

UFRRJ

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TECNOLOGIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**Uso da Tecnologia da Compatibilização Reativa e Não Reativa no Processo de
Reciclagem de Borracha Butadieno-Estireno (SBR) Vulcanizada em Composições de
Borracha Nitrílica (NBR)**

Daniele de Azevedo Baêta

2007



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**USO DA TECNOLOGIA DA COMPATIBILIZAÇÃO REATIVA E NÃO REATIVA
NO PROCESSO DE RECICLAGEM DE BORRACHA BUTADIENO-ESTIRENO
(SBR) VULCANIZADA EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA NITRÍLICA (NBR)**

DANIELE DE AZEVEDO BAÊTA

Sob a Orientação de
Paulo Jansen de Oliveira

E Co-orientação de
Marcia Gomes de Oliveira

Dissertação submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**
em Engenharia Química, Área de
Concentração em Tecnologia Química

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2007

678.29

B142u

T

Baêta, Daniele de Azevedo, 1980-

Uso da tecnologia da compatilização reativa e não-reativa no processo de reciclagem de borracha butadieno-estireno (SBR) vulcanizada em composições de borracha nitrílica (NBR) / Daniele de Azevedo Baêta. - 2007.

132 f. : il.

Orientador: Paulo Jansen de Oliveira.
Dissertação (mestrado)- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia

Bibliografia: f. 98-110.

1. Borracha - Reaproveitamento - Tecnologia apropriada - Teses. 2. Calçados - Indústria - Eliminação de resíduos - Teses. 3. Resíduos industriais - Teses. 4. Produtos reciclados - Teses. I. Oliveira, Paulo Jansen de, 1965- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Tecnologia. III. Título.

Bibliotecário: _____

Data: ___ / ___ / ___

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DANIELE DE AZEVEDO BAÊTA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27/02/2007

Paulo Jansen de Oliveira, D.Sc., DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Marcia Gomes de Oliveira, D.Sc., INT/RJ
(Co-Orientadora)

Leila Léa Y. Visconte, D.Sc., IMA/UFRRJ

Dilma Alves Costa, D.Sc., DEQ/UFRRJ

A Deus.
Ao meu marido e filha,
Aos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma colaboraram para a execução desta dissertação, e em especial:

Ao professor e amigo Paulo Jansen de Oliveira pela amizade, apoio, confiança, orientação profissional e sugestões para o enriquecimento desta dissertação.

A todos os funcionários do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), com especial agradecimento a Marcia Gomes de Oliveira pela orientação e amizade, e Marcelo Virgolino, pela valorosa ajuda na confecção desta dissertação.

Aos eternos amigos do laboratório, Danieli Martins do Carmo, Tiago Gusmão Rohr e Viviane Lima das Neves, pela oportunidade de convivência e pela alegria de trabalharmos juntos. Gostaria de mencionar de maneira especial à amiga que se tornou uma irmã: Danieli.

A todos os professores, funcionários e alunos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

À minha família, em especial aos meus pais, Ivone e Baêta, às minhas irmãs, Michele e Bruna, à minha sogra, Neves, e ao meu marido Hérlon, pelo amor, carinho, atenção e paciência, e principalmente, por acreditarem em mim.

Finalmente agradeço a Deus pela família que me deu e pelos maravilhosos amigos que colocou em meu caminho. Muito obrigado.

Parte deste trabalho foi publicado ou submetido para publicação nos seguintes periódicos:

- ✓ “Uso de anidrido maleico para compatibilização de misturas entre borracha SBR vulcanizada/NBR”, Daniele A. Baêta, Carlos A. Chagas, Viviane L. Neves, Ademir J. Zattera, Paulo Jansen. Revista Universidade Rural. Série Ciências Exatas e da Terra, 2006.

Parte deste trabalho foi apresentado nas seguintes reuniões científicas:

- ✓ XVI Jornada de Iniciação Científica – Seropédica, RJ. “Comparação da técnica de compatibilização reativa e não reativa na reciclagem de resíduos de borracha SBR como carga em borracha nitrílica (NBR)” – Viviane L. Neves, Daniele A. Baêta, Márcia G. Oliveira, Paulo Jansen. Publicado nos anais do congresso, 2006.

- ✓ World Polymer Congress / 41st International Symposium on Macromolecules – Rio de Janeiro, RJ. “Studies of viscoelastic and properties of NBR/SBR-R mixtures” – Daniele A. Baêta, Genilson C. Santos, Ademir J. Zattera, Marcia G. Oliveira, Paulo Jansen. Publicado nos anais do congresso, 2006.

- ✓ XV Jornada de Iniciação Científica – Seropédica, RJ. “Uso de compatibilização reativa no reaproveitamento de resíduos de borracha SBR” – Viviane L. Neves, Daniele A. Baêta, Paulo Jansen. Publicado nos anais do congresso, 2005.

- ✓ 8º Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia, SP. “Recuperação de borracha SBR pós-uso como carga em composições de NBR utilizando agentes compatibilizantes” – Daniele A. Baêta, Viviane L. Neves, Ademir J. Zattera, Paulo Jansen. Publicado nos anais do congresso, 2005.

- ✓ World Forum on Advanced Materials, Polychar 15 – Búzios, RJ. “Characterization of the styrene butadiene rubber waste” - Daniele A. Baêta, Viviane L. Neves, Marcelo Virgolino, Marcia G. Oliveira, Paulo Jansen. Trabalho aceito para apresentação, 2007.

- ✓ World Forum on Advanced Materials, Polychar 15 – Búzios, RJ. “Use of compatibilizer in compounds of SBR waste and NBR” - Daniele A. Baêta, Viviane L. Neves, Marcelo Virgolino, Marcia G. Oliveira, Paulo Jansen. Trabalho aceito para apresentação, 2007.

