



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Análise do uso de um agente de compatibilização comercial em compostos de borracha contendo pó de borracha reciclada

Autor: Daiane Cioato

Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre, dezembro de 11

Sumário

Agradecimentos	3
Resumo	4
Lista de Figuras	5
Lista de Tabelas	6
Lista de Abreviaturas e Siglas	7
1 Introdução	8
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	10
2.1 Borrachas	10
2.2 Formulação de compostos	10
2.3 Processamento	13
2.4 Caracterização de borrachas e suas formulações	14
2.5 Aspecto ambiental	16
2.6 Agentes de compatibilização	18
3 Materiais e Métodos	20
3.1 Formulação dos compostos	13
3.2 Materiais utilizados	14
3.3 Preparação dos compostos	15
3.4 Ensaio realizados nos compostos	16
3.4.1 Ensaio reológicos	16
3.4.2 Ensaio mecânicos e propriedades físicas	17
4 Resultados e Discussões	26
5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	38
6 Referências	40

Agradecimentos

Agradeço à empresa Dana Indústrias Ltda., que forneceu todo o apoio e recursos necessários à realização deste trabalho.

Resumo

Neste estudo foi avaliado o efeito da adição de pó de borracha reciclado e de um agente de compatibilização comercial nas propriedades físicas, mecânicas e reológicas de compostos de borracha natural. Verificou-se que, apesar do prejuízo de propriedades, os compostos contendo pó de borracha apresentam propriedades mecânicas que possibilitam a sua aplicação em peças do setor automotivo. Os resultados de propriedades reológicas indicaram que o torque mínimo e a viscosidade Mooney dos compostos contendo o pó aumentaram, enquanto tempo de segurança, tempo ótimo de cura e torque máximo diminuíram. Quanto às propriedades mecânicas, comprovou-se que elas são afetadas negativamente pela adição do pó: dureza, tensão de ruptura, alongamento de ruptura, módulo de elasticidade e resistência ao rasgo diminuíram, e a deformação permanente à compressão aumentou.

Também se verificou que a utilização do agente de compatibilização comercial não melhorou significativamente as propriedades mecânicas do composto, com ambos os tipos de compostos contendo pó de borracha apresentando resultados semelhantes para a maioria das análises. Tensão de ruptura, deformação permanente à compressão, resistência ao rasgo e resistência à propagação do rasgo não foram afetadas pelo uso do agente de compatibilização. Dureza, alongamento de ruptura e módulo de elasticidade foram alterados, possivelmente devido a uma ação de lubrificação interna exercida pelo agente de compatibilização. Algumas propriedades de processamento foram melhoradas: torque mínimo, torque máximo e viscosidade Mooney diminuíram, mas tempo ótimo de cura teve acréscimo. Diante dos resultados, pode-se concluir que o agente de compatibilização não foi efetivo nas condições em que este estudo foi realizado. Estima-se que as melhorias obtidas com o uso do agente poderiam ser alcançadas utilizando um auxiliar de fluxo de uso comum na indústria da borracha.

Lista de Figuras

Figura 1: Curva reométrica genérica, com características importantes fornecidas (ROCHA <i>et al</i> , 2003).	7
Figura 2: Curva típica de viscosidade Mooney (CAETANO, 2008).	9
Figura 3: Distribuição do tamanho de partículas do pó de borracha natural utilizado, fornecida pelo fabricante.	14
Figura 4: Análise granulométrica do pó de borracha.	19
Figura 5: Tempos de segurança e tempos ótimos de cura.	20
Figura 6: Torque mínimo e torque máximo.	22
Figura 7: Viscosidade Mooney ML(1+4), 100°C dos compostos estudados.	23
Figura 8: Dureza dos compostos.	24
Figura 9: Tensão de ruptura dos compostos.	25
Figura 10: Alongamento de ruptura dos compostos.	26
Figura 11: Módulo de elasticidade a 300% de alongamento.	27
Figura 12: Resistência ao rasgo e à propagação do rasgo.	27
Figura 13: Deformação permanente à compressão.	28

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Formulação dos compostos testados.	13
Tabela 3.2: Ordem de adição e tempos de cada etapa de mistura dos compostos.	15
Tabela 3.3: Testes mecânicos e propriedades físicas realizados nos compostos.	17
Tabela 4.1: Parâmetros da curva reométrica obtidos para os três compostos testados.	20
Tabela 4.2: Resultados do teste de adesão metal-borracha e densidade dos compostos.	29
Tabela 4.3: Resultados de propriedades dos compostos e das análises estatísticas de Teste t e Teste F.	29

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BR	Polibutadieno
CBS	N-Ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DPC	Deformação permanente à compressão
FEF	<i>Fast Extruding Furnace</i>
MDR	<i>Moving Die Rheometer</i>
MH	Torque máximo
ML	Torque mínimo
NR	Borracha Natural
phr	<i>Parts per hundred of rubber</i>
rpm	Rotações por minuto
S	Enxofre
SBR	Copolímero butadieno-estireno
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SMR-L	<i>Standard Malaysian Rubber - Low Viscosity</i>
T90	Tempo ótimo de vulcanização
T98	Tempo para se obter 98% do torque máximo
Ts1	Tempo de segurança

1 Introdução

No presente trabalho será apresentado um estudo da influência do uso de um agente de compatibilização comercial em um composto de borracha contendo pó de borracha reciclado em sua formulação, como carga. Serão avaliadas propriedades físicas, mecânicas e reológicas de um composto de borracha sem pó de borracha, um composto com o pó, e também um composto contendo o pó de borracha e um agente de compatibilização comercial. Agentes de compatibilização são substâncias cuja função é melhorar a interação entre as partículas de carga e a matriz polimérica, de forma que sejam obtidas propriedades mecânicas superiores, comparando com compostos que não utilizam o agente.

Artefatos e resíduos de borracha, devido à sua estrutura altamente reticulada, dificilmente são degradados na natureza. Até hoje o seu tempo de decomposição não foi determinado com exatidão, mas fontes estimam este tempo em 600 anos (NOHARA et al, 2006). Logo, o destino final de objetos inservíveis e resíduos de borracha deve ser cauteloso. Resíduos de pneumáticos já possuem regulamentação específica para destino: segundo a resolução do CONAMA nº 416 (2009), para cada novo pneu produzido no Brasil ou importado os fabricantes e importadores devem dar destinação final adequada a um pneu inservível. Já resíduos de outros tipos de artefatos de borracha não possuem regulamentação específica para descarte final. Segundo o Manual de Gerenciamento de Resíduos do SEBRAE, os principais métodos para tratamento e disposição destes resíduos são: incineração, co-processamento e disposição em aterro industrial, além da reutilização e reciclagem. No Rio Grande do Sul, segundo SILVA e HOPPE (2005), a incineração de resíduos não é uma prática comum, devido às grandes restrições técnicas quanto a emissões atmosféricas estabelecidas na Resolução CONSEMA N. 009 (RS, 2000). O co-processamento tem, por enquanto, a limitação da quantidade de resíduos gerada. Desta forma, grande parte dos resíduos é destinada aos aterros sanitários e industriais, que possuem custos relativamente baixos, mas não eliminam o passivo ambiental que precisa ser continuamente monitorado. A reutilização e reciclagem da borracha é, por tudo isso, uma alternativa viável e bastante apropriada para destinação final adequada dos resíduos.

O uso de pó de borracha na produção de novos compostos é uma prática que começa a se difundir na indústria da borracha como alternativa tecnológica para desenvolvimentos mais sustentáveis. O pó de borracha é obtido através da moagem de artefatos inutilizados ou de perdas geradas no processo produtivo, estimadas em 10% da massa de borracha produzida (GUJEL et al, 2008). Existe, no entanto, uma barreira tecnológica à incorporação deste processo de reutilização da borracha em novos compostos. As propriedades mecânicas obtidas em compostos que contém pó de borracha em sua formulação apresentam resultados inferiores, reduzindo a resistência dos artefatos e também a aplicabilidade deste tipo de produto. Atualmente, compostos produzidos com pó de borracha em sua formulação são aplicados a fins menos nobres, como tapetes para automóveis, pisos e solas de borracha.

Para contornar o problema de prejuízo de propriedades e ampliar o uso do pó de borracha, estão sendo estudados diversos agentes de compatibilização, substâncias cuja característica é melhorar a interação entre as partículas de carga e a matriz polimérica, fortalecendo a ligação entre carga e polímero. Assim, o resultado esperado é que se obtenham boas propriedades mecânicas (similares aos compostos que não utilizam o pó), de forma que o uso de pó de borracha nas formulações de novos compostos seja estabelecido e ampliado para aplicações mais nobres, como peças técnicas e pneus.

Neste trabalho será apresentado um estudo comparativo de propriedades mecânicas, físicas e reológicas de um composto de borracha natural contendo pó de borracha reciclada em relação a um composto semelhante, que não tenha adição de pó. Também será avaliada a influência da utilização de um agente de compatibilização comercial em um composto com mesma formulação, contendo o pó de pneu como carga.

2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

2.1 Borrachas

Borrachas podem ser naturais ou sintéticas. Os termos “borracha” e “elastômero” usualmente possuem o mesmo significado e aplicam-se tanto às matérias-primas quanto aos produtos com eles produzidos. A norma DIN 53501, no entanto, define estes termos da seguinte maneira:

Borracha (matéria-prima): são polímeros não reticulados, mas reticuláveis (vulcanizáveis). A temperaturas elevadas, ou sob influência de forças de deformação, mostram um fluxo viscoso que as torna capaz de serem modeladas sob condições adequadas. É o material de partida para a manufatura de elastômeros.

Elastômeros: são materiais poliméricos reticulados. À temperatura ambiente apresentam comportamento elástico, mas a baixas temperaturas tornam-se quebradiços como o vidro, e a altas não são sujeitos a fluxo viscoso.

Já de acordo com a norma ASTM D1566-00, define-se como borracha o material que é capaz de recuperar-se de grandes deformações rápida e energicamente.

2.2 Formulação de compostos

Na formulação de compostos de borracha são utilizados diversos componentes, denominados ingredientes da formulação, que possuem funções específicas. As propriedades do material obtido são determinadas pelos tipos de ingredientes utilizados, pela formulação e pelo processo de produção. Em formulações típicas, encontram-se o elastômero base, cargas, plastificantes, agentes de proteção, agentes de cura e aceleradores.

Na estrutura de uma formulação a quantidade de cada ingrediente é expressa em phr (*parts per hundred of rubber* – partes por cem de borracha). Isto significa que todos os ingredientes são medidos em relação à quantidade (massa) de borracha na composição. Recomenda-se também que a ordem da apresentação da formulação seja igual à ordem de mistura dos componentes no processo de produção (ROCHA, LOVISON e PIEROZAN, 2007).

A seguir será apresentada uma breve descrição dos ingredientes encontrados em compostos de borracha, com suas funções, importância no produto final e critérios de escolha.

Elastômero base: é o ponto de partida de cada formulação, e deve ser escolhido de acordo com a aplicação final da peça produzida. Duas propriedades são especialmente importantes e devem ser levadas em consideração na escolha do tipo de elastômero a ser empregado em cada aplicação: a resistência ao calor e a estabilidade a óleos e graxas. Outras características importantes são resistência a baixas temperaturas, resistência ao envelhecimento térmico, resistência ao ozônio, além do custo e processabilidade.

A borracha natural (NR) caracteriza-se por ser um produto de origem renovável, produzida a partir do látex da seringueira, enquanto borrachas sintéticas são produzidas a partir de derivados do petróleo. Os compostos de borracha natural possuem boa resistência à tração e boa elasticidade, mas a temperatura de aplicação dos produtos não deve ser superior a 80 – 90°C, tipicamente. Possui excelentes propriedades dinâmicas sob solicitações cíclicas, mas a resistência térmica, ao ozônio e a óleos é limitada. Devido a essas características, a borracha natural vem sendo gradualmente substituída por borrachas sintéticas com melhores propriedades, principalmente nas peças técnicas com necessidade de resistência a altas temperaturas e contato com fluidos. No entanto, ainda é largamente utilizada na indústria de pneumáticos (ROCHA, LOVISON e PIEROZAN, 2007).

Cargas: a inclusão de cargas na formulação de compostos de borracha pode ter várias finalidades. Entre elas estão a melhora de propriedades, melhora do processamento e redução de custo do composto (ROCHA, LOVISON e PIEROZAN, 2007).

Cargas são geralmente adicionadas para que proporcionem efeito reforçante ao material, ou seja, melhorem as suas propriedades. Entre os efeitos obtidos encontram-se o aumento de dureza, da tensão de ruptura, do módulo e da resistência ao rasgo e ao desgaste. Cargas ainda podem ser adicionadas apenas com a finalidade de redução do custo, não contribuindo com melhora nas características do material. Segundo RABELLO (2000), entre as cargas reforçantes estão negro de fumo e sílica, e entre as não-reforçantes (inertes, ou de enchimento) encontram-se substâncias como talco, caulim, barita e carbonato de cálcio.

Plastificantes: são utilizados na formulação de compostos de borracha com três finalidades: auxiliar o processamento através da redução da viscosidade do composto, facilitando a incorporação e dispersão de cargas e também os processos de injeção ou

transferência; reduzir custo através do aumento da quantidade de carga que pode ser incorporada; e conferir propriedades especiais aos elastômeros, como: aumento da resistência a baixas temperaturas e redução da flamabilidade (ROCHA, LOVISON e PIEROZAN, 2007).

A escolha do plastificante deve seguir uma série de critérios que levam em consideração a compatibilidade com o polímero, a possibilidade de interferência com o sistema de cura (indesejável), resistência à extração por solventes, volatilidade a altas temperaturas, segurança no manuseio, toxicidade e cor no artefato final, entre outros.

Agentes de proteção: são ingredientes que visam reduzir ou eliminar os efeitos negativos causados pela exposição a agentes degradantes da borracha, como solventes, temperaturas elevadas e ozônio, aumentando a durabilidade dos artefatos. Os resultados do envelhecimento são rupturas na cadeia polimérica, principalmente nas insaturações, ocasionando enrijecimento ou inchamento da borracha e perda de propriedades mecânicas e funcionais das peças. Os agentes de proteção são adicionados de acordo com as condições a que a peça será exposta, e com as características de resistência que se deseja conferir (ROCHA, LOVISON e PIEROZAN, 2007).

Auxiliares de processo: são adicionados aos compostos de difícil processamento para facilitar operações como mistura e moldagem. Entre os benefícios obtidos estão a redução do tempo de mistura, redução da viscosidade, aumento de dispersão de cargas, facilidade de desmoldagem das peças e melhora no fluxo de borracha no molde. Geralmente são usados em pequenas quantidades (de 0,2 a 10 phr).

Agentes de cura: também denominados agentes de vulcanização, promovem a formação das ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros. Estas ligações proporcionam a melhora das propriedades do material, principalmente mecânicas e de envelhecimento. Os agentes de cura podem ser de três grupos:

Enxofre: é o agente de cura mais barato e comum, amplamente utilizado em elastômeros que possuem cadeias insaturadas (ROCHA, LOVISON e PIEROZAN, 2007).

Doadores de enxofre: são substâncias que se decompõe ao atingirem determinadas temperaturas, liberando enxofre. Segundo ROSSIGNOL, FROMONT e GOMEZ (2009) podem reduzir ou até eliminar a quantidade de enxofre elementar usada na formulação.

Agentes não-sulfurosos: podem ser peróxidos orgânicos, normalmente empregados na cura de elastômeros que não possuem insaturações ou grupos funcionais reativos,

como borrachas de silicone; ou podem ser óxidos metálicos, como o óxido de zinco e de chumbo, empregados, por exemplo, na cura de policloropreno (ROCHA, HAMMEL e PIEROZAN, 2003).

Aceleradores: podem ser usados juntamente com os agentes de cura e proporcionam redução no tempo e/ou temperatura de vulcanização e melhora nas propriedades físicas do composto. Podem ser usados sozinhos ou em conjunto de dois ou mais. Quando são usadas combinações de aceleradores, o efeito obtido é geralmente superior ao de cada um separadamente. Existem, ainda, aceleradores de ação retardada, que inibem a vulcanização a temperaturas normais de processo e vulcanizam rapidamente à temperatura de vulcanização, aumentando a segurança do processo. Na escolha do acelerador é importante considerar as dimensões da peça e o processo de fabricação.

Ativadores: tem a função de ativar o sistema de aceleração, aumentando sua eficácia e reduzindo o tempo de vulcanização. O uso destes aditivos é indicado quando são usadas cargas brancas, como caulim e sílica. Geralmente são constituídos de um ácido graxo e um óxido metálico: ácido esteárico (estearina) e óxido de zinco, por exemplo (ROCHA, LUVISON e PIEROZAN, 2007).

Retardadores: são usados para reduzir o risco de pré-vulcanização do composto, aumentando a segurança do processo. São muito empregados em compostos que geram grande quantidade de calor durante o processamento, o que poderia desencadear o início da cura do composto antes do tempo desejado. Não alteram as propriedades do composto e nem a velocidade de vulcanização.

2.3 Processamento

Tendo-se definida a formulação, deve-se determinar como será feito o processamento da mistura. Normalmente em indústrias que produzem compostos de borracha o processamento é feito em um misturador interno, equipamento conhecido como Banbury. A ordem de adição dos componentes no misturador, bem como o tempo de mistura de cada etapa, são fatores determinantes para propriedades do composto. Usualmente é utilizado o seguinte sistema de mistura:

- Primeira etapa: borracha e auxiliares de processamento;
- Segunda etapa: óleos, agentes de proteção e carga (toda ou parte dela);
- Terceira etapa: restante da carga e homogeneização.

O tempo de cada etapa depende do tipo de elastômero que está sendo processado, da quantidade de óleos e cargas e da presença de auxiliares de processo. O tempo total de mistura no Banbury varia com cada formulação, mas geralmente é de 4 a 8 minutos.

O agente de cura e os aceleradores são normalmente agregados e dispersados no composto após a mistura no Banbury, em um cilindro aberto, em que se tem resfriamento do material. Desta forma, evita-se a possibilidade de pré-vulcanização que poderia ocorrer no Banbury, uma vez que são atingidas temperaturas de mais de 100°C no interior do equipamento em alguns casos. A mistura dos aceleradores e agentes de cura, que normalmente são utilizados na forma de masterbatches, leva em torno de 4 minutos.

2.4 Caracterização de borrachas e suas formulações

2.4.1 Curva Reométrica

Segundo BAYER (1993), vulcanização, ou cura, é o processo de reticulação que confere à borracha uma mudança de estrutura química, que a torna elástica e com melhores propriedades. As características do processo de vulcanização podem ser fornecidas por uma curva reométrica do composto de borracha. A Figura 1 mostra um exemplo genérico de curva reométrica.

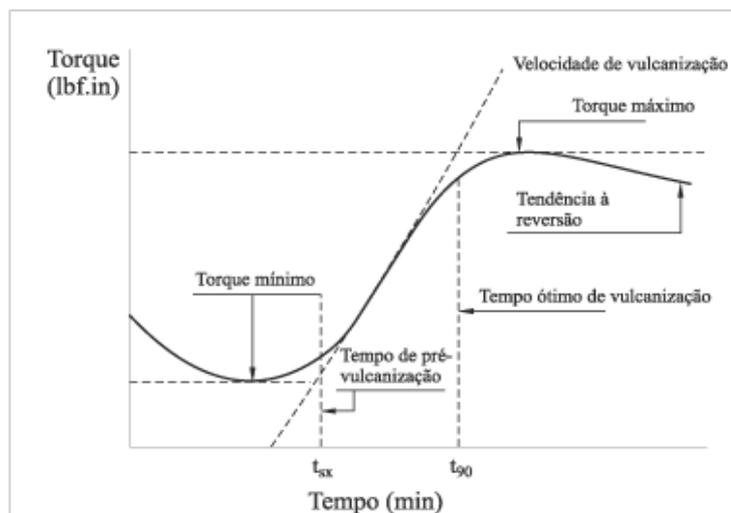


Figura 1: Curva reométrica genérica, com características importantes fornecidas (ROCHA *et al*, 2003).

Esta curva pode ser obtida com um reômetro, equipamento que possui dois discos, sendo um deles oscilante. A borracha não vulcanizada é inserida na cavidade entre os discos, que em seguida é fechada e aquecida, para que a vulcanização ocorra. O disco inferior oscila em uma pequena amplitude rotacional (de 1° a 5°), e esta oscilação causa cisalhamento na amostra. A força necessária para oscilar o disco é medida em função do tempo, e é proporcional ao módulo de cisalhamento, ou seja, à rigidez da amostra. (LOVISON, BRITO e PACHECO, 2003)

Entre os parâmetros importantes de um composto a serem determinados estão:

- Torque mínimo (ML): é o módulo de cisalhamento mínimo na borracha não vulcanizada. Ele reflete a viscosidade da borracha à temperatura de vulcanização. Baixos valores de torque mínimo são importantes para processos de injeção, pois indicam a “facilidade” de o composto escoar e preencher completamente o molde.
- Tempo de segurança, tempo de pré-vulcanização, ou *Scorch Time* (TS_x): é o tempo necessário para iniciar a vulcanização, ou seja, o tempo que se tem para que a borracha preencha completamente o molde. Esta propriedade é de grande importância, pois indica o grau de segurança do processo. Pode ser medido como TS_1 ou TS_2 . O TS_1 é o tempo em que se atinge 1 dN.m (ou lbf.in) acima do torque mínimo quando se utiliza arco equivalente a 1° de amplitude. O TS_2 é o tempo em que se atinge 2 dN.m (ou 2 lbf.in) acima do torque mínimo quando se utiliza 3° ou 5° de amplitude. (LOVISON, BRITO e PACHECO, 2003)
- Torque máximo (MH): medida do módulo de cisalhamento (rigidez) da amostra no ponto de completa vulcanização, no máximo da curva.
- Tempo ótimo de vulcanização (T_{90}): é o tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo.

2.4.2 Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney de um composto está relacionada ao comportamento do material durante o processamento. Para processos de injeção, ALVES (2005) recomenda que a viscosidade Mooney seja baixa (30 a 50), enquanto materiais com viscosidade alta (60 a 80) podem ser utilizados em processos de extrusão e moldagem.

O ensaio é realizado em um viscosímetro Mooney, equipamento constituído por uma câmara cilíndrica aquecida, onde se encontra inserido um disco rotativo, ou rotor, que

gira a $2 \pm 0,02$ rpm. As superfícies da câmara cilíndrica e do rotor criam tensões de corte contra a borracha que preenche a câmara. A resistência é então medida. Para o rotor ML (*Mooney Large*), que tem 38,1 mm de diâmetro, uma resistência de $8,30 \pm 0,02$ N.m corresponde a 100 unidades Mooney. Para borrachas de elevada viscosidade, pode ser utilizado um rotor de menor diâmetro (30,5 mm), que é o designado rotor MS (*Mooney Small*) (CAETANO, 2008).

Em compostos de borracha a viscosidade é determinada nas condições ML(1+4) a 100°C ; para compostos de elevada viscosidade, devem ser usadas as mesmas condições, mas com o rotor de menor diâmetro. A Figura 2 mostra o aspecto de uma curva de viscosidade Mooney.

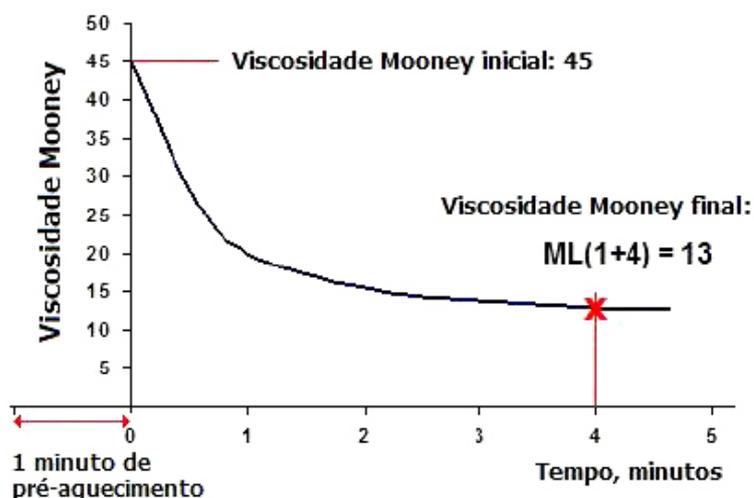


Figura 2: Curva típica de viscosidade Mooney (CAETANO, 2008).

Após 1 minuto de pré-aquecimento à temperatura selecionada, o rotor é posto em movimento e obtém-se um valor máximo de viscosidade. A partir deste ponto a viscosidade decresce, e ao fim de 4 minutos o ensaio é suspenso e regista-se o valor de viscosidade, que é viscosidade Mooney ML (ou MS) (1+4 minutos), a $x^{\circ}\text{C}$ (CAETANO, 2008).

2.5 Aspecto ambiental

Artefatos e resíduos de borracha dificilmente são degradados na natureza, devido à estrutura altamente reticulada dos produtos, e também à presença de agentes

antidegradantes (PESSOA, 2010). Até hoje o tempo de decomposição da borracha não foi determinado com exatidão, mas é estimado em cerca de 600 anos (NOHARA et al, 2006). Desta forma, o destino final de objetos inservíveis e resíduos de borracha deve ser cuidadosamente analisado, para diminuir os impactos ambientais causados pela produção e uso destes artefatos.

Segundo o Manual de Gerenciamento de Resíduos do SEBRAE, os principais métodos para tratamento e disposição destes resíduos são: incineração (através da combustão controlada), co-processamento (reaproveitamento nos processos de fabricação de cimento) e disposição em aterro industrial, além da reutilização e reciclagem. No Rio Grande do Sul, segundo SILVA e HOPPE (2005), a incineração de resíduos não é uma prática comum, devido às grandes restrições técnicas quanto a emissões atmosféricas estabelecidas na Resolução CONSEMA N. 009 (RS, 2000). O co-processamento tem, por enquanto, a limitação da quantidade de resíduos gerada. Desta forma, grande parte dos resíduos é destinada aos aterros sanitários, que possuem custos relativamente baixos, mas mantêm o passivo ambiental que precisa ser continuamente monitorado.

A disposição inadequada de resíduos, tanto domésticos como industriais, ainda é comum. Segundo ADHIKARI (2000), os compostos e resíduos de borracha podem conter uma série de ingredientes como retardantes de chama, estabilizantes e plastificantes que possuem baixa massa molar, podendo migrar para o meio ambiente com o abandono destes resíduos de forma inadequada, levando à contaminação do solo e lençóis freáticos.

Resíduos de pneumáticos já possuem regulamentação específica para destino. Segundo a resolução do CONAMA nº 416, de setembro de 2009, para cada novo pneu produzido no Brasil ou importado os fabricantes e importadores devem dar destinação final adequada a um pneu inservível. No entanto, resíduos de outros tipos de artefatos de borracha não possuem regulamentação específica para descarte final. Estima-se que na fabricação de artefatos de borracha sejam utilizados, em média, 50% de elastômero e 50% de outros ingredientes, e que as perdas geradas durante o processo produtivo sejam de 10% da massa de borracha produzida (GUJEL et al, 2008).

Diante disto, a reutilização e reciclagem da borracha destaca-se por ser uma opção viável e apropriada para destinação adequada dos resíduos, além de uma alternativa para o desenvolvimento de projetos tecnológicos mais sustentáveis. Segundo NOHARA et al (2006), existem diversos processos de reutilização de elastômeros. Entre eles, podem ser citados: pavimentação de estradas (pó de borracha misturado ao asfalto), uso como

combustível para fornos de produção de cimento, cal, papel e celulose, produção de pisos industriais, solas de sapato, tapetes de automóveis e para banheiros, cobertura de playgrounds e quadras de futebol, entre outros. No entanto, estas soluções são poucas e saturáveis, e não absorvem o total de resíduos gerados.

Processos de reciclagem mais comuns para a borracha são químicos e/ou físicos. O ciclo da reciclagem envolve quase sempre a trituração do material, e conseqüentemente, um gasto energético. No entanto, a borracha na forma de pó pode ser utilizada como matéria-prima (carga) na produção de novos compostos ou ainda sofrer regeneração, processo que a torna capaz de ser novamente vulcanizada. Entre os processos físicos de reciclagem tem-se os mecânicos, criomecânicos, micro-ondas e ultrasônicos.

2.6 Agentes de compatibilização

Os agentes de acoplamento, agentes compatibilizantes ou ainda agentes de compatibilização, são produtos usados para melhorar a interação entre polímero e cargas (principalmente inorgânicas), proporcionando um alto grau de interação entre as duas partes. Eles podem ser classificados em reativos e não reativos. Os não reativos são usados para compatibilizar polímeros insolúveis entre si, e agem solubilizando os polímeros em duas regiões da molécula do agente. Os reativos formam ligações covalentes entre as duas fases incompatíveis, e podem ser substâncias de baixa massa molar ou poliméricos (GARBIM, 2007).

Quando adicionados aos compostos poliméricos, os agentes de acoplamento produzem uma grande força adesiva entre as partículas da carga e as moléculas poliméricas, funcionando como elemento de interface (polímero - agente de acoplamento - carga inorgânica). A interação obtida pode ser verificada através de propriedades mecânicas, como a tensão de ruptura. Esta força de adesão é influenciada pelas características da carga (natureza química, área superficial, tamanho de partícula) e também do polímero. Outro fator importante é o processamento do composto. É importante a completa incorporação e dispersão da carga no polímero, pois é fundamental o envolvimento das partículas de carga pela matriz polimérica (GARBIM, 2007).

Silanos são agentes de compatibilização amplamente utilizados, pois promovem uma boa interação e melhora de propriedades de compostos que utilizam sílica em sua

formulação (POH e NG, 1998). Diversos tipos de silanos já estão disponíveis comercialmente, para diferentes aplicações. Apresentam na estrutura da molécula uma parte orgânica, que se liga ao polímero, e uma parte inorgânica, que se liga à carga. Observa-se que incorporar o silano à carga antes da mistura ao polímero geralmente melhora o acoplamento polímero-carga.

Silanos estão sendo estudados como agentes de acoplamento de diferentes tipos de cargas em compostos de borracha natural, como fibra de bambu (ISMAIL, SHUHELMY e EDYHAM, 2002) e cinzas de casca de arroz (ISMAIL, NASARUDDIN e ISHIAKU, 1999). Outros agentes de acoplamento também vem sendo estudados. ESTEVEZ (2009) estudou a utilização de “Phosphatidyl choline” como agente compatibilizante de asfalto com cascalho e pó de borracha, e o anidrido maleico foi utilizado para compatibilizar resíduos de papel em borracha natural por ISMAIL, RUSLI e RASHID (2005).

3 Materiais e Métodos

3.1 Formulação dos compostos

No presente trabalho foram estudados três compostos de borracha natural, sendo dois deles com pó de borracha em sua formulação, e destes, um utilizando um agente de compatibilização comercial. As formulações testadas são mostradas na Tabela 3.1. O composto A (composto sem adição de pó) e o B (composto com adição de pó sem uso de compatibilizante) servirão como parâmetros de comparação para avaliar a eficiência do compatibilizante utilizado no composto C.

Tabela 3.1: Formulação dos compostos testados.

Ingrediente (phr)	Composto A	Composto B	Composto C
Borracha Natural - SMR-L	100	100	100
Peptizante – Struktol A-86	0,3	0,3	0,3
Carga - Pó de borracha 35 mesh	-	60	60
Carga Reforçante - Negro de Fumo FEF	45	45	45
Agente de Cura - Batch S 80	2,56	2,56	2,56
Acelerador - Batch CBS 80	1,92	1,92	1,92
Agente de compatibilização - Revulc	-	-	6
Outros	29,6	29,6	29,6
TOTAL	179,4	239,4	245,4

A formulação foi escolhida de maneira que fosse utilizado como composto base (Composto A) um material de uso corrente na indústria de peças do setor automotivo. Desta forma, melhorias verificadas nos testes poderiam ser aplicadas nas linhas de produção. Optou-se pela adição de 60 phr de pó de borracha por ser uma quantidade apreciável, e por apresentar, segundo estudos anteriores (PESSOA, 2010), uma depreciação significativa de propriedades mecânicas, mas que ainda assim não inviabiliza a utilização do composto para a produção de artefatos com requisições mais exigentes. A quantidade de agente de compatibilização utilizada (6 phr) foi sugerida pelo fabricante do produto.

3.2 Materiais utilizados

A borracha natural utilizada foi do tipo SMR-L, fornecida pela Mafer. O peptizante utilizado foi o Struktol A-86, da Parabor. O pó de borracha utilizado foi recebido da empresa Engisul Borrachas, tipo EG-35. Este pó é obtido por moagem mecânica de bandas de pneus, e a sua distribuição granulométrica, fornecida pelo fabricante, é mostrada na Figura 3. O negro de fumo utilizado foi do tipo FEF, da Cabot. O agente de cura foi enxofre, na forma de masterbatch com 80% de concentração, fornecido pela Lanxess. O acelerador utilizado foi o CBS, também fornecido pela Lanxess na forma de masterbatch com 80% de concentração. O agente de compatibilização foi o Revulc, recebido da empresa Quisvi. Os “Outros” ingredientes da formulação, que não foram mostrados por questão de segredo industrial, são agentes de proteção, auxiliares de processo e ativadores, todos de uso comum na indústria da borracha, e foram mantidos constantes (mesmos phr) nos três compostos. Todos estes ingredientes não mostrados podem ser adquiridos com fornecedores nacionais.

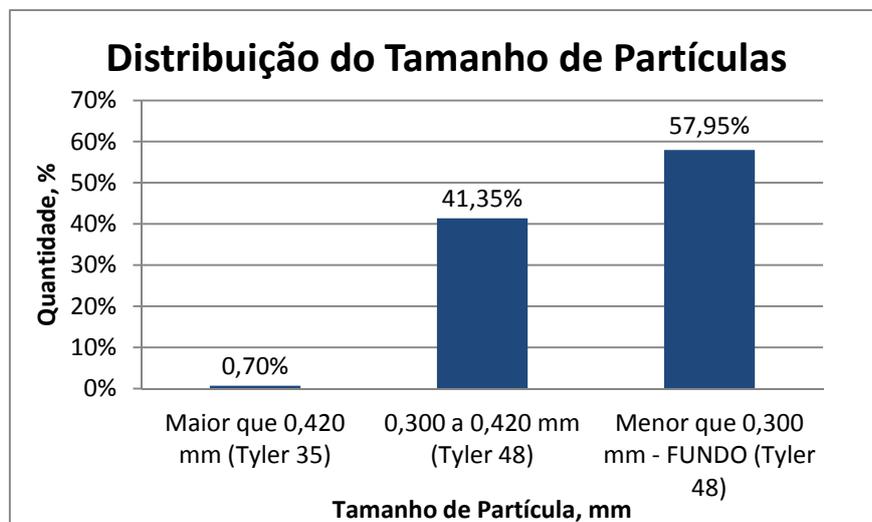


Figura 3: Distribuição do tamanho de partículas do pó de borracha natural utilizado, fornecida pelo fabricante.

Foi feita a análise granulométrica do pó de borracha para se conhecer melhor a distribuição granulométrica do pó. Para esta análise foi utilizado um agitador magnético de peneiras da marca Bertel, modelo N1150, e seguiu-se a norma ASTM D 5644-96. Utilizou-se também um conjunto de peneiras normalizadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

3.3 Preparação dos compostos

A preparação dos compostos foi discutida com o fornecedor do agente de compatibilização e também com profissionais da área de manufatura de compostos de borracha. A sugestão do primeiro foi que se realizasse a prévia mistura do agente com borracha virgem e o pó de borracha em um cilindro, na proporção de 10 partes de agente de acoplamento, 10 partes de borracha virgem e 80 partes de pó de borracha. Esta etapa de mistura foi indicada para proporcionar o contato mecânico íntimo entre o agente e a carga. No entanto, discutindo esta sugestão com engenheiros de processo, concluiu-se que a operacionalização deste procedimento não seria viável no dia a dia de uma fábrica, e, portanto, outra alternativa deveria ser estudada. A produção do composto em misturador fechado foi sugerida, e então se contactou novamente o fornecedor para analisar a proposta. Este, por sua vez, reconheceu a viabilidade do processo sugerido, mas alertou que este tipo de teste nunca havia sido realizado por ele. Definiu-se então que os compostos seriam preparados em um misturador interno.

Os compostos foram preparados em um misturador fechado (Banbury) com volume de câmara de 40 litros, da marca Copé. A ordem de adição dos materiais no misturador e os tempos de mistura de cada etapa são mostrados na Tabela 3.2. Esta metodologia foi escolhida de maneira a facilitar a incorporação das cargas no polímero, facilitando o processamento. Seguiu-se a orientação do fornecedor do agente de acoplamento, deixando-se um mínimo de 4 minutos de tempo de homogeneização entre o agente, polímeros e cargas.

Tabela 3.2: Ordem de adição e tempos de cada etapa de mistura dos compostos.

Composto A		Composto B		Composto C	
Etapa	Tempo de mistura (s)	Etapa	Tempo de mistura (s)	Etapa	Tempo de mistura (s)
Borracha natural + Peptizante	120	Borracha natural + Peptizante	120	Borracha natural + Peptizante	120
Pós + Metade do Negro de Fumo	120	Pós + Pó de Borracha	120	Pós + Pó de Borracha + Agente de Compatibilização	120
Metade do Negro de Fumo	240	Negro de Fumo	240	Negro de Fumo	240
Homogeneização	30	Homogeneização	30	Homogeneização	30

Os três compostos tiveram seus ingredientes pesados e foram preparados no mesmo dia, para evitar variações de lotes de matérias-primas. Também foi tomada a precaução de se adotar o mesmo tempo de mistura para todos os compostos, de forma que o trabalho mecânico sofrido pelos três compostos fosse semelhante, evitando variações nos resultados devido à maior ou menor quebra de cadeias poliméricas durante o processamento.

Após a mistura, os compostos foram transferidos para um misturador aberto (cilindro), também da marca Copé, onde foi realizada a incorporação e dispersão do agente de cura e do acelerador. Para promover uma boa dispersão destes ingredientes, o composto foi homogeneizado por 4 minutos no cilindro após a adição dos últimos ingredientes.

3.4 Ensaios realizados nos compostos

3.4.1 Ensaios reológicos

A análise reológica dos compostos foi realizada através de curvas reométricas, obtidas a 160°C, com 12 minutos de análise. Foi utilizado um reômetro de disco oscilatório modelo Rheometer MDR 2000, da marca Alpha Technologies. A análise foi realizada segundo a norma ASTM D5289-01. Através da análise reométrica são obtidos os parâmetros mais importantes da cura do elastômero. Além dos testes acima citados realizados nos compostos A, B e C, foram feitas curvas reométricas para os compostos B e C antes que o agente de cura e o acelerador fossem adicionados. Esta caracterização é importante para verificar se há presença de enxofre residual nos compostos que contém pó de borracha.

O teste de viscosidade Mooney também foi realizado, à temperatura de 100°C por 4 minutos, com tempo de pré-aquecimento da amostra de 1 minuto, com um rotor do tipo ML (*Mooney Large*). Este ensaio, ML (1+4), 100°C, foi realizado de acordo com a norma ASTM D1646, em um reômetro modelo Mooney MV 2000, marca Alpha Technologies. Este teste tem o objetivo de fornecer características sobre a processabilidade do composto.

3.4.2 Ensaios mecânicos e propriedades físicas

Todos os ensaios mecânicos e de propriedades físicas foram realizados em corpos de prova vulcanizados, segundo as normas de cada teste. Para a vulcanização das placas (15x13x2 mm) utilizadas para produção dos corpos de prova dos ensaios de dureza, tração uniaxial, resistência ao rasgo e resistência à propagação do rasgo foi utilizada a temperatura de 160°C e o tempo T98 de cada composto, fornecido pela curva reométrica. Para a vulcanização dos corpos de prova utilizados nos testes de deformação permanente à compressão (DPC) e adesão foi utilizado o tempo T90 mais 5 minutos e a temperatura de 160°C. Após a vulcanização dos corpos de prova, adotou-se um tempo de descanso do material de pelo menos 16 horas até o início da realização dos testes.

Na Tabela 3.3 são mostrados os ensaios realizados, bem como a norma considerada para sua realização, o equipamento utilizado e algumas observações importantes de cada teste.

Tabela 3.3: Testes mecânicos e propriedades físicas realizados nos compostos.

Teste	Norma	Equipamento	Observações
Dureza	ASTM D2240	Durômetro de bancada, modelo GS 719-G, marca Teclock, fabricado no Japão.	Medida em placas vulcanizadas, na escala Shore A.
Tração Uniaxial	ASTM D412-C	Equipamento universal de ensaios mecânicos marca Kratos, fabricado no Brasil.	Forneceu os resultados de tensão de ruptura, alongamento de ruptura e módulo elástico a 300% de alongamento. Utilizados vazadores tipo C.
Deformação Permanente à Compressão	ASTM D395, Método B	Medidor de espessura marca Mitutoyo, modelo 2046F, fabricado no Japão, e Estufa marca Venticell, modelo III, fabricada em Portugal.	Corpos de prova mantidos à temperatura de 70°C durante 22h.
Resistência ao Rasgo	ASTM D5624	Equipamento universal de ensaios mecânicos marca Kratos, fabricado no Brasil.	Utilizados vazadores tipo C.
Resistência à Propagação do Rasgo	DIN 53507	Equipamento universal de ensaios mecânicos marca Kratos, fabricado no Brasil.	

Adesão metal-borracha	ASTM D429 Método A	Equipamento universal de ensaios mecânicos marca EMIC, modelo DL 10000, fabricado no Brasil.	A adesão é um teste importante, pois muitas peças técnicas possuem componentes metálicos em sua estrutura. A perfeita adesão da borracha ao metal é fundamental e item de inspeção de segurança.
Densidade	ASTM D297	Balança analítica marca Mettler Toledo, modelo PB303 DeltaRange, fabricada na Austrália.	
Variação de Dureza	ASTM D2240	Durômetro de bancada modelo GS 719-G, marca Teclock, fabricado no Japão.	Escala Shore A.
Variação de Tensão de Ruptura	ASTM D412-C	Equipamento universal de ensaios mecânicos marca Kratos, fabricado no Brasil.	Utilizados vazadores tipo C.
Variação de Alongamento de Ruptura	ASTM D412-C	Equipamento universal de ensaios mecânicos marca Kratos, fabricado no Brasil.	Utilizados vazadores tipo C.

