

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

Pó de Borracha Reutilizado na Confecção de Compostos de Borracha Natural
para a Produção de Peças de Engenharia do Setor Automotivo

Davi Felipe Pessoa

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

Pó de Borracha Reutilizado na Confecção de Compostos de Borracha Natural
para a Produção de Peças de Engenharia do Setor Automotivo

Davi Felipe Pessoa
Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS e na empresa Dana Indústrias Ltda., dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração
Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2012

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

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dimitrios Samios – UFRGS/IQ

Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana – UFRGS/EE/PPGE3M

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – UFRGS/EE/PPGE3M

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho à minha esposa Silvana
e aos meus pais Renato e Lúcia

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Jesus, toda honra, glória e louvor.

À minha esposa Silvana, por seu amor, incentivo, auxílio, carinho e compreensão.

Aos meus pais Renato e Lúcia, por todo amor, carinho, e dedicação na minha criação, mostrando-me a importância do estudo.

Aos meus sogros, Érico e Silvia, pelo carinho, amizade e confiança.

Ao meu irmão Daniel, aos meus avôs, tios e primos pela amizade.

Ao Érico Júnior e à Mariana pela amizade e exemplo de dedicação à vida acadêmica.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela seriedade e competência também no ensino de pós-graduação.

Aos professores do PPGE3M pela dedicação e transmissão de conhecimentos.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte, pelo incentivo, dedicação, empenho e ajuda.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (Lapol) pelo auxílio prestado na realização dos ensaios de DSC, TGA, FTIR e MEV.

À empresa Dana Indústrias Ltda. pelos materiais e infra-estrutura usados na realização do trabalho.

À Diretora de Engenharia da empresa Dana Indústrias Ltda., Roseane Campos, pela confiança no sucesso da realização deste trabalho.

Ao colega e Mestre Marco Antônio Menezes Bandeira, pela amizade, colaboração, incentivo e discussões profícuas sobre elastômeros.

Ao colega Vainer Valerão, pelo auxílio na preparação dos compostos elastoméricos.

À colega Cláudia Rocha, pela paciência, dedicação e auxílio na realização dos ensaios laboratoriais.

Ao colega Édson Machado pelo auxílio na realização dos ensaios experimentais.

À empresa Micropol Tecnologia Ltda., em especial à Clair Puffal, pela moagem criomecânica dos resíduos de borracha.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Parte dos resultados desta dissertação foi apresentada no CONGRESSO 2010 SAE BRASIL em São Paulo, cujo trabalho recebeu o Prêmio Gabriel Gueler relativo ao melhor trabalho voltado ao meio ambiente apresentado no Congresso.

PESSOA, D. F.; BANDEIRA, M. A. M.; CAMPOS, R. S.; FORTE, M. M. C. "Evaluation of the Influence of Recycled Rubber Powder in the Natural Rubber Compound Properties for Engineering Parts of the Automotive Sector", CD do SAE BRASIL CONGRESSO 2010, paper nº 2010-36-01131, São Paulo, 2010.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Desenho ilustrativo das folhas e sementes da árvore <i>Hevea brasiliensis</i> [11].....	7
Figura 2.2:	Imagem in loco da extração do látex por meio de cortes na casca da árvore <i>Hevea brasiliensis</i>	8
Figura 2.3:	Exemplo de peças técnicas de veículos automotores fabricadas em material elastomérico	11
Figura 4.1:	Fluxo do processo de obtenção do PB por moagem criomecânica.....	29
Figura 4.2:	Fluxograma das etapas de adição e mistura dos ingredientes dos compostos elastoméricos.....	31
Figura 4.3:	Imagem (a) e croqui (b) do corpo-de-prova utilizado para os ensaios de fadiga (dimensões em mm)	32
Figura 4.4:	Atuador hidráulico linear (MTS série 244) utilizado nos testes de fadiga	36
Figura 5.1:	Termograma de TGA do composto elastomérico referência	38
Figura 5.2:	Termograma de TGA do PB 40 mesh	39
Figura 5.3:	Termograma de TGA do composto NR60PB40.....	40
Figura 5.4:	Espectro no infravermelho do composto elastomérico referência.....	41
Figura 5.5:	Espectro no infravermelho do PB 40 mesh.....	41
Figura 5.6:	Termograma de DSC do composto elastomérico referência	42
Figura 5.7:	Termograma de DSC do PB 40 mesh	42
Figura 5.8:	Distribuições dos tamanhos de partículas dos PB analisados por peneiras.....	43
Figura 5.9:	Espectro da distribuição do tamanho de partícula do PB 40 mesh obtido por difração de laser.....	44

Figura 5.10: Espectro da distribuição do tamanho de partícula do PB 80 mesh obtido por difração de laser.....	45
Figura 5.11: Micrografia de MEV do pó de borracha de 40 mesh.....	46
Figura 5.12: Micrografia de MEV do pó de borracha de 80 mesh.....	47
Figura 5.13: Microscopia eletrônica de varredura de uma partícula do PB de 40 mesh apresentando fissura.....	47
Figura 5.14: Micrografia de MEV da secção da fratura do composto NR20PB40.....	48
Figura 5.15: Viscosidade Mooney dos compostos de NR em função da quantidade de PB	48
Figura 5.16: Tempo de segurança e tempo ótimo de cura dos compostos de NR em função da quantidade de PB	49
Figura 5.17: Torque máximo e mínimo dos compostos de NR em função da quantidade de PB	51
Figura 5.18: Dureza dos compostos de NR em função da quantidade de PB.....	52
Figura 5.19: Tensão vs deformação dos compostos formulados com PB de 40 mesh.....	53
Figura 5.20: Tensão vs deformação dos compostos formulados com PB de 80 mesh.....	54
Figura 5.21: Tensão de ruptura (uniaxial) dos compostos de NR em função da quantidade de PB.....	55
Figura 5.22: Alongamento de ruptura (uniaxial) dos compostos de NR em função da quantidade de PB.....	55
Figura 5.23: Módulos a 100% e 300% (uniaxial) dos compostos de NR em função da quantidade de PB.....	56
Figura 5.24: Resistência ao rasgo dos compostos de NR em função da quantidade de PB	57

Figura 5.25: Resistência à propagação do rasgo dos compostos de NR em função da quantidade de PB.....	58
Figura 5.26: Tensão de ruptura (uniaxial) dos compostos de NR antes e após o envelhecimento térmico em função da quantidade de PB.....	59
Figura 5.27: Alongamento de ruptura (uniaxial) dos compostos de NR antes e após o envelhecimento térmico em função da quantidade de PB	60
Figura 5.28: Dureza dos compostos de NR antes e após o envelhecimento térmico em função da quantidade de PB.....	60
Figura 5.29: Vida em fadiga dos compostos de NR em função da quantidade de PB	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tipos e características das borrachas naturais brasileiras exigidas pela norma ABNT - NBR 11597 [14].....	9
Tabela 2.2: Tipos e características das borrachas naturais segundo o novo processo de granulação [7].....	10
Tabela 4.1: Materiais, nomenclatura e procedência, utilizados no trabalho	27
Tabela 4.2: Formulação dos compostos elastoméricos a base de NR.....	30
Tabela 4.4: Tempo e temperatura de reticulação utilizados na preparação dos corpos-de-prova dos compostos de NR.....	32

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM -	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
SBR -	Copolímero (estireno- butadieno)
BR -	Polibutadieno
EPDM -	Terpolímero (etileno-propileno-monômero dieno)
NBR -	Poli (acrinolitrila-butadieno)
NR -	<i>Natural Rubber</i> (Borracha Natural)
ABNT -	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CCB -	Crepe Claro Brasileiro
FCB -	Folha Clara Brasileira
GCB -	Granulado Claro Brasileiro
CEB -	Crepe Escuro Brasileiro
GEB -	Granulado Escuro Brasileiro
SMR -	<i>Standard Malaysian Rubber</i> (Borracha Padrão Malasiano)
IRP -	Índice de Retenção de Plasticidade
T_g -	Temperatura de transição vítrea
t_{90} -	Tempo ótimo de cura para obtenção de 90% de reticulação do composto
t_{s1} -	Tempo de segurança
M_L -	Torque mínimo
M_H -	Torque máximo
TR -	Tensão de Ruptura
AR -	Alongamento de Ruptura
M100 -	Módulo a 100% de deformação
M300 -	Módulo a 300% de deformação
$\tan\delta$ -	Tangente delta
DPC -	Deformação permanente por compressão

CBS -	N-ciclohexil-2-benzotiazolsufenamida
PB -	Pó de Borracha
phr -	<i>Parts per hundred of rubber</i> (partes por cem de borracha)
cdp -	Corpos-de-prova
RPR -	Resistência à Propagação do Rasgo
TGA -	<i>Termogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
FTIR -	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infra Vermelho)
DSC -	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
MEV -	Microscopia Eletrônica por Varredura
d ₁₀ -	Diâmetro abaixo do qual há 10% de partículas de menor tamanho
d ₅₀ -	Diâmetro abaixo do qual há 50% de partículas de menor tamanho
d ₉₀ -	Diâmetro abaixo do qual há 90% de partículas de menor tamanho

RESUMO

Devido à estrutura altamente reticulada e presença de antidegradantes, os produtos de borracha não são termorecicláveis e não decompõem com facilidade. Assim o descarte inadequado de produtos de borracha no meio ambiente tem gerado sério problema ambiental. Portanto, a reciclagem do pó de borracha de pneus ou de outros artefatos e uso como matéria-prima em novos compostos elastoméricos é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de projetos tecnológicos sustentáveis. Com o objetivo de viabilizar tecnicamente a reciclagem de produtos elastoméricos na fabricação de peças de engenharia do setor automotivo, foi investigado neste trabalho o uso de pó de borracha (PB) em formulações de compostos de borracha natural (NR). Foram avaliados nove compostos elastoméricos de NR com até 120 phr de PB, comparativamente a um composto de NR referência usado na fabricação de peças automotivas. Foram utilizadas duas granulometrias de PB obtidos por moagem criomecânica com diferente tamanho de partículas (40 e 80 mesh). A granulometria do PB foi avaliada em peneiras vibratórias e por difração de laser. Os compostos de NR/PB foram avaliados por FTIR e TGA, e as características de cura determinadas por análise reológica e DSC. As propriedades mecânicas dos compostos de NR/PB foram avaliadas em ensaios de tração uniaxial e a morfologia da secção da fratura por MEV. A degradação térmica dos compostos de NR/PB foi avaliada pela análise comparativa das propriedades mecânicas antes e após o envelhecimento térmico a 70°C durante 70 horas. A durabilidade em fadiga dos compostos de NR/PB foi analisada em ensaios de tração e compressão com carregamentos cíclicos. Os resultados obtidos mostraram que a quantidade e o tamanho do pó de borracha tem influência direta nas propriedades mecânicas, propriedades de cura e durabilidade em fadiga do composto de NR/PB. Quantidades significativas de pó de borracha podem ser adicionadas ao composto de NR com pequena redução no desempenho do produto, o que mostra ser totalmente viável o uso de pó de borracha em peças técnicas elastoméricas do setor automotivo.

ABSTRACT

Due to the cross-linked structure and the presence of antidegradants, rubber products decomposition is very hard and the disposal of waste material has been caused many environmental problems. Therefore, rubber recycling and the use of it as raw material in fresh rubber compounds are strongly necessary to achieve more sustainable technological projects. The efforts of this study were based on supporting technically the application of recycled rubber material in the manufacture of automotive engineering parts. Thus, the use of reused rubber powder (PB) in natural rubber (NR) compounds was investigated. Nine NR compounds with up to 120 phr were evaluated comparatively to a NR compound already used in technical goods production. PB with particle size of 40 and 80 mesh obtained by cryomechanical grinding was evaluated, and the PB particle size distributions were characterized by vibratory sieves and laser diffraction. The NR/PB compounds were evaluated by FTIR and TGA, and the cure characteristics by rheological and DSC analysis. The mechanical properties were determined by stress strain tests and the morphology evaluated by MEV. The thermal degradation of the NR/PB compounds was assessed by their mechanical properties before and after thermal ageing at 70 °C during 70 hours. The fatigue life was evaluated by tensile and compressive tests with cyclic loading. The results showed that both the size and amount of PB rubber powder have had influence on the NR/PB compound mechanical and cure properties and fatigue durability. NR compounds with huge amounts of rubber powder could be obtained with no appreciable effect on the properties values which are still acceptable for the technological application evaluated.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Problemática Ambiental	3
2.2 Elastômeros e Compostos Elastoméricos	4
2.2.1 Borracha Natural (NR) - Breve Histórico	5
2.2.2 Composição, Obtenção e Tipos de Borracha Natural	6
2.3 Elastômeros e a Indústria Automotiva	10
2.4 Reciclagem de Elastômeros	11
2.4.1 Processo Físico de Reciclagem de Borrachas	12
2.4.1.1 Processo Mecânico e Processo Criomecânico	12
2.4.1.1.1 Reciclagem de Borracha pelo Processo Mecânico e Criomecânico	14
2.4.1.1.2 Aplicações de Reciclados	18
2.4.1.2 Processo de Reciclagem por Ultra-Som	19
2.4.1.3 Processo de Reciclagem por Microondas	20
2.4.2 Processo Biológico de Reciclagem de Borracha	21
2.4.3 Processo Químico de Reciclagem de Borracha	21
2.4.4 Processo De-Link de Reciclagem de Borracha	23
2.4.5 Processo de Reciclagem por Tratamento de Superfície	23
2.4.6 Processo Energético de Reciclagem de Borracha	24
2.4.7 Processo de Reciclagem por Pirólise	25
3 OBJETIVOS	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Materiais Utilizados	27
4.2 Preparação dos Compostos Elastoméricos	29
4.3 Obtenção dos Corpos-de-Prova	31
4.4 Análise e Testes Físicos dos Materiais Utilizados	33
4.4.1 Distribuição de Tamanho de Partículas por Peneiras	33

4.4.2	Distribuição de Tamanho de Partículas por Difração de Laser	33
4.4.3	Análises Termogravimétricas (TGA)	33
4.4.4	Espectrometrias de Infra Vermelho (FTIR)	33
4.4.5	Calorimetrias Diferenciais de Varredura (DSC).....	34
4.4.6	Análise Reológica	34
4.4.7	Ensaio de Dureza.....	34
4.4.8	Ensaio de Tração Uniaxial	34
4.4.9	Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV).....	35
4.4.10	Ensaio de Resistência ao Rasgo.....	35
4.4.11	Ensaio de Resistência à Propagação do Rasgo	35
4.4.12	Ensaio de Viscosidade Mooney	35
4.4.13	Ensaio de Envelhecimento Térmico	35
4.4.14	Ensaio de Fadiga	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Caracterização da Matéria-Prima Utilizada e dos Compostos Elastoméricos.....	37
5.1.1	Compostos Elastoméricos e Pó de Borracha.....	37
5.1.2	Polímero Base do Composto Referência e PB 40 mesh.....	40
5.2	Reticulação de Cadeias do Composto Referência e do PB.....	41
5.3	Distribuição do Tamanho de Partículas do PB por Peneiras e por Difração de Laser.....	43
5.4	Análise Morfológica dos Compostos de NR/PB	45
5.5	Análise da Viscosidade Mooney dos Compostos de NR/PB.....	48
5.6	Análise Reológica dos Compostos de NR/PB.....	49
5.7	Análise da Dureza dos Compostos de NR/PB	51
5.8	Características Físico-Mecânica dos Compostos de NR/PB.....	52
5.9	Resistência ao Rasgo e Propagação do Rasgo dos Compostos de NR/PB	57
5.10	Análise da Alteração das Propriedades Físico-Mecânica dos Compostos de NR/PB após Envelhecimento Térmico.....	58
5.11	Resistência à Fadiga dos Compostos de NR/PB.....	60
5.12	Considerações Finais.....	64
6	CONCLUSÕES.....	63
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
	APÊNDICES	72

1 INTRODUÇÃO

O esgotamento de recursos naturais tem se tornado um motivo de preocupação para toda a sociedade, frente à necessidade de preservação do meio ambiente pelo uso de tecnologias mais sustentáveis. Por esse motivo, a reciclagem de materiais e produtos deverá ser a ferramenta mais utilizada para atingir a sustentabilidade, bem como a preservação de fontes não renováveis de energia. Assim, cada vez mais os projetos envolvendo serviços, produtos e processos produtivos deverão ser ambientalmente corretos.

Em certos produtos de engenharia, os materiais elastoméricos são imprescindíveis para se atingir as propriedades necessárias viabilizando o desenvolvimento e uso de uma variedade de produtos tecnológicos. Um exemplo de produtos tecnológicos de grande impacto mercadológico e social que requerem a aplicação de compostos elastoméricos é o caso de artefatos técnicos utilizados na indústria automotiva. O grande volume de descarte de peças ou materiais poliméricos termorrígidos, não facilmente recicláveis e inservíveis, como pneus e peças técnicas elastoméricas, passaram a ser motivo de preocupação devido ao grande impacto ambiental, bem como social, gerado. Uma solução para esse problema é o reaproveitamento dos artefatos elastoméricos descartados ou inservíveis, fazendo com que os mesmos retornem à cadeia produtiva, minimizando a poluição ambiental e favorecendo um melhor aproveitamento das matérias-primas de fontes não renováveis.

A manufatura de produtos elastoméricos envolve o processo de reticulação, uma reação irreversível entre o elastômero, agentes de cura e outros compostos químicos, produzindo ligações cruzadas entre as macromoléculas do elastômero formando uma rede química tridimensional [1]. A existência dessa estrutura reticulada nos elastômeros convencionais impossibilita a reciclagem destes por simples reprocessamento térmico do material, como utilizada na reciclagem de materiais termoplásticos. Um dos métodos mais atrativos para reciclagem de compostos de borrachas é a moagem e granulação dos produtos de borracha e reutilização do resíduo ou

pó de borracha como matéria-prima em novos compostos elastoméricos. Nesse contexto, o presente trabalho apresenta um estudo sobre a reutilização de pó de borracha de artefatos elastoméricos ou produtos de borracha não mais em serviço, e desta forma visa também reduzir o impacto ambiental gerado pelo descarte dos mesmos no meio ambiente. Com o objetivo de reciclar produtos elastoméricos descartados na produção de peças técnicas automotivas, pó de borracha obtido por processo criomecânico foi utilizado como carga em formulação de composto de borracha natural (NR) usado na linha produção de peças técnicas do setor automobilístico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Esta revisão contém uma rápida descrição sobre a problemática ambiental devido ao descarte de produtos elastoméricos no meio ambiente, e dentre os elastômeros aborda as características da borracha natural, utilizada neste trabalho, e sua aplicação em peças técnicas na indústria automobilística. Também descreve os principais métodos de reciclagem de elastômeros.

2.1 Problemática Ambiental

Devido às propriedades ímpares da borracha, e à expansão da indústria automotiva, a utilização dos elastômeros vem crescendo tanto a âmbito internacional como nacional. Mundialmente, entre os anos de 1995 e 2008, o consumo total de elastômeros teve um acréscimo de 52,3%, passando de 14,8 para 22,6 milhões de toneladas. No Brasil, nesse mesmo período, o consumo de borracha natural cresceu de 123 para 341 mil toneladas, representando uma evolução de 177%. Já o incremento no consumo da borracha sintética, no mercado interno, foi de 38%, passando de 273 para 377 mil toneladas [2].

Na fabricação de peças elastoméricas, estima-se que é utilizado, em média, 50% de elastômero e 50% de outros ingredientes, e que são gerados 10% de resíduos inerentes ao processo de fabricação [3], que são provenientes de rebarbas e canais de injeção. Comparando-se essa porcentagem de geração de resíduo com os valores da produção de compostos elastoméricos, verifica-se que mundialmente, no ano de 2008, foram gerados, os alarmantes, 4,5 milhões de toneladas de resíduos de borracha, já no Brasil, nesse mesmo período, esse volume foi de 144 mil toneladas apenas durante o processo de produção de produtos elastoméricos.

A maior preocupação, devido ao grande volume de geração de resíduos, envolve os pneus inservíveis. Nos países industrializados a produção de resíduo de borracha de pneus é aproximadamente equivalente a 1 pneu/habitante/ano [4], e no Brasil este corresponde a 0,26

pneu/habitante/ano. Este último valor remete a um volume anual de aproximadamente 49 milhões de carcaças de pneus inservíveis de automóveis de passeio no Brasil [5].

A falta de interesse comercial na reciclagem de pneus usados levou a formação de grandes depósitos destes, ou amontoados enormes de pneus ao ar livre. Estes depósitos acarretam graves problemas de saúde pública, uma vez que o acúmulo de água das chuvas no interior dos mesmos permite a procriação e multiplicação de larvas e mosquitos. E ainda, a disposição de resíduos de borracha no meio ambiente pode levar a contaminação do solo, em razão de muitos dos ingredientes, como estabilizantes, retardantes de chama e plastificantes, que são adicionados ao composto de borracha, possuir baixa massa molar, possibilitando a migração desses ingredientes para o meio ambiente [6].

2.2 Elastômeros e Compostos Elastoméricos

Os elastômeros, também conhecidos como borrachas, são materiais poliméricos que se distinguem por sua característica única em sofrer grandes deformações, seguida de retração instantânea, especialmente quando reticulados, quase completa quando a força que causou tal deformação é retirada [7]. E são materiais com elevada massa molecular que podem ser reticuladas para formar uma rede tridimensional [8].

A ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D 1566 [9], além de definir a borracha como sendo um material capaz de recuperar a sua forma rapidamente após sofrer grandes deformações, descreve que o material pode ser, ou já é, modificado para um estado que é essencialmente insolúvel, porém podendo inchar, em alguns solventes, como o benzeno, metil etil cetona, ou etanol-tolueno.

As propriedades mecânicas das borrachas são originadas de cadeias moleculares que são organizadas em uma rede reticulada. Quando o material não está sujeito a carregamentos externos, os segmentos moleculares entre os pontos de reticulação estão randomicamente enrolados. Quando a força é aplicada, a deformação é principalmente alcançada por movimentos locais

dos segmentos moleculares que tomam nova forma, as quais são estiradas na direção da tensão [8].

Um composto elastomérico caracteriza-se pela mistura e processamento de diferentes componentes, sendo que cada composição gera um material com diferentes propriedades. Cada composto ou componente utilizado na mistura, denominado ingrediente da formulação elastomérica, possui função específica. [7].

Compostos de borracha são muito complexos, envolvem muitas interações e incluem diversas maneiras de obtenção das propriedades requeridas e objetivos econômicos [10].

Os compostos elastoméricos apresentam ampla faixa de propriedades que variam conforme sua formulação [7]. Estas formulações não são simples e usualmente envolvem a cuidadosa seleção de muitos materiais, como: elastômero base ou blenda elastomérica, cargas, óleos, aceleradores de cura, agentes de cura, antioxidantes, antiozonantes, retardantes de chama e auxiliares de fluxo [10].

A seleção do elastômero tem a maior influência nas propriedades do material, existindo mais de 30 tipos distintos deste material. No entanto, pode haver centenas de variações do mesmo tipo de borracha. Por exemplo, existem pelo menos 150 diferentes variações de SBR (copolímero (estireno-butadieno)), 50 de BR (polibutadieno), 150 de EPDM (terpolímero (etileno-propileno-monômero dieno)), 280 de NBR (poli (acrilonitrila-butadieno)), e 100 de borracha silicone [10].

2.2.1 Borracha Natural (NR) - Breve Histórico

Devido as suas excelentes propriedades mecânicas, a borracha natural (NR) apresenta vasta aplicação na indústria automotiva e é considerado um elastômero de uso geral.

A borracha natural era a única fonte de material elastomérico até o desenvolvimento dos polímeros sintéticos, o que ocorreu no início do século vinte. O primeiro registro da NR que se tem conhecimento foi com a chegada dos europeus na América do Sul. Eles observaram a população local

brincando com uma bola feita com o material que escorria de certas árvores quando a sua casca era cortada [8].