RESUMO

BAÊTA, Daniele De Azevedo. **Uso da Tecnologia da Compatibilização Reativa e Não Reativa no Processo de Reciclagem de Borracha Butadieno-Estireno (SBR) Vulcanizada em Composições de Borracha Nitrílica (NBR)**. 2007. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2007.

Esta Dissertação propõe a reciclagem de resíduos de copolímero de butadieno-estireno (SBR) vulcanizado proveniente da indústria de calçados do Vale dos Sinos – R.S., Brasil. Foi investigada a influência do resíduo de copolímero de butadieno-estireno (SBR) vulcanizado nas propriedades mecânicas das composições de NBR. O teor de resíduo variou de 0 a 90 phr. Para melhorar as propriedades físico-mecânicas das misturas elastoméricas, dois copolímeros funcionalizados foram preparados e usados: SBR modificada com grupos epóxidos e SBR modificada com 1-dodecanotiol. A eficiência da compatibilização foi avaliada através das propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura, rasgamento, abrasão, ensaio de envelhecimento e de dureza, e a processabilidade da mistura. Ensaio de inchamento e análises reológicas foram usados para avaliar a interação entre o resíduo (SBR-R) e a borracha NBR. Os melhores resultados obtidos para a compatibilização não reativa (SBRSD) foram alcançados com 50,70 e 90 phr de SBR-R. Para a compatibilização reativa (SBREP) os melhores resultados foram obtidos com teores de 10 e 30 phr de SBR-R.

Palavras-chaves: Imiscíveis, Compósitos, Carga, Interação Interfacial.

ABSTRACT

BAÊTA, Daniele De Azevedo. **Use of Technology of Reactive and Non Reactive Compatibilization in the Process of Styrene-Butadiene (SBR) Vulcanized Recycling in Nitrilic Rubber (NBR) Compositions.** 2007. 113p. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2007.

This Dissertation considers the recycling of Styrene-Butadiene copolymer residues (SBR), proceeding from the industry of footwear of the Vale dos Sinos – RS, Brazil. The influence of the Styrene- Butadiene copolymer residue (SBR) on mechanical properties of the NBR compositions was investigated. The content of SBR-R varied from 0 and 90 phr. To improve the physics-mechanical properties of the NBR, two functionalized copolymers were prepared and used as compatibilizing agent: SBR modified with epoxides groups and SBR modified with 1-dodecanethiol. The efficiency of compatibilization was evaluated by tensile strength and deformation at the break, tear strength, abrasion, ageing resistance and hardness properties and processing of mixtures. Swelling and rheological analyses were employed to evaluate of the interaction between the residue (SBR-R) and NBR rubber. The best results obtain for non-reactive compatibilized (SBRSD) were attained with 50, 70 and 90 phr of SBR-R contents. For reactive compatibilized (SBREP), the best results were obtained with 10 and 30 phr of SBR-R contents.

Key words: Imiscible, Composities, Filler, Interfacial Interaction.

LISTA DE ABREVIÇÕES E SÍMBOLOS

| | |
|------------------------|--|
| α | Precisão requerida |
| ρ | Densidade da amostra (g/cm ³) |
| χ | Parâmetro de interação polímero-solvente |
| $\Delta\sigma$ | Varição percentual de tensão na ruptura |
| $\Delta\varepsilon$ | Varição percentual de alongamento na ruptura |
| η^* | Viscosidade complexa |
| $\rho_{\text{álcool}}$ | Densidade do álcool (g/cm ³) |
| ΔD | Varição percentual de dureza |
| ν_i | Grau de liberdade |
| ρ_r | Densidade da amostra (g/cm ³) |
| ρ_s | Densidade do solvente (g/cm ³) |
| A_0 | Peso do solvente absorvido (g) |
| ABS | Terpolímero de Estireno – Butadieno – Acrilonitrila |
| CE | Custo energético |
| CNI | Confederação Nacional da Indústria |
| CP | Capacidade de processamento |
| CR | Policloropreno |
| CTAB | Brometo de cetiltrimetilamônio |
| D | Peso da amostra seca após inchamento (g) |
| DBP | Ftalato de dibutila |
| DDSH | 1-dodecanotiol |
| DMA | Análise Dinâmico-mecânica |
| E | Percentual de epoxidação (%) |
| ENR | Borracha natural epoxidada |
| EPDM | Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno |
| EPDMR | Resíduo de Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno |
| EPDMSDD | Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno modificado com 1-dodecanotiol |
| EPDMTA | Terpolímero de Etileno – Propileno – Dieno modificado com ácido tioacético |
| E-SBR | Copolímero de Butadieno – Estireno em emulsão |
| ESI | Indicadores de Sustentabilidade da Indústria |
| EVA | Poli(etino – <i>co</i> - acetado de vinila) |
| EVASH | Poli(etino – <i>co</i> - acetado de vinila) modificado com grupos mercaptana |
| f | Fração de componentes insolúveis |
| FTIR | Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier |
| G^* | Módulo complexo |
| G_{∞}^* | Menor valor do módulo complexo obtido na maior deformação |
| G_0^* | Maior valor do módulo complexo obtido na menor deformação |
| IIR | Copolímero de Isobutileno – Isopreno |
| ISAF | Super abrasion furnace |
| M_0 | Massa seca antes inchamento (g) |
| m_a | Massa da amostra (g) |
| MBTS | 2,2 – dissulfeto de mercaptobenzotiazila |
| M_f | Massa seca após inchamento (g) |
| m_{fio} | Massa do fio de cobre (g) |
| M_i | Massa inchada (g) |

| | |
|-------------------------------------|---|
| n | Número total de medidas realizadas |
| n_A e n_B | Número de medidas realizadas |
| NBR | Copolímero de Butadieno - Acrilonitrila |
| NR | Borracha Natural |
| NR-g-PMMA | Poli(metacrilato de metila) grafítizado com borracha natural |
| NR-g-PS | Poliestireno grafítizado com borracha natural |
| OBTS | N-oxidietileno – benzotiazol sulfenamida |
| p/v | Peso por volume |
| PA | Poliacrilonitrila |
| PB | Polibutadieno |
| PC | Policarbonato |
| PC | Potência consumida |
| phr | Partes por cem partes de borracha |
| PMMA | Poli(metacrilato de metila) |
| POE | Elastômero poliolefinicos |
| PP | Polipropileno |
| ppm | Parte por milhão |
| PPO | Poli(óxido de dimetilfenileno) |
| PS | Poliestireno |
| PU | Poliuretano |
| PVC | Poli(cloreto de vinila) |
| RMN ^{13}C | Ressonância magnética nuclear de carbono |
| RMN ^1H | Ressonância magnética nuclear de hidrogênio |
| ROL | Renda Operacional Líquida |
| RPA | Analizador de processamento de borracha |
| $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$ | Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo (dNm) |
| $S'_{\text{máx}}$ | Torque Máximo (dNm) |
| $S'_{\text{mín}}$ | Torque Mínimo (dNm) |
| SBR | Copolímero de Butadieno – Estireno |
| SBREP | Copolímero de Butadieno – Estireno epoxidado |
| SBR-R | Resíduo de Copolímero de Butadieno – Estireno |
| SBRSD | Copolímero de Butadieno – Estireno modificado com 1-dodecanotiol |
| Si | Desvio padrão amostral de i amostras |
| S-SBR | Copolímero de Butadieno – Estireno em solução |
| t | Parâmetro comparativo |
| T | Peso da amostra (g) |
| t_{90} | Tempo ótimo de cura (min) |
| $\tan \delta$ | Tangente delta (diferença entre o módulo viscoso e o módulo elástico) |
| TG | Análise termogravimétrica |
| TMTD | Dissulfeto de tetrametiltiuram |
| TPE | Termoplástico elastomérico |
| TPU | Poliuretano termoplástico |
| t_{s1} | Tempo de pré cura (min) |
| V_0 | Volume molar do solvente |
| V_r | Fração de borracha na rede inchada |
| VT | Valor da tarifa |
| WEF | Fórum Econômico Mundial |
| X | Densidade de ligação cruzada (mol/cm^3) |
| x_A e x_B | Médias de A e B |
| XNBR | Borracha Nitrílica carboxilada |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 Resíduos industriais x determinações ambientais | 3 |
| 2.2 Recuperação de resíduos elastoméricos | 4 |
| 2.2.1 Processos de regeneração | 4 |
| 2.2.2 Resíduos elastoméricos reciclados usados em composições de borracha e suas aplicações | 9 |
| 2.3 Compatibilização | 11 |
| 2.3.1 Estratégias para a compatibilização de misturas poliméricas | 14 |
| 2.4 Adição de cargas em elastômeros | 15 |
| 2.5 Sistema NBR/SBR-R | 20 |
| 2.5.1 Copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR) | 20 |
| 2.5.2 Copolímero de butadieno-estireno (SBR) | 21 |
| 2.5.3 Resíduo de SBR expandido (SBR-R) proveniente da indústria de calçados | 23 |
| 3 OBJETIVOS | 25 |
| 4 HIPÓTESE CIENTÍFICA | 26 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS | 27 |
| 5.1 Materiais | 27 |
| 5.2 Equipamentos utilizados | 28 |
| 5.3 Métodos | 29 |
| 5.3.1 Preparação dos agentes compatibilizantes | 31 |
| 5.3.1.1 Síntese da SBR modificada com grupos epóxidos | 31 |
| 5.3.1.2 Síntese da SBR modificada com 1-dodecanotiol | 32 |
| 5.3.1.2a Titulação | 33 |
| 5.3.2 Caracterização dos agentes compatibilizantes | 33 |
| 5.3.2.1 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) | 33 |
| 5.3.3 Caracterização do resíduo de SBR (SBR-R) | 33 |
| 5.3.3.1 Determinação do teor de gel | 33 |
| 5.3.3.2 Custo energético da moagem do resíduo de SBR expandido (SBR-R) | 33 |
| 5.3.3.3 Densidade do material reciclado | 34 |
| 5.3.3.4 Análise termogravimétrica (TG) do material reciclado | 34 |
| 5.3.3.5 Distribuição granulométrica | 34 |
| 5.3.4 Preparação das misturas de NBR e SBR-R | 34 |
| 5.3.4a Teste matemático de diferenciação de médias (t-Student) | 37 |
| 5.3.5 Caracterização do sistema elastomérico | 37 |
| 5.3.5.1 Determinação reométrica dos parâmetros de vulcanização das composições | 37 |
| 5.3.5.2 Elaboração dos corpos de prova | 37 |
| 5.3.5.3 Resistência à tração, módulo a 100% e alongamento na ruptura | 38 |
| 5.3.5.4 Resistência ao rasgamento | 38 |
| 5.3.5.5 Dureza | 38 |
| 5.3.5.6 Ensaio de abrasão | 38 |
| 5.3.5.7 Ensaio de envelhecimento | 38 |
| 5.3.5.8 Densidade | 38 |
| 5.3.5.9 Determinação da fração de volume de borracha na rede inchada | 39 |
| 5.3.5.10 Densidade de ligações cruzadas | 39 |
| 5.3.5.11 Análise térmica e espectrometria de absorção no infravermelho (FTIR) | 40 |
| 5.3.5.12 Determinação das propriedades reológicas | 40 |
| 5.3.5.13 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) | 40 |

| | |
|--|-----|
| 6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 41 |
| 6.1 Caracterização dos componentes da mistura | 41 |
| 6.1.1 Caracterização do agente compatibilizante: borracha SBR epoxidada | 41 |
| 6.1.2 Caracterização do agente compatibilizante: borracha SBR modificada com 1-dodecanotiol | 43 |
| 6.1.3 Caracterização do resíduo de SBR (SBR-R) | 45 |
| 6.1.3.1 Custo energético da moagem do resíduo de SBR expandido (SBR-R) | 48 |
| 6.2 Avaliação das propriedades mecânicas das misturas NBR e SBR-R | 49 |
| 6.2.1 Estudo do efeito do tamanho das partículas de SBR-R e d ordem de adição do resíduo de SBR-R nas propriedades mecânicas das composições de NBR | 49 |
| 6.2.2 Estudo da compatibilização reativa com SBREP | 51 |
| 6.2.2.1 Parâmetros de vulcanização | 51 |
| 6.2.2.2 Propriedades mecânicas das misturas NBR/SBR-R compatibilizadas com SBREP | 55 |
| 6.2.2.3 Propriedades mecânicas após ensaio de envelhecimento | 61 |
| 6.2.2.4 Caracterização das misturas NBR/SBR-R: análise termogravimétrica | 62 |
| 6.2.3 Estudo da compatibilização não reativa com SBRSD | 64 |
| 6.2.3.1 Parâmetros de vulcanização | 64 |
| 6.2.3.2 Propriedades mecânicas das misturas NBR/SBR-R compatibilizadas com SBRSD | 67 |
| 6.2.3.3 Propriedades mecânicas após ensaio de envelhecimento | 73 |
| 6.2.3.4 Caracterização das misturas NBR/SBR-R: análise termogravimétrica | 74 |
| 6.2.4 Comparação entre as técnicas de compatibilização reativa (SBREP) e não reativa (SBRSD) | 75 |
| 6.2.4.1 Parâmetros de vulcanização | 75 |
| 6.2.4.2 Propriedades mecânicas das misturas NBR/SBR-R compatibilizadas com SBREP e SBRSD | 78 |
| 6.2.4.3 Propriedades reológicas das misturas NBR/SBR-R com e sem agente compatibilizante | 82 |
| 6.2.4.4 Estudo da morfologia das composições NBR contendo resíduo SBR-R e agentes compatibilizantes, utilizando microscópica eletrônica de varredura (MEV) | 92 |
| 7 CONCLUSÕES | 95 |
| 8 SUGESTÕES PARA ETAPA FUTURAS | 97 |
| 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 98 |
| APÊNDICES | |
| Apêndice A | 111 |
| Apêndice B | 112 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabela 1 | Formulação dos materiais usados para obtenção do De-Vulc (ISHIAKU <i>et al.</i> , 1999) | 6 |
| Tabela 2 | Propriedades mecânicas de produtos devulcanizados por microondas (TYLER & CERNY, 1984) | 7 |
| Tabela 3 | Influência do teor de resíduo de CR em composições a base de cloropreno virgem (EMILIANI, 1995) | 10 |
| Tabela 4 | Resistência ao envelhecimento das composições PP/SBR/pó de pneu (COSTA <i>et al.</i> , 2005) | 11 |
| Tabela 5 | Tamanho das partículas para o reforço de borracha (HEPBURN, 1994) | 17 |
| Tabela 6 | Efeito da grafitação do negro de fumo sobre as propriedades da SBR (OGUNNIYI, 1988) | 18 |
| Tabela 7 | Efeito da adição de silano como agente de acoplamento sobre as propriedades mecânicas de um vulcanizado de SBR contendo 100 phr de sílica (VOET, 1980) | 19 |
| Tabela 8 | Propriedades da NBR relacionadas ao teor de acrilonitrila (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2002) | 21 |
| Tabela 9 | Materiais utilizados em solados e palmilhas – percentagem de participação no mercado desde 1970 (TORMENTO, 2006) | 24 |
| Tabela 10 | Distribuição de tamanhos de partículas de resíduo de SBR (SBR-R) | 34 |
| Tabela 11 | Formulações das misturas NBR/SBR-R com adição de resíduo após o elastômero | 35 |
| Tabela 12 | Formulações das misturas NBR/SBR-R com adição de resíduo após os aceleradores | 35 |
| Tabela 13 | Formulações das misturas NBR/SBR-R para o estudo do efeito do tamanho das partículas com e sem agente compatibilizante | 35 |
| Tabela 14 | Formulações das misturas NBR/SBR-R | 36 |
| Tabela 15 | Formulações das misturas NBR/SBR-R com SBREP | 36 |
| Tabela 16 | Formulações das misturas NBR/SBR-R com SBRSD | 36 |
| Tabela 17 | Resultados das medidas de teor de gel e densidade | 48 |
| Tabela 18 | Valores do consumo energético durante a moagem de resíduos de placas de SBR expandidas | 48 |
| Tabela 19 | Propriedades mecânicas em função do tamanho das partículas de SBR-R e da ordem de adição nas misturas NBR/SBR-R (100/30 phr) | 49 |
| Tabela 20 | Resultados de V_r e densidade de ligações cruzadas em função do tamanho das partículas de SBR-R nas misturas NBR/SBR-R | 50 |
| Tabela 21 | Propriedades mecânicas em função do tamanho das partículas nas misturas NBR/SBR-R sem SBREP | 50 |
| Tabela 22 | Propriedades mecânicas em função do tamanho das partículas nas misturas NBR/SBR-R com 5 phr de SBREP | 50 |
| Tabela 23 | Parâmetros de vulcanização das misturas NBR/SBR-R sem SBREP | 52 |
| Tabela 24 | Propriedades mecânicas nas variações das misturas | 58 |
| Tabela 25 | Valores de dureza, densidade e densidade de ligações cruzadas para as misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 58 |
| Tabela 26 | Propriedades mecânicas nas variações das misturas NBR envelhecidas | 62 |

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabela 27 | Resultados obtidos pela análise termogravimétrica das misturas NBR/SBR-R (50 phr), com e sem SBREP | 63 |
| Tabela 28 | Propriedades mecânicas nas variações das misturas NBR | 69 |
| Tabela 29 | Valores de dureza, densidade e densidade de ligações cruzadas para as misturas NBR/SBR com e sem SBRSD | 69 |
| Tabela 30 | Propriedades mecânicas nas variações das misturas NBR envelhecida | 73 |
| Tabela 31 | Resultados obtidos pela análise termogravimétrica das misturas NBR/SBR-R (50 phr) com e sem SBRSD | 74 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 1 | Comparação entre os valores de tração na ruptura da composição original e das composições De-Vulc contendo de 4-8 phr de De-Link (ISHIAKU <i>et al.</i> , 1999) | 6 |
| Figura 2 | Dependência da morfologia em função da composição e da razão da viscosidade (torque) para a mistura binária EPDM/PB (AVGEROPOULOS <i>et al.</i> , 1976) | 13 |
| Figura 3 | Esquema da conformação dos copolímeros de dibloco, triboco, multigrafítizado e grafítizado na interface de misturas poliméricas heterogêneas (KONING <i>et al.</i> , 1998) | 13 |
| Figura 4 | Possível estrutura para a NBR (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2002) | 21 |
| Figura 5 | Possível estrutura para a SBR (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2004) | 22 |
| Figura 6 | Esquema dos componentes utilizados na fabricação de calçados: (1) contraforte; (2) solado; (3) palmilha; (4) borda e lingüeta; (5) forro do calçado; (6) cabeçal (RONALD, 2005). | 23 |
| Figura 7 | Resíduo da industria calçadista proveniente do corte de chapas de SBR expandido | 24 |
| Figura 8 | Compatibilização não reativa (SBRSDS) | 26 |
| Figura 9 | Compatibilização reativa (SBREP) | 26 |
| Figura 10 | Etapas do procedimento experimental das misturas NBR/SBR-R | 29 |
| Figura 11 | Etapas do procedimento experimental das misturas NBR/SBR-R/SBREP e NBR/SBR-R/SBRDDS | 30 |
| Figura 12 | Representação esquemática provável do mecanismo da reação de epoxidação (BARTLETT, 1950) | 31 |
| Figura 13 | Representação esquemática provável do mecanismo da reação do 1-dodecanotiol com a SBR | 32 |
| Figura 14a | Espectro de RMN ¹ H para borracha SBR não epoxidada | 42 |
| Figura 14b | Espectro de RMN ¹ H para borracha SBR epoxidada | 42 |
| Figura 15a | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³ C da SBR não modificada | 44 |
| Figura 15b | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³ C da SBRSDS | 44 |
| Figura 16 | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³ C do EPDM (A) e EPDM contendo óleo extensor (B). Todos os materiais forma dissolvidos em C ₂ D ₂ C ₁₄ (WINTER <i>et al.</i> , 2001) | 45 |
| Figura 17 | Termograma da análise termogravimétrica: (a) SBR-R e (b) SBR virgem | 46 |
| Figura 18 | Comparação do espectro de infravermelho da sílica calcinada (a), mistura 50/20 de sílica e carbonato calcinado (b), carbonato calcinado (c) e resíduo moído calcinado após análise termogravimétrica (d) | 47 |
| Figura 19 | Termograma da análise termogravimétrica de misturas contendo SBR-R | 48 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 20 | Variação do torque máximo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 53 |
| Figura 21 | Variação do torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 53 |
| Figura 22 | Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 54 |
| Figura 23 | Variação do tempo ótimo de cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 55 |
| Figura 24 | Variação do tempo de pré cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 55 |
| Figura 25 | Variação da resistência à tração na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 56 |
| Figura 26 | Variação da resistência à deformação na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 57 |
| Figura 27 | Esquema de um mecanismo proposto para a interação SBR epoxidada – sílica (ROCHA <i>et al</i> , 2006) | 57 |
| Figura 28 | Efeito da adição de resíduo e da adição de SBREP no grau de inchamento de misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 59 |
| Figura 29 | Teor de borracha extraída durante as experiências com inchamento das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 60 |
| Figura 30 | Variação da resistência ao rasgamento com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP | 61 |
| Figura 31 | Termograma da mistura NBR/SBR-R (50 phr), em função da compatibilização | 63 |
| Figura 32 | Variação do torque máximo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD | 64 |
| Figura 33 | Variação do torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD | 65 |
| Figura 34 | Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD | 65 |
| Figura 35 | Variação do tempo ótimo de cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD | 66 |
| Figura 36 | Variação do tempo de pré cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD | 67 |
| Figura 37 | Variação da resistência à tração na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD | 68 |
| Figura 38 | Variação da deformação na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD | 68 |
| Figura 39 | Efeito da adição de resíduo e da adição de SBRSD no grau de inchamento de misturas NBR/SBR-R | 70 |
| Figura 40 | Teor de borracha extraída durante as experiências com inchamento das misturas NBR/SBR-R sem e com SBRSD | 71 |
| Figura 41 | Variação da resistência ao rasgamento com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD | 72 |
| Figura 42 | Posição do vetor tensão durante o ensaio de rasgamento para materiais homogêneos (a), materiais heterogêneos com adesão partícula-polímero eficiente (b), materiais heterogêneos com adesão partícula-polímero pouco eficiente ou inexistente (c) | 72 |
| Figura 43 | Termograma da mistura NBR/SBR-R (50 phr), em função da compatibilização | 75 |

| | | |
|----------------------------|---|----|
| Figura 44 | Variação do torque máximo com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 76 |
| Figura 45 | Variação do torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 77 |
| Figura 46 | Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 77 |
| Figura 47 | Variação do tempo ótimo de cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 78 |
| Figura 48 | Variação de resistência à tração na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 79 |
| Figura 49 | Variação de deformação na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 79 |
| Figura 50 | Variação da densidade de ligações cruzadas das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 80 |
| Figura 51 | Teor de borracha extraída durante as experiências com inchamento das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 81 |
| Figura 52 | Variação da resistência à abrasão com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 81 |
| Figura 53 | Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo das composições NBR/SBR-R, não vulcanizadas e não compatibilizadas | 82 |
| Figura 54 (a) e (b) | Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo (G^*) das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 84 |
| Figura 54 (c) e (d) | Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo (G^*) das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 85 |
| Figura 54 (e) e (f) | Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo (G^*) das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 86 |
| Figura 55 | Variação diferença entre G^*_0 e G^*_∞ , das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 87 |
| Figura 56 | Efeito da adição de resíduo de SBR-R nos valores de $\tan \delta$ das composições NBR/SBR-R, não vulcanizadas e não compatibilizadas | 88 |
| Figura 57 | Efeito da adição de resíduo de SBR-R na $\tan \delta$ das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização | 89 |
| Figura 58 | Variação da viscosidade da mistura com a adição de resíduo de SBR-R | 90 |
| Figura 59 | Variação da viscosidade da mistura com a adição de resíduo de SBR-R, em função da compatibilização | 91 |
| Figura 60 (a)-(i) | Morfologia das composições de NBR: 0 phr SBR-R (a); SBR-R/SBREP (0/5) (b); SBR-R/SBRSDD (0/5) (c); 10 phr SBR-R (d); SBR-R/SBREP (10/5) (e); SBR-R/SBRSDD (10/5) (f); 30 phr SBR-R (g); SBR-R/SBREP (30/5) (h); SBR-R/SBRSDD (30/5) (i) | 93 |

Figura 60 (j)-(r) Morfologia das composições de NBR: 50 phr SBR-R (j); SBR-R/SBREP (50/5) (k); SBR-R/SBRSDD (50/5) (L); 70 phr SBR-R (m); SBR-R/SBREP (70/5) (n); SBR-R/SBRSDD (70/5) (o); 90 phr SBR-R (p); SBR-R/SBREP (90/5) (q); SBR-R/SBRSDD (90/5) (r)

1 INTRODUÇÃO

Determinados bens de consumo apresentam uma complexa composição de materiais que servem de elementos estruturais ou acessórios que contribuem para o aumento dos mais variados tipos de resíduos industriais. Os automóveis, por exemplo, quando fora de uso e/ou descartados, geram resíduos de óleos orgânicos, plásticos e borrachas, fibras vegetais, vidros, diversos tipos de ligas metálicas, materiais que, quando devidamente tratados, podem ser reincorporados ao meio ambiente (FANG *et al.* 2001; ROY & CHAALA, 2001).

Resíduos à base de borracha vulcanizada possuem em sua composição aditivos como cargas minerais e orgânicas, antioxidantes, estabilizantes térmicos, protetores de radiação ultravioleta e, dependendo da aplicação, vários outros materiais, que são utilizados para conferir ao material a propriedade final desejada, por exemplo: resistência mecânica e química. Além disso, os compostos de borracha são modificados estruturalmente por meio de um processo conhecido como vulcanização ou cura¹, processo que objetiva aumentar a elasticidade e diminuir a plasticidade da borracha, tornando-a adequadas para ser utilizada na fabricação de artefatos nos mais variados setores industriais (CHAPMAN & PORTER, 1990; RODRIGUEZ *et al.*, 2001).

O enxofre é o principal agente promotor do processo de vulcanização para borracha natural e borrachas diênicas sintéticas (butadieno e isopreno). Outras borrachas sintéticas requerem o uso de sistemas de vulcanização sem o emprego de enxofre; nesse caso, esse processo é adequadamente denominado de reticulação. As reticulações são usualmente promovidas através da utilização de óxidos metálicos e peróxidos orgânicos em certas borrachas olefinicas, polissiloxanos e em borrachas halogenadas (COLEMAN *et al.*, 1974). Além do enxofre, o sistema de vulcanização inclui aceleradores e ativadores adequados, para reduzir o tempo de cura e, quando necessário, retardadores para evitar o início prematuro das reações de vulcanização (CORAN, 1983; KREJSA & KOENING, 1993; BARLOW, 1988). Os sistemas ativadores são combinações de um óxido metálico (óxido de zinco) com um ácido graxo (ácido esteárico) ou um sabão de metal pesado (laurato de zinco) (FURTADO, 1996).

Considerando-se os mais variados componentes presentes na formulação de uma borracha, fica evidente que esses materiais apresentam degradação espontânea muito lenta para os padrões da vida humana, quando comparados com os processos naturais de degradação biológica, hidrólise ou decomposição, como as plantas e animais (FANG *et al.*, 2001; MASTRAL *et al.*, 2001).

Ao lado da preocupação da sociedade com o desenvolvimento sustentável, consideráveis pressões legislativas voltam-se para as indústrias de polímeros a fim de minimizar o impacto de seus rejeitos sobre o meio ambiente.

Os aterros sanitários constituem uma das mais antigas formas de disposição de rejeitos elastoméricos. Em 1977, aproximadamente 70% dos resíduos de borracha, principalmente oriundos do descarte de pneus, eram depositados em aterros sanitários (BALOGH & SAMAY, 1996; SCHNECKO, 1998).

Outra forma de controle de resíduos sólido bastante difundido em todo mundo é a incineração, que pelo fato de as borrachas sintéticas serem produtos derivados do petróleo e, de certa forma, poderem ser utilizadas como fonte de energia ganhou muita força nos últimos tempos (MASTRAL *et al.*, 2001; HEULLEUR *et al.*, 2001).

Essas duas formas de tratamento de resíduos sólidos, no entanto, apresentam algumas limitações. No que tange aos aterros sanitários, a escassez dos terrenos disponíveis para novos aterros sanitários e a saturação dos já existentes, frente ao volume da demanda, tem elevado

¹ A vulcanização ou cura consiste na reticulação das cadeias poliméricas por meio de um agente externo que atua limitando o movimento dessas cadeias (MANO & MENDES, 1999).

significativamente os custos para o depósito dos rejeitos. Outro aspecto importante observado tem sido o acúmulo de água na superfície dos artefatos dispostos nos aterros, motivo da proliferação de mosquitos transmissores da Dengue e de migração de aditivos tóxicos para o meio ambiente (CUNLIFFE & WILLIAMS, 1998).

No processo de incineração, os materiais a base de borracha vulcanizada liberam altos níveis de gases tóxicos, em particular o enxofre, dioxinas, e furanos; no caso de borrachas cloradas, propicia a formação de ácido clorídrico. Além disso, os incineradores representam investimentos de elevado custo, consumindo energia elétrica ou gás natural para sua operação, energias não renováveis (MCKAY, 2002).

As técnicas de regeneração encontram-se entre as principais formas de reciclagem de artefatos de borracha. Nos processos de regeneração, os resíduos sofrem modificações que os tornam mais plásticos e aptos a receber uma nova vulcanização (ADHIKARI *et al.*, 2000).

Também são usadas estratégias de reutilização e recuperação dos produtos. O reuso aplica-se á pneus de automóveis quando descartados. O reuso também pode ser feito por meio da utilização de peças de automóveis usados (SUBRAMANIAN, 2000). A recuperação consiste em se triturar a borracha, moagem dos resíduos até a obtenção de um pó fino, que são utilizados, sem qualquer tratamento regenerativo, em novas composições de mistura, para a produção de outros artefatos de borracha. A borracha recuperada tem sido aplicada em misturas com asfaltos para pavimentação (NIELSEN & BAGLEY, 1978; MIOR *et al.*, 2002), bem como nas fábricas de cimento em processos popularmente conhecidos como co-processamento (NIELSEN & BAGLEY, 1978; FATTUHI & CLARK, 1996).

Uma outra forma bastante difundida de tratamento de resíduos sólidos à base de borracha vulcanizada consiste no processo de reciclagem, os quais apresentam a vantagem de promover a redução dos resíduos descartados, bem como preservar as fontes não-renováveis de matéria-prima através do aproveitamento desses materiais (REN, 2003).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos industriais x Determinações ambientais

O problema da poluição ambiental é cada vez mais preocupante, especialmente em relação aos resíduos produzidos pelas indústrias de grande porte. Uma das maiores preocupações da sociedade é a questão da utilização de resíduos e seu gerenciamento (DIERKES, 1995; De *et al.*, 1999).

O tema meio ambiente em empresas no Brasil ganhou destaque nas décadas de 1980 e 1990. Neste período, o país assistia a um crescimento de suas atividades produtivas e geradoras de impactos ambientais, momento no qual as empresas passaram a reconhecer a importância da relação economia/meio ambiente, principalmente, pela necessidade de atender as exigências de licenciamento e legislação ambiental (OLIVEIRA, 2005).

A implementação da Política Nacional de Meio Ambiente, no ano de 1980, as diretrizes estabelecidas pela Agenda 21², a partir da Rio 92, somadas à Lei de Crimes Ambientais de 1998, fizeram com que muitas empresas adotassem, em suas linhas de produção, políticas orientadas ao desenvolvimento sustentável. Observa-se que as exigências ambientais, no Brasil, vêm aumentando de forma significativa, sendo, atualmente, um importante item de custo na indústria. Por outro lado, a gestão adequada dos recursos naturais; o acesso à biodiversidade; e os usos de competentes técnicas e de tecnologias de produção mais limpa significam a garantia da manutenção e da conquista de novos mercados (OLIVEIRA, 2005).

A indústria representa um dos principais vetores de expansão da atividade produtiva de um país. Por outro lado ela é, em boa parte, responsável por uma significativa depreciação dos recursos naturais, renováveis ou não; e por altos níveis de contaminação e poluição do ar, da água e dos solos através de diversos tipos de resíduos industriais (CARVALHO, 1991).

A pressão que as empresas sofrem para demonstrar sua capacidade de conduzir seus negócios, ao mesmo tempo em que contribuem para a redução dos problemas ambientais é crescente. Os problemas ambientais são complexos e interligados, sendo difícil de prever seus impactos em longo prazo. Da mesma forma, a diversidade de legislações, regulamentos e normas técnicas utilizadas, muitas vezes afeta a capacidade de dar início a novos negócios e ampliar os já existentes. (YOUNG & RONCISVALLE, 2002).

Segundo a metodologia utilizada pelo FÓRUM ECONÔMICO MUNDIAL (WEF, 2002) para a construção dos indicadores de sustentabilidade ambiental (ESI – 2002), o Brasil ocupa o 20º lugar no ranking global de saúde do meio ambiente, à frente de vários países desenvolvidos. As mudanças nos padrões de produção adotadas pelo setor industrial brasileiro após a edição da Agenda 21, em muito contribuíram para este resultado. Entretanto, ainda serão necessários vários esforços no sentido de dar maior transparência às atividades que vem sendo desenvolvidas, bem como o estabelecimento de estratégias de comunicação com a sociedade.

Dados da CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI, 2003) demonstram que das empresas que investiram em proteção ambiental, 58,5% destinaram até 2% dos seus investimentos totais, enquanto 8,5% investiram mais de 10% dos seus investimentos totais para esta finalidade.

Os produtos de minerais não-metálicos apresentam os maiores gastos relativos na área ambiental. Em 1999, gastaram 1,6% da renda operacional líquida (ROL), aproximadamente R\$ 17,6 milhões (US\$ 9,8 milhões), neste item. Valores relativamente elevados também foram

² Resultado da Rio 92, a Agenda 21 reflete um consenso mundial pelo desenvolvimento sustentável, define um conjunto de prioridades políticas para os Estados, fornece uma base para as ações das organizações não governamentais (ONGs) e distribui a autoridade sobre esta temática no interior do sistema das Nações Unidas.

encontrados nos setores de produtos alimentares e bebidas (R\$ 45 milhões / U\$25 milhões), celulose e papel (R\$ 10,3 milhões / U\$ 5,7 milhões), fabricação de máquinas (R\$ 15,7 milhões / U\$ 8,7 milhões), aparelhos e materiais elétricos (R\$ 11,9 milhões / U\$ 6,6 milhões), produtos de madeira (R\$ 7,4 milhões / U\$4,1 milhões) e metalurgia básica (R\$ 11,3 milhões / U\$ 6,3 milhões) (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2003).

Vale destacar que dados da CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI, 2003), demonstram que as empresas de vestuário e calçados foram as que menos investiram em proteção ambiental, apenas 40% das empresas, enquanto o setor de bebidas foi o que apresentou o maior número relativo de empresas que investiram nesta área (94,7%). Mesmo assim, o volume de resíduo reaproveitado ainda é pequeno se comparado ao potencial do país.

Indiferente ao projeto de Lei de Crimes Ambientais de 1998, os eco-negócios proliferaram diferentes modelos de gestão compartilhada pública-privada. A adoção dessas práticas vem se mostrando como um ativo de alto valor agregado, com tendências de aumento para os próximos anos. Apesar dos obstáculos como a falta de financiamento e marcos regulatórios adequados, o Brasil já começa a seguir essa tendência (CARDOSO, 2002).

O mercado de produtos “*commodities*” ambientais no Brasil está em franco crescimento desde a década de 1990. Segundo FERREIRA e CHAGAS (2001) esse mercado negociará à vista e no mercado futuro produtos naturais, em condições sustentáveis, através do conjunto integrado de sete matrizes – água, energia, minério, madeira, biodiversidade, reciclagem e controle de emissão de poluentes.

2.2 Recuperação de resíduos elastoméricos

2.2.1 Processos de regeneração

A regeneração da borracha consiste na conversão de elastômeros insolúveis e infusíveis em elastômeros termoplásticos com estrutura bi-dimensional, maleável, plástica, mais viscosa, de baixo módulo, processável e que apresenta muitas propriedades da borracha virgem (ADHIKARI *et al.*, 2000).

O termo regeneração refere-se a qualquer processo que leve à ruptura de ligações covalentes do tipo carbono-carbono (C-C), carbono-enxofre (C-S) e enxofre-enxofre (S-S). Se a quantidade de ligações do tipo C-C rompidas no processo de regeneração for muito grande poderá haver colapso da cadeia principal da borracha, conduzindo ao surgimento de mecanismos de despolimerização e desintegração estrutural (ADHIKARI *et al.*, 2000).

A qualidade dos resíduos regenerados varia de acordo com a sua composição e também com a capacidade dos métodos utilizados em selecionar o tipo e quantidade de ligações que serão desfeitas. Para que um resíduo regenerado seja considerado de boa qualidade, pelo menos 70% das reticulações devem ser desfeitas (MICHAEL *et al.*, 2003; FEDOSIEVICH *et al.*, 2003). Além disso, o resíduo deve permanecer estável por, no mínimo, seis meses e ainda ser capaz de revulcanizar em temperaturas próximas a 140°C (MICHAEL *et al.*, 2003).

Os métodos mais eficientes de regeneração envolvem a quebra das reticulações das cadeias macromoleculares da borracha vulcanizada por meios térmicos, químicos ou mecânicos, enquanto que a estrutura da cadeia principal permanece intacta (MARIDASS & GUPTA, 2003).

Os principais parâmetros utilizados para promover a regeneração dos resíduos de borracha são: temperatura, pressão, taxa de cisalhamento e tempo de regeneração. Nos processos químicos ou físico-químicos, o tipo e o teor dos compostos químicos utilizados também são fatores determinantes na eficiência do método. O processo realizado em ultrassom e em fornos de microondas apresenta, ainda, as variáveis intensidade ou potência de

radiação e frequência de ondas, que podem ser variadas para determinar a qualidade do resíduo regenerado (NETO, 2004). Independentemente do método de regeneração, um controle rigoroso de temperatura é absolutamente necessário no tratamento do resíduo, a fim de que a estrutura da borracha não seja completamente desintegrada (COSTAS, 2003).

Na maioria dos casos, os processos de regeneração requerem que a borracha seