras que apresentavam grande impureza tiveram a sua irradiação interrompida diversas vezes, ocasionando um resfriamento da amostra com estas interrupções, e consequentemente a temperatura final destas foram inferiores as demais amostras que apresentaram o mesmo tempo de irradiação ou até mesmo tempos de irradiação inferiores.

Apenas as amostras 2, 3 e 8 apresentaram temperaturas superiores à 100°C, enquanto as demais amostras praticamente não ultrapassaram 85°C.

### 5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As curvas obtidas pela espectroscopia estão presentes na figura 16.

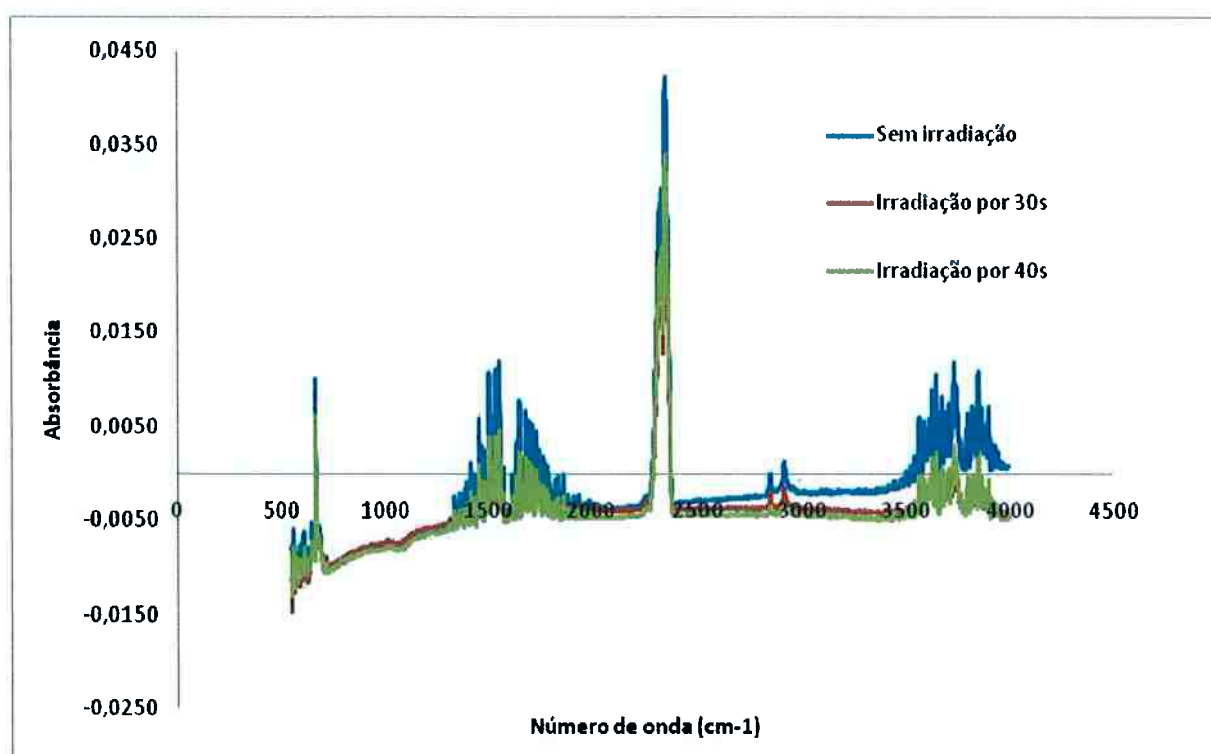


Figura 16. Curvas obtidas pelo FTIR

Conforme houve um aumento do tempo de irradiação do pó, houve uma diminuição da absorbância da amostra em todos os pontos. Os picos que sofreram uma maior diminuição de intensidade foram os de comprimento de onda entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Estes picos representam as ligações C-H presentes na estrutura do NR e SBR [1].

Já os picos de 1537  $\text{cm}^{-1}$ , que representam as ligações C=C, não sofreram grandes alterações, assim como os de 1429  $\text{cm}^{-1}$  e 1372  $\text{cm}^{-1}$ , característicos das ligações  $\text{CH}_2$ . Deste modo, não houve considerável modificação na estrutura principal da cadeia polimérica [1].

### 5.3.2 Incorporação das amostras de pó de pneu ao SBR

Ao total, foram produzidas 9 mantas de 100g, variando-se a proporção de pó de pneu e SBR, e variando-se também o tempo de irradiação do pó. A tabela 3 demonstra as composições das mantas produzidas.

Tabela 3. Composições das 9 mantas produzidas após a incorporação do pó ao SBR.

| Manta  | Massa de SBR (g) | Massa de pó de pneu (g) | Massa total (g) | Tempo total de irradiação (s) |
|--------|------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------------|
| M5-0   | 95,0             | 5,0                     | 100,0           | 0                             |
| M10-0  | 90,0             | 10,0                    | 100,0           | 0                             |
| M20-0  | 80,0             | 20,0                    | 100,0           | 0                             |
| M5-30  | 95,1             | 5,0                     | 100,1           | 30                            |
| M10-30 | 89,9             | 10,0                    | 99,9            | 30                            |
| M20-30 | 80,2             | 20,0                    | 100,2           | 30                            |
| M5-40  | 95,0             | 5,0                     | 100,0           | 40                            |
| M10-40 | 89,6             | 10,0                    | 99,6            | 40                            |
| M20-40 | 80,4             | 20,0                    | 100,4           | 40                            |

Para a realização das irradiações foram sempre utilizados 10 gramas de pó de pneu, para que a massa deste não influenciasse no aquecimento da

amostra. Assim, para a formação das mantas com quantidades superiores a 10 gramas de pó de pneu irradiado, foram adicionadas 10g de uma amostra irradiada de pó, e 10g de outra amostra de irradiação. Assim, na tabela 4, estão presentes quais amostras de pó compõem cada manta, assim como uma média das temperaturas médias finais do pó irradiado.

Tabela 4. Temperatura média final do pó irradiado para cada manta produzida.

| Manta  | Amostras de pó | Temperatura Média Final (°C) |
|--------|----------------|------------------------------|
| M5-0   | -              | -                            |
| M10-0  | -              | -                            |
| M20-0  | -              | -                            |
| M5-30  | 4              | 64,1                         |
| M10-30 | 3              | 90,4                         |
| M20-30 | 1 e 2          | 80,55                        |
| M5-40  | 8              | 110,1                        |
| M10-40 | 7              | 88,3                         |
| M20-40 | 6 e 5          | 71,05                        |

Na tabela 4, para as mantas M5-0, M10-0 e M20-0 não estão presentes valores, pois os pós adicionados nestas mantas não foram previamente tratados, estes foram colocados diretamente como recebidos, sem serem irradiados.

Como é possível observar, mesmo com maiores tempos de irradiação, as amostras M5-40 M10-40 e M20-40 não apresentam necessariamente temperaturas finais máximas superiores às amostras irradiadas por 30 segundos. Isto provavelmente se deve à diferença de resfriamento do forno de microondas de uma irradiação para outra.

A figura 17 mostra um exemplo de manta produzida.



Figura 17. Foto de uma das 9 mantas produzidas.

Analisando as mantas com o mesmo tempo de irradiação, mas com quantidades diferentes de pó, foi possível observar que quanto maior a quantidade de pó, maior a homogeneidade da manta. Como é possível observar comparando-se as figuras 18, 19 e 20, enquanto que na manta M5-0 é possível observar regiões sem a presença de pó, a manta M20-0 apresenta uma grande melhora na homogeneidade, sendo que a olho nu não é possível observar regiões sem pó.

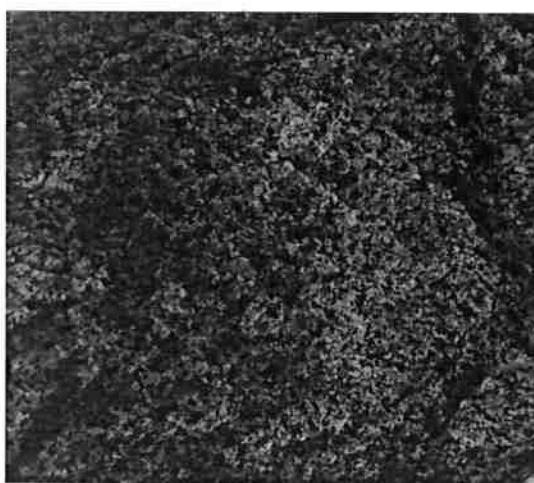


Figura 18. Foto da Manta M5-0.



Figura 19, Foto da Manta M10-0

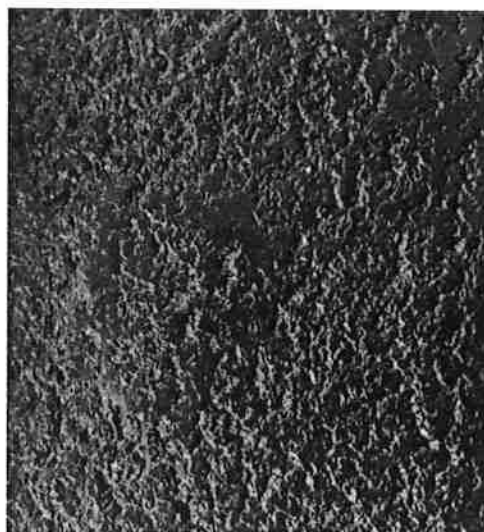


Figura 20. Foto da Manta 20-0

Comparando-se as mantas com a mesma quantidade de pó, mas com tempo de irradiações diferentes, é possível observar que as mantas com tempo de irradiação de 30 segundos apresentaram superfícies menos rugosas e mais brilhantes, como pode ser observado na figura 21. Além disso, foi mais fácil a realização da incorporação do pó ao SBR com este tempo de irradiação.



Figura 21. Fotos das Mantas M10-0, M10-30 e M10-40 respectivamente.

#### **5.4 Determinação da densidade**

Inicialmente, ao tentar utilizar água como o líquido de densidade conhecida que seria adicionado ao tanque da balança, foi possível observar que as amostras apresentavam densidade inferior a da água, inviabilizando o uso desta para a determinação da densidade das amostras. Deste modo, deveria ser utilizado um outro líquido de densidade conhecida. Devido à disponibilidade, foi então utilizado álcool etílico 99,5% PA.

Segundo as informações do fabricante, a uma temperatura de 26°, na qual foram realizadas as medidas, o álcool etílico utilizado apresenta uma densidade de 0,789g/cm<sup>3</sup>. Utilizando-se da equação 1, foi então determinada a densidade de cada amostra, presente na tabela 5.



Tabela 5. Tabela com as massas no ar e no líquido das amostras, assim como a densidade calculada da amostra.

| Manta  | Pa     | Pa+L   | Densidade amostra (g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------|--------|--------|--|
| M5-0   | 3,9914 | 0,6112 | 0,939930892                            |
| M10-0  | 5,7371 | 0,9398 | 0,951937882                            |
| M20-0  | 4,5925 | 0,7053 | 0,940427557                            |
| M5-30  | 5,5778 | 0,8054 | 0,930334591                            |
| M10-30 | 4,3968 | 0,6558 | 0,935539374                            |
| M20-30 | 3,4691 | 0,5582 | 0,94864255                             |
| M5-40  | 5,3328 | 0,7806 | 0,932496112                            |
| M10-40 | 3,7066 | 0,5179 | 0,92528416                             |
| M20-40 | 3,1851 | 0,5171 | 0,950277211                            |

Para comparação, na figura 22 estão as curvas da densidade e da temperatura média final de cada amostra.

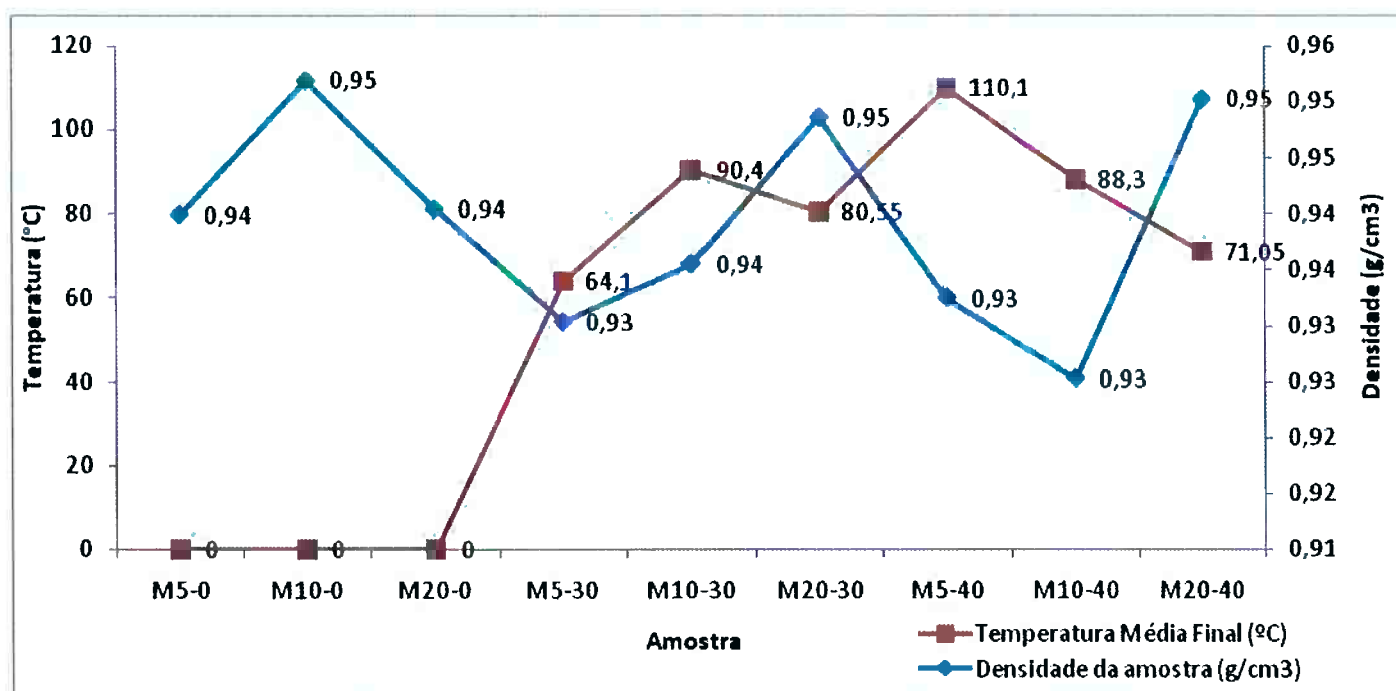


Figura 22. Curvas da densidade e da temperatura média final para cada amostra.

Assim, é possível observar que, quanto maior a temperatura média final obtida pelo pó irradiado, menor a densidade da manta obtida.

## 5.5 Reometria

Neste ensaio foi obtido um gráfico do torque em dNm, e não em lbf.in, em função do tempo em minutos. Na tabela 6, estão os valores obtidos para cada manta do torque máximo (MH), torque mínimo (ML), o tempo de 10% de cura (t10), de 50% (t50) e 90% (t90) de cura.

Tabela 6. Dados obtidos com a Reometria

| Manta  | MH<br>(dNm) | ML<br>(dNm) | t10  | t25  | t50  | t90  |
|--------|-------------|-------------|------|------|------|------|
| M5-0   | 1,04        | 0,73        | 0,72 | 1,29 | 3,47 | 8,17 |
| M10-0  | 1,2         | 0,87        | 0,68 | 1,13 | 2,86 | 7,95 |
| M20-0  | 1,28        | 1,11        | 0,71 | 1,09 | 2,76 | 8,11 |
| M5-30  | 1,13        | 0,83        | 0,61 | 1,18 | 3,42 | 8,13 |
| M10-30 | 1           | 0,77        | 0,72 | 1,23 | 3,5  | 8,27 |
| M20-30 | 1,36        | 1,16        | 0,69 | 1,19 | 2,82 | 8,11 |
| M5-40  | 1,02        | 0,75        | 0,72 | 1,13 | 3,46 | 8,41 |
| M10-40 | 1,23        | 0,97        | 0,66 | 1,18 | 2,99 | 8,47 |
| M20-40 | 1,27        | 1,1         | 0,75 | 1,15 | 2,91 | 8,04 |

Analisando os dados, é possível observar, com exceção da amostra 5, que, para um mesmo tempo de irradiação, quanto maior a quantidade de pó de pneu na amostra, maior o torque máximo necessário.

Comparando as amostras 1, 4 e 7, que apresentam 5g de pó e 95 de SBR, nota-se que a amostra 4, que apresenta um tempo de irradiação de 30 segundos, apresentou um torque maior do que a amostra 1. No entanto, a amostra 7, cujo tempo de irradiação é de 40 segundos, apresentou um torque máximo inferior ao da amostra 1, cujo pó não foi irradiado.

Comparando as amostras 2, 5 e 8, que tem em sua composição 10g de pó e 90 de SBR, percebe-se que a amostra 5 apresentou um torque máximo inferior ao da amostra 2. Já a amostra 8 apresentou um torque máximo superior às demais.

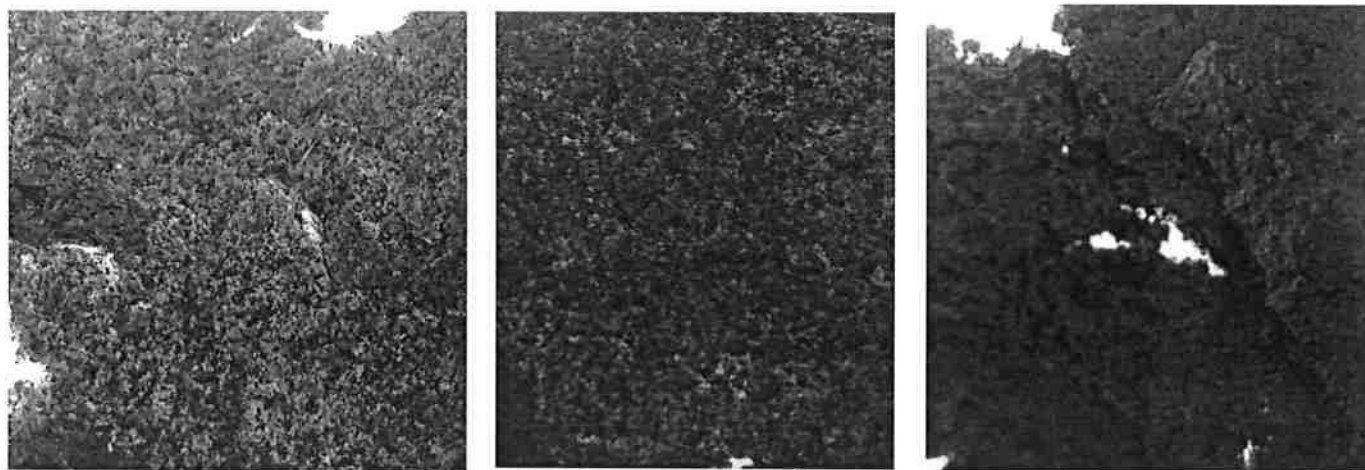
Por fim, comparando-se as amostras 3, 6 e 9, que tem em sua composição 20g de pó e 80 de SBR, percebe-se que a amostra 6, cujo tempo de irradiação foi de 30 segundos, apresentou o maior torque.

As ligações cruzadas são as responsáveis pelo aumento do torque exigido no ensaio de reometria. Assim, para as amostras com as mesmas quantidades de pó, os torques máximos e mínimos deveriam ser maiores para as amostras 1, 2 e 3, em comparações com as demais, já que estas não sofreram o processo de desvulcanização e devendo assim apresentar uma maior quantidade de ligações cruzadas.

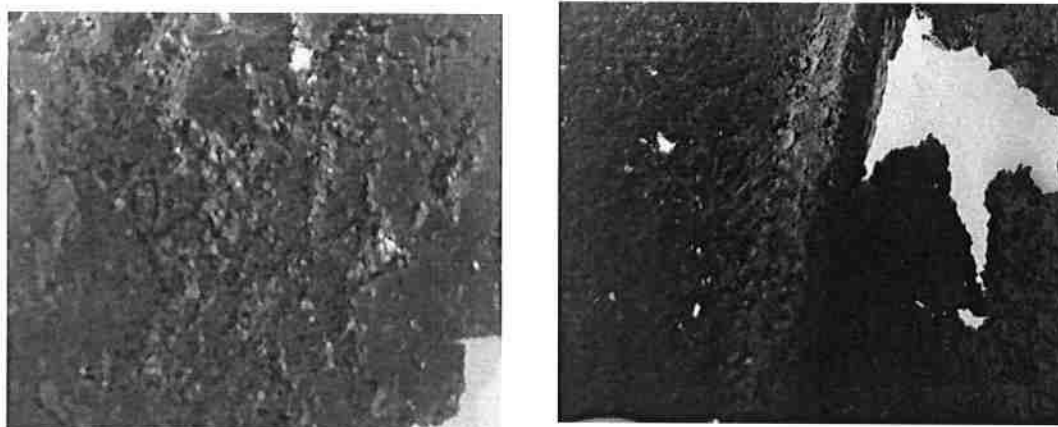
No entanto, como visto anteriormente, não foi este o ocorrido. As amostras 4, 8 e 6, apresentaram torques superiores aos das amostras comparativas sem irradiação.

## **5.6 Prensagem das Mantas**

Após as prensagens das mantas, foram obtidas as amostras presentes nas figuras 23, 24 e 25.



(a) (b) (c)  
Figura 23. Fotos das Mantas sem irradiação, com (a) 5g, (b) 10g e (c) 20g de pó respectivamente.



(d) (e)  
Figura 24. Fotos das Mantas com 30s de irradiação, com (d) 5g e (e) 15g de pó respectivamente.

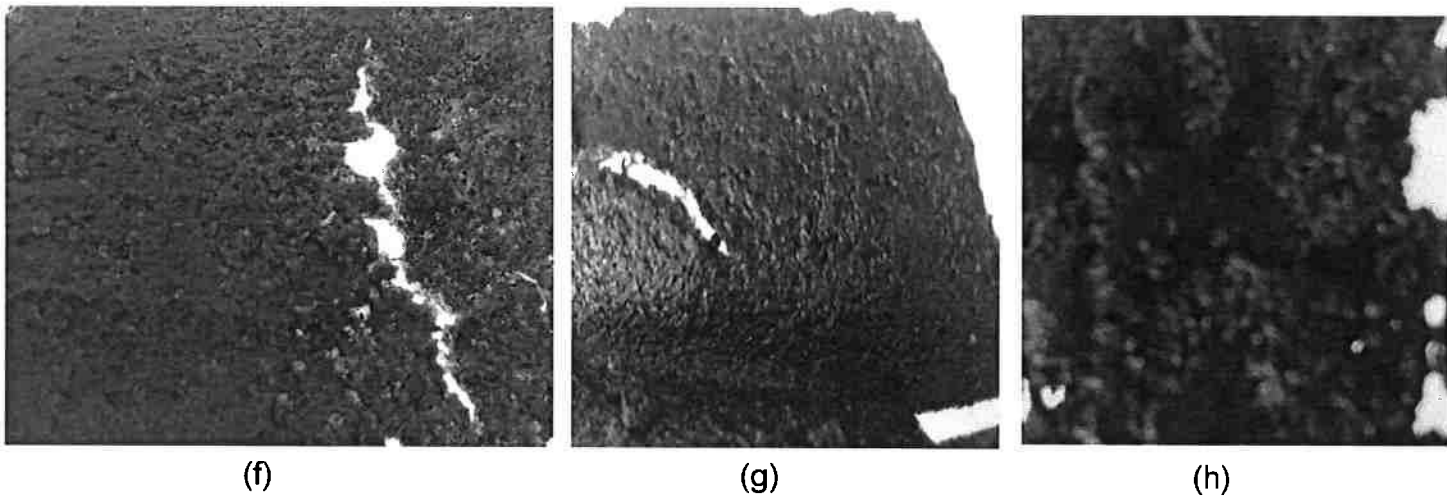


Figura 25. Fotos das Mantas com 20s de irradiação, com (a) 5g, (b) 10g e (c) 20g de pó respectivamente.

Nenhuma das 9 amostras sofreu vulcanização. Isto se deve principalmente à ausência de agentes aceleradores de vulcanização nas mantas. Durante a prensagem da amostra 5, esta tornou-se totalmente pegajosa, não sendo possível a sua retirada intacta do molde, como é possível observar na figura 26.

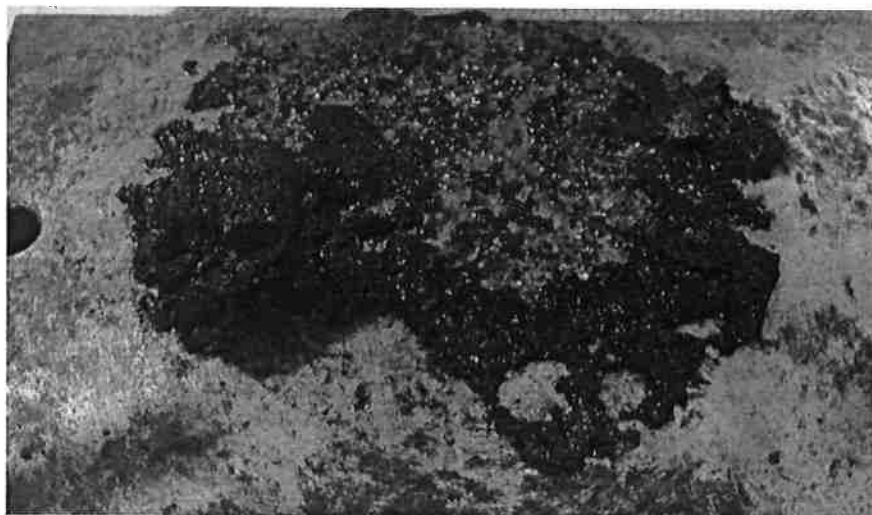


Figura 26. Foto da manta M10-15 após a prensagem.

Comparando as demais amostras, é possível observar que quanto maior o tempo de irradiação, para uma mesma quantidade de pó presente na amostra, maior a compatibilidade da mistura.

### 5.7 MEV das mantas após prensagem

A morfologia das mantas após serem prensadas foi analisada e esta representada pelas figuras 27, 28, 29, 30 e 31.

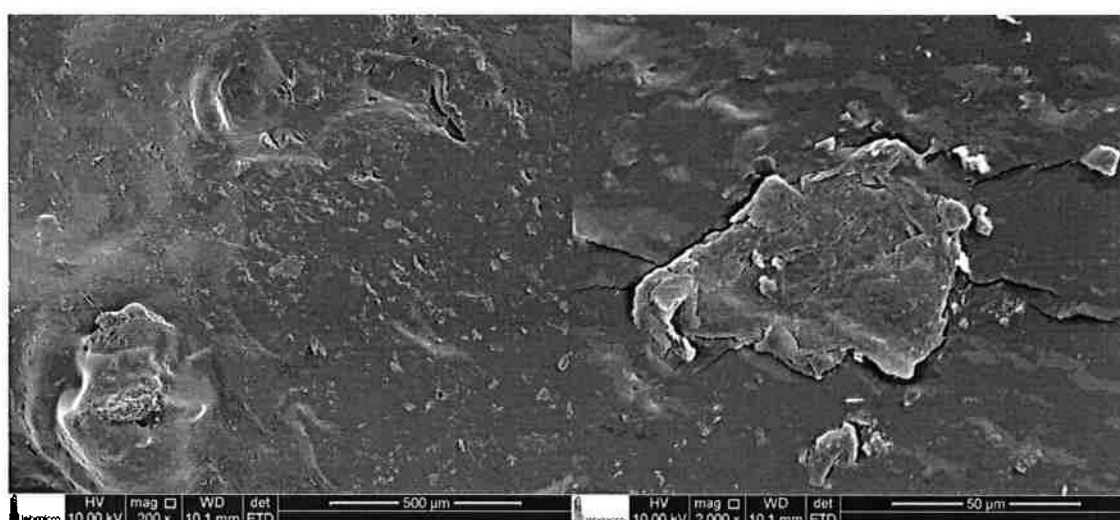


Figura 27. Imagens da superfície da amostra M05-0 após prensagem

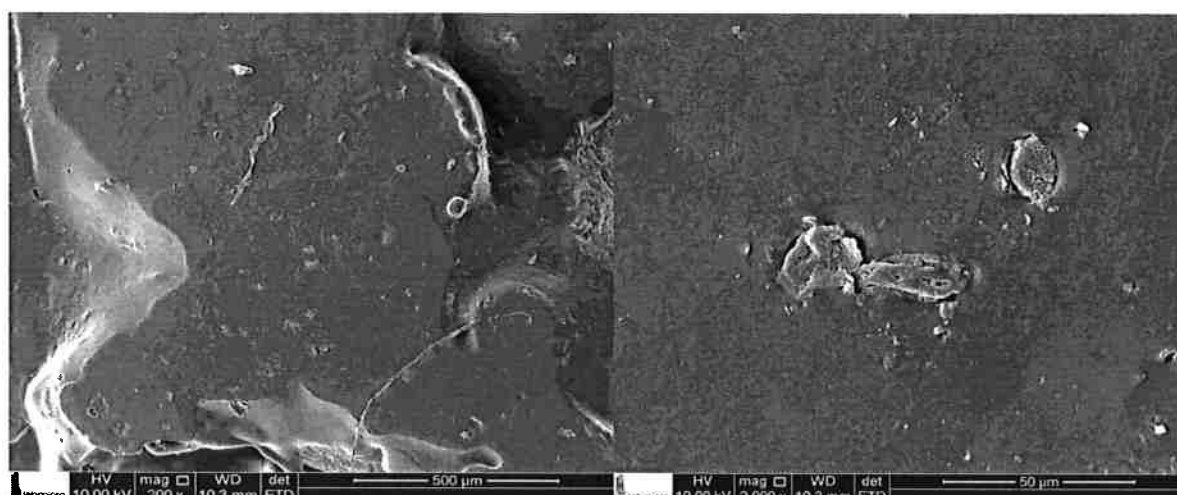


Figura 28. Imagens da superfície da amostra M10-0 após prensagem.

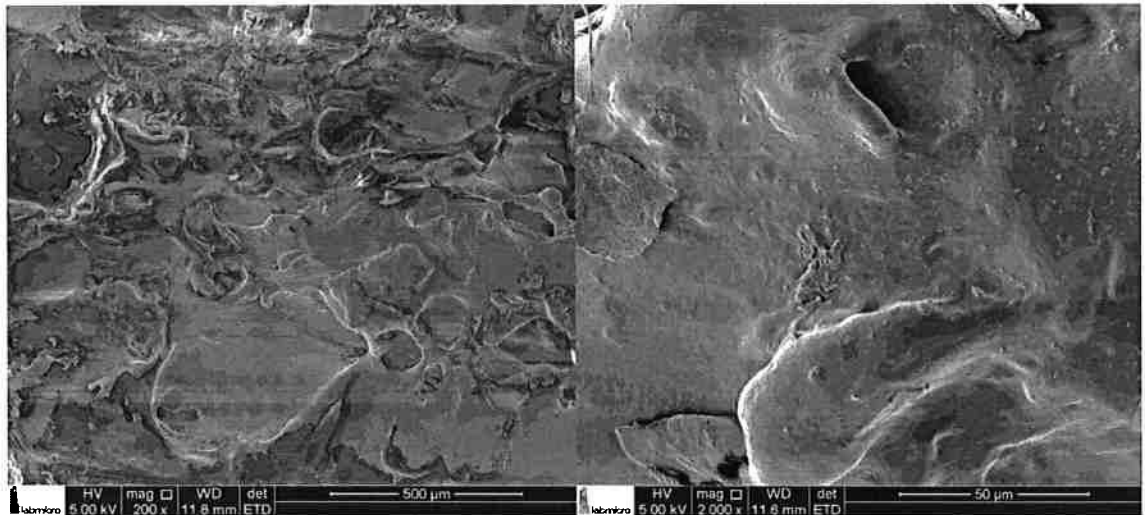


Figura 29. Imagens da superfície da amostra M20-30 após prensagem.

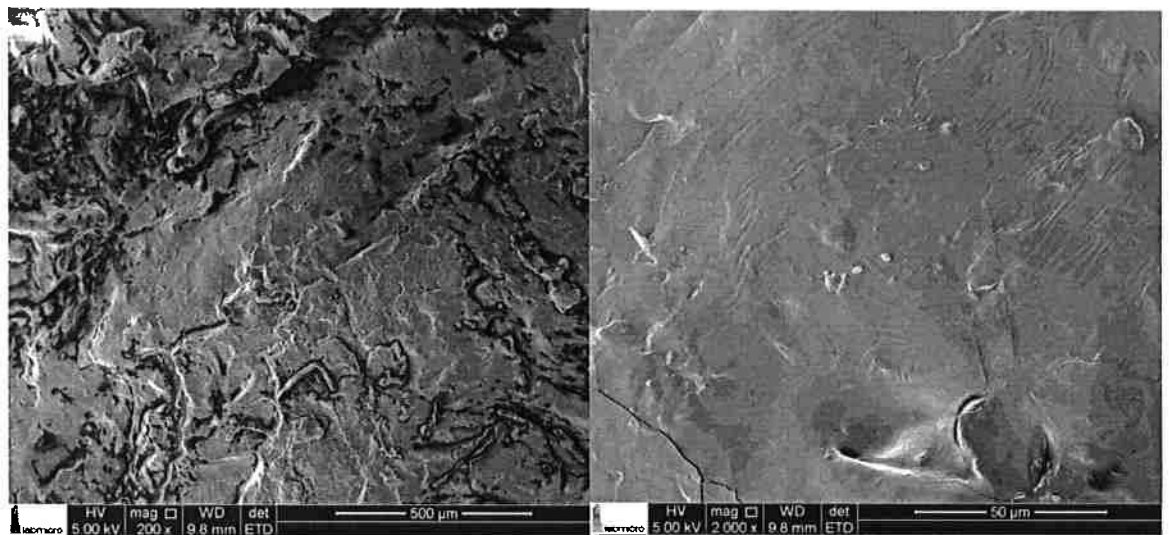


Figura 30. Imagens da superfície da amostra M05-40 após prensagem

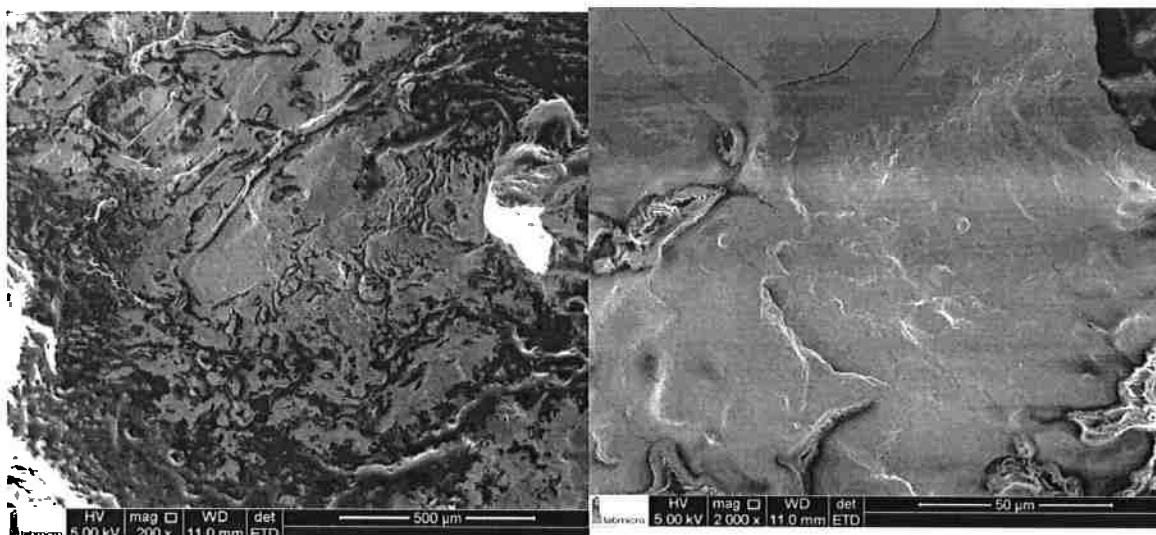


Figura 31. Imagens da superfície da amostra M10-40 após prensagem.

Como não ocorreram as vulcanizações das amostras durante a prensagem, em alguns casos não foi possível metalizar a amostra, o que impossibilitou a obtenção das imagens por meio do MEV. Por meio das imagens obtidas, é possível observar, quanto maiores os tempos de irradiação, melhor a compatibilidade da mistura do pó com o SBR.

## 5.8 Dureza

Foram obtidas 3 medidas de dureza, em diferentes posições, para cada amostra. Na tabela 7, estão presentes as três medidas de dureza, assim como a média destas.

Tabela 7. Medidas das durezas obtidas para cada amostra.

| Manta  | Dureza 1 | Dureza 2 | Dureza 3 | Média |
|--------|----------|----------|----------|-------|
| M5-0   | 10       | 9        | 6        | 8     |
| M10-0  | 2        | 2        | 0        | 1     |
| M20-0  | 7        | 15       | 6        | 9     |
| M5-30  | 6        | 9        | 5        | 7     |
| M10-30 | -        | -        | -        | 0     |
| M20-30 | 9        | 8        | 4        | 7     |
| M5-40  | 3        | 7        | 11       | 7     |
| M10-40 | 5        | 1        | 15       | 7     |
| M20-40 | 1        | 0        | 5        | 2     |



Comparando-se novamente os valores obtidos, com os valores das temperaturas médias finais da amostra, é possível observar que quando ocorre um aumento da temperatura média final, ocorre uma diminuição da dureza.

## 6 Conclusões

Por meio da irradiação da borracha do pó de pneu e por sua caracterização, foi possível observar que a temperatura final da amostra apresentou maior influência em suas propriedades do que o tempo de irradiação. Assim, o tempo de irradiação necessário para a desvulcanização total da amostra deve ser superior a 40 segundos para que a amostra obtenha temperaturas superiores à 100°C. Segundo a literatura, este tempo é próximo de 5 minutos.

Por meio da caracterização das mantas dos pós de pneu incorporados ao SBR, foi possível observar que, quanto maior o tempo de irradiação para uma mesma quantidade de pó presente na mostra, maior a compatibilidade da mistura.

Para experimentos futuros devem ser produzidas mantas com aceleradores de vulcanização. Com a vulcanização da amostra, haverá a viabilidade de realização de ensaios que caracterizem as propriedades mecânicas desta nova mistura, como ensaios de tração e compressão e ensaios de reometria com resultados mais precisos. Será viável também a análise por meio do microscópio eletrônico de varredura, com maior precisão. Neste experimento, estes ensaios foram inviabilizados, devido à não vulcanização das amostras.

As irradiações foram realizadas em fornos de microondas convencionais. Para verificação da sua utilização em escala industrial, devem ser utilizados os microondas industriais. Os fornos de microondas desenvolvidos para trabalhos laboratoriais possuem dispositivos de segurança como: sensores de gases na

cavidade, porta retrátil para alívio de pressão e auto-fechamento e frascos reacionais capazes de suportar elevadas pressões (até 100 atm), altas temperaturas (até 260°C) e inércia química frente a ácidos concentrados, não presentes nos microondas convencionais.

## 7 Referências Bibliográficas

- [1] Karabork, Fazliye & Pehlivan, Erol & Akdemir, Ahmet. (2014). **Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites**. Journal of Polymer Engineering. 34. . 10.1515/polyeng-2013-0330.
- [2] Sousa, F. D., Scuracchio, C. H., Hu, G.-H., & Hoppe, S. (11 de Março de 2017). **Devulcanization of waste tire rubber by microwaves**. *Polymer Degradation and Satability* .
- [3] Canevarolo, S. V. (2002). **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda,.
- [4] - Hofmann W., **Rubber Technology Handbook**, Hanser, New York, 1989.
- [5] Grison, P. É. (2010). **Borracha e seus Aditivos**. Porto Alegre, RS: Letra e Vida.
- [6] Morton, M. (1999). **Rubber Technology**. Kluwer Academic Publishers.
- [7] Takeshi Amari, Nickolas J Themelis, Iddo K Wernick, **Resource recovery from used rubber tires**, In Resources Policy, Volume 25, Issue 3, 1999, Pages 179-188, ISSN 0301-4207, [https://doi.org/10.1016/S0301-4207\(99\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0301-4207(99)00025-2).
- [8] (11 de Junho de 2013). Acesso em 21 de Outubro de 2017, disponível em <http://www.ecodesenvolvimento.org/posts/2013/junho/maior-aterro-de-pneus-do-mundo-e-visto-do-espaco?tag=rrr>

[9] COSTA, Helson M. da et al . **Aspectos históricos da vulcanização**. Polímeros, São Carlos , v. 13, n. 2, p. 125-129, June 2003 . Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282003000200011&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000200011&lng=en&nrm=iso)>. access on 3 Nov. 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000200011>.

[10] Oliveira, Maria Aparecida de Souza, Cassu, Silvana Navarro, Mello, Sandra Aparecida Coelho de, & Dutra, Jorge Carlos Narciso. (2016). **Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural**. *Polímeros*, 26(spe), 43-48. Epub 2016. <https://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2051>

[11] Scuracchio, Carlos H., Waki, Daniel A., & Bretas, Rosario E. S.. (2006). **Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas**. *Polímeros*, 16(1), 46-52. <https://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000100011>

[12] CHRISTOFI, N.; GEOFFREY, J.; EDWARD, D. **Rubber Treatment Method**. US Patente 2006/0293398 A1, 28 dec. 2006.

[13] ADHIKARI, B., DE,; MAITI, S. **Reclamation and Recycling of Waste Rubber**. Progress in Polymer Science, v. 25, n.7, p.909-948,2000.

[14] Patterson, L. M. (2004). **Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies**. California: CalRecovery, Inc.

[15] ROSINI, Fabiana; NASCENTES, Clésia C.; NOBREGA, Joaquim A.. **Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas**. Quím. Nova, São Paulo , v. 27, n. 6, p. 1012-1015, Dec. 2004 . Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-)

[40422004000600028&lng=en&nrm=iso>](https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600028). access on 1 Dec. 2017.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000600028>.

[16] Amari T.; Themelis, N. J. and Wernick, K. W. - "**Resource recovery from used rubber tires**" Resources Policy, Vol. 25, pags. 179–188, (1999).

[17] Jr., S. V. (2003). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora.

[18] Notas de aula da professora Dr. Ticiane Sanches Valera professora de Reologia dos Materiais da Escola Politécnica da USP.