Em Londres no ano de 1830, Thomas Hancock desenvolveu o que pode ser chamado de a primeira máquina misturadora interna de borracha, possibilitando que o material ficasse mais macio e desta maneira mais fácil de ser processado [1]. Porém, os primeiros produtos produzidos com a borracha apresentavam um grande problema, eles se tornavam rígidos no inverno e flexíveis e pegajosos no verão [8].

Em 1839 nos Estados Unidos, Charles Goodyear descobriu que quando a borracha era aquecida com enxofre, tornava-se mais resistente, mais elástica, e o mais importante, a borracha não era mais suscetível a trocas de temperatura [1]. Goodyear, por acaso, visitou o estoque de produtos de borracha da Roxbury Company em Nova York, em meados de 1832, tornando-se obcecado pelos problemas que envolviam a manufatura da borracha. Com o prosseguimento de suas pesquisas, acidentalmente, ele aqueceu a combinação de borracha virgem com enxofre e chumbo, e a borracha vulcanizada foi originada [11]. O processo ficou conhecido como vulcanização e muitos artigos puderam ser fabricados originados de borracha mastigada [8]. Com a descoberta também veio os esforços de Charles Goodyear para realizar a reciclagem de resíduos de borracha curada por meio de um processo de moagem [1].

Em 1888, o primeiro pneumático foi patenteado por John Dunlop na Inglaterra. Até 1890 a produção de borracha era baixa, apresentava elevado custo e a única origem do elastômero era de remotas florestas na América do Sul. Em 1870, Henry Wickham coletou sementes da árvore *Hevea brasiliensis* do Brasil, ele as semeou em Londres e iniciou a plantação no Sirilanka, Malásia e Vietnã. Em 1920, estes países produziram 90% do fornecimento mundial de borracha. Após isso, outros países com Índia, Tailândia, Filipinas e Indonésia tornaram-se produtores [8].

2.2.2 Composição, Obtenção e Tipos de Borracha Natural

A borracha natural pode ser extraída de mais de duzentas diferentes espécies de plantas, incluindo exemplos surpreendentes como a flor

chamada dente-de-leão. Porém, somente uma fonte, a árvore *Hevea brasiliensis* (seringueiras), é comercialmente significativa na extração da borracha [12]. A Figura 2.1 apresenta a imagem das folhas e sementes desse vegetal.



Figura 2.1: Desenho ilustrativo das folhas e sementes da árvore Hevea brasiliensis [11].

Esse elastômero é constituído basicamente de unidades estruturais tipo cis-1,4-poliisopreno [4], $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, um hidrocarboneto de fórmula $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, em que n tem o valor aproximado de 1.500 e é resultado da polimerização do cis-isopreno por adição nos carbonos 1 e 4, com configuração cis [7].

A borracha natural é um elastômero insaturado que apresenta elevado peso molecular com larga distribuição, alta viscosidade e cristaliza a temperaturas inferiores a 15°C. As propriedades desse elastômero são influenciadas por fatores climáticos, solo, classes e processos de produção [13].

Além do polímero, estão presentes na borracha natural várias substâncias químicas, tais como proteínas, compostos resinosos, umidade, entre outras, que lhe conferem algumas características indesejadas, como, por exemplo, o odor [13].

A produção da borracha natural inicia-se com a plantação de árvores. Na casca destas árvores são realizadas fendas para possibilitar o fluxo da seiva leitosa, chamada látex [11], conforme apresentado na Figura 2.2. O

látex está contido no sistema de vasos lactíferos situados no córtex da árvore, formando um fecho helicoidal ascendente, que leva alimento para as partes superiores da planta [7].



Figura 2.2: Imagem in loco da extração do látex por meio de cortes na casca da árvore *Hevea brasiliensis*.

Após a execução das fendas, cerca de 80% do látex é coletado nas 3 ou 4 primeiras horas, em pequenas canecas fixadas no tronco da árvore, e usualmente tratada com amônia para prevenir a coagulação prematura. Este látex é levado às usinas onde, posteriormente, é peneirado e misturado com látex de outras procedências [7].

O material é então coagulado com ácido fórmico em grandes tanques. Após, o coágulo é prensado entre rolos para remoção do excesso de água [11]. Tipicamente o látex contém de 30-40% de borracha seca sendo processado em folhas, crepes e fardos [12]. Alguns setores da indústria da borracha utilizam o látex concentrado diretamente em alguns produtos como luvas médicas e preservativos [11].

O látex restante, que não foi coletado nas primeiras quatro horas, será coletado somente no dia seguinte para produção da borracha a partir de coágulos [7].

De acordo com o sistema utilizado para a sua preparação, as borrachas são divididas em dois grupos principais: processos convencionais (folhas defumadas e crepes) e novos processo de granulação [7]. As

borrachas naturais produzidas pelo processo convencional, no Brasil, chamadas de brasileiras, são classificadas e comercializadas com características padronizadas exigidas pela norma ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) - NBR 11597 [14]. Na Tabela 2.1, são apresentados os tipos de borrachas naturais brasileiras e características exigidas por esta norma.

Tabela 2.1: Tipos e características das borrachas naturais brasileiras exigidas pela norma ABNT - NBR 11597 [14]

Parâmetros	Tipos de Borracha									
	de látex						de coágulo			
	CCB-1	CCB-2	FCB-1	FCB-2	GCB-1	GCB-2	CEB-1	CEB-2	GEB-1	GEB-2
Índice de cor (Lovibond) máx.	6	---	6	---	6	---	---	---	---	---
Teor de voláteis % máx.	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Teor de Nitrogênio % máx.	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Teor de extrato à acetona % máx.	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Teor de sujidade % máx.	0,02	0,05	0,02	0,05	0,02	0,05	0,10	0,20	0,10	0,20
Teor de cinzas % máx.	0,50	0,60	0,50	0,60	0,50	0,60	0,75	1,00	0,75	1,00
Plasticidade inicial Wallace (Po) mín.	35	30	35	30	35	30	30	30	30	30
Índice de retenção de plasticidade (IRP) % mín.	60	60	60	60	60	60	50	40	50	40

CCB (Crepe Claro Brasileiro), FCB (Folha Clara Brasileira), GCB (Granulado Claro Brasileiro), CEB (Crepe Escuro Brasileiro) e GEB (Granulado Escuro Brasileiro).

A borracha natural produzida pelo novo processo de granulação é classificada internacionalmente em mais de 50 tipos. A avaliação da qualidade dos tipos de borracha é efetuada, principalmente, através de características tecnológicas determinadas por ensaios padronizados, o que permite um grau de padronização muito superior. Um maior controle de qualidade e uniformidade nas classificações foi adotado e os tipos de

borrachas naturais obtidos através deste novo processo de granulação estão especificados na Tabela 2.2 [7].

Tabela 2.2: Tipos e características das borrachas naturais segundo o novo processo de granulação [7]

Parâmetros	Tipos de Borracha					
	SMR-EQ	SMR-SL	SMR-5	SMR-10	SMR-20	SMR-50
Índice de cor (Lovibond) máx.	3,5	6	---	---	---	---
Teor de voláteis % máx.	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Teor de Nitrogênio % máx.	0,65	0,65	0,65	0,6	0,6	0,6
Sujidade máx. (retirada em peneiras de 44 µm de abertura) % máx.	0,02	0,05	0,05	0,10	0,20	0,50
Teor de cinzas % máx.	0,50	0,60	0,60	0,75	1,00	1,50
Plasticidade inicial Wallace (Po) mín.	30	30	30	30	30	30
Viscosidade Mooney ML (1+4), 100°C	---	---	---	45 - 70	45 - 70	45 - 70
* I.R.P. % mín.	60	60	60	50	40	30

SMR (*Standard Malaysian Rubber*), *IRP (Índice de Retenção de Plasticidade)

2.3 Elastômeros e a Indústria Automotiva

Os requisitos cada vez mais exigentes sejam por performance, conforto acústico, redução de vibrações ou redução de massa, tornam o desenvolvimento da tecnologia dos elastômeros cada vez mais importante na indústria automotiva, a qual é responsável pelo maior consumo deste tipo de material.

A indústria de pneumáticos é responsável pelo uso da maioria da produção de elastômeros, seja no mercado nacional ou internacional. Porém, a utilização deste material em veículos automotores, devido a suas inigualáveis propriedades elásticas e resistência a diversos fluídos, não se restringe apenas à utilização em pneumáticos. A borracha apresenta aplicação em diversos produtos como na vedação de diversos componentes, tais como cabeçotes, tampas de válvulas, cárter, eixos, coletores de

admissão, juntas homocinéticas, portas, janelas, entre outros. Destaca-se a aplicação também na redução de vibrações, que possibilitam o conforto de passageiros por meio do uso da borracha em peças como coxins de motor, coxins de suspensão, coxins de mancal de eixo cardan, entre outros. São apresentadas na Figura 2.3 diversas aplicações automotivas desse tipo de material em peças técnicas.

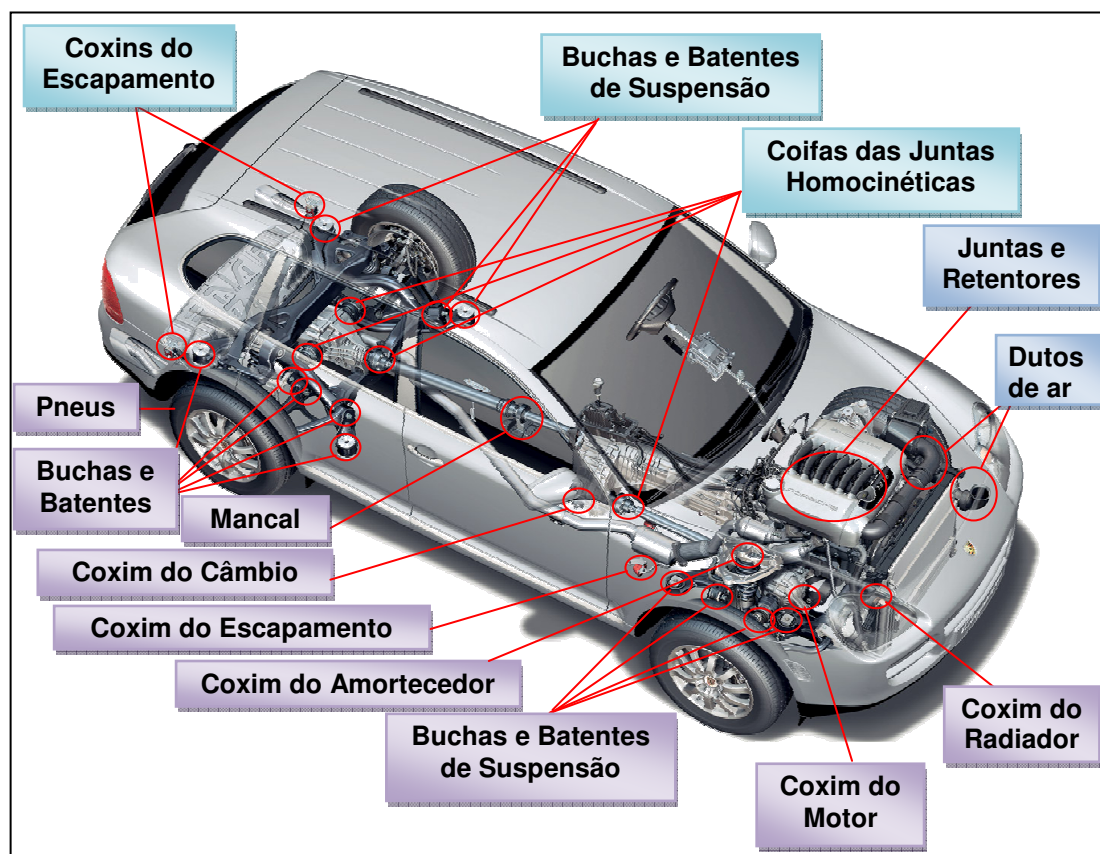


Figura 2.3: Exemplo de peças técnicas de veículos automotores fabricadas em material elástico.

2.4 Reciclagem de Elastômeros

A reciclagem da borracha pode ser realizada de duas maneiras. A primeira acontece com a granulação do material já reticulado e adição a novos compostos elastoméricos como carga ou na utilização para outros fins como em asfaltos e concretos. A segunda acontece por meio da desvulcanização do resíduo, que tem o objetivo de romper as ligações cruzadas carbono-enxofre (C-S) e enxofre-enxofre (S-S), podendo a borracha desvulcanizada ser revulcanizada com ou sem a adição de novos compostos

elastoméricos [6].

Os distintos processos de reciclagem de borracha podem ser classificados como: processo de reciclagem físico, processo de reciclagem biológico, processo de reciclagem químico, processo de reciclagem De-Link, processo de reciclagem por tratamento de superfície, processo de reciclagem energético e processo de reciclagem por pirólise.

2.4.1 Processo Físico de Reciclagem de Borracha

O processo de reciclagem físico da borracha é realizado com o auxílio de energia externa. Nesse processo é necessário o rompimento da rede tri-dimensional da borracha na presença de diferentes fontes de energia. Existem diferentes tipos de reciclagem de borracha pelo processo físico: mecânico, criomecânico, ultrasônico e microondas [6].

2.4.1.1 Processo Mecânico e Processo Criomecânico

A técnica mecânica de reciclagem de resíduos de borracha é considerada um método de baixo custo que ocorre à temperatura ambiente, gerando partículas com formato irregular de dimensões entre 10 mesh (2.000 μm) e 40 mesh (425 μm) [15]. Partículas com dimensões milimétricas de borracha, geralmente provenientes de um moinho de facas, são refinadas em um moinho de rolos estriados. A borracha moída passa por uma peneira para o controle da granulometria, e as partículas que não estão no tamanho desejável, retornam para a moagem. Devido ao elevado atrito e produção de calor, ocorre elevada degradação do material nesse processo [6].

A técnica criomecânica de moagem de resíduos de borracha, desenvolvida em 1960, consiste na obtenção de pequenos pedaços ou grânulos (em média 25x25x12 mm) de borracha termorrígida, pela moagem do material em moinho de facas. Esses grânulos são imersos em nitrogênio líquido, em temperatura de -196°C [16] e, após a vitrificação do material, moído em finas partículas com o auxílio de moinho de bolas [15]. As vantagens da utilização do nitrogênio líquido no processo é em razão de este material ser quimicamente inerte, apresentar alta capacidade de

resfriamento, elevada taxa de transferência de calor, fácil controle do fluxo e baixas pressões para o armazenamento [16].

O processo criomecânico apresenta diversas vantagens, tais como o baixo custo de operação e equipamentos, não ocorrência de degradação térmica do material elastomérico e elevada produtividade. A morfologia da superfície do grão gerado apresenta característica fraturada [15] o qual facilita a ventilação do ar incluso na borracha ainda não reticulada quando o particulado é utilizado em produtos como laminados e pneumáticos. Também ocorre menor retração do material após a moldagem com a utilização dos granulados quando comparado a compostos produzidos sem o pó de borracha [6].

O tamanho médio de partícula é controlado pelo tempo de imersão da borracha no nitrogênio líquido e pelo tamanho da malha da peneira vibratória utilizada no processo. Através da técnica criomecânica, são geradas partículas com tamanho entre 30 mesh (590 μm) e 100 mesh (150 μm). A granulometria a ser utilizada na produção de novos artefatos é basicamente uma função da aplicação e requisitos do produto. A redução do tamanho médio de partícula proporciona o aumento do custo da granulação, uma vez que há um maior consumo de nitrogênio líquido envolvido [6].

Para cada processo de manufatura de peças elastoméricas existem tamanhos de partículas de borracha ideais a serem utilizados. No processo de fabricação por extrusão, partículas entre 80 (180 μm) e 100 mesh são necessárias para evitar fraturas e bordas rugosas. Já no processo de fabricação por calandragem, partículas nessa mesma dimensão são requeridas para garantir uma superfície lisa. Por outro lado, quando a rugosidade da superfície não é um fator importante, partículas no tamanho entre 30 e 60 mesh (250 μm) podem ser utilizadas. No processo de fabricação por injeção, uma grande variedade de tamanhos de partículas pode ser utilizada, uma vez que os granulados auxiliam na remoção de ar retido no artefato durante a moldagem e auxiliam o fluxo durante a injeção [6].

As propriedades dos materiais granulados variam conforme a sua origem e é importante que a incorporação do pó de borracha ocorra em um composto que contenha o mesmo elastômero base em sua composição. Além disso, as borrachas recentemente moídas apresentam elevada reatividade em relação ao enxofre e ao novo composto no qual está sendo incorporada [17].

Uma tecnologia envolvendo o processo criogênico é a moagem utilizando o moinho chamado Jet-vortex, sistema que utiliza a injeção de ar seco pressurizado na velocidade de 1.000 m/s na câmara onde está localizada a borracha imersa em nitrogênio líquido. A colisão do ar a elevadas velocidades faz com que ocorra a quebra das partículas do material e a consequente redução da granulometria. As vantagens desse sistema, quando comparado ao sistema que utiliza moinhos mecânicos convencionais, são a menor geração de calor, a possibilidade de obtenção de granulometrias mais finas e menor necessidade de manutenção de equipamentos [16].

2.4.1.1.1 Reciclagem de Borracha pelo Processo Mecânico e Criomecânico

Diversos estudos já foram realizados sobre reciclagem da borracha por meio do processo mecânico e criomecânico. Segundo LIANG e colab. [16], quando temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea (T_g) do material são utilizadas no processo, partículas mais finas podem ser obtidas, e com o aumento da temperatura a performance do processo diminui. Quando o processo criogênico é utilizado, partículas com bordas agudas e superfícies lisas são obtidas [16].

O estudo realizado por MATHEW e colab. [18], utilizando resíduos moídos mecanicamente provenientes de preservativos produzidos com o látex da NR, avaliou a influência da adição dos granulados em um composto a base de SBR. Diferentes quantidades e tamanhos de partículas foram utilizados nas formulações. Foi observado que com o aumento da adição dos grãos ocorre a redução do tempo ótimo de cura para obtenção de 90% de reticulação do composto (t_{90}) e do tempo de segurança (t_{s1}). Esse comportamento foi explicado pela presença do sistema de cura residual contido no resíduo elastomérico. Com a adição do pó de borracha também se

observou o aumento da resistência ao rasgamento, propriedade esta otimizada quando tamanhos de partículas menores foram utilizados devido à maior quantidade de partículas presentes por unidade de área da fraca matriz de SBR, as quais obstruíram o avanço do rasgo. A morfologia da região fraturada apresentou os particulados em fase distinta à matriz e uma série de linhas parabólicas organizadas randomicamente apresentando o resultado da iteração das frentes de fratura principal com a obstrução da propagação do rasgamento.

No estudo realizado com a adição de grãos de borracha, obtido pela moagem mecânica de pneus inservíveis de carros de passageiros e caminhões, em um composto virgem a base de borracha natural executado por LI e colab. [19], a influência da adição dos particulados foi avaliada. Observou-se a elevação do torque mínimo (M_L) com o aumento da adição dos particulados, indicando que este não flui com facilidade na matriz polimérica dificultando o processo de conformação de artefatos. Já o torque máximo (M_H) permaneceu estável com a adição dos grãos. A taxa de cura apresentou uma redução com a adição dos particulados, pois, segundo os autores, possivelmente as partículas reticuladas impedem a mobilidade dos segmentos insaturados da NR. Já a resistência ao inchamento em tolueno foi reduzida com a adição dos grãos, fato atribuído a dificuldade da difusividade do enxofre na matriz polimérica devido à obstrução pelos grãos vulcanizados, reduzindo a densidade de ligações cruzadas. As propriedades mecânicas de tensão e alongamento de ruptura foram reduzidas quando os grãos foram adicionados ao novo composto devido às descontinuidades e imperfeições na estrutura da blenda. E, por fim, a morfologia da região fraturada de corpos-de-prova (cdp) mostrou a separação de fases entre matriz e granulado.

Segundo ZANCHET e colab. [20], quando particulados oriundos de compostos a base de SBR e EPDM, originados pelo processo mecânico de moagem, são adicionados em novos compostos formulados com o mesmo polímero base, o M_L aumenta com o teor de resíduo enquanto o M_H é reduzido. O tempo de segurança reduz com a incorporação do particulado devido à presença do sistema de aceleração residual no mesmo. O composto a base de SBR, quando o pó de borracha foi adicionado à formulação,

apresentou resistência ao rasgamento reduzida, enquanto que para o composto a base de EPDM essa mesma propriedade é melhorada com a adição dos grãos. As propriedades mecânicas de tensão de ruptura (TR) e alongamento de ruptura (AR) aumentam com a adição da quantidade do resíduo até um valor ótimo e, após, os valores dessas propriedades decaem com o teor dos particulados.

ISMAIL e colab. [21] avaliaram a influência da adição de pó de borracha em compostos a base de NR com distintos sistemas de vulcanização: convencional, semi-eficiente e eficiente. Foi observado que tanto o M_L quanto o M_H são reduzidos com a adição do pó às novas misturas, apresentando os materiais com sistema de cura convencional os maiores valores para estas propriedades. O t_{90} foi reduzido com a adição dos particulados, apresentando os compostos com o sistema convencional os maiores valores. O módulo a 100% de deformação (M100), o módulo a 300% de deformação (M300) e a dureza dos materiais aumentaram com a adição do pó de borracha, apresentando os maiores valores para tais propriedades os compostos com sistema de cura convencional. As propriedades de alongamento e tensão de ruptura reduziram com a adição dos particulados devido à baixa adesão entre as partículas e a matriz polimérica. Os melhores resultados para essas propriedades foram observados nos compostos com sistema de cura eficiente seguido dos compostos com sistema semi-eficiente e, posteriormente, convencional. As morfologias das superfícies fraturadas dos compostos com sistema de cura eficiente apresentaram superfície mais rugosa quando comparado aos materiais com outros sistemas de cura, indicando que uma maior força é necessária para causar a falha catastrófica.

No estudo realizado por LI e colab. [22], quantidades e diferentes tamanhos de partículas de pó de borracha, originados de pneus inservíveis, foram incorporados a novos compostos a base de NR. Segundo os autores, a causa da redução do t_{S1} e t_{90} , observada nos experimentos, é explicada pela migração do enxofre da matriz polimérica para os particulados vulcanizados e pela migração do acelerador de cura residual, presente no pó de borracha, para a matriz polimérica. Nesse estudo, com o aumento do tamanho e quantidade de partículas utilizadas, o grau de inchamento dos compostos em

tolueno apresentou acréscimo, isso associado à dificuldade de difusão do enxofre na matriz de borracha causada pelos grãos vulcanizados. As propriedades mecânicas de TR, dureza e abrasão foram deterioradas com a adição dos particulados, porém a resistência ao rasgo foi melhorada. Outra característica observada foi quando partículas maiores são utilizadas, as propriedades analisadas são mais afetadas.

No estudo realizado por Han e Han [23] quantidades de particulados elastoméricos de diversos tamanhos, obtidos pelo processo de moagem mecânica, foram incorporados em compostos virgens a base de SBR e NR. Tanto os compostos a base de SBR quanto os com NR apresentaram redução no tempo de segurança e M_H quando os particulados foram adicionados. Nos compostos a base de SBR a TR e o M300 foram reduzidos com o aumento do teor do pó e com o aumento do tamanho de partícula. Nesse mesmo tipo de composto ocorreu uma redução na taxa de propagação de trinca com a redução do tamanho e com o aumento da quantidade do granulado. A superfície apresentou uma superfície rugosa quando o pó foi adicionado à mistura, uma vez que as partículas interromperam o caminho de propagação da falha. Já para os compostos a base de NR, os efeitos dos particulados na morfologia da fratura foram menores, não apresentando diferença notável entre compostos com e sem a presença do pó de borracha em sua formulação. Em compostos de SBR, a vida em fadiga aumentou com a adição de particulados menores e com o aumento da quantidade de pó, e, também, observou-se incremento nos valores da tangente delta ($\tan\delta$) com o aumento da quantidade dos particulados demonstrando a elevação da dissipação de energia causada pelos particulados.

PIEROZAN [24] comparou propriedades de compostos elastoméricos a base de SBR com adição de pó de borracha obtidos pelo processo de moagem mecânico e criomecânico. Com base nos resultados dos experimentos, os compostos de borracha que utilizaram o pó de borracha criomecânico apresentaram propriedades (tensão de ruptura, alongamento de ruptura, deformação permanente por compressão (DPC), viscosidade Mooney e resistência a abrasão) pouco melhores quando comparado com os

compostos formulados com os particulados originados do processo mecânico.

2.4.1.1.2 Aplicações de Reciclados

Diversas são as aplicações para os granulados obtidos pelo processo mecânico e criomecânico. Por exemplo, as partículas podem ser incorporadas à borracha virgem como uma carga. No entanto, neste caso, a compatibilidade com a matriz é um fator importante. Borrachas granuladas são utilizadas em pneus, mangueiras, esteiras e peças mecânicas, fios e cabos [6].

A fabricação de solados e sandálias microporosas gera grande quantidade de resíduos. Os retalhos são separados por cores, moídos pelo processo criomecânico e adicionados a novos compostos da mesma qualidade e cor. Os grânulos são utilizados como uma carga nobre de muito baixo peso específico, comparando-se com as cargas minerais (carbonato de cálcio ou caulim), e fazem parte integrante do novo composto [17].

Entre as aplicações mais conhecidas dos particulados estão os pisos de parques infantis. Estes são preparados misturando-se o granulado com uma base de poliuretano, SBR ou EPDM [4].

Em pistas de atletismo ao ar livre também são utilizados grãos de borrachas aglutinados por betumes modificados. Placas para coberturas e pisos encontram-se entre as primeiras aplicações dos granulados. São apropriadas para uso exterior com utilização intensa, sendo utilizados, na Europa, para percursos de pedestres em jardins. Existe uma grande e variada quantidade de produtos moldados ou extrudados produzidos com grânulos aglutinados com um ligante, sendo os mais utilizados as resinas de poliuretano ou epóxi, ou ainda por revulcanização com enxofre [4].

Uma das utilizações que maior volume de consumo de granulados pode representar é a incorporação destes em pavimentação. Entre as vantagens desta utilização estão a redução da poluição sonora, a redução dos custos de manutenção [4] e o aumento da vida útil do pavimento, a qual pode ser duplicado quando comparado a dos asfaltos convencionais [5]. No

processo úmido de utilização do granulado em asfalto, a borracha, com tamanho de partícula na ordem de 30 mesh, é previamente misturada ao ligante, modificando-o permanentemente. Nesse processo, ocorre a transferência mais efetiva das características de elasticidade e resistência ao envelhecimento para o ligante asfáltico original [5].

2.4.1.2 Processo de Reciclagem por Ultra-Som

A frequência do som é classificada em relação à sensibilidade do ouvido humano, que compreende a faixa de 16 Hz a 16 kHz. A frequência característica do ultra-som, em geral, está no intervalo de 16 kHz a 1 MHz [25].

Em determinados níveis, as ondas emitidas, em presença de pressão e aquecimento, podem, rapidamente, quebrar a rede de ligações cruzadas da borracha reticulada [1], porém, podem causar, também, uma degradação significativa das cadeias poliméricas [25].

O processo de reciclagem por ultra-som é muito rápido, simples, eficiente e livre de solventes e agentes químicos. [1].

A tecnologia de desvulcanização empregada neste processo é a combinação entre a extrusão e a aplicação de energia de ultra-som. Neste caso, é usado um equipamento que gera energia e uma extrusora, que empurra e puxa a borracha (mastigação mecânica). A extrusão da amostra pode ser feita antes ou após a aplicação das ondas. A etapa final, em qualquer um dos casos, é a passagem da amostra por um banho de refrigeração. A combinação entre aquecimento, pressão e mastigação é suficiente para permitir um variado grau de desvulcanização [26, 27].

Porém, o processo de desvulcanização requer uma elevada energia para quebrar as ligações carbono-enxofre e enxofre-enxofre e causa significativa degradação das cadeias poliméricas. Durante este processo, não somente as ligações carbono-enxofre são quebradas, mas também as ligações carbono-carbono [6].

2.4.1.3 Processo de Reciclagem por Microondas

As microondas são ondas eletromagnéticas, com frequências no intervalo de 300 MHz a 300 GHz. O mecanismo de aquecimento por microondas é aquele o qual a energia é absorvida pela matéria e transformada em energia cinética e potencial das moléculas [28].

Essa técnica é utilizada para a desvulcanização de resíduos de borracha que aplica calor de forma rápida e uniforme no material por meio da aplicação de uma quantidade controlada de energia na forma de microondas [1]. O material a ser reciclado deve ser suficientemente polar para absorver a energia em uma taxa suficiente para gerar calor necessário para a desvulcanização [1, 6].

Possivelmente, este é o processo mais eficaz para realizar a reciclagem de termorrígidos, pois desfaz a rede tri dimensional do material, permitindo uma nova reticulação, com propriedades equivalentes ao composto original [1, 6, 28].

O processamento por microondas apresenta como principal vantagem a utilização de um processo físico ambientalmente limpo, uma vez que não utiliza produtos químicos [28]. No entanto, a utilização desta técnica, requer a utilização de equipamentos que apresentam elevados custos [1].

Um aspecto interessante relacionado a este tipo de radiação é o aquecimento seletivo. Diferente do forno elétrico ou de combustão, nos quais todos os materiais que estão no interior do forno sofrem aquecimento, no forno de microondas, o aquecimento depende do material contido no seu interior. Assim, é comum observar que partes do recipiente, que estão em contato direto com o material recém aquecido com as microondas, continuam na temperatura próxima a temperatura do ambiente. Desta maneira, o processo é baseado na conversão direta de energia dentro do material que está sendo tratado e a necessidade de aquecer o recipiente, como em um forno convencional, é eliminada, conseqüentemente, as velocidades dos processos podem ser mais elevadas [28].

2.4.2 Processo Biológico de Reciclagem de Borracha

É um processo de desvulcanização biológica. Neste processo as ligações químicas das borrachas vulcanizadas são quebradas e o enxofre removido por meio de biotratamento com bactérias. A desvulcanização biológica geralmente é atrativa por causa da sua alta seletividade. Entretanto, é necessário muito esforço para encontrar um meio de cultura conveniente e obter-se um processo de alta conversão. Algumas bactérias têm sido utilizadas para desvulcanizar NR, SBR e BR, como *Nocardia*, *Thiobacillus* e *Mycolata*, sem causar significativa degradação do hidrocarboneto polimérico. Este método é considerado como de baixo rendimento de desvulcanização, atacando somente a superfície do material, ficando, por esse motivo, à margem da aplicação industrial [29, 30].

2.4.3 Processo Químico de Reciclagem de Borracha

O processo químico de desvulcanização utiliza energia térmica e agentes químicos, permitindo que a borracha reciclada seja misturada, processada e reticulada novamente [1]. Esta técnica pode ser realizada pelo processo de bandejas, alta pressão ou digestão dinâmica [13].

A maioria das indústrias de reciclagem de borrachas utiliza agentes químicos de recuperação para a manufatura de reciclados. Estes são geralmente dissulfetos orgânicos ou mercaptanos, os quais são exclusivamente utilizados durante o trabalho mecânico a elevadas temperaturas. E ainda, alguns compostos inorgânicos estão sendo testados como agentes de recuperação [6].

A moagem da borracha em finos grãos misturada cuidadosamente com óleo aromático, dissulfetos e mercaptanos dão origem ao composto para regeneração. Essa mistura fica sob repouso por 24 horas para que se efetive o ataque inicial dos produtos químicos adicionados ao pó de borracha [13].

No Processo da bandeja, camadas de cerca de 10 cm de espessura do composto para regeneração são colocadas em superfícies metálicas perfuradas. Estas bandejas são convenientemente dispostas em carrinhos prateleiras, de maneira a permitir a adequada circulação de vapor durante o

processo. Os carrinhos são levados para o interior de autoclaves com capacidade de 1.500 a 2.000 kg de material com a adição de calor, utilizando pressões na ordem de 20 kgf/cm², durante aproximadamente 3 horas [13]. Nesta técnica pode-se utilizar uma temperatura relativamente baixa e um tempo comparativamente curto, ou seja, condições mais suaves [17].

Já no processo de alta pressão, o material é acondicionado em cestos metálicos perfurados que são colocados e retirados das autoclaves, com capacidade de aproximadamente 250 kg, por meio de um sistema de calha elétrica e cabos de aço. O vapor é injetado na autoclave a uma pressão na ordem de 40 kgf/cm², durante, aproximadamente, 30 minutos [13].

No terceiro processo, digestão dinâmica, são utilizados sistemas de pás rotativas girando a baixa rotação que, continuamente, revolvem o composto no interior da autoclave durante o processo de regeneração. Esta realizada por introdução de vapor direto na autoclave, a pressões de ordem de 25 kgf/cm², mantida durante 2 a 3 horas. A maior vantagem desse processo está na melhor distribuição do calor durante o procedimento, acarretando uma regeneração mais homogênea do material [13].

O material regenerado é filtrado em uma extrusora-filtradora com o objetivo de serem eliminados os grânulos de borracha que não se regeneram convenientemente durante o processo, assim como materiais estranhos que eventualmente existam [17]. Além de melhorar consideravelmente as propriedades físicas das borrachas regeneradas, a filtração facilita a operação subsequente de refino do material regenerado. Em seguida, o material filtrado passa pela operação de refino, que é o acabamento mecânico realizado com cilindros lisos, laminando os grânulos de borracha regenerada, de maneira a transformá-lo em um filme fino e uniforme, com cerca de 0,3 mm de espessura. Então, os filmes obtidos nos refinadores de borracha são recebidos em um cilindro enrolador para formar um rolo de cerca de 5 cm de espessura, que é, posteriormente, seccionado longitudinalmente para a obtenção de mantas, que são entalcadas, para evitar a aderência entre essas mantas, e empilhadas [13].

Algumas pesquisas mostram que borrachas recuperadas possuem propriedades mecânicas muito pobres. No entanto, existem alguns estudos para a desvulcanização de borracha reticulada que utilizam agentes químicos que seletivamente quebram as ligações C-S e S-S, mas não quebram as ligações C-C [6].

Entre as vantagens da utilização de borrachas regeneradas em novos compostos, estão: uniformidade do material, tempo reduzido de mistura, baixo consumo de energia elétrica na operação de mistura, pequena geração de calor permitindo um processamento seguro e rápido, grande facilidade de processamento, melhor estabilidade dimensional de perfis extrudados, redução dos fenômenos de reversão, principalmente em composições de borracha natural e vulcanização em tempos reduzidos [13].

2.4.4 Processo De-Link de Reciclagem de Borracha

O processo de desvulcanização chamado De-Link é um novo processo de reciclagem de borracha que fornece ao material propriedades muito próximas do virgem [6]. Neste processo, 100 partes de pó de borracha com granulometria de 40 mesh são misturados com 2 a 6 partes do reagente De-Link em um misturador aberto de dois cilindros. O reagente é um material patenteado e a sua natureza e composição não é revelada [1].

2.4.5 Processo de Reciclagem por Tratamento de Superfície

A tecnologia de tratamento de superfície utiliza solventes para desvulcanizar a superfície das partículas de borracha com tamanhos entre 20 mesh (840 μm) e 325 mesh (44 μm). Este processo utiliza temperaturas na faixa de 150 a 300 $^{\circ}\text{C}$, em uma pressão de, no mínimo, 3,4 MPa na presença de um solvente selecionado do grupo álcool ou cetona. A duração do processo é de aproximadamente 20 minutos. A superfície modificada das partículas de borracha está sujeita à nova reticulação e o material pode ser adicionado a borrachas virgens para a formação de blendas [6].

2.4.6 Processo Energético de Reciclagem de Borracha

As borrachas contêm mais de 90% de material orgânico possuindo capacidade calorífica de 14.000 Btu/lb, sendo superior ao carvão que possui de 8.000 a 12.000 Btu/lb. Esse processo baseia-se na incineração de resíduos de borracha e a utilização da energia liberada para geração de eletricidade e vapor [6]. As termoelétricas têm um grande potencial de utilização de materiais elastoméricos como fonte de energia calorífica. Porém, um dos inconvenientes é a necessidade de instalação de sistemas para amenizar o problema de emissões de poluentes para a atmosfera [5]. A utilização dessa técnica vem diminuindo com o passar dos anos, porém ainda está em uso, gerando outro problema ambiental: a poluição do ar. Outra desvantagem deste método é a baixa recuperação de valor do resíduo de borracha [6].

Quando borrachas originadas de pneus são queimadas a céu aberto liberam substâncias tóxicas nocivas através de emissões gasosas de monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis, além de gases perigosos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dioxinas, furanos, ácido clorídrico, benzeno e metais como: cádmio, chumbo, mercúrio, cromo, arsênio, prata e níquel [31].

Estas emissões de gases e poluentes causam contaminação ao ar em razão da liberação de fumaça negra e odores, que representam risco à saúde das pessoas expostas. As substâncias liberadas são tóxicas causando efeitos nocivos, como irritação na pele, olhos, membranas, mucosas, depressão do sistema nervoso central, efeitos respiratórios e câncer [31].

Em função da queima de pneus ser diferente entre si, não se tem dados exatos das emissões e das respectivas concentrações, mas verificam-se dois subprodutos da combustão que constituem maior risco: o óleo pirolítico e as cinzas [31].

O óleo pirolítico é formado através da reação da pirólise, que é um processo de decomposição da borracha a altas temperaturas na ausência de oxigênio, formando pequenas moléculas de naftalenos, antraceno, benzenos,

tiazóis, aminas, etilbenzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos. E ainda, apresenta metais como o cádmio, o cromo, o níquel e o zinco. Quando é utilizado água para combater incêndios em pilhas de pneus, aumenta ainda mais a produção do óleo pirolítico, facilitando a contaminação do solo e da água. As cinzas geradas da queima de pneus possuem metais pesados como o chumbo, cádmio e zinco que também contribuem para a contaminação ambiental [31].

2.4.7 Processo de Reciclagem por Pirólise

A pirólise também é uma forma de reciclagem da borracha a qual se recuperam os elementos que compõem o resíduo. Devido ao fato das borrachas serem constituídas, essencialmente por carbono (elastômero, óleos e parafinas), o seu tratamento por pirólise resulta essencialmente em coque (33% em peso, utilizável como negro-de-fumo em pneus ou pigmento de tintas), óleos (35% em peso, utilizável em combustíveis ou lubrificantes), gases (20% em peso, hidrogênio e hidrocarbonetos leves, e resíduo metálico (12% em peso, essencialmente o ferro) [4]. Embora seja promissora esta tecnologia é considerada economicamente desinteressante e pouco difundida. Tem-se procurado aperfeiçoar o processo de pirólise, alterando condições operacionais ou otimizando o processo para a obtenção de um produto específico com elevado valor agregado, como, por exemplo, o negro-de-fumo. No Brasil, é utilizada uma tecnologia semelhante à pirólise, para extração de óleos de xistos betuminosos, processo designado por retortagem [4].

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a viabilidade do uso de material elastomérico reciclado em peças de engenharia utilizadas na indústria automotiva e a influência do pó de borracha nas propriedades de compostos de borracha natural utilizados na manufatura de peças aplicadas nesse segmento. Este trabalho também teve como meta apresentar uma alternativa para se reduzir o volume de produtos elastoméricos descartados, e desta forma, reduzir o impacto ambiental causado pelos mesmos. Para tal, pó de borracha foi utilizado como carga em compostos de borracha natural, formulados com diferentes quantidades de PB.

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Realizar a caracterização do composto elastomérico e do PB de 40 mesh e 80 mesh;
- Avaliar as propriedades físico-mecânica dos compostos elastoméricos contendo o PB;
- Avaliar o efeito do PB nas propriedades de cura e processo de moldagem dos compostos de NR contendo pó de borracha moída;
- Avaliar a influência da morfologia do pó de borracha na fratura do composto de NR/PB;
- Avaliar as propriedades físico-mecânica dos compostos elastoméricos contendo o PB após envelhecimento térmico;
- Avaliar a resistência em fadiga dos compostos elastoméricos através da simulação de corpos-de-prova sob esforços dinâmicos, em condições nas quais peças automotivas estão sujeitas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o atendimento dos objetivos determinados neste trabalho, diversos compostos elastoméricos foram desenvolvidos a partir de uma formulação referência, executando-se com esses compostos diversos testes, os quais são, geralmente, realizados durante o desenvolvimento de peças técnicas aplicadas no setor automotivo.

4.1 Materiais Utilizados

Na Tabela 4.1 são apresentados os materiais utilizados neste trabalho, bem como as suas respectivas nomenclaturas comerciais e procedências.

Tabela 4.1: Materiais, nomenclatura e procedência, utilizados no trabalho

Componente	Nomenclatura Comercial	Procedência
Borracha Natural	SMR-L	Mafer
Agente peptizante	Struktol A 86	Parabor
Antioxidante	Naugard Q	Chemtura
Ativador de cura	Ácido Esteárico Vegetal	Cya Rubber
Cera antiozonante	Prozone	Proquitec
Antiozonante químico	Santoflex 6PPD	Flexsys
Auxiliar de fluxo	Fluxtec 32	Proquitec
Auxiliar de processo	Resina Unilene	Cya Rubber
Ativador de cura	Óxido de Zinco	Topsul
Carga reforçante	Negro-de-Fumo N550 Sterling	Cabot
<i>Batch</i> agente de cura	Rhenoslab S-80	Lanxess
<i>Batch</i> acelerador de cura	Rhenoslab CBS-80	Lanxess
Parafuso flangeado	Parafuso M6 x 1,25 classe 8.8	ITW Automotive
Primer para NR	Primer ND 05	Chemlok
Adesivo para NR	Adesivo ND 14	Chemlok
Resíduos de Borracha	---	Dana

O *batch* agente de cura Rhenoslab S-80 apresenta enxofre disperso em um ligante polimérico juntamente com um agente de separação fornecido na forma de placas. Essa mistura é composta por 80% em peso de enxofre e 20% em peso de ligante polimérico mais agente de separação [32].

O *batch* acelerador de cura Rhenoslab CBS-80 apresenta acelerador CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazolsufenamida) disperso em um ligante polimérico juntamente com um agente de separação fornecido na forma de

placas. Essa mistura é composta por 80% em peso do acelerador CBS e 20% em peso de ligante polimérico mais agente de separação [33].

Os resíduos de borracha termorrígida são oriundos de vulcanizados de BR, SBR e NR. Esses resíduos foram obtidos a partir de rebarbas e sucata gerada durante o processo de produção de artefatos de borracha da empresa Dana Indústrias Ltda. Durante a coleta dos resíduos evitou-se a contaminação destes por óleos, graxas, areia, metais e outros compostos que não fossem formulados com os elastômeros acima citados. O resíduo coletado na quantidade necessária ao estudo foi moído criomecanicamente pela empresa Micropol Tecnologia Ltda., dando origem a duas granulometrias de pó de borracha (PB) com tamanho de partículas de 40 e 80 mesh.

A Figura 4.1 apresenta o fluxo de processo para a obtenção do PB utilizado neste trabalho. O resíduo elastomérico recebido, na empresa responsável pela moagem, foi identificado e armazenado, para que não houvesse misturas de resíduos de diferentes origens. Posteriormente, o material foi pré-moído em um moinho de facas para obtenção de partículas de borracha com dimensões milimétricas. Esses particulados grosseiros foram acondicionados dentro de um recipiente e transportados, por meio de um fuso, até o duto de pré-resfriamento, onde manteve contato com nitrogênio gasoso (na temperatura de aproximadamente -60°C). Então, o material pré-resfriado foi imerso em nitrogênio líquido (na temperatura de aproximadamente -196°C) tornando-se exageradamente frágil, pois ultrapassou a sua T_g . Finas partículas foram obtidas pela passagem desse material vitrificado em um moinho de martelos. Essas partículas foram direcionadas para peneiras vibratórias, as quais controlaram a dimensão requerida dos grãos de borracha. Os particulados que não estavam no tamanho requerido retornaram para o processo de moagem no moinho de martelos. Finalmente, o PB foi obtido, embalado em sacos de ráfia, armazenado e enviado para a confecção dos compostos elastoméricos.

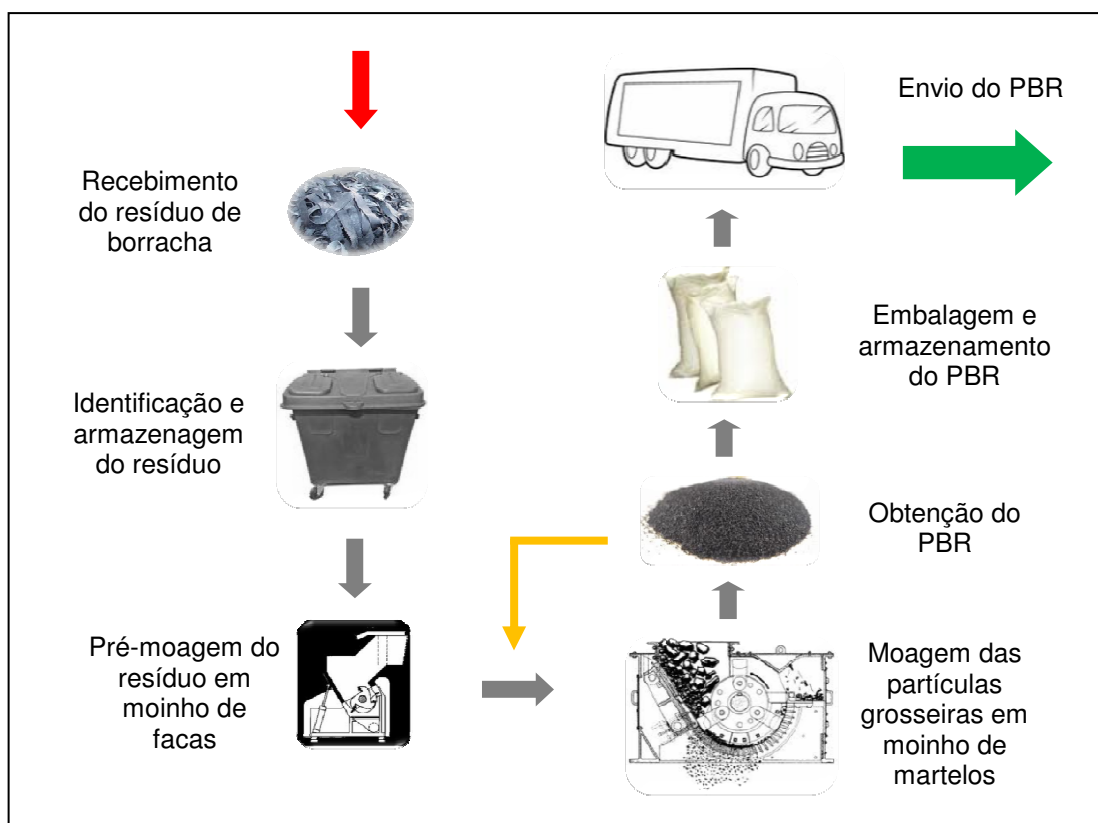


Figura 4.1: Fluxo do processo de obtenção do PB por moagem criomecânica.

4.2 Preparação dos Compostos Elastoméricos

Para a realização deste trabalho foram desenvolvidos 10 compostos elastoméricos a base de NR os quais apresentam suas formulações na Tabela 4.2. Os compostos foram preparadas com 20 a 120 phr (*parts per hundred of rubber*) de PB, com tamanho de partículas de 40 e 80 mesh, em relação a uma formulação referência (composto 0) sem a adição deste. Não foi possível a obtenção do composto de NR contendo 120 phr de PB de 80 mesh devido à dificuldade de incorporação desta quantidade na mistura. A única diferença entre as formulações apresentadas na tabela referida está nas quantidades e tipos de PB utilizados.

Tabela 4.2: Formulação dos compostos elastoméricos a base de NR

Ingrediente		Composto Elastomérico (phr)									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Borracha Natural	SMR-L	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Agente peptizante	Struktol A 86	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Antioxidante	Naugard Q	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ativador de cura	Estearina	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Cera antiozonante	Prozone	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Antiozonante químico	6PPD	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Auxiliar de fluxo	Fluxtec 32	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Auxiliar de processo	Resina Unilene	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
Ativador de cura	Óxido de Zinco	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Agente de cura	*Batch S-80	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56
Acelerador de cura	*Batch CBS-80	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
Carga reforçante NF	N550 Sterling	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Carga	PB 40 mesh	0	20	40	60	80	120	0	0	0	0
Carga	PB 80 mesh	0	0	0	0	0	0	20	40	60	80
Carga total	N550 Sterling e PB	45	65	85	105	125	165	65	85	105	125

*2,56 phr do *batch* S-80 equivale a 2 phr de enxofre e 1,92 phr do *batch* CBS-80 equivale a 1,5 phr do acelerador de cura CBS.

Esses compostos foram preparados em um misturador fechado (Banbury) com volume de câmara de 40 litros, juntamente com a utilização de um misturador aberto (cilindro), ambos marca Copé. Primeiramente, todos os ingredientes das misturas foram separados, pesados e encaminhados para a preparação dos compostos. O processo iniciou-se com a inserção do elastômero e do agente peptizante no Banbury (processo 1), para a realização da mastigação, redução da viscosidade e do peso molecular da borracha, facilitando a incorporação dos ingredientes na matriz polimérica. Posteriormente, os demais materiais (com exceção do agente de cura e

acelerador de reticulação) foram adicionados ao misturador fechado (processos 2, 3 e 4), prosseguindo o processo até a completa incorporação dos ingredientes na NR. Após, o misturador fechado foi aberto, limpo e a mistura transferida para o cilindro com o objetivo da incorporação do agente de cura e acelerador de reticulação ao composto de NR (processo 5). Esse foi homogeneizado, para promover uma boa distribuição dos constituintes da mistura no composto. E, por fim, o composto finalizado foi retirado do misturador aberto.

Na Figura 4.2 é apresentado o fluxograma das etapas de adição e mistura dos ingredientes dos compostos elastoméricos.

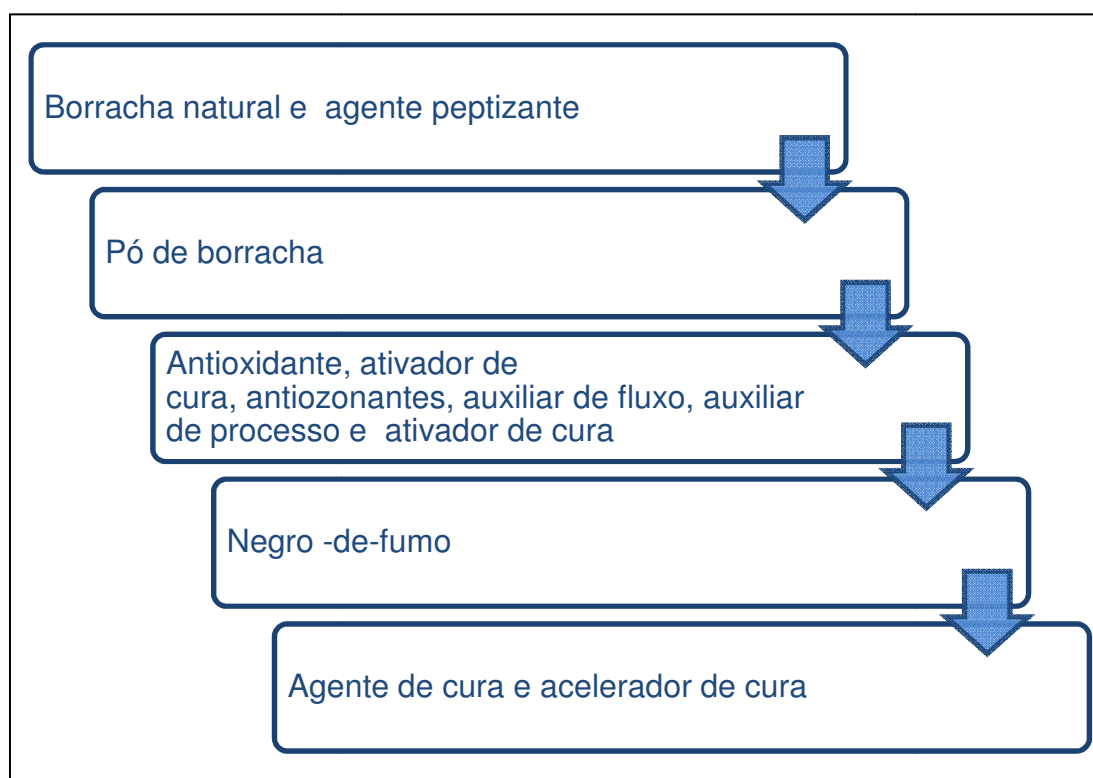


Figura 4.2: Fluxograma das etapas de adição e mistura dos ingredientes dos compostos elastoméricos.

4.3 Obtenção dos Corpos-de-Prova

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de fadiga estão apresentados na imagem da Figura 4.3 e foram obtidos pelo processo de moldagem por transferência utilizando uma prensa hidráulica e um molde específico para obtenção da forma desejada.

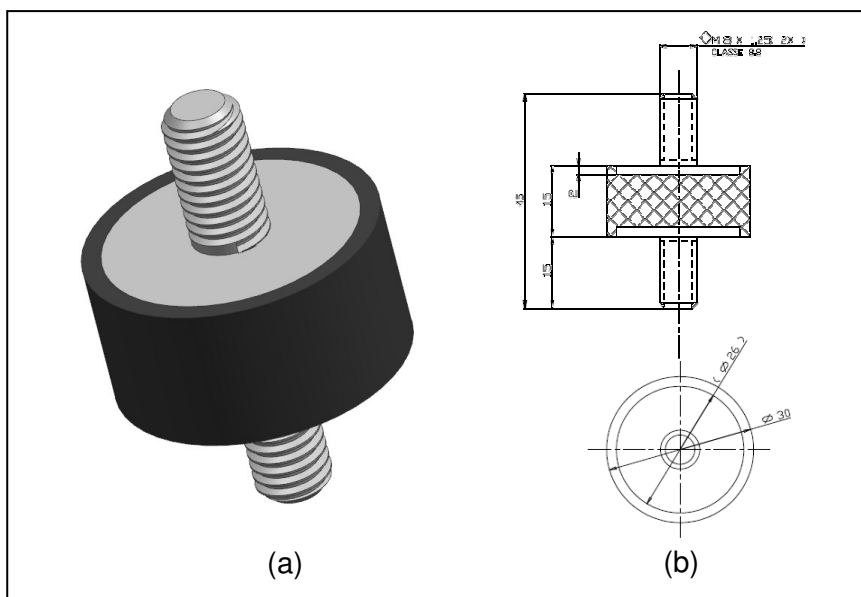


Figura 4.3: Imagem (a) e croqui (b) do corpo-de-prova utilizado para os ensaios de fadiga (dimensões em mm).

Os corpos-de-prova para os demais ensaios foram obtidos pelo processo de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica. Para obtenção da forma final dos cdp utilizados nos ensaios de resistência à propagação do rasgo (RPR) foi utilizado um molde específico. Os demais cdp foram confeccionados a partir de placas com 2 mm de espessura e com o auxílio de vazadores de corte e de uma prensa excêntrica manual.

Os tempos e temperaturas utilizados na reticulação dos corpos-de-prova estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Tempo e temperatura de reticulação utilizados na preparação dos corpos-de-prova dos compostos de NR

Composto Elastomérico	CDP em Placas		CDP de RPR		CDP de Fadiga	
	Temp. °C	Tempo (s)	Temp. °C	Tempo (s)	Temp. °C	Tempo (s)
0	160	236	160	484	185	300
1	160	215	160	471	185	300
2	160	198	160	458	185	300
3	160	183	160	441	185	280
4	160	168	160	428	185	270
5	160	142	160	411	185	250
6	160	213	160	466	185	300
7	160	178	160	437	185	270
8	160	162	160	422	185	270
9	160	146	160	411	185	250

4.4 Análise e Testes Físicos dos Materiais Utilizados

Diversos ensaios foram realizados para a caracterização dos compostos elastoméricos desenvolvidos neste estudo. Todos os ensaios foram realizados com corpos-de-prova dos compostos de NR vulcanizados, com exceção dos utilizados nas análises reológicas.

4.4.1 Distribuição de Tamanho de Partículas por Peneiras

Uma das formas utilizadas para a determinação das distribuições dos tamanhos de partícula do PB foi realizada com peneiras de 30, 35, 40, 50, 60, 80, 100 e 140 mesh de acordo com a norma ASTM D5644 método A [34].

4.4.2 Distribuição de Tamanho de Partículas por Difração de Laser

A outra forma utilizada para a determinação das distribuições dos tamanhos de partícula do PB foi realizada por meio da análise de difração de laser utilizando o equipamento marca Cilas 1180. Utilizou-se o método de suspensão com a água como fluido dispersante e tempo de ultra-som (tempo para dispersão dos particulados no fluido) anterior ao início do ensaio de 60 segundos. Ultra-som também foi aplicado à solução durante a realização do ensaio.

4.4.3 Análises Termogravimétricas (TGA)

As Análises Termogravimétricas foram realizadas de acordo com a norma ASTM D6370 [35], utilizando-se um equipamento de análise térmica marca T.A. Instruments, modelo 2050 com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. O ensaio foi realizado sob atmosfera de N₂ com uma vazão de 88 mL/min na faixa de 20 a 600°C e sob atmosfera de ar com uma vazão de 12 mL/min na faixa de 600 a 1000°C.

4.4.4 Espectroscopia de Infra Vermelho (FTIR)

As Espectroscopias de Infra Vermelho foram executadas de acordo com a norma ASTM D3677 utilizando o método A qualitativo [36]. Os espectros foram realizados por varredura na faixa espectral de 4.000 a 400 cm⁻¹, utilizando um equipamento marca Perkin Elmer, modelo Spectrum

1000. As amostras foram pirolisadas e o óleo obtido foi colocado sobre um cristal de KBr para obtenção de um fino filme.

4.4.5 Calorimetrias Diferenciais de Varredura (DSC)

Os ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura foram realizados com o auxílio do equipamento marca T.A. Instruments na faixa de temperatura entre 20°C e 200°C, utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 50 mL/min, fluxo de O₂ de 50 mL/min e cápsula de Al não hermética.

4.4.6 Análise Reológica

O comportamento reológico dos compostos elastoméricos foi analisado com o auxílio de um reômetro de disco oscilatório modelo Rheometer MDR 2000, marca Alpha Technologies. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D5289 [37] na temperatura de 160°C durante 12 minutos. Por meio desta análise foram obtidos os valores de tempo de segurança (t_{s1}), tempo ótimo de cura (t_{90}), torque mínimo (M_L) e torque máximo (M_H).

4.4.7 Ensaios de Dureza

A dureza dos materiais foram medidas na escala Shore A, de acordo com a norma ASTM D2240 [38], utilizando-se um durômetro manual modelo GS 719 G Tipo A, marca Teclock.

4.4.8 Ensaios de Tração Uniaxial

Por meio dos ensaios de tração realizados na direção uniaxial, foram obtidos os valores de tensão de ruptura, alongamento de ruptura e módulo a 100 e 300% de alongamento, utilizando-se um equipamento universal de ensaios mecânicos marca EMIC, modelo DL 10.000, de acordo com a Norma ASTM D412 e vazadores tipo C [39].

4.4.9 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV)

As análises morfológicas foram realizadas com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura JSM-6060 com voltagem de aceleração de 12 kV.

4.4.10 Ensaio de Resistência ao Rasgo

Os ensaios de resistência ao rasgo foram realizados de acordo com o método B, da norma ASTM D624, utilizando-se vazadores tipo C [40], com o uso de um equipamento universal de ensaios mecânicos marca EMIC, modelo DL 10.000.

4.4.11 Ensaio de Resistência à Propagação do Rasgo

Os ensaios de resistência à propagação do rasgo foram realizados de acordo com a norma DIN 53507 [41], utilizando-se um equipamento universal de ensaios mecânicos marca Kratos.

4.4.12 Ensaio de Viscosidade Mooney

Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados de acordo com a norma ASTM D1646 [42], na temperatura de 100°C, com tempo de pré-aquecimento da amostra de 1 minuto e duração do ensaio de 4 minutos. Para esse ensaio, utilizou-se um reômetro modelo Mooney MV 2.000, marca Alpha Technologies.

4.4.13 Ensaio de Envelhecimento Térmico

Os ensaios de envelhecimento térmico foram realizados mantendo-se os corpos-de-prova em uma estufa modelo Venticell marca MMM Group. Utilizou-se a circulação de ar forçada na temperatura de 70°C durante 70 horas segundo a norma ASTM D573 [43]. Após esse ensaio, foram realizados testes de dureza, tensão de ruptura e de alongamento de ruptura.

4.4.14 Ensaio de Fadiga

Para a realização dos ensaios de fadiga, que na prática são realizados diretamente na peça a ser analisada, foram utilizados os corpos-de-prova apresentados na figura 4.2. As utilizações dos cdp permitiram menores

tempos de realização dos testes. Os ensaios de fadiga foram realizados a 23 °C, aplicando-se cargas de tração e compressão uniaxial de 870 N, a uma frequência de 3 Hz (frequência geralmente utilizada nos testes de fadiga de coxins de motor), utilizando-se um atuador hidráulico linear marca MTS, série 244 apresentado na Figura 4.4.

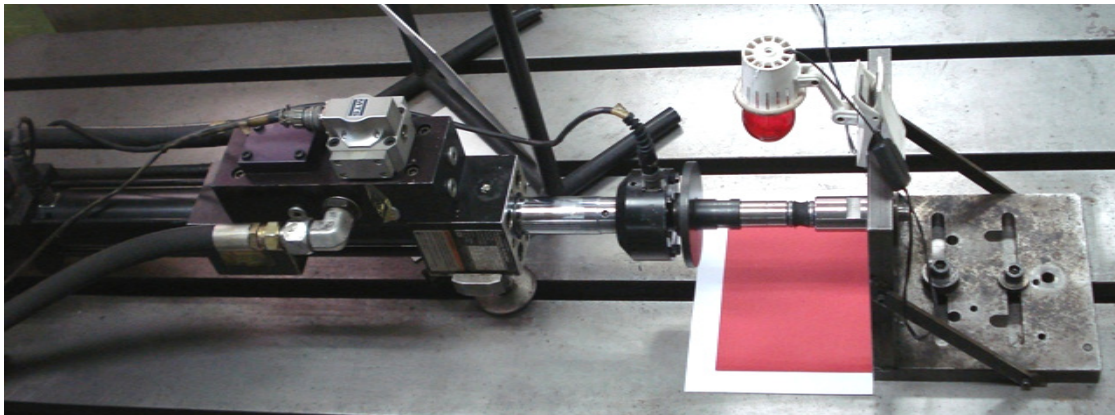


Figura 4.4: Atuador hidráulico linear (MTS série 244) utilizado nos testes de fadiga.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilidade na discussão dos resultados, utilizou-se uma nomenclatura para os compostos de borracha natural (NR) desenvolvidos, a qual apresenta a forma NR/xPBy. Sendo NR o elastômero; x a quantidade em phr do pó de borracha e y a granulometria em mesh do PB utilizado.

Neste estudo foram preparados diversos compostos elastoméricos de NR utilizando-se como referência uma formulação já usada industrialmente. Os compostos NR/PB foram preparados com diferentes quantidades de pó de borracha (PB), com tamanhos de partículas de 40 e 80 mesh, obtida por processo criomecânico.

As propriedades avaliadas nos compostos NR/PB foram aquelas usualmente avaliadas no desenvolvimento de peças técnicas elastoméricas do setor automotivo, comparativamente a formulação de NR referência. Tabelas contendo os resultados de propriedades de todas as amostras avaliadas, assim como valores de média, mediana e desvio padrão, nos ensaios de tração uniaxial, resistência ao rasgo, resistência à propagação do rasgo, envelhecimento térmico e fadiga se encontram em Apêndice.

5.1 Caracterização da Matéria-Prima Utilizada e dos Compostos Elastoméricos

5.1.1 Compostos Elastoméricos e Pó de Borracha

O termograma de TGA do composto NR referência se encontra na Figura 5.1. Observa-se que houve uma perda de massa da amostra de 10,51% na faixa de temperatura de 200 a 340°C relacionada à degradação de compostos de baixa massa molar, como óleos, plastificantes, antidegradantes, aceleradores, auxiliares de processo, ácido esteárico, entre outros.

Na faixa de 340 e 505°C observa-se perda de massa de 57,86% relacionada à perda de massa de material orgânico, principalmente do polímero. No intervalo de temperatura entre 710 e 748°C, observa-se a perda de massa de 25,14% do material, sob atmosfera oxidativa, relacionado à

degradação de negro-de-fumo. O resíduo de 5,44% apresentado na temperatura de 1.000°C é relacionado a componentes inorgânicos da formulação como óxido de zinco e cinzas. Pode-se observar que os resultados obtidos por meio da análise do termograma estão de acordo com formulação do composto referência apresentado na Tabela 4.2.

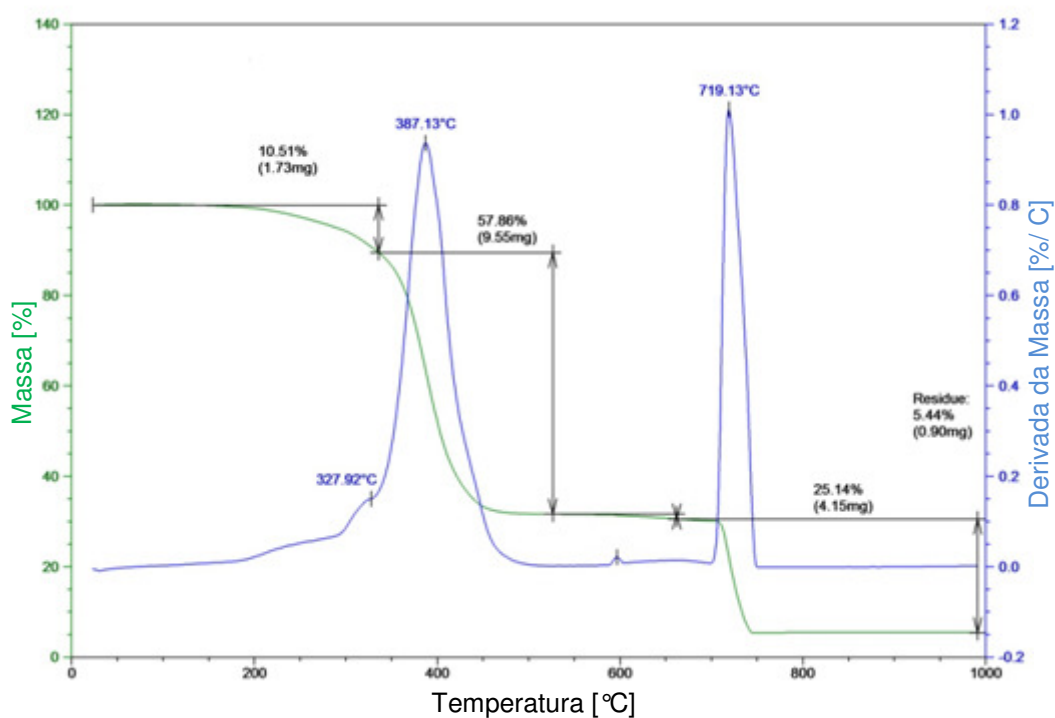


Figura 5.1: Termograma de TGA do composto elastomérico referência.

Para a avaliação da composição dos pós de borracha por análise termogravimétrica foi utilizado o PB de 40 mesh. A Figura 5.2 apresenta o termograma de TGA deste pó de borracha. Se observa que houve uma perda de massa da amostra de 9,48% na faixa de temperatura de 200 a 320°C relacionada à degradação de compostos de baixa massa molar, como óleos, plastificantes, antidegradantes, aceleradores, auxiliares de processo, ácido esteárico, entre outros. Na faixa de 320 e 500°C observa-se perda de massa de 60,10% relacionada à perda de massa de material orgânico, principalmente do polímero. No intervalo de temperatura entre 750 e 790°C, observa-se a perda de massa de 23,03% do material, sob atmosfera oxidativa, relacionado à degradação do negro-de-fumo. O resíduo de 3,75%

apresentado na temperatura de 1.000°C é relacionado a componentes inorgânicos da formulação como óxido de zinco e cinzas.

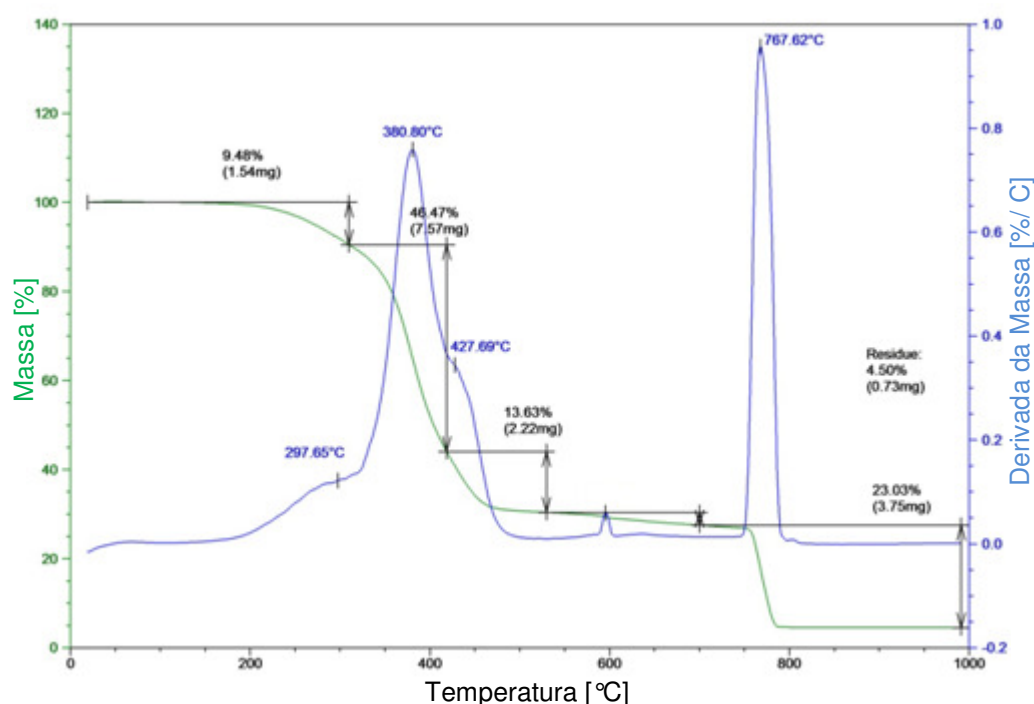


Figura 5.2: Termograma de TGA do PB 40 mesh.

Para a avaliação da composição do composto elastomérico contendo o pó de borracha por análise termogravimétrica foi utilizado o composto NR60PB40. A Figura 5.3 apresenta o termograma de TGA deste composto. Se observa que houve uma perda de massa da amostra de 67,36% na faixa de temperatura de 200 a 500°C relacionada à degradação de compostos de baixa massa molar, como óleos, plastificantes, antidegradantes, aceleradores, auxiliares de processo, ácido esteárico e à degradação de material orgânico, principalmente do polímero. No intervalo de temperatura entre 750 e 830°C, observa-se a perda de massa de 26,36% do material, sob atmosfera oxidativa, relacionado à degradação do negro-de-fumo. O resíduo de 6,38% apresentado na temperatura de 1.000°C é relacionado a componentes inorgânicos da formulação como óxido de zinco e cinzas. Com base na composição do pó de borracha apresentada na Figura 5.2, pode-se observar que os resultados obtidos por meio da análise do termograma apresentado na Figura 5.3 estão de acordo com formulação do composto NR60PB40 apresentado na Tabela 4.2.

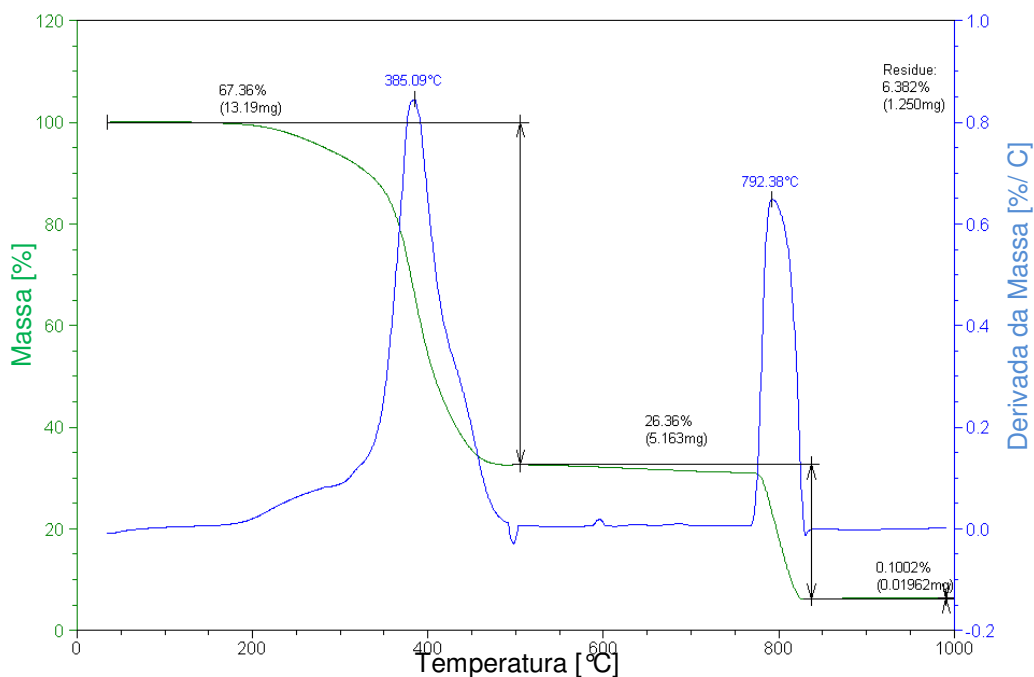


Figura 5.3: Termograma de TGA do composto NR60PB40.

5.1.2 Polímero Base do Composto Referência e PB 40 mesh

A caracterização qualitativa do polímero base do composto elastomérico referência e do PB (utilizou-se uma amostra do pó de 40 mesh para a análise) foi realizada a partir dos espectros de Infravermelho apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente.

Pode-se observar na Figura 5.4, as bandas em torno de 813 cm^{-1} , 885 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} características do poli(isopreno) ou NR. Na Figura 5.5, além das bandas características da NR, observam-se as bandas em torno de 699 cm^{-1} , 775 cm^{-1} , 962 cm^{-1} e 990 cm^{-1} características do SBR e bandas em torno de 695 cm^{-1} , 813 cm^{-1} e 962 cm^{-1} que são características do polímero BR.

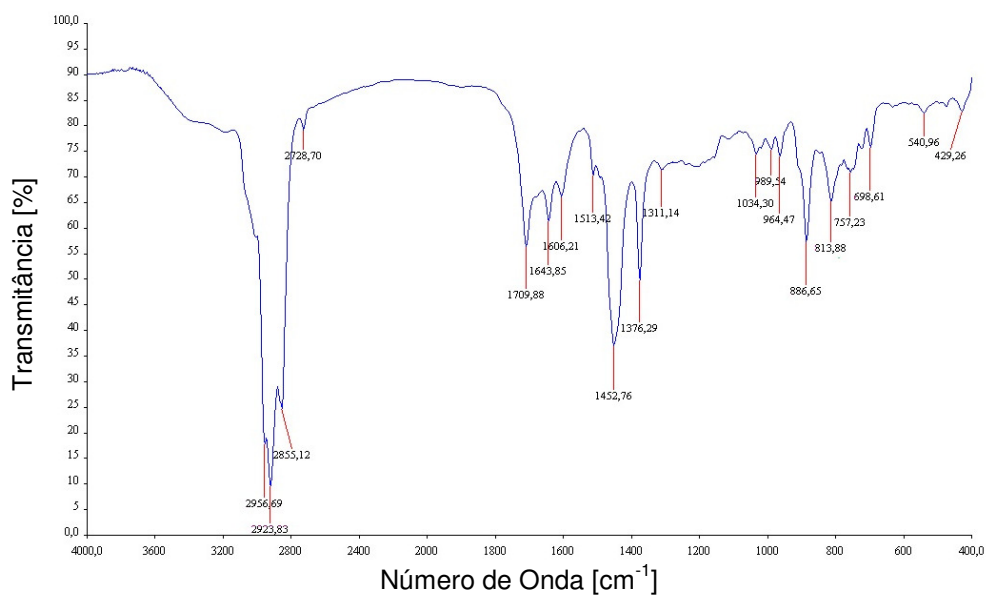


Figura 5.4: Espectro no infravermelho do composto elastomérico referência.

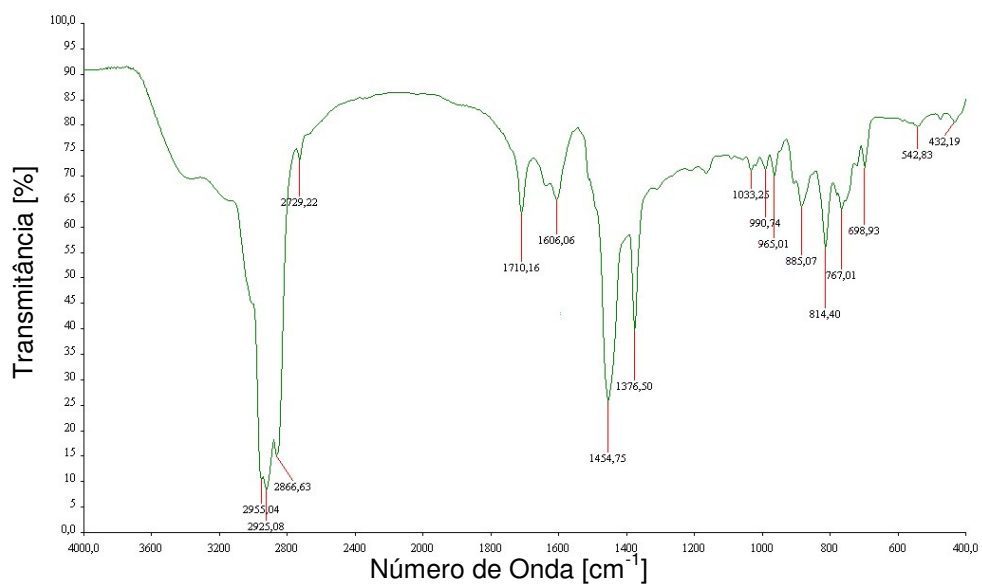


Figura 5.5: Espectro no infravermelho do PB 40 mesh.

5.2 Reticulação de Cadeias do Composto Referência e do PB

Foram realizadas análises de DSC do composto elastomérico referência e do PB (utilizou-se uma amostra do pó de 40 mesh para a análise) cujos termogramas são apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente, para avaliação do grau de reticulação do composto e do pó de borracha.

Com a análise da Figura 5.6 observa-se apenas a presença um evento endotérmico com pico ocorrendo na temperatura de 86,26°C com absorção de 0,72 J/g, que possivelmente ocorreu pela fusão ou reação química de algum dos ingredientes presente na formulação do composto elastomérico referência. Pode-se, também, observar o bom grau de reticulação do composto devido a não evidência de eventos exotérmicos no ensaio.

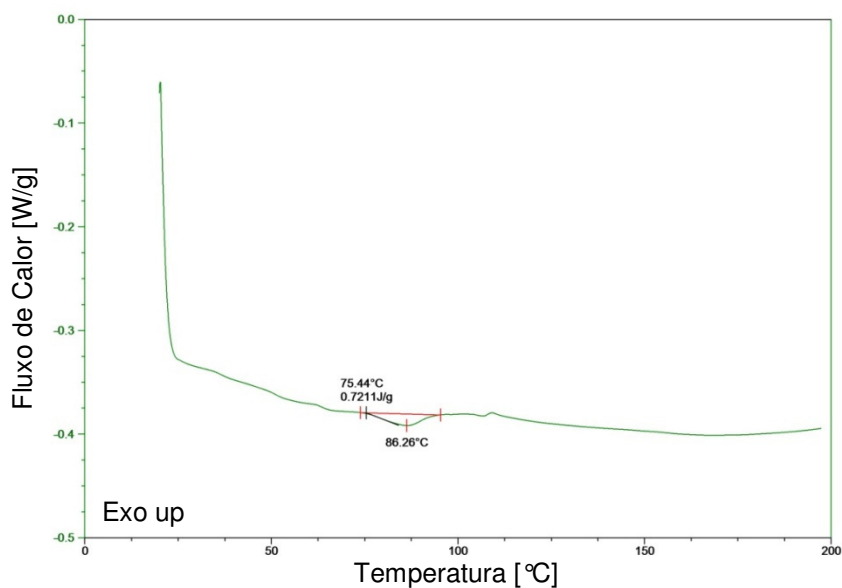


Figura 5.6: Termograma de DSC do composto elastomérico referência.

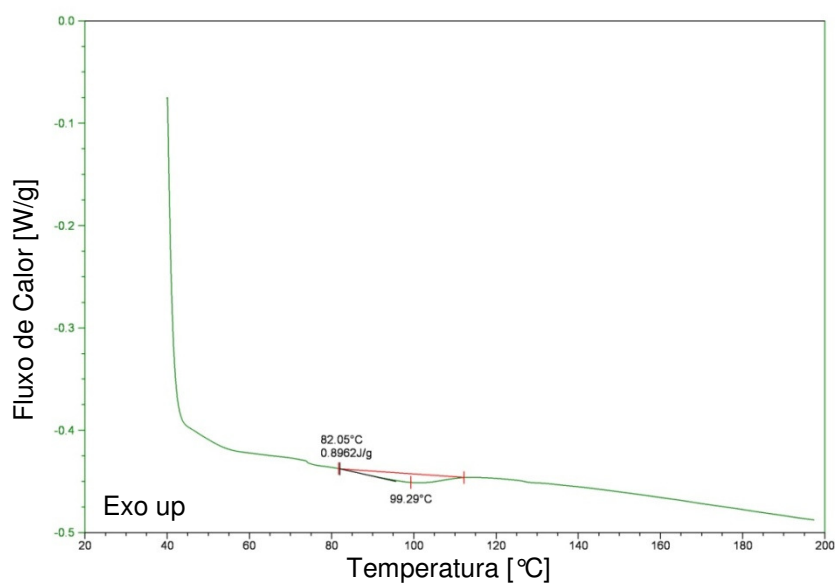


Figura 5.7: Termograma de DSC do PB 40 mesh.

Com a análise da Figura 5.7 observa-se apenas a presença de um evento endotérmico com pico ocorrendo na temperatura de 99,29°C com absorção de 0,89 J/g, que possivelmente ocorreu pela fusão ou reação química de algum dos ingredientes presente na formulação do pó de borracha. Pode-se, ainda, observar o bom grau de reticulação do pó de borracha devido a não evidência de eventos exotérmicos no ensaio.

5.3 Distribuição do Tamanho de Partículas do PB por Peneiras e por Difração de Laser

A Figura 5.8 apresenta a distribuição de tamanhos de partículas das duas granulometrias de PB utilizadas nos compostos de NR, determinada por análise em peneiras vibratórias. As distribuições mostram que os pós de borracha atendem a especificação da norma ASTM D5644 [34] para a classificação dos particulados como 40 mesh (abertura da malha da peneira de 425 μm) e 80 mesh (abertura da malha da peneira de 180 μm), pois menos de 10% das amostras analisadas ficaram retidas nas respectivas peneiras.

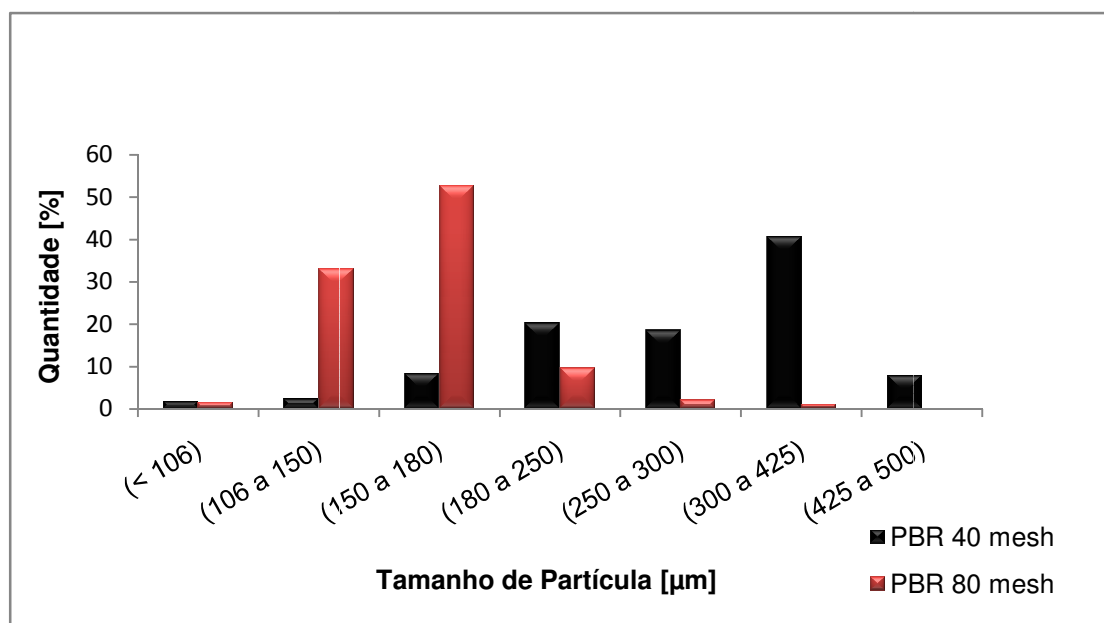


Figura 5.8: Distribuições dos tamanhos de partículas dos PB analisados por peneiras.

Na análise do PB de 40 mesh, a maioria dos granulados (40,7%) ficou retida na malha de 50 mesh (abertura da malha da peneira de 300 μm). Para o PB 80 mesh, a maioria dos granulados (52,7%) ficou retida na malha de 100 mesh (abertura da malha da peneira 150 μm).

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os histogramas da distribuição de tamanhos de partículas do pó de borracha com granulometria de 40 e 80 mesh, respectivamente, obtidos por difração de laser. Pela análise do histograma da amostra PB 40 mesh se observa que o d_{10} (diâmetro abaixo do qual há 10% de partículas de menor tamanho) é igual a 128 μm , o d_{50} (diâmetro abaixo do qual há 50% de partículas de menor tamanho) é igual a 344 μm , o d_{90} (diâmetro abaixo do qual há 90% de partículas de menor tamanho) é igual a 542 μm e, o diâmetro médio é de 344 μm . Para a amostra PB 80 mesh se observa no histograma que d_{10} é igual a 40 μm , d_{50} é igual a 114 μm , o d_{90} é igual a 264 μm e, o diâmetro médio é de 137 μm .

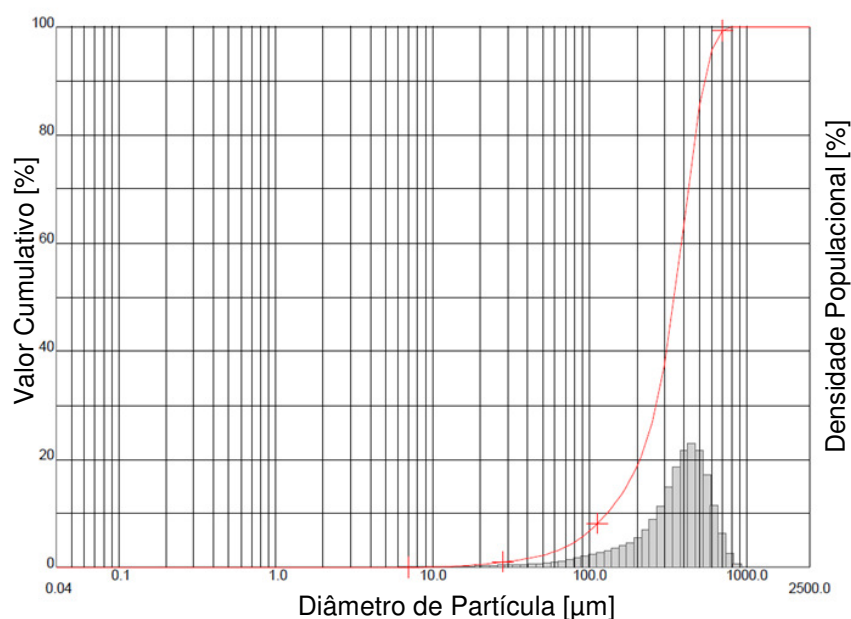


Figura 5.9: Espectro da distribuição do tamanho de partícula do PB 40 mesh obtido por difração de laser.

As distribuições de partículas por difração de laser possibilitou a análise em um intervalo maior de tamanhos dos grãos de borracha (0,04 a 2.500 μm) quando comparado à análise realizada por peneiras (106 a 500 μm). Além disso, por meio da análise realizada com as peneiras vibratórias

não foi possível ter informações dos tamanhos de partículas menores que 106 μm .

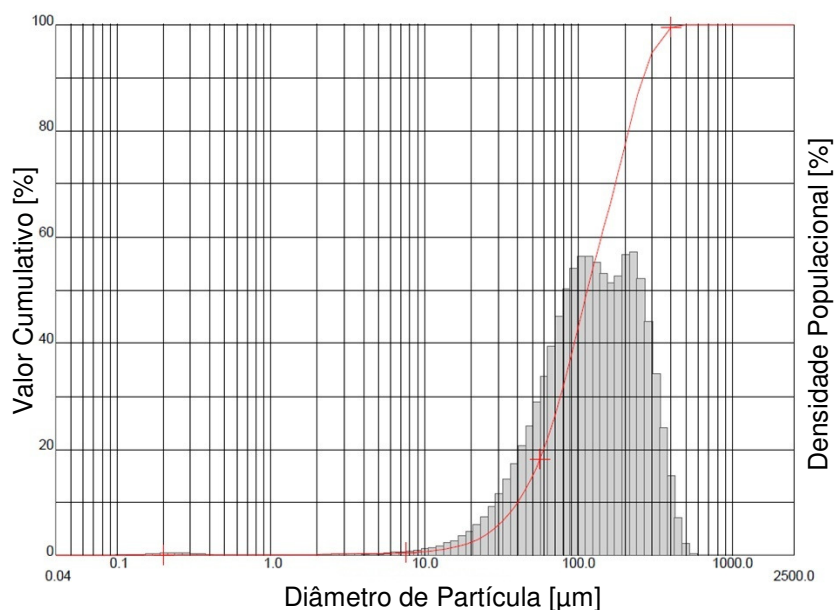


Figura 5.10: Espectro da distribuição do tamanho de partícula do PB 80 mesh obtido por difração de laser.

5.4 Análise Morfológica dos Compostos de NR/PB

As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam a morfologia do pó de borracha de 40 mesh e 80 mesh, respectivamente, as quais foram analisadas com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura. Observa-se que os particulados possuem variações em seu tamanho e a característica superficial fraturada. As partículas menores apresentam uma superfície mais rugosa quando comparado às partículas maiores, o que auxilia na adesão interfacial do pó na matriz de borracha natural, em razão da melhor ancoragem física e maior área superficial.

A obtenção do pó de borracha utilizado neste estudo ocorreu com a vitrificação do material em nitrogênio líquido, fraturando o material extremamente frágil com o auxílio de um moinho. No início desse processo, partículas maiores são geradas, com a permanência do material em baixas temperaturas e com o impacto das partes móveis do moinho contra os particulados, grãos menores são obtidos a partir dos maiores. Quando o tamanho do pó estiver na dimensão desejada, ele é retirado do processo de

moagem. Porém, algumas vezes, o particulado inicia o processo de fratura estando no tamanho desejado e é retirado da moagem, dando origem a partículas com presença de trincas, como a apresentada na Figura 5.13. Isso influencia negativamente nas propriedades mecânicas do composto elastomérico, pois, com a aplicação de esforços, essa trinca pode dissipar-se, gerando uma falha interna no material, o qual irá propagar-se com a continuidade da aplicação do carregamento.

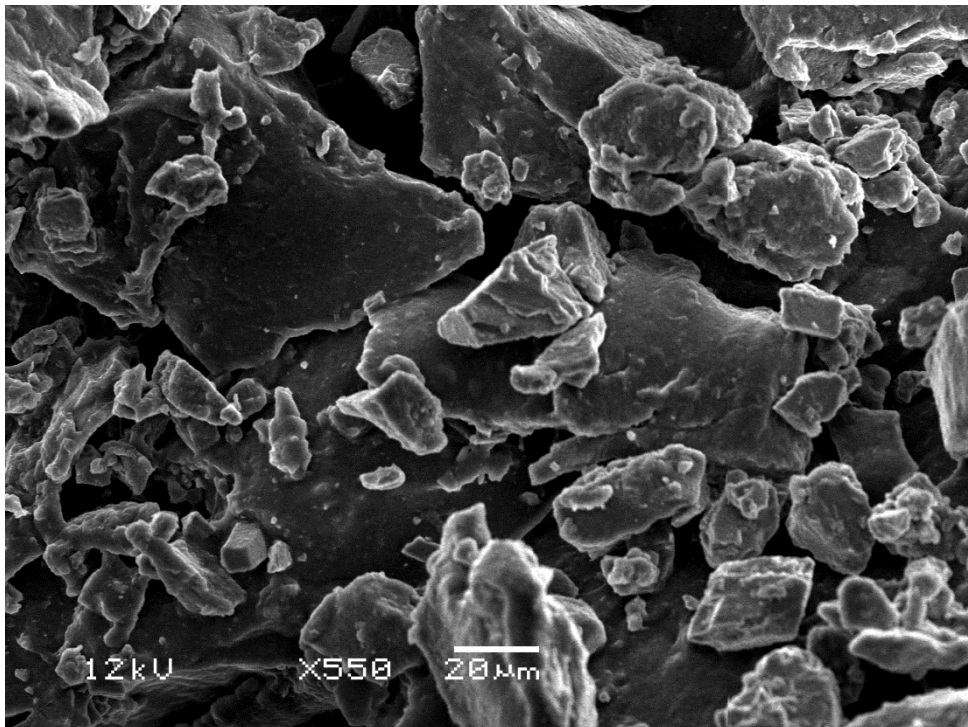


Figura 5.11: Micrografia de MEV do pó de borracha de 40 mesh.

As Figuras 5.14 apresenta a superfície fraturada, analisada com o MEV, obtida do ensaio de tração uniaxial do composto NR/120PBR40. Observam-se vários pequenos vazios na superfície da amostra, os quais estão relacionados à presença de ar no interior do material. Também é verificada a característica rugosa da região fraturada, assim como a presença de partículas do pó de borracha.

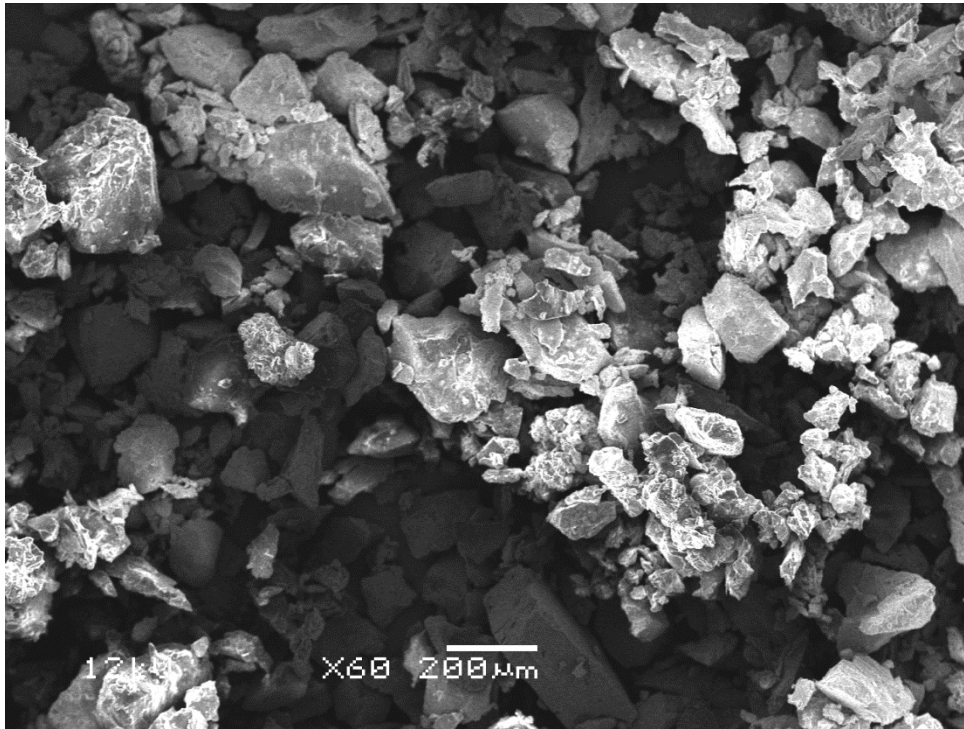


Figura 5.12: Micrografia de MEV do pó de borracha de 80 mesh.

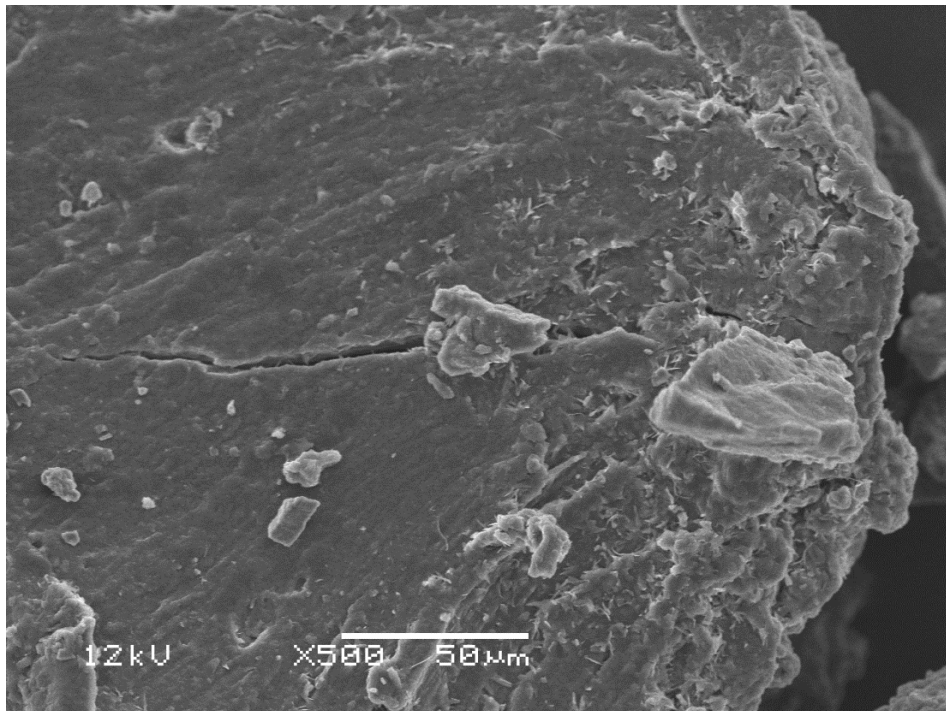


Figura 5.13: Microscopia eletrônica de varredura de uma partícula do PB de 40 mesh apresentando fissura.

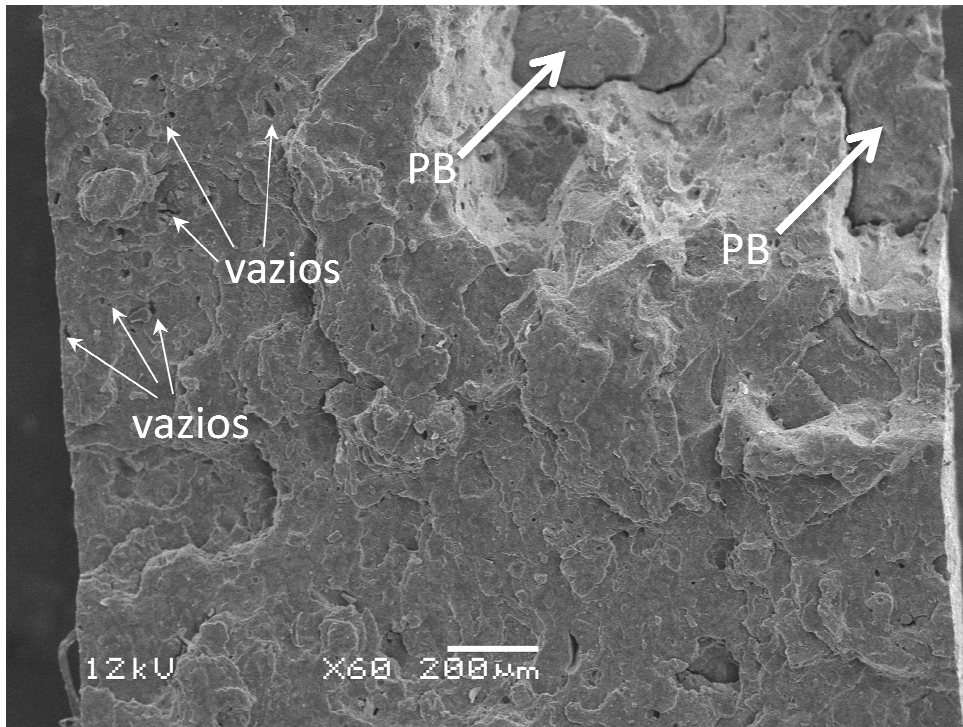


Figura 5.14: Micrografia de MEV da secção da fratura do composto NR20PB40.

5.5 Análise da Viscosidade Mooney dos Compostos de NR/PB

A Figura 5.15 apresenta os valores de Viscosidade Mooney dos compostos NR/PB em função da quantidade do pó de borracha. Observa-se que houve um aumento linear da viscosidade dos compostos de NR/PB, em relação ao composto referência, com a adição do pó de borracha, independente do tamanho de partícula.

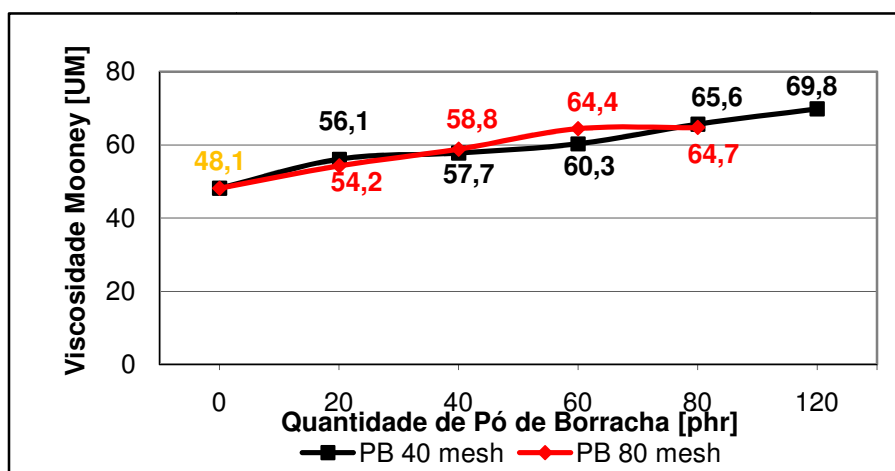


Figura 5.15: Viscosidade Mooney dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

Esse aumento na propriedade pode ser atribuído à presença de partículas de borracha reticuladas no composto elastomérico, o que reduz a plasticidade do material.

5.6 Análise Reológica dos Compostos de NR/PB

A Figura 5.16 apresenta os valores do tempo de segurança e do tempo ótimo de cura dos compostos de NR/PB em função da quantidade de PB, e a Figura 5.17 apresenta os valores do torque máximo e mínimo dos compostos de NR/PB em função da quantidade de PB.

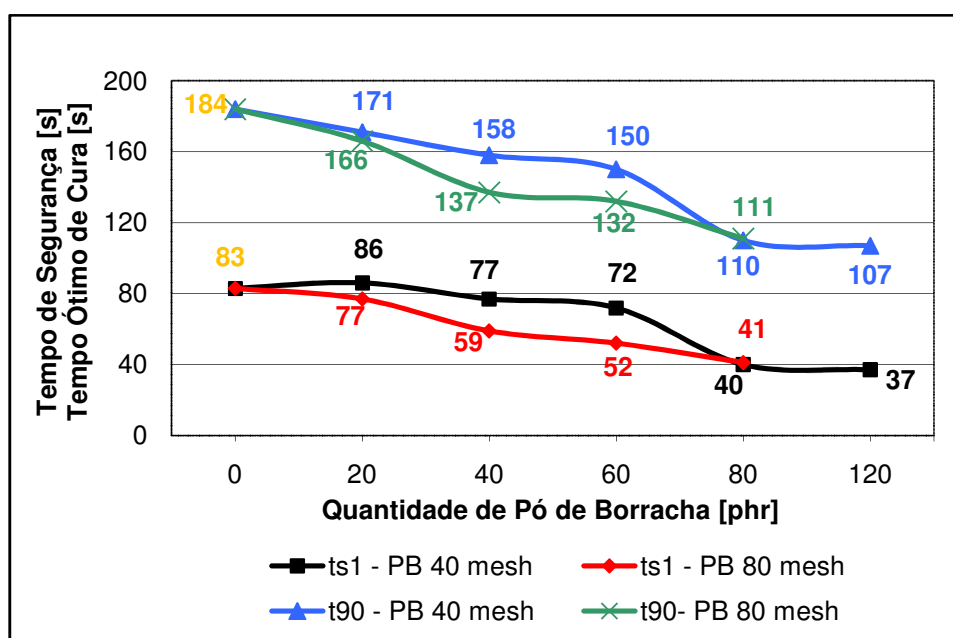


Figura 5.16: Tempo de segurança e tempo ótimo de cura dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

Observa-se, pela análise da Figura 5.16, à exceção do composto NR/20PB40, que ocorre a redução nos valores de tempo de segurança quando o PB é adicionado ao composto referência, e também é observado que com a adição do PB em qualquer quantidade analisada, ocorre a redução do tempo ótimo de cura. O aumento inicial do tempo de segurança ocorre devido à propriedade de barreira física do granulado elastomérico quando adicionado ao composto referência, dificultando a difusão do enxofre na matriz polimérica e retardando o início da reação de reticulação do composto [19]. Em razão da existência do sistema de cura residual no PB

[18, 23, 44], a partir de um limite de quantidade de pó, a propriedade de barreira não é tão significativa quando comparada à influência desse sistema de reticulação residual, ocorrendo uma redução no tempo de início da vulcanização. A presença do sistema de cura residual, presente no PB, também é responsável pelo aumento da taxa de vulcanização, resultando na redução dos tempos ótimos de cura.

Devido ao menor tamanho de partículas e maior área superficial do PB de 80 mesh, quando comparado ao de 40 mesh, ocorre maior interação entre os particulados de 80 mesh e a matriz polimérica, e uma menor propriedade de barreira para o sistema de cura, fazendo com que a redução do t_{s1} e t_{90} seja mais significativa em compostos formulados com o pó de 80 mesh.

A redução do tempo de segurança deve ser cuidadosamente avaliada e, se necessário, corrigido para a produção de peças elastoméricas utilizando PB de modo a garantir que a borracha não inicie a vulcanização antes que a cavidade do molde esteja completamente preenchida, caso contrário, as propriedades físicas do artefato serão prejudicadas.

A redução do tempo ótimo de cura com a adição do PB ao composto elastomérico é um fator positivo durante a moldagem de artefatos de borracha, pois menores tempos de produção serão obtidos, reduzindo, desta maneira, o custo de manufatura dos produtos.

Observa-se, pela análise dos resultados apresentados na Figura 5.17, que, independente do tamanho de partícula dos granulados, existe o aumento do torque mínimo com a adição do PB na formulação do composto referência. Esse comportamento pode ser prejudicial durante a moldagem de artefatos elastoméricos devido à dificuldade de escoamento do material no interior da cavidade do molde. O aumento do torque mínimo está relacionado à maior rigidez do composto não vulcanizado em razão da presença de partículas reticuladas de PB.

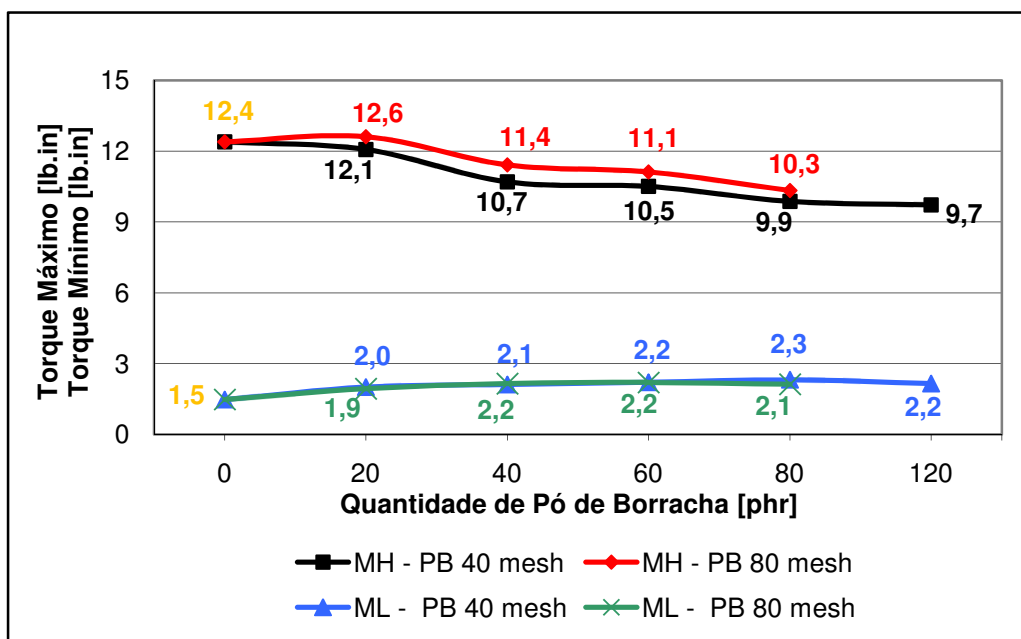


Figura 5.17: Torque máximo e mínimo dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

Também é verificado um pequeno aumento do torque máximo para o composto NR/20PB80 indicando o poder reforçante, e conseqüente aumento da rigidez do material, desses particulados quando pequenas quantidades são adicionadas à mistura. Com a adição das demais quantidades e tamanhos do PB ao composto referência é verificada a redução do M_H , que, provavelmente, é causada pela presença de partículas vulcanizadas semi-rígidas gerando uma redução na rigidez do material devido à presença de fases distintas. Comparando-se os materiais confeccionados com as mesmas quantidades do PB, porém com granulometrias diferentes, observa-se que aqueles com os granulados de 80 mesh apresentam valores de torque máximo superiores. Esse comportamento ocorre em razão da maior área superficial das partículas menores e conseqüente maior interação entre pó e NR.

5.7 Análise da Dureza dos Compostos de NR/PB

A Figura 5.18 apresenta os valores de dureza dos compostos de NR/PB em função da quantidade do pó de borracha. Observa-se que, com exceção do composto NR/20PB80, os valores obtidos nos ensaios tendem a diminuir com a adição do PB composto elastomérico. Essa propriedade está

intimamente relacionada à dureza dos particulados que são adicionados ao composto e à dureza do composto referência, assim como, a interação particulado e matriz elastomérica.

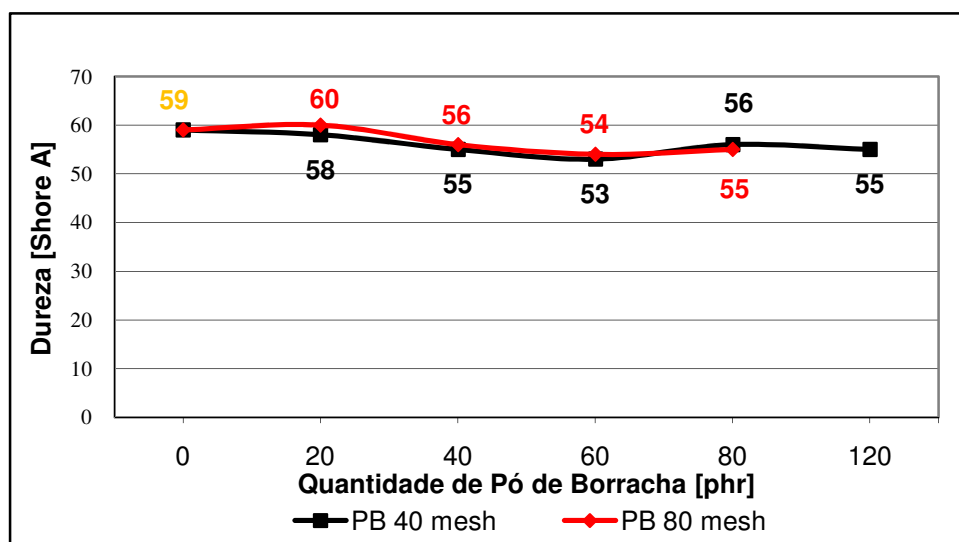


Figura 5.18: Dureza dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

5.8 Características Físico-Mecânica dos Compostos de NR/PB

As curvas tensão vs deformação do composto referência e dos cinco compostos formulados com o PB de 40 mesh estão apresentadas na Figura 5.19. Observa-se que, para deformações de até 75%, os comportamentos dos materiais são similares, ou seja, para que sejam obtidas as mesmas deformações, é necessária a aplicação de tensões similares. Para as demais deformações, o composto referência e o composto NR/20PB40 apresentam praticamente o mesmo comportamento, diferindo apenas no alongamento de ruptura. Os compostos formulados com quantidades maiores do PB de 40 mesh (compostos NR/40PB40, NR/60PB40, NR/80PB40 e NR/60PB120) também apresentam praticamente o mesmo comportamento, diferindo, também, apenas no alongamento de ruptura. Porém, quando comparado ao composto referência, podemos observar que para esses quatro compostos, em deformações maiores que 75%, com os mesmos níveis de tensões, são obtidas maiores deformações, mostrando a redução de rigidez do material

quando o PB 40 mesh é adicionado ao composto em quantidades maiores que 20 phr.

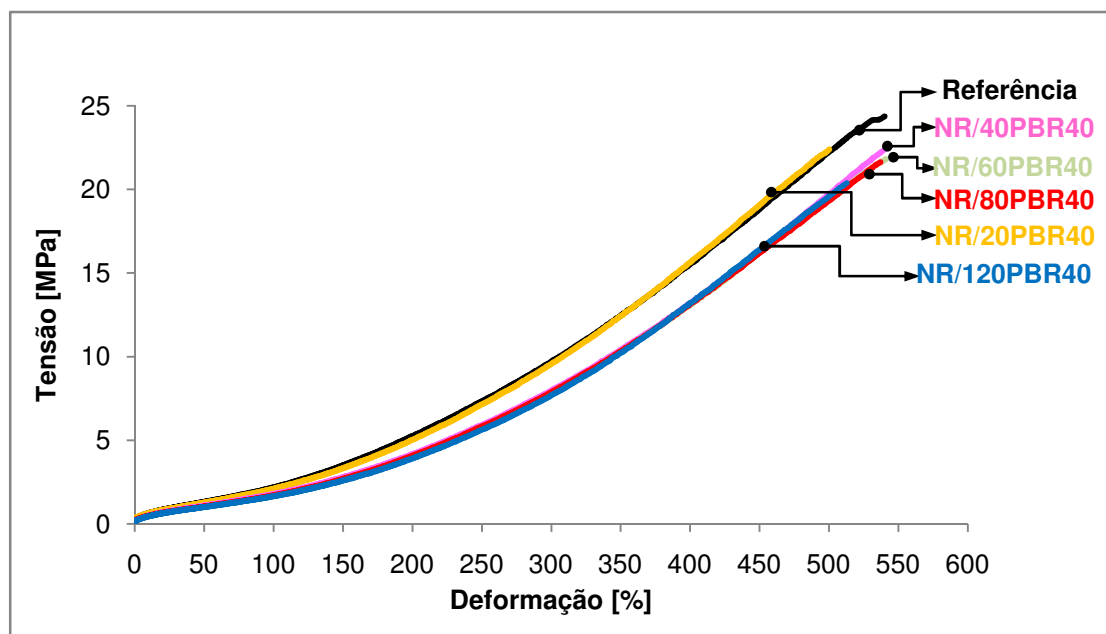


Figura 5.19: Tensão vs deformação dos compostos formulados com PB de 40 mesh.

A Figura 5.20 apresenta as curvas tensão vs deformação do composto referência e dos quatro compostos formulados com o PB de 80 mesh. Observar-se que, para deformações de até 75%, os comportamentos dos materiais são similares. O composto NR/20PB80 apresenta a maior rigidez entre os compostos apresentados na figura, até deformações de, aproximadamente, 470%. Os compostos formulados com uma quantidade maior do PB de 80 mesh (compostos NR/40PB80, NR/60PB80 e NR/80PB80) quando comparado ao composto referência, em deformações maiores que 75%, quando os mesmos níveis de tensão são aplicados, são obtidas maiores deformações, mostrando a redução de rigidez do material quando o PB 80 mesh é adicionado ao composto em quantidades maiores que 20 phr.

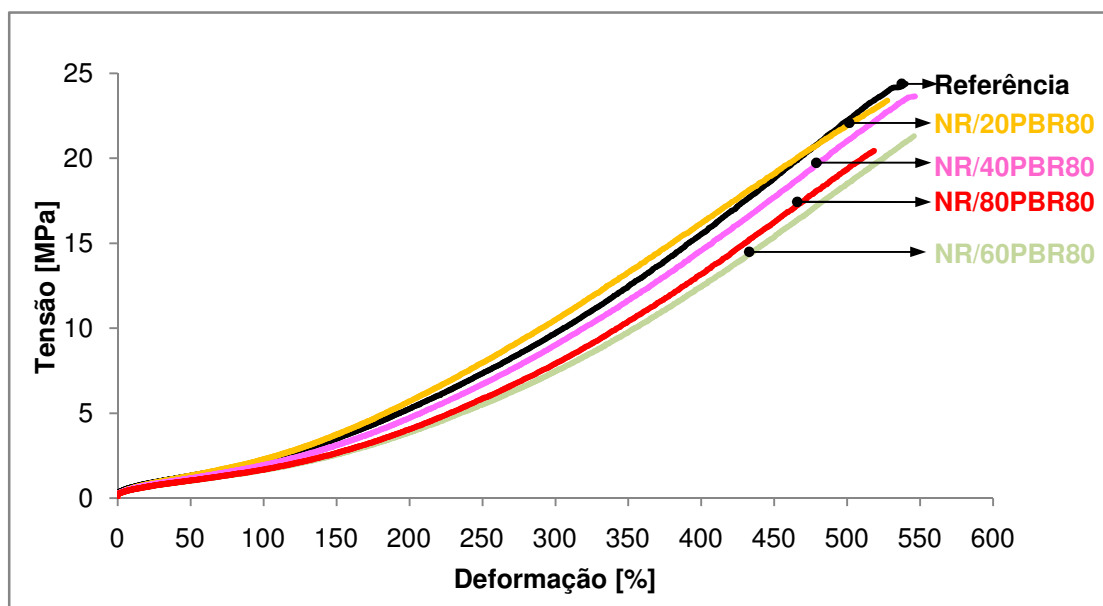


Figura 5.20: Tensão vs deformação dos compostos formulados com PB de 80 mesh.

As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 apresentam os resultados obtidos, no ensaio de tração uniaxial, para cada um dos compostos NR/PB analisados em função da quantidade do pó de borracha. A Figura 5.21 apresenta os resultados de tensão de ruptura; a Figura 5.22, os resultados do alongamento de ruptura e a Figura 5.23, o módulo a 100% e 300% de alongamento.

Analisando-se a Figura 5.21, observa-se a redução da tensão de ruptura com a adição do PB ao composto referência. Essa redução ocorre, principalmente, pela geração de pontos concentradores de tensão na matriz polimérica onde existe a presença do pó de borracha. Estes pontos são responsáveis pelo início de trincas, quando a borracha é submetida a esforços mecânicos.

Para os compostos formulados com PB de 80 mesh, a redução na tensão de ruptura é menor, quando comparado aos compostos com PB de 40 mesh até um limite de 40 phr do pó. Esse comportamento é devido a maior área superficial das partículas de 80 mesh e, conseqüentemente, maior interação do PB com a matriz polimérica, promovendo melhor eficiência na adesão interfacial [45]. Isso ocorre até certa quantidade de pó porque, a partir de 40 phr, possivelmente, ocorre a aglomeração dos particulados de 80 mesh

e elevado contato partícula-partícula gerando fraca interação pó-matriz fazendo com que a redução da tensão de ruptura seja mais acentuada [40].

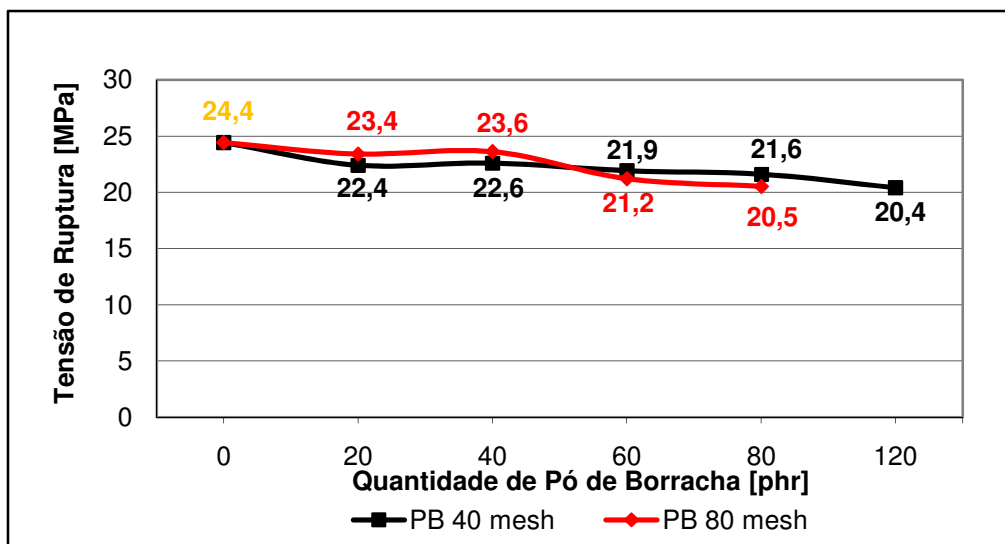


Figura 5.21: Tensão de ruptura (uniaxial) dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

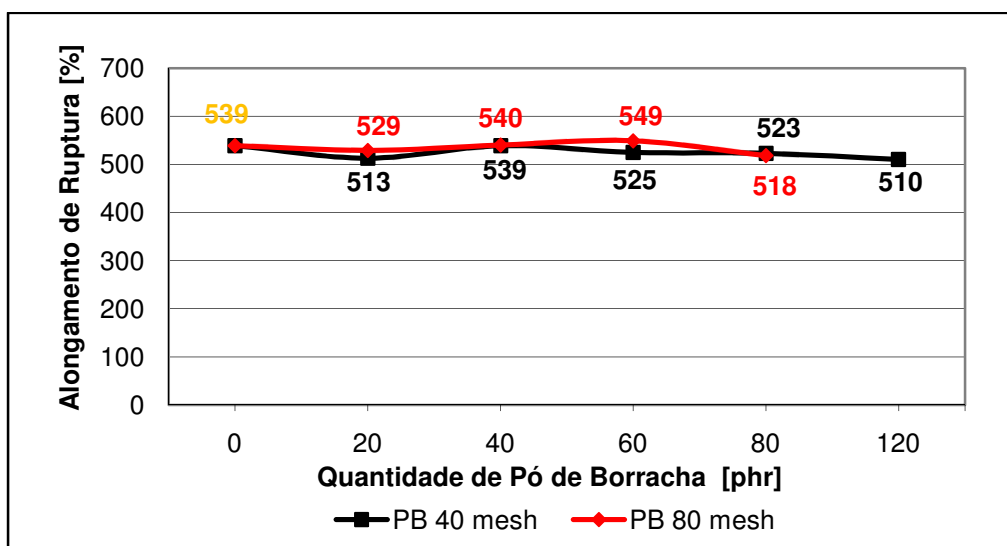


Figura 5.22: Alongamento de ruptura (uniaxial) dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

Analisando-se a Figura 5.22, observa-se que não existem diferenças significativas nos alongamentos de ruptura com a adição do PB em diversas quantidades obtendo-se diferença máxima entre o composto referência e os compostos formulados com a adição PB de 5,4%.

Por meio da análise dos resultados apresentados na Figura 5.23, observa-se que, à exceção do composto com 20 phr de PB 80 mesh, ocorre a redução nos valores de módulo a 100% e 300% de alongamento devido à redução da rigidez do material quando o PB é adicionado ao composto referência. Conforme observado na análise reológica (torque máximo), verifica-se o poder reforçante gerado pela adição de 20 phr do PB de 80 mesh ao composto referência devido a boa adesão interfacial desses particulados na NR. Quando são comparados os compostos formulados com a mesma quantidade do PB, porém com granulometrias distintas, observamos que os valores de M100 são muito similares, porém os valores de M300 são superiores para os compostos formulados com o PB de 80 mesh até o limite de 40 phr. Esse comportamento ocorre porque as partículas menores apresentam maior área superficial e conseqüentemente maior interação com a matriz polimérica. Como observado no comportamento de tensão de ruptura, a partir do limite de 40 phr, a rigidez do material é reduzida pela saturação do polímero com os granulados ocasionando aumento no contato entre as partículas.

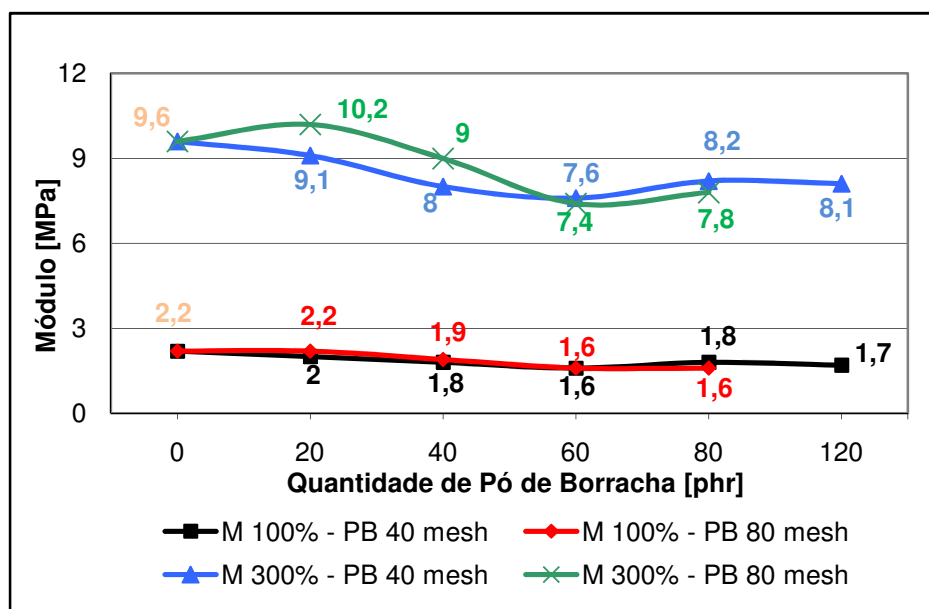


Figura 5.23: Módulos a 100% e 300% (uniaxial) dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

5.9 Resistência ao Rasgo e Propagação do Rasgo dos Compostos de NR/PB

A Figura 5.24 apresenta os valores de resistência ao rasgo dos compostos NR/PB em função da quantidade do pó de borracha. Observa-se a influência positiva da adição de 20 phr do PB de 80 mesh ao composto referência devido ao poder reforçante gerado por esse particulado, aumentando a rigidez do material e dificultando o início da falha. Para as outras demais formulações, os valores de resistência ao rasgo diminuem com a adição do PB. Conforme podemos observar na figura, os compostos formulados com o PB de 80 mesh apresentam melhores resultados que os formulados com os particulados de 40 mesh até o limite de 60 phr.

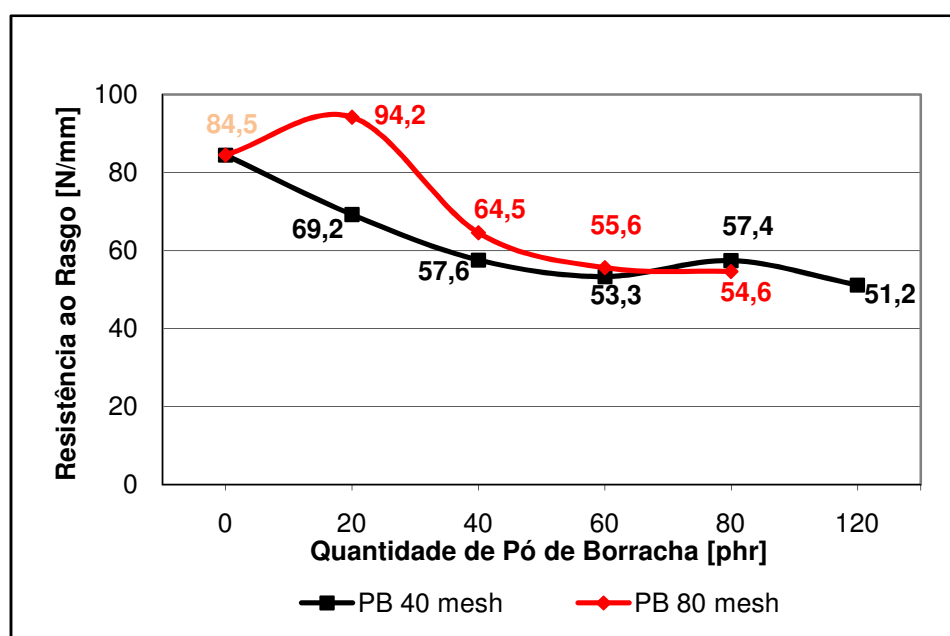


Figura 5.24: Resistência ao rasgo dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

A Figura 5.25 apresenta os valores da resistência à propagação do rasgo dos compostos NR/PB em função da quantidade do pó de borracha. Observa-se que para qualquer tamanho de partícula e quantidade do PB adicionado ao composto referência, ocorre a redução na propriedade de resistência à propagação do rasgo. Também se observa que, para qualquer quantidade de adição do particulado, os compostos preparados com o PB de 80 mesh, quando comparados com os compostos obtidos com o PB de 40

mesh na mesma quantidade, apresentam melhor comportamento na propriedade referida. A diferença entre os corpo-de-prova utilizado nesse e os utilizados no ensaio de resistência ao rasgo está na forma do cdp, pois esses já apresentam um pequeno rasgo anteriormente ao início do teste.

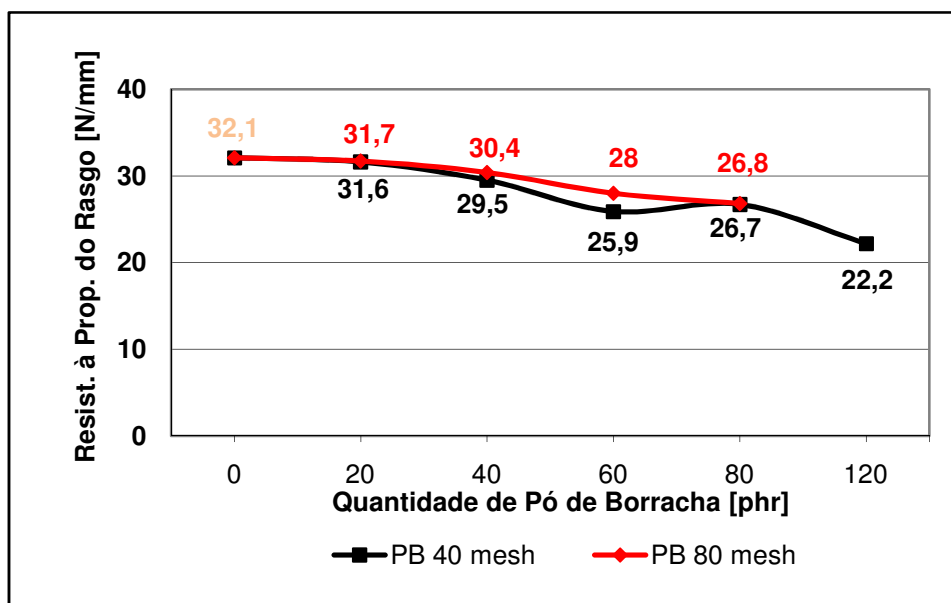


Figura 5.25: Resistência à propagação do rasgo dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

5.10 Análise da Alteração das Propriedades Físico-Mecânica dos Compostos de NR/PB após Envelhecimento Térmico

As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 apresentam os resultados obtidos no ensaio de tração uniaxial para cada um dos compostos NR/PB analisados antes e após o envelhecimento térmico em ar em função da quantidade do pó de borracha. A Figura 5.26 apresenta os resultados de tensão de ruptura, a Figura 5.27, os resultados do alongamento de ruptura e, por fim, a Figura 5.28, os valores de dureza.

Como se pode observar na Figura 5.26, após o envelhecimento, existe uma pequena redução na tensão de ruptura do composto referência devido ao rompimento das macromoléculas da NR, o que é causado pela degradação térmica a qual o material está sujeito durante a realização do teste. No entanto, conforme podemos observar na referida Figura, tal redução apresenta baixa magnitude. O mesmo comportamento e na mesma ordem de

grandeza, observa-se nos demais compostos os quais são preparados com a adição do PB, demonstrando que não existe influência dos particulados utilizados nessa propriedade.

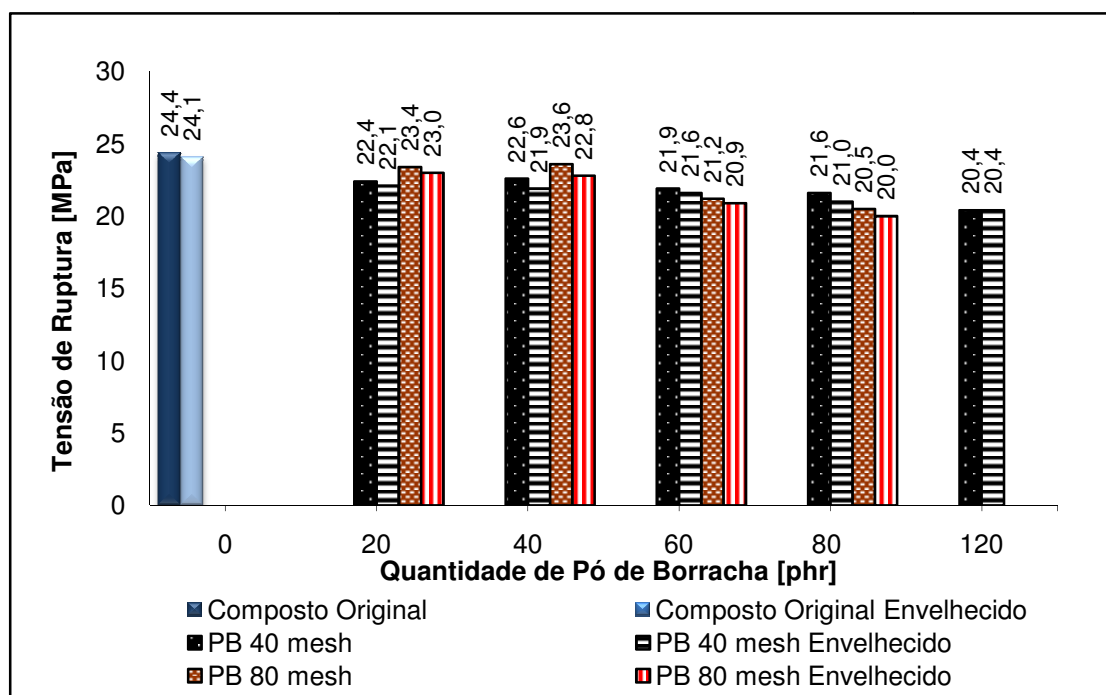


Figura 5.26: Tensão de ruptura (uniaxial) dos compostos de NR antes e após o envelhecimento térmico em função da quantidade de PB.

O mesmo comportamento evidenciado na tensão de ruptura, antes e após o envelhecimento térmico observa-se no alongamento de ruptura, conforme apresentado na Figura 5.27.

Na Figura 5.28 observa-se que o composto referência não apresentou alteração em sua dureza após o ensaio de envelhecimento térmico, porém os demais compostos, os quais apresentam o PB em suas formulações, ou apresentaram um pequeno aumento em sua dureza após os testes, ou não apresentaram variações.

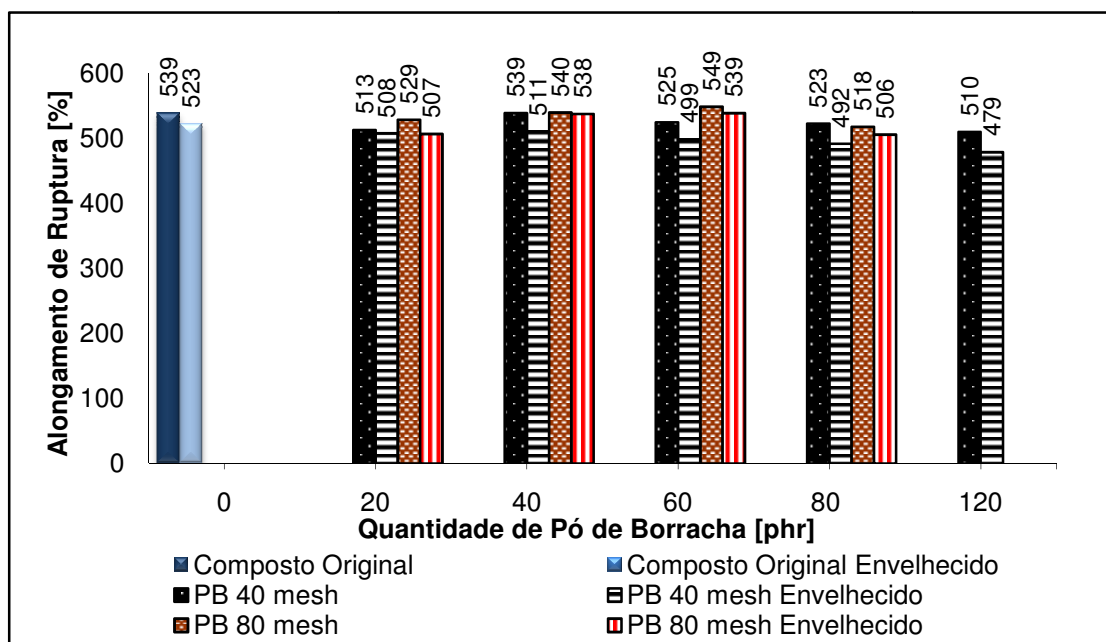


Figura 5.27: Alongamento de ruptura (uniaxial) dos compostos de NR antes e após o envelhecimento térmico em função da quantidade de PB.

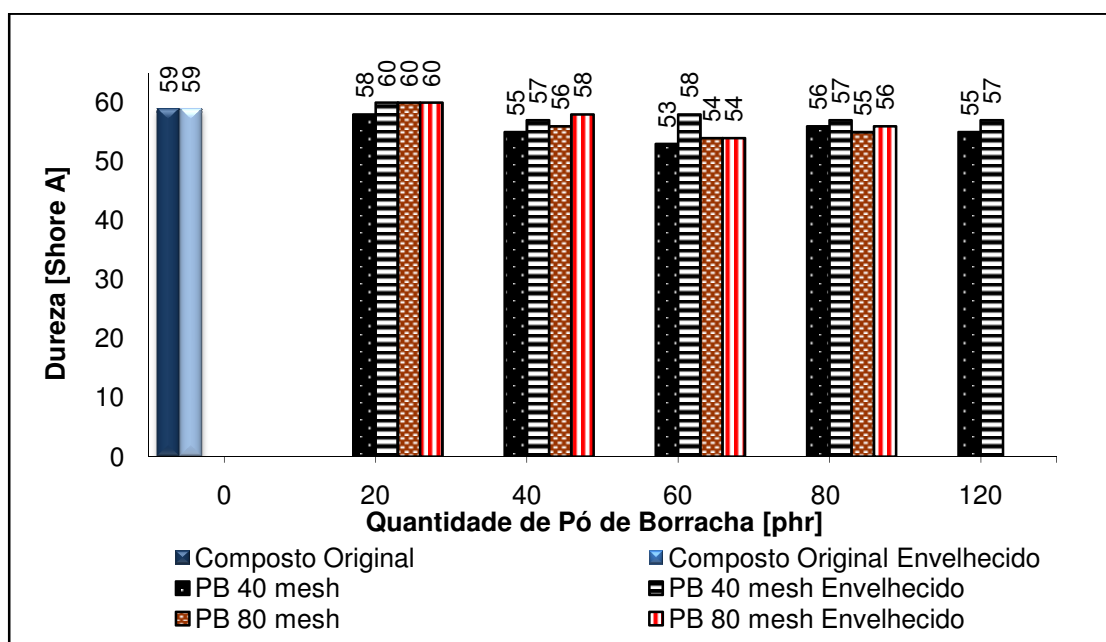


Figura 5.28: Dureza dos compostos de NR antes e após o envelhecimento térmico em função da quantidade de PB.

5.11 Resistência à Fadiga dos Compostos de NR/PB

A Figura 5.29 apresenta os resultados dos testes de fadiga realizados nos corpos-de-prova mostrado na Figura 4.2 e confeccionados com os

compostos NR/PB em função da quantidade do pó de borracha. Os valores obtidos são as médias aritméticas dos números de ciclos obtidos até o rompimento do cdp para cada uma das 6 amostras testadas e confeccionadas com cada um dos 10 compostos em estudo. Observa-se que, com a adição do PB aos compostos, existe a redução da vida em fadiga dos corpos-de-prova. Esse fenômeno está relacionado à geração de pontos concentradores de tensão originados nas partículas de pó devido à fraca interação química entre o PB e a matriz polimérica. Outro fator responsável pela redução de desempenho, quando o material com o PB é sujeito a esforços mecânicos cíclicos, é a ancoragem física causada pelas partículas vulcanizadas produzindo restrições aos movimentos das macromoléculas do elastômero.

A redução da vida em fadiga é menor para os compostos formulados com o PB com tamanho de partícula menor (80 mesh) até o limite de 40 phr. Conforme já observado no comportamento de tensão de ruptura, existe maior área superficial nas partículas de 80 mesh e, conseqüentemente, maior interação do PB com a matriz polimérica, promovendo melhor eficiência na adesão interfacial, ocorrendo esse comportamento até certa quantidade de pó, porque, a partir de 40 phr, possivelmente, ocorre a aglomeração dos particulados de 80 mesh e elevado contato partícula-partícula gerando fraca interação pó-matriz fazendo com que a redução na vida em fadiga seja mais significativa.

Também observa-se que, para os materiais formulados com o PB de 40 mesh, a redução dessa propriedade é mais acentuada nos cdp confeccionados com os compostos de NR com 20 e 40 phr do granulado, após essa quantidade, a degradação da propriedade é menos acentuada. Já, para os materiais formulados com o PB de 80 mesh, o decaimento abrupto da propriedade acontece com o cdp que contém 40 phr do granulado.

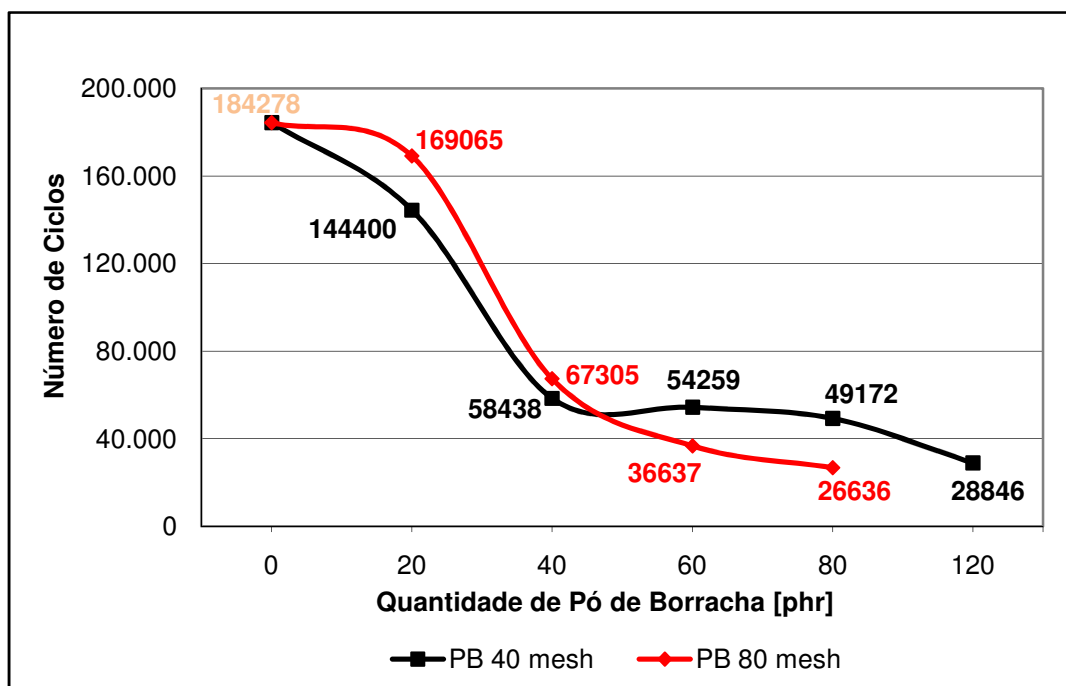


Figura 5.29: Vida em fadiga dos compostos de NR em função da quantidade de PB.

5.12 Considerações Finais

Os objetivos deste estudo foram alcançados demonstrando a possibilidade de uso do PB, em quantidades e tamanho de partícula a serem determinados em função das propriedades do composto de borracha natural a ser utilizado na fabricação de uma dada peça de engenharia do setor automotivo. Neste estudo verificou-se que quantidades apreciáveis do PB podem ser adicionadas ao composto elastomérico com pequena alteração em suas propriedades.

Com a adição do PB também existe, com exceção do composto formulado com 20 phr do PB de 40 mesh, uma redução do tempo de segurança. Desta forma, o processo de moldagem de peças elastoméricas deve ser cuidadosamente avaliado para que a reticulação do material não inicie anteriormente ao total preenchimento do molde. Caso isso venha a acontecer, o sistema de cura deverá ser ajustado.

Os resultados de vida em fadiga e tensão de ruptura apresentam os melhores resultados para os compostos formulados com PB de 80 mesh até um limite de 40 phr, após esse valor, os compostos formulados com PB de 40

mesh apresentam resultados superiores para essas duas propriedades. Quantidades apreciáveis de PB podem ser adicionadas ao composto elastomérico gerando uma pequena redução na performance do produto, por exemplo, com a adição de 20 phr do PB de 80 mesh tem-se uma redução de apenas 4% da tensão de ruptura e 8% da vida em fadiga quando comparada ao composto referência.

A quantidade e tamanho de partícula do pó de borracha a ser utilizado na confecção de novos compostos elastoméricos estão intimamente relacionados à aplicação desse material e solicitações a qual estará sujeito durante o uso, bem como ao desempenho que é requerido, de maneira a viabilizar técnica e economicamente a utilização do reciclado.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o uso de PB obtido de material elastomérico por processo criomecânico é totalmente viável em compostos de borracha natural utilizados na fabricação de peças de engenharia na indústria automotiva. Assim, rejeitos gerados na linha de produção de produtos elastoméricos podem ser re-utilizados como matéria-prima na produção de novos produtos, reduzindo-se a quantidade de borracha descartada no meio ambiente e, minimizando-se o impacto ambiental causado pelo descarte desse tipo de material.

Os ensaios de TGA e FTIR do composto referência comprovaram a formulação apresentada na Tabela 1, demonstrando que a realização desses ensaios é válida para a caracterização de compostos elastoméricos.

As viscosidades Mooney dos compostos de borracha natural aumentaram com a adição do PB, enquanto que a tensão de ruptura, tensão a 100% de alongamento, resistência à propagação do rasgo diminuem. Adureza, alongamento de ruptura, tensão a 300% de alongamento e a resistência ao rasgo apresentaram valores superiores ou inferiores, quando comparado ao composto referência, dependendo da quantidade e tamanho de partícula do PB adicionado ao composto elastomérico.

O PB apresentou influencia direta nas propriedades de cura e processo de moldagem dos compostos de NR contendo pó de borracha. O uso de pó de borracha ou PB reduz o tempo de segurança e o tempo ótimo de cura dos compostos devido à presença de enxofre na composição dos mesmos. A redução do tempo ótimo de cura reduz o tempo de reticulação durante a confecção de peças elastoméricas, diminuindo o ciclo de produção deste tipo de peças e, conseqüentemente, os custos envolvidos.

Partículas menores do PB apresentam superfície mais rugosa que partículas de maior dimensão por análise de MEV, o que facilita a ancoragem física do particulado na matriz polimérica.

A tensão de ruptura e alongamento de ruptura dos compostos elastoméricos não foram influenciados pela adição dos partículas dos de borracha após o

envelhecimento térmico, porém a dureza desses materiais apresentarm uma pequena variação.

Os ensaios de fadiga mostraram-se bastante eficientes para a avaliação da influência do PB quando nos corpos-de-prova do material são aplicados esforços dinâmicos. A adição do PB nos compostos de NR causou a redução da vida em fadiga.

A quantidade e tamanho de partícula do PB a ser utilizado na formulação de compostos elastoméricos dependerá dos requisitos de aplicação dos produtos a serem confeccionados.

A adição do PB em compostos elastoméricos é tecnicamente viável, favorecendo a redução do impacto ambiental gerado pela produção de peças de borracha da indústria automotiva, ao mesmo tempo que possibilita a redução do custo de produção de peças elastoméricas, pois o processo de moagem criomecânica apresenta custo consideravelmente inferior quando comparado ao custo para produção de compostos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho os seguintes estudos são sugeridos para trabalhos futuros:

- Avaliação da utilização do PB, provenientes de compostos que possuam outros polímeros base, em compostos a base de NR.
- Avaliação da adição do PB em compostos elastoméricos formulados com diferentes polímeros base.
- Avaliação da influência da granulometria do pó de borracha em diferentes compostos elastoméricos e utilização de ativadores de superfície no PB para melhor incorporação em novos compostos elastoméricos.
- Desenvolvimento de blendas contendo apenas o PB e a NR para avaliação de propriedades e novas aplicações.
- Avaliação e otimização do processo de mistura para preparação de compostos contendo o PB visando à otimização de propriedades

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARK, E. J.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. The Science and Technology of Rubber. 3. ed. Elsevier Academic Press, p.663-695, 2005.
2. Home page da Comissão Executiva do Plano de Lavoura Cacaueira (www.ceplac.gov.br). A Cadeia Produtiva da Borracha Natural. Acessado em 28/08/2011.
3. GUJEL, A. A.; BRANDELISE R. N.; GIOVANELA, M.; CRESPO, J.S.; NUNES, R. C. R. Incorporação de Pó de Pneu em uma Formulação para Banda de Rodagem de Pneu de Motocicleta. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.18, n.4, p.320-325, 2008.
4. CAMPOS, P. Aproveitamento Industrial da Borracha Reciclada de Pneus Usados. Minho, 2006. 141p. Dissertação (Mestrado em Gestão Ambiental)- Escola de Engenharia da Universidade do Minho.
5. SPECHT, L. P. Avaliação de Misturas Asfálticas com Incorporação de Borracha Reciclada de Pneus. Porto Alegre, 2004. 281p. Tese (Doutorado em Engenharia)- Escola de Engenharia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS.
6. ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber. *Progress in Polymer Science*, v.25, p.909-948, 2000.
7. ARAVANIS, A. E. Efeito do Sistema de Reticulação nas Propriedades de Compostos de Borracha Natural para Peças de Engenharia do Setor Automotivo. Porto Alegre, 2006. 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.
8. WHITE, J. R.; DE, S. K. Rubber Technologist's Handbook. Rapra Technology LTD, p.1-3, 2001.

9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Terminology Relating to Rubber: ASTM D 1566. West Conshohocken, 2008.
10. DICK, J. S. How to Improve Rubber Compounds. Hanser Publishers, p.13-14, 2004.
11. CIESIELSKI, A. An Introduction to Rubber Technology. Rapra, Technology LTD, p.3-7, 1999.
12. SIMPSON, R. B. Rubber Basics. Rapra Technology LTD, 75-80, 2002.
13. ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. Tecnologia de Transformação dos Elastômeros. 2. ed. rev. e ampl. Centro Tecnológico de Polímeros Senai, p.30-75, 2003.
14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Borracha Natural: requisitos e métodos de ensaio - NBR 11597. Rio de Janeiro, 1997.
15. DICK, S. D. Rubber Technology, Compounding and Testing for Performance. Hanser Publishers, p.284-295, 2001.
16. LIANG, S.B.; HU, D. P. ZHU, C.; YU, A.B. Production of Fine Polymer Powder under Cryogenic Conditions. Chem. Eng. Technol, v.25, n.4, p.401-405, 2002.
17. PAPAUTSKY, D. Borracha Recuperação e Regeneração. Ponto Quatro Propaganda, p.6-37, 2003.
18. MATHEW, G.; SINGH, R.P.; LAKSHMINARAYANAN, R.; THOMAS, S. Use of Natural Rubber Prophylactics Waste as a Potential Filler in Styrene-Butadiene Rubber Compounds. Journal of Applied Polymer Science, v.61, p.2035-2050, 1996.
19. LI, S.; LAMMINMAKI, J.; HANHI, K. Improvement of Mechanical Properties of Rubber Compounds Using Waste Rubber/Virgin Rubber. Polymer Engineering and Science, p.1239-1246, 2005.

20. ZANCHET, A.; DAL'ACQUA, N.; WEBER, T.; CRESPO, J.S.; BRANDALISE, R.; NUNES, R. C. R. Propriedades Reométricas e Mecânicas e Morfologia de Compósitos Desenvolvidos com Resíduos Elastoméricos Vulcanizados. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.17, n.1, p.23-27, 2007.
21. ISMAIL, H.; NORDIN, R.; NOOR, A. M. The Effects of Recycle Rubber Powder (RRP) Content and Various Vulcanization Systems on Curing Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber/RRP Blends. *Iranian Polymer Journal*, p.373-380, 2003.
22. LI, S.; LAMMINMAKI, J.; HANHI, K. Effect of Ground Rubber Powder on Properties of Natural Rubber. *Macromol. Symp.*, 216, p.209-216, 2004.
23. HAN, S.C.; HAN, M.H. Fracture Behavior of NR and SBR Vulcanizates Filled with Ground Rubber Having Uniform Particle Size. *Journal of Applied Polymer Science*, v.85, p.2491-2500, 2002.
24. PIEROZAN, N.J.; Dossiê Técnico – Reciclagem de Resíduos de Borracha. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT), 2007. www.respostatecnica.org.br, acessado em 25/03/2009.
25. MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M. O efeito do Ultra-som em Reações Químicas. *Química Nova*, v.23, n.2, p.251-256, 2002.
26. LLOYD, A. C; Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies. Integrated Waste Management Board, 2004.
27. ISAYENV, A.; CHEN, J. Continuous Ultrasonic Devulcanization of Vulcanized Elastomers. US Patent 5284625, 1994.
28. SCAGLIUSI, S. R. Estudo do Reaproveitamento da Borracha de Cloropreno pela Aplicação da Tecnologia de Microondas. São Paulo, 2007. 68p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear de Materiais)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

29. SUTANTO, P; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P. B. M. Modelling a Continuous Devulcanization in an Extruder. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p.7077-7086, 2006.
30. CHRISTOFI, N.; GOFFREY, J.; EDWARD, D. Rubber Treatment Method. US Patent 7737191B2, 2010.
31. RIBEIRO, C. M. C. Gerenciamento de Pneus Inservíveis: Coleta e Destinação Final. São Paulo, 2005. 85p. Dissertação (Mestrado em Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente)- Centro Universitário SENAC.
32. LANXESS. Resnolab S-80. Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos. FISPQ 1352, rev.24/11/2003.
33. LANXESS. Resnolab CBS-80. Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos. FISPQ 1386, rev.02/12/2003.
34. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Rubber Compounding Materials - Determination of Particle Size Distribution of Recycled Vulcanizate Particulate Rubber, ASTM D5644. West Conshohocken, 2001.
35. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Rubber - Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA): ASTM D6370. West Conshohocken, 2003.
36. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Rubber - Identification by Infrared Spectrophotometry: ASTM D3677. West Conshohocken, 2004.
37. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for rubber property - vulcanization using rotorless cure meters: ASTM D5289. West Conshohocken, 2001.
38. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Rubber Property: Durometer Hardness: ASTM D2240. West Conshohocken, 2002.

39. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension: ASTM D412. West Conshohocken, 1998.
40. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers: ASTM D624. West Conshohocken, 2000.
41. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. Testing Rubber and Elastomers: Determination of the Tear Strength of Elastomers: DIN 53507. Berlin, 1983.
42. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Rubber - Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer): ASTM D1646. West Conshohocken, 2007.
43. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Rubber - Deterioration in an Air Oven: ASTM D573. West Conshohocken, 2004.
44. ISMAIL, H.; NORDIN, R.; NOOR, A. M. Cure Characteristics, Tensile Properties and Swelling Behaviour of Recycled Rubber Powder-Filled Natural Rubber Compounds. *Polymer Testing*, v.21, p.565-569, 2001.
45. NORIMAN, N.; ISMAIL, H.; RASHID, A. Effects of Different Particle Sizes of Recycled Acrylonitrile-Butadiene Rubber and its Blend Ratios on Mechanical and Morphological Properties and Curing Characteristics of SBR/NBRr Blends. *Iranian Polymer Journal*, v.18, p.139-148, 2009.

APÊNDICES

Tabela 1: Ensaio de tração uniaxial dos compostos de NR: tensão de ruptura.

Corpo-de-prova	Composto Elastomérico									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	24,4	22,4	24,3	22,2	21,7	20,7	23,3	24,3	20,6	19,6
2	24,0	23,0	21,8	20,1	21,6	20,4	23,4	23,6	22,1	21,8
3	24,2	21,6	21,4	22,1	21,2	20,2	23,1	23,9	21,2	20,5
4	25,6	22,0	22,6	19,2	21,4	20,4	23,5	23,3	21,5	21,9
5	24,4	22,7	24,5	21,9	22,3	21,0	23,4	23,4	20,6	19,0
Mediana	24,4	22,4	22,6	21,9	21,6	20,4	23,4	23,6	21,2	20,5
Média	24,5	22,3	22,9	21,1	21,6	20,5	23,4	23,7	21,2	20,5
Desvio Padrão	0,6	0,6	1,4	1,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,6	1,3

Tabela 2: Ensaio de tração uniaxial dos compostos de NR: alongamento de ruptura.

Corpo-de-prova	Composto Elastomérico									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	539	500	534	525	531	510	527	540	529	507
2	531	522	541	493	537	508	533	547	562	551
3	547	504	529	553	467	506	529	552	567	518
4	534	513	543	483	523	513	535	538	549	540
5	540	536	539	542	490	526	528	530	537	506
Mediana	539	513	539	525	523	510	529	540	549	518
Média	538	515	537	519	510	512	530	541	549	524
Desvio Padrão	6,0	14,6	5,6	30,3	30,1	7,9	3,5	8,2	16,1	20,3

Tabela 3: Ensaio de tração uniaxial dos compostos de NR: módulo a 100% de deformação.

Corpo-de-prova	Composto Elastomérico									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	2,1	2,1	1,9	1,6	1,8	1,8	2,2	2,0	1,7	1,7
2	2,2	2,0	1,7	1,9	1,7	1,7	2,1	1,9	1,6	1,6
3	2,0	2,0	1,7	1,6	1,9	1,7	2,2	1,8	1,6	1,7
4	2,3	2,0	1,8	1,8	1,7	1,7	2,1	1,9	1,7	1,6
5	2,2	2,0	1,9	1,6	2,0	1,7	2,3	1,9	1,6	1,6
Mediana	2,2	2,0	1,8	1,6	1,8	1,7	2,2	1,9	1,6	1,6
Média	2,1	2,0	1,8	1,7	1,8	1,7	2,2	1,9	1,6	1,6
Desvio Padrão	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0

Tabela 4: Ensaio de tração uniaxial dos compostos de NR: módulo a 300% de deformação.

Corpo-de-prova	Composto Elastomérico									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	9,4	9,6	8,8	7,6	8,2	8,3	10,2	9,3	7,4	7,8
2	9,6	9,1	7,8	8,5	7,9	8,1	9,9	9,0	7,4	7,5
3	9,3	9,2	7,7	7,1	9,8	8,1	10,2	8,6	7,0	7,9
4	10,1	9,1	8,0	8,2	8,1	7,7	9,9	9,1	7,5	7,8
5	9,7	8,9	8,8	7,2	9,4	7,6	10,5	9,0	7,5	7,6
Mediana	9,6	9,1	8,0	7,6	8,2	8,1	10,2	9,0	7,4	7,8
Média	9,6	9,2	8,2	7,7	8,7	7,9	10,1	9,0	7,3	7,7
Desvio Padrão	0,3	0,3	0,5	0,6	0,9	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2

Tabela 5: Ensaio de resistência ao rasgo dos compostos de NR.

Corpo-de-prova	Composto Elastomérico									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	65,8	53,0	55,1	44,8	57,4	48,0	94,2	50,5	55,7	54,2
2	86,2	73,1	61,7	55,5	56,2	51,2	95,8	64,5	50,9	56,4
3	86,4	86,1	56,8	53,3	61,2	46,0	95,8	52,4	62,7	49,4
4	84,5	62,3	57,6	55,2	54,2	52,1	65,1	83,4	54,9	66,0
5	82,7	69,2	64,3	47,9	61,8	52,1	93,3	84,3	55,6	54,6
Mediana	84,5	69,2	57,6	53,3	57,4	51,2	94,2	64,5	55,6	54,6
Média	81,1	68,8	59,1	51,3	58,2	49,9	88,8	67,0	56,0	56,1
Desvio Padrão	8,7	12,3	3,8	4,8	3,3	2,8	13,3	16,3	4,2	6,1

Tabela 6: Ensaio de resistência à propagação do rasgo dos compostos de NR.

Corpo-de-prova	Composto Elastomérico									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	30,5	31,6	24,4	25,9	24,7	22,2	34,4	27,9	28,5	22,4
2	37,4	29,6	29,5	30,3	27,4	23,2	31,7	30,2	24,9	26,8
3	30,1	35,9	29,2	25,5	26,7	21,6	30,9	34,6	22,5	29,0
4	32,1	27,1	29,6	25,8	24,8	20,6	31,4	35,2	29,9	23,0
5	34,8	31,7	29,6	27,2	29,2	23,4	32,5	30,4	28,0	27,9
Mediana	32,1	31,6	29,5	25,9	26,7	22,2	31,7	30,4	28,0	26,8
Média	33,0	31,2	28,5	26,9	26,6	22,2	32,2	31,7	26,8	25,8
Desvio Padrão	3,1	3,2	2,3	2,0	1,9	1,2	1,4	3,1	3,0	3,0

Tabela 7: Ensaio de tração uniaxial após envelhecimento térmico dos compostos de NR: tensão de ruptura.

Corpos-de-prova	Composto Elastomérico									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	24,1	22,1	22,2	21,8	20,7	20,4	23,0	22,8	21,2	17,8
2	23,5	22,0	21,5	21,6	21,0	20,0	22,9	23,3	20,9	20,7
3	24,9	22,6	21,1	20,3	20,7	20,2	22,9	22,9	21,0	21,5
4	24,5	22,9	22,8	21,3	21,6	20,6	23,3	16,3	20,9	20,0
5	23,5	22,1	21,9	21,6	21,3	21,1	23,2	22,5	20,5	19,1
Mediana	24,1	22,1	21,9	21,6	21,0	20,4	23,0	22,8	20,9	20,0
Média	24,1	22,3	21,9	21,3	21,1	20,5	23,1	21,5	20,9	19,8
Desvio Padrão	0,6	0,4	0,7	0,6	0,4	0,4	0,2	3,0	0,3	1,4

Tabela 8: Ensaio de tração uniaxial após envelhecimento térmico dos compostos de NR: alongamento de ruptura.

Corpo-de-prova	Composto Elastomérico									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	523	514	523	516	483	473	517	524	526	473
2	520	508	511	484	493	475	475	549	551	510
3	536	498	490	501	487	479	507	538	543	544
4	536	498	512	479	504	485	510	544	539	506
5	512	508	502	499	492	494	504	524	522	506
Mediana	523	508	511	499	492	479	507	538	539	506
Média	526	505	508	496	492	481	503	536	536	508
Desvio Padrão	10,8	6,9	12,5	14,7	8,1	8,5	16,3	11,1	11,7	25,0

Tabela 9: Ensaio de fadiga dos compostos de NR.

Corpo-de-prova	Composto Elastomérico									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	196.667	146.806	61.675	53.185	37.113	27.916	347.848	59.628	34.824	26.347
2	96.403	164.737	56.460	61.699	55.414	29.643	125.315	78.422	33.134	28.496
3	281.403	99.927	68.910	43.586	49.677	25.843	79.480	79.480	36.935	27.701
4	113.101	184.692	44.962	46.855	61.572	33.618	154.033	92.265	41.396	29.731
5	268.924	126.508	52.028	60.303	55.436	21.070	132.722	39.301	45.400	24.895
6	149.171	143.729	66.591	59.927	35.820	34.984	174.989	54.736	28.131	22.644
Mediana	172.919	145.268	59.068	56.556	52.546	28.780	143.378	69.025	35.880	27.024
Média	184.278	144.400	58.438	54.259	49.172	28.846	169.065	67.305	36.637	26.636
Desvio Padrão	78.450	29.466	9.091	7.667	10.544	5.127	93.257	19.473	6.123	2.578