Todas as análises, com exceção das reológicas, foram realizadas em quintuplicata. As análises reológicas foram realizadas uma única vez, devido ao maior tempo de cada análise e ao menor desvio padrão dos resultados obtido neste tipo de teste.

4 Resultados e Discussões

A Figura 4 apresenta o resultado da análise granulométrica realizada no pó de borracha utilizado nos compostos estudados. Analisando-se essa figura é possível perceber que o pó de borracha possui distribuição granulométrica ampla, com partículas retidas desde a malha de 32 mesh Tyler (abertura de 0,500 mm), até a malha de 200 mesh (abertura de 0,0029 mm). Esta ampla distribuição pode prejudicar as propriedades do composto obtido. Estudos anteriores (PESSOA, 2010) mostram que, em compostos produzidos com mais de 40 phr de pó de borracha com granulometria inferior a 80 mesh, possivelmente começa a ocorrer aglomeração de partículas, originando elevado contato partícula-partícula, e gerando fraca interação entre pó e matriz. Este tipo de fenômeno pode prejudicar propriedades como tensão de ruptura e resistência ao rasgo.

A distribuição do tamanho de partículas também mostra que a caracterização do pó como sendo de 35 mesh é correta, segundo a norma ASTM D5644.

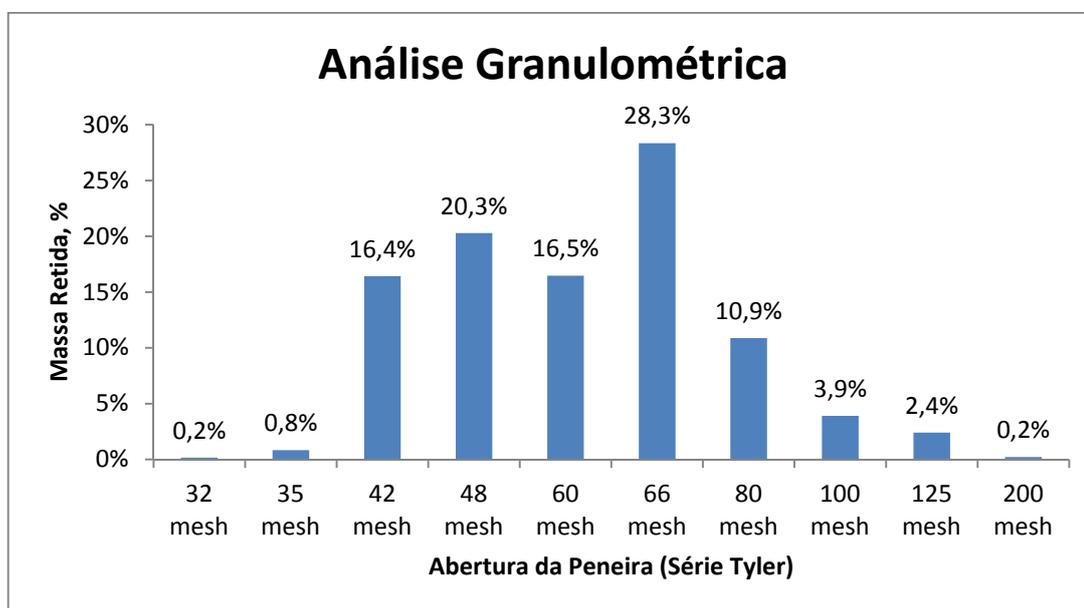


Figura 4: Análise granulométrica do pó de borracha.

A Figura 5 apresenta os tempos de segurança (Ts1) e ótimo de cura (T90) dos três compostos analisados, determinados através de análise reométrica. Observa-se uma pequena redução no tempo de segurança dos compostos B e C, nos quais houve adição de pó de borracha, em relação ao composto A. Este comportamento pode estar

relacionado com a presença de pequenas quantidades de enxofre residual não vulcanizado no pó de borracha adicionado. Tal comportamento já foi constatado por HAN (2002) e MATHEW (1996). Pode-se verificar através dos parâmetros das curvas reométricas (Tabela 4.1) dos compostos B e C sem a adição de acelerador e agente de cura (B* e C*, respectivamente) que o aumento no torque máximo (MH) foi pequeno, o que sugere que a quantidade de enxofre residual no composto era baixa, explicando a pequena redução no Ts1. Também é possível observar que a adição do agente de acoplamento não influenciou no tempo de segurança do processo, visto que os compostos B e C apresentaram o mesmo Ts1.

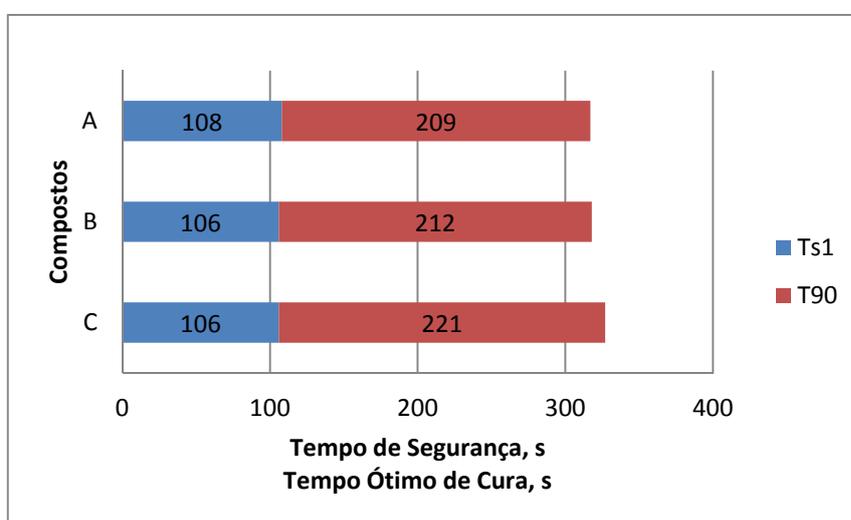


Figura 5: Tempos de segurança e tempos ótimos de cura.

Tabela 4.1: Parâmetros da curva reométrica obtidos para os três compostos testados.

Composto	ML	MH	Ts1	T90
A	1,17	12,26	1:48	3:29
B	2,05	10,56	1:46	3:32
B*	2,52	2,60	-	5:43
C	1,83	10,29	1:46	3:41
C*	2,40	2,52	-	6:38

Obs. Os compostos B* e C* referem-se, respectivamente, aos compostos B e C analisados antes da adição do acelerador e agente de cura.

Através de estudos com um composto de borracha natural semelhante aos compostos estudados no presente trabalho, determinou-se o desvio padrão de 25 medidas de ML, MH, Ts1 e T90. Foram encontrados baixos valores de desvio padrão para os parâmetros tabelados, a saber: para ML: 0,076; para MH: 0,082; para Ts1: 0,57s; e para T90: 0,40s. Estes resultados confirmam a significância das variações observadas nas análises realizadas.

A redução do tempo de segurança deve ser cautelosamente avaliada e, caso necessário, corrigida, para se alcançar viabilidade na produção de artefatos contendo pó de borracha. Tempos de segurança demasiadamente curtos podem ocasionar problemas como o início da vulcanização da borracha antes que esta preencha completamente a cavidade do molde, gerando produtos mal formados. Neste estudo, no entanto, verificou-se pouca influência da adição do pó de borracha no tempo de segurança.

Nos compostos B e C, observa-se que ocorreu um pequeno aumento no tempo ótimo de cura. Segundo SHUYAN (2005), este aumento pode ser devido à propriedade de barreira física exercida pelo pó de borracha adicionado, pois ele dificulta a difusão do enxofre na matriz polimérica, retardando o processo de reticulação. Para o composto C, no qual houve adição do agente de acoplamento, possivelmente o aumento do tempo ótimo de cura está relacionado com o maior grau de reticulação obtido quando se adiciona o produto (PARK e CHO, 2003). O aumento do tempo ótimo de cura também é um efeito indesejável, pois aumenta o tempo de permanência dos artefatos no molde, aumentando o tempo de ciclo da vulcanização e afetando a produtividade.

A Figura 6 mostra os torques máximo (MH) e mínimo (ML) dos compostos estudados, também determinados por reometria. Observa-se claramente o aumento do torque mínimo nos compostos B e C, em relação ao composto A. Esse aumento pode ser devido à aglomeração das partículas de pó de borracha na matriz polimérica, segundo ISMAIL, NORDIN e NOOR (2001). O autor ainda justifica este comportamento pela dificuldade das partículas reticuladas de fluírem pela matriz, de forma que a adição de partículas de pó de borracha reduz o fluxo e conseqüentemente aumenta o torque. Segundo PESSOA (2010), este aumento pode ser devido à maior rigidez inicial do composto não vulcanizado, em razão da presença de partículas vulcanizadas. Comparando os compostos B e C, observa-se a redução do torque mínimo no composto em que foi adicionado o agente de acoplamento. Esta redução pode ser atribuída à capacidade dos agentes de acoplamento

de reduzirem a interação das partículas de carga entre si, facilitando o processamento (HATTHAPANIT, SAE-OUI, THEPSUWAN, 2004).

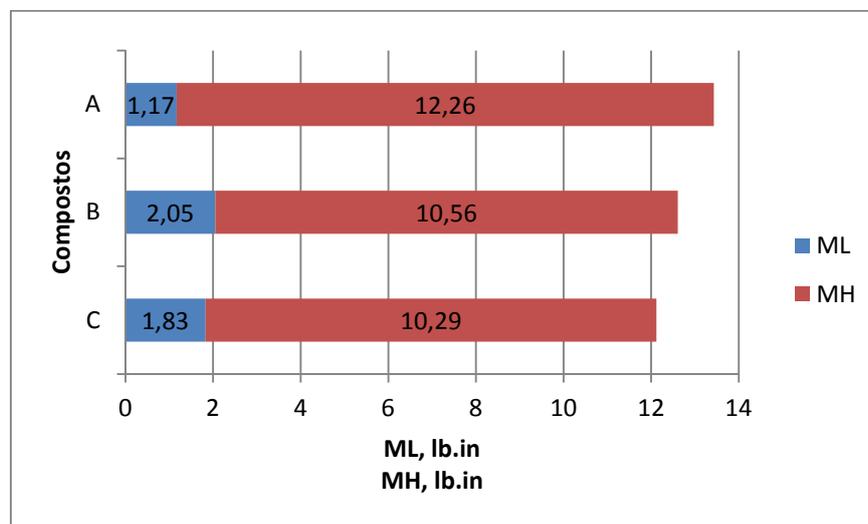


Figura 6: Torque mínimo (ML) e torque máximo (MH).

Os compostos formulados com pó de borracha apresentaram redução no torque máximo (MH), que se deve possivelmente à presença de partículas vulcanizadas semirrígidas, gerando uma redução na rigidez final do material, segundo PESSOA (2010), que encontrou resultados similares no estudo de compostos de borracha natural contendo pó de polibutadieno (BR), copolímero butadieno-estireno (SBR) e borracha natural (NR) com tamanho de partículas de 40 e 80 mesh.

A viscosidade Mooney dos compostos é afetada da mesma maneira que o torque mínimo pela adição de pó de borracha e de agente de acoplamento. A Figura 7 mostra a viscosidade Mooney ML (1+4), 100°C dos três compostos estudados. Verifica-se que a viscosidade Mooney dos compostos B e C é superior à do composto A, indicando que o processamento se torna um pouco mais difícil (ISMAIL, NORDIN e NOOR, 2001). Possivelmente esse aumento ocorre devido à rigidez inicial conferida pelas partículas de pó, e também à presença de partículas já reticuladas no composto, que diminuem a plasticidade do material, seguindo, portanto, o mesmo comportamento do torque mínimo (PESSOA, 2010). Observou-se uma pequena redução da viscosidade Mooney no composto C, possivelmente devida à redução da interação carga-carga proporcionada pelo agente de acoplamento (HATTHAPANIT, SAE-OUI, THEPSUWAN, 2004).

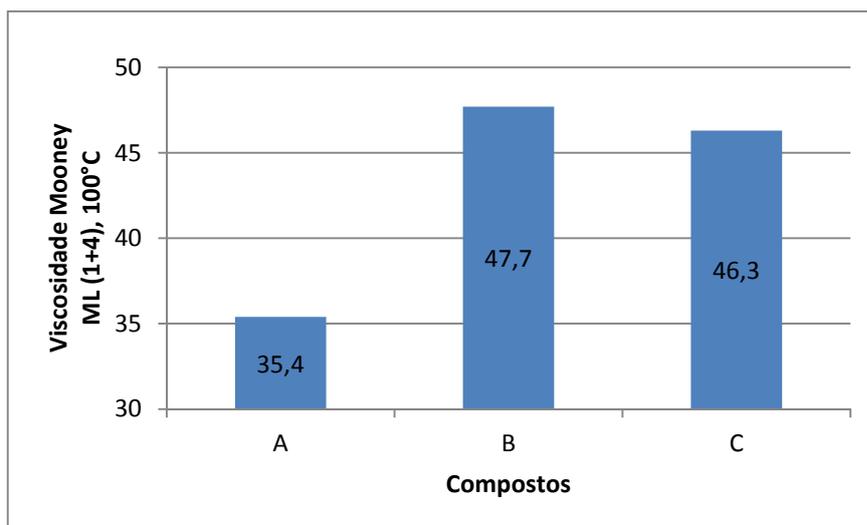


Figura 7: Viscosidade Mooney ML(1+4), 100°C dos compostos estudados.

Análises estatísticas foram realizadas para as medidas de dureza, tensão de ruptura, alongamento de ruptura, módulo a 300% de alongamento, deformação permanente à compressão, resistência ao rasgo e resistência à propagação do rasgo. Foi utilizado um grau de significância de 95% ($\alpha=0,05$) para todas as análises realizadas. A seguir são mostrados os resultados obtidos para estes testes.

Os resultados do teste de dureza, mostrados na Figura 8, apresentaram relação com o comportamento do torque máximo. A dureza diminuiu nos compostos contendo pó de borracha, e a redução foi maior no composto contendo agente de acoplamento. A redução na dureza do material se deve provavelmente à presença de partículas semi-rígidas no composto vulcanizado (PESSOA, 2010). O teste *t* de *Student* mostra que os valores podem ser considerados diferentes entre si, enquanto o teste *F* de *Tukey* mostra que não houve variação na dispersão das medidas, o que indica que a uniformidade no composto não foi alterada significativamente com a adição das partículas de borracha.

Contudo, alguns autores contestam a precisão das medidas de dureza. Entre as possíveis causas de variações estão as mudanças no estado de cura, o processo produtivo, empilhamento dos corpos de prova, além da influência da utilização do pó de borracha e do agente de compatibilização, logo, o processo de medição de dureza não é preciso. BROWN (2006) estudou, seguindo a norma ISO 48, as medidas de dureza de um mesmo composto realizadas por 5 operadores. A diferença encontrada foi de 5 pontos para o durômetro Shore A manual, e 1,5 pontos para o de bancada. Mesmo que no presente estudo as medidas tenham sido realizadas pelo mesmo operador em um

durômetro de bancada, pode haver variação. Assim, a alteração de dureza verificada pode não ser representativa por ser de apenas 1 ponto, apesar dos resultados das análises estatísticas.

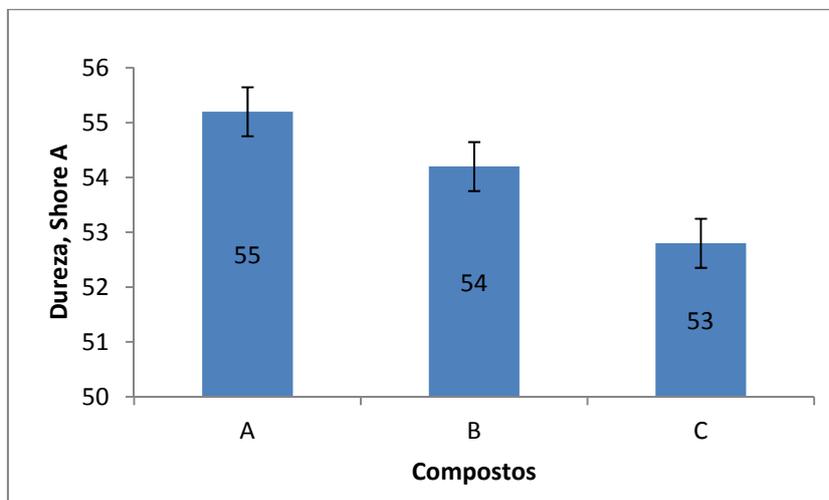


Figura 8: Dureza dos compostos.

A tensão de ruptura dos compostos, bem como os desvios-padrão das medidas, pode ser vista na Figura 9, resultados obtidos no ensaio de tração uniaxial. Verifica-se que houve redução na tensão de ruptura nos compostos em que foi adicionado pó de borracha. Esta redução se deve, principalmente, à presença de partículas de pó gerando pontos concentradores de tensão. Nestas regiões ocorre o início da formação de trincas, que se propagam pelas áreas adjacentes quando a borracha sofre esforços mecânicos (PESSOA, 2010). Outra explicação para o fenômeno observado seria uma fraca interação entre as partículas de carga e a matriz, conforme sugerido por ISMAIL, NORDI e NOOR (2001). Este é o primeiro indicativo de que o agente de compatibilização utilizado não foi efetivo, uma vez que a tensão de ruptura, uma das variáveis importantes em que se verifica o acoplamento polímero-carga, deveria ter sido afetada positivamente, mas não teve seu valor aumentado. Os autores citados verificaram também que quanto maior a quantidade de pó de borracha adicionado, maior a queda na tensão de ruptura, com exceção de compostos com apenas 10 phr de pó de borracha, em que se observou aumento desta propriedade.

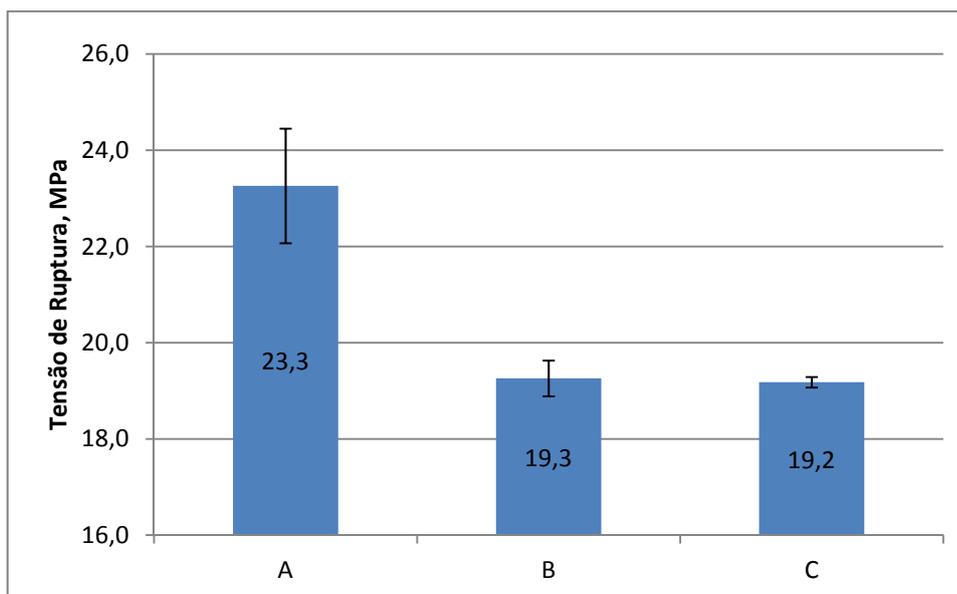


Figura 9: Tensão de ruptura dos compostos.

Estatisticamente, e através da análise da Figura 9, verifica-se que a diferença entre os resultados obtidos para os compostos B e C não é significativa, contrariando, portanto, a expectativa de ação esperada do agente de acoplamento. Segundo ISMAIL, NORDI e NOOR (2001), as partículas do pó de borracha podem estar concentradas em aglomerados, enfraquecendo a interação com a matriz e reduzindo cada vez mais a tensão de ruptura dos compostos, conforme a quantidade de pó adicionada aumenta. Já a dispersão dos valores medidos em cada composto para esta propriedade diminuiu. É possível observar que os desvios padrão das medidas foram pequenos no composto C, o que indica que o agente de acoplamento pode ter contribuído para tornar o composto mais homogêneo. Esta observação é confirmada estatisticamente através do teste F.

O alongamento de ruptura, mostrado na Figura 10, apresentou comportamento similar à tensão de ruptura para os compostos A e B. Pode ser observada uma redução considerável no valor desta propriedade nos compostos em que houve adição de pó de borracha. Já entre os compostos B e C, neste caso verifica-se alguma influência da utilização do agente de acoplamento, através do aumento do alongamento de ruptura. Estatisticamente todos os resultados podem ser considerados diferentes, o que confirma o aumento obtido nesta propriedade com o uso do agente compatibilizante no composto C. Uma das hipóteses levantadas para explicar este comportamento, uma vez que não se observou melhora significativa nas demais propriedades analisadas, é a de que o agente de compatibilização estaria agindo como um agente de fluxo. Desta forma, ele

funcionaria como uma espécie de lubrificante interno, permitindo que as cadeias poliméricas deslizem umas sobre as outras antes do rompimento do corpo de prova, aumentando o alongamento de ruptura determinado. Esta hipótese é reforçada pelo fato de que o masterbatch do agente de compatibilização utilizado é preparado com 60% de dispersante polimérico (NR) e 40% de uma blenda de resinas poliméricas, caracterizada como Q-Flux-RX, denominação característica de outros produtos auxiliares de fluxo comercializados pelo fabricante do produto utilizado. A composição exata do agente de compatibilização não foi disponibilizada.

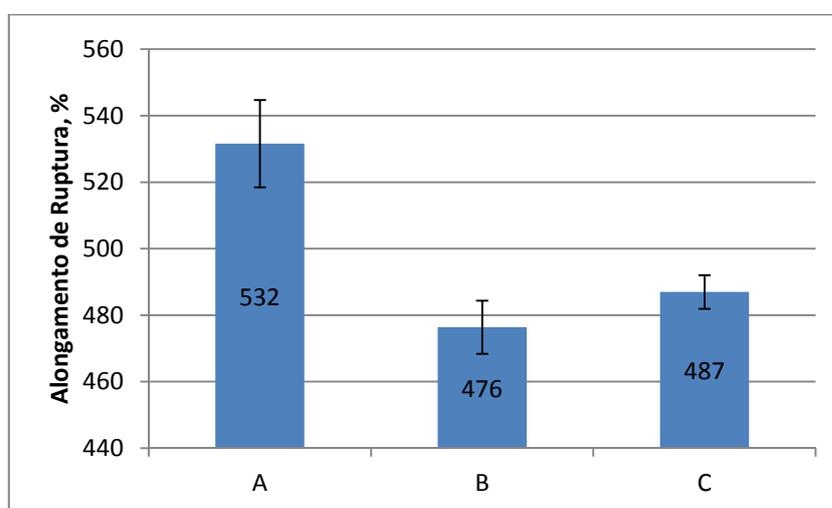


Figura 10: Alongamento de ruptura dos compostos.

Pela análise da Figura 11, observa-se que o módulo de elasticidade a 300% de alongamento sofreu redução nos compostos em que se adicionou pó de borracha. Através do teste T, verifica-se que esta diferença é significativa, e possivelmente é devida à redução da rigidez do material quando o pó de borracha é adicionado. (PESSOA, 2010) O composto C apresentou um valor inferior aos demais, provavelmente devido ao efeito do agente adicionado. Observações práticas mostram que alguns auxiliares de processo podem reduzir a rigidez dos compostos vulcanizados. O teste F mostra que não houve diferença significativa na dispersão das medidas desta propriedade.

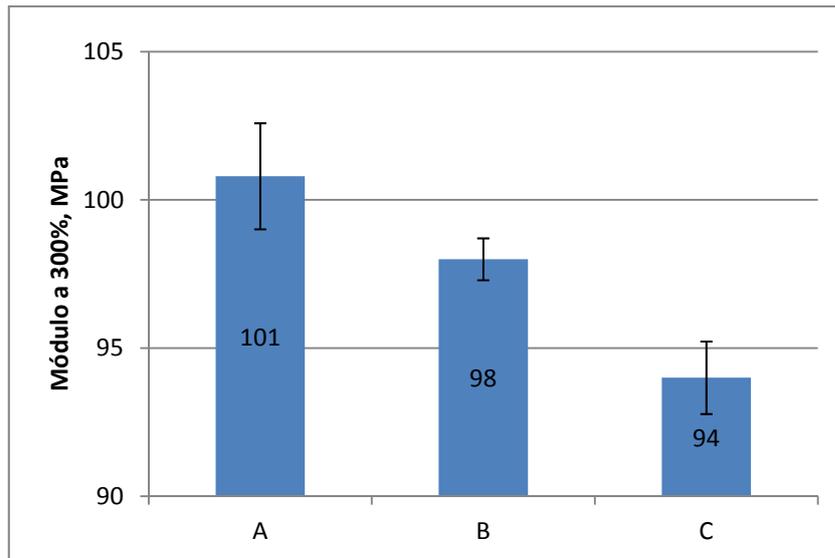


Figura 11: Módulo de elasticidade a 300% de alongamento.

Na Figura 12 estão apresentados os resultados obtidos para resistência ao rasgo e resistência à propagação do rasgo. Verifica-se que a adição de pó de borracha influencia negativamente também estas duas propriedades. Comprova-se que há diferença significativa comparando os resultados de resistência ao rasgo dos compostos A e B e também A e C, mas entre os compostos B e C não se verifica diferença, sugerindo novamente que o agente adicionado no composto C não está sendo efetivo. As partículas do pó podem, conforme já foi dito, estar concentradas em aglomerados, enfraquecendo a interação com a matriz e reduzindo a resistência ao rasgo dos compostos.

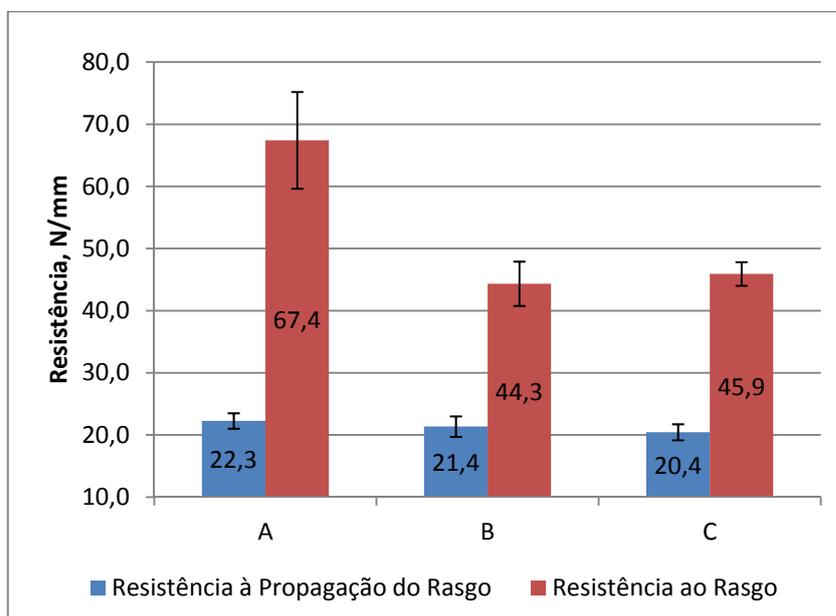


Figura 12: Resistência ao rasgo e à propagação do rasgo.

Na resistência à propagação do rasgo verificou-se diferença significativa apenas entre os compostos A e C. Percebe-se que as diferenças entre os valores desta propriedade são pequenas. Observando-se, ainda, os desvios-padrão das medidas, nota-se que a diferença entre os resultados dos compostos B e C pode ser causada unicamente por imprecisão nas medições desta propriedade, o que se confirma com o teste *t*. Já o teste *F* indica redução na dispersão das medidas, indicando melhor homogeneidade no composto, apenas quando se compara a resistência ao rasgo entre os compostos A e C. Isto indica que o uso do agente de acoplamento no composto C não contribuiu de maneira significativa para a melhora da resistência ao rasgo e à propagação do rasgo, uma vez que os resultados obtidos para os compostos B e C são estatisticamente iguais.

Os resultados de deformação permanente à compressão são mostrados na Figura 13. Verifica-se, comparando os compostos A e B, que a adição de pó de borracha prejudica também esta propriedade. Comparando os compostos B e C, não é possível extrair-se conclusões, pois os resultados apresentados são estatisticamente iguais. O teste *F* mostra que não houve variação significativa na dispersão das medidas desta propriedade, de forma que o uso do agente de acoplamento não interferiu significativamente nestes resultados.

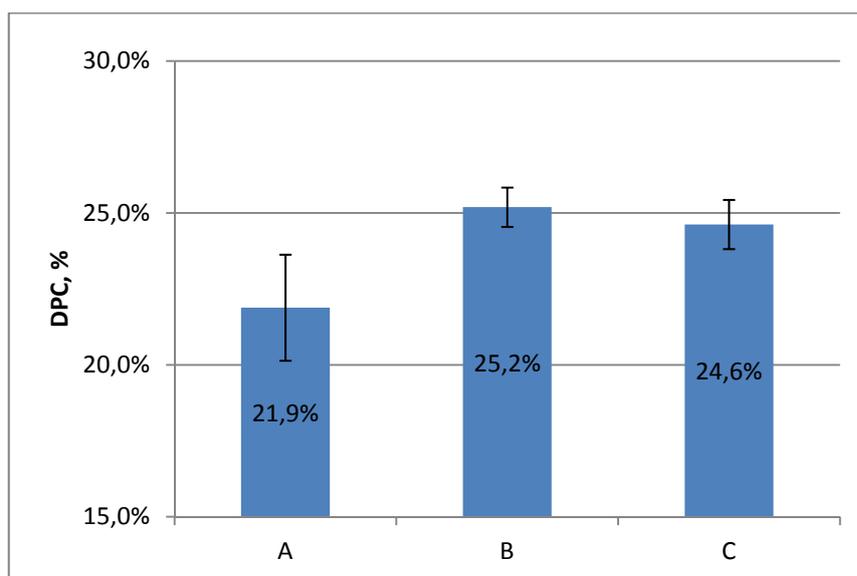


Figura 13: Deformação permanente à compressão.

Os resultados de densidade e adesão metal-borracha dos compostos são mostrados na Tabela 4.2. Verifica-se que a adição de pó de borracha gera um aumento de densidade nos compostos. O teste de adesão metal-borracha forneceu resultados de força de extração muito semelhantes para os três compostos, logo, se pode concluir que a adição de pó de borracha e/ou do agente de compatibilização não interferiu na adesão.

Tabela 4.2: Resultados do teste de adesão metal-borracha e densidade dos compostos.

Propriedade	A	B	C
Densidade (g/cm ³)	1,125	1,132	1,130
Adesão metal-borracha (Mpa)	9,92	9,92	9,94

Na tabela 4.3 são resumidos os resultados obtidos em todas as análises, e mostrados os resultados das análises estatísticas de todas as propriedades discutidas, comparando os três compostos estudados.

Tabela 4.3: Propriedades dos compostos e das análises estatísticas de Teste t e Teste F.

Propriedade	Resultado			Teste t			Teste F		
	A	B	C	A e B	B e C	A e C	A e B	B e C	A e C
Dureza, Shore A	55	54	53	✓	✓	✓	✗	✗	✗
Tensão de Ruptura, MPa	23,3	19,3	19,2	✓	✗	✓	✓	✓	✓
Alongamento de Ruptura, %	532	476	487	✓	✓	✓	✗	✗	✗
Módulo 300%, Mpa	101	98	94	✓	✓	✓	✗	✗	✗
DPC, %	21,9	25,2	24,6	✓	✗	✓	✗	✗	✗
Resistência ao Rasgo, N/mm	67	44	46	✓	✗	✓	✗	✗	✓
Resistência à Propagação do Rasgo, N/mm	22,3	21,4	20,4	✗	✗	✓	✗	✗	✗
Viscosidade Mooney	35,4	47,7	46,3	Não realizado					
Torque Máximo, lb.in	1,17	2,05	1,83						
Torque Mínimo, lb.in	12,26	10,56	10,29						
Ts1, s	108	106	106						
T90, s	209	212	221						



Indica que o teste estatístico foi negativo.



Indica que o teste estatístico foi positivo.

A tabela mostra que as propriedades que tiveram variação significativa entre os compostos B e C foram dureza, alongamento de ruptura e módulo a 300%. Ela também mostra que na maioria dos casos não houve variação na dispersão dos resultados. Observando-se estes dados, é possível inferir que o agente de compatibilização utilizado pode ter agido apenas como um auxiliar de fluxo, uma vez que melhorou características de processamento (reduzindo viscosidade Mooney, torque máximo e torque mínimo), mas não influenciou significativamente propriedades mecânicas importantes, como resistência ao rasgo e tensão de ruptura.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Com este estudo demonstrou-se que é possível produzir compostos de borracha contendo pó de borracha reciclado em sua formulação, com alteração nas características do composto obtido. Verificou-se que, apesar do prejuízo de propriedades, estes compostos ainda apresentam níveis de propriedades mecânicas que possibilitam a sua aplicação em peças do setor automotivo. Através da análise dos resultados obtidos, pode-se reafirmar que quantidades apreciáveis de pó de borracha podem ser adicionadas em compostos de borracha, conforme estudos anteriores já constataram. Para as propriedades reológicas, verificou-se que torque mínimo e viscosidade Mooney dos compostos contendo o pó aumentaram, enquanto tempo de segurança, tempo ótimo de cura e torque máximo diminuíram. Esta constatação indica que o sistema de reticulação deve ser ajustado quando se adiciona pó de borracha, considerando-se o aumento da taxa de vulcanização gerado pelo sistema de cura residual. Além disso, é aconselhável a utilização de um sistema adequado de aceleradores, para compensar o acréscimo do tempo de vulcanização.

Quanto às propriedades mecânicas, comprovou-se que estas são afetadas negativamente pela adição do pó. Dureza, tensão de ruptura, alongamento de ruptura, módulo de elasticidade e resistência ao rasgo diminuíram, e a deformação permanente à compressão aumentou. Com tudo isto, comprovou-se a viabilidade técnica de se utilizar resíduos de borracha na fabricação de novos compostos, obedecendo a restrições de aplicação, favorecendo assim a redução do impacto ao meio ambiente gerado pela indústria da borracha, e ao mesmo tempo reduzindo o custo de produção de peças elastoméricas.

Com este estudo também se pôde concluir que o agente de compatibilização empregado não foi efetivo para o sistema em questão, ou seja, a sua utilização não melhorou significativamente as propriedades mecânicas do composto contendo pó de borracha e agente de acoplamento. Verificou-se, através de análises estatísticas, que compostos contendo pó de borracha com e sem o agente de compatibilização apresentaram resultados semelhantes, sem diferenças significativas em análises de propriedades mecânicas importantes, com 95% de significância. As análises que não apresentaram diferenças significativas entre os compostos com e sem o agente de

compatibilização foram: tensão de ruptura, deformação permanente à compressão, resistência ao rasgo e resistência à propagação do rasgo. Constatou-se que houve diferenças significativas apenas para os testes de dureza, alongamento de ruptura e módulo de elasticidade. A hipótese levantada para explicar estes resultados é que o agente de compatibilização estaria agindo como um lubrificante interno. Observações práticas confirmam que resultados semelhantes são obtidos com o uso de alguns auxiliares de fluxo. Parte deste comportamento pode ter sido causado pela ampla distribuição granulométrica do pó utilizado.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se cogitar a utilização de um pó de borracha com distribuição granulométrica mais estreita, que pode ser obtido pelo processo de moagem criogênica, em vez do pó utilizado (obtido por moagem mecânica). Outra possibilidade para futuros trabalhos é o teste de outros tipos de agentes de compatibilização, uma vez que estão disponíveis no mercado vários produtos, específicos para cada tipo de elastômero. Uma terceira proposta para a continuação deste trabalho é a execução de diferentes metodologias de processamento. Como foi citado, o processo escolhido para fabricação dos compostos testados foi diferente do sugerido pelo fornecedor, por questões de operacionalização. Possivelmente a escolha de outro método de processamento irá produzir resultados diferentes dos aqui apresentados.

6 Referências

ADHIKARI, B. Reclamation and Recycling of Waste Rubber. Progress in Polymer Science. Elsevier, 2000.

ALVES, C. J. Desenvolvimento de metodologia de ensaios para avaliação comparativa do envelhecimento de borrachas nitrílicas expostas a diversas condições de temperatura e ambiente. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado – Eng. Mecânica. São Paulo, p. 42, 2005.

BAYER, A.G. Manual for the Rubber Industry. Development Section Leverkusen, 978 p. 1993.

BROWN, R. Physical Testing of Rubber, 4ed. New York: Springer Science, 389 p. 2006.

CAETANO, M. J. L. Propriedades das borrachas não vulcanizadas. Textos preparados para ação de Formação. 2008. Disponível em: <www.ctb.com.pt>. Acesso em: 15/set/2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. 2009. Resolução Conama nº 416. Disponível em: <www.mma.conama.gov.br/conama> Acesso em: 5/09/2011.

ESTEVEZ, M. Use of Coupling Agents to Stabilize Asphalt-Rubber-Gravel Composite to Improve Its Mechanical Properties. Journal of Cleaner Production. Vol. 17, p. 1359 – 1362, 2009.

GARBIM, V. J. Aditivos de Compatibilidade e Agentes de Acoplamento. Artigos Técnicos Cenne. 21 p. 2007.

GUJEL, A. A. et al. Incorporação de Pó de Pneu em uma formulação para Banda de Rodagem de Pneu de Motocicleta. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol.18. nº 4, p. 320 – 325, 2008.

HAN, S.C. Fracture Behavior of NR and SBR Vulcanizates Filled with Ground Rubber Having Uniform Particle Size. Journal of Applied Polymer Science, vol. 85, p. 2491 – 2500, 2002.

ISMAIL, H., NASARUDDIN, M. N., ISHIAKU, U. S. White Rice Husk Ash Filled Natural Rubber Compounds: The Effect of Multifunctional Additive and Silane Coupling Agents. Polymer Testing. Vol. 18, p. 287 – 298, 1999.

ISMAIL, H., NORDIN, R., NOOR, A. M. Cure Characteristics, Tensile Properties and Swelling Behavior of Recycled Rubber Powder-Filled Natural Rubber Compounds. *Polymer Testing*. Vol. 21, p. 565 – 569, 2001.

ISMAIL, H., RUSLI, A., RASHID, A. A. Maleated Natural Rubber as a Coupling Agent for Paper Sludge Filled Natural Rubber Composites. *Polymer Testing* Vol. 24 p. 856–862, 2005.

ISMAIL, H., SHUHELMY, S., EDYHAM, M. R. The Effects of a Silane Coupling Agent on Curing Characteristics and Mechanical Properties of Bamboo Fibre Filled Natural Rubber Composites. *European Polymer Journal*. Vol. 38, p. 39 – 47, 2002.

LOVISON, V. M. H.; BRITO, K. J. S.; PACHECO, G. S. *Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha*, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI – CETEPO, São Leopoldo, 331 p. 2003.

MATHEW, G. Use of Natural Rubber Prophylactics Waste as a Potential Filler in Styrene-Butadiene Rubber Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61, p. 2035 – 2050, 1996.

NOHARA, J. J. et al. *Resíduos Sólidos: Passivo Ambiental e Reciclagem de Pneus*. Thesis, São Paulo, ano I, v. 3. P. 21 – 57, 2005.

PARK, S. J., CHO, K.S. Filler-elastomer interactions: influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 267, p. 986 – 991, 2003.

PESSOA, D., BANDEIRA, M. A. M., CAMPOS, R. Evaluation of the Influence of Recycled Rubber Powder in the Natural Rubber Compound Properties for Engineering Parts of the Automotive Sector. *SAE International*. 11 p. 2010.

POH, B. T., NG, C. C. Effect of Silane Coupling Agent on the Mooney Scorch Time of Silica-Filled Natural Rubber Compound. *European Polymer Journal*. Vol. 34, nº 7, p. 975 – 979, 1998.

RABELLO, M. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 250 p. 2000.

RIO GRANDE DO SUL. Resolução CONSEMA No 009/2000. Licenciamento ambiental de sistemas de incineração de resíduos de serviços de saúde no estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.

ROCHA, E. C., HAMMEL, V. M. H. e PIEROZAN, N. J. Tecnologia de Transformações dos Elastômeros, 2º Ed Revisada e Ampliada. Reimpressão. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, São Leopoldo, 348 p. 2007.

ROCHA, E. C., HAMMEL, V. M. H. e PIEROZAN, N. J. Tecnologia de Transformação dos Elastômeros, 2º Ed. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, São Leopoldo, 2003.

ROSSIGNOL, B. L., FROMONT, Y., GOMEZ, F. Natural Rubber in automotive dynamic applications. Presented at the Fall 176th Technical Meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, 11 p. 2009.

SAE-OUI, P., THEPSUWAN, U., HATTHAPANIT, K. Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent. Polymer Testing, vol. 23, p. 397 – 403, 2004.

SHUYAN, L. Improvement of Mechanical Properties of Rubber Compounds Using Waste Rubber / Virgin Rubber. Polymer Engineering and Science, Vol. 45, Issue 9, p. 1239 – 1246, 2005.

SILVA, C. E., HOPPE, A. E. Diagnóstico dos resíduos de serviços de saúde no interior do Rio Grande do Sul. Engenharia Sanitária Ambiental. Vol. 10 n° 2, p. 146 – 151. Rio de Janeiro, 2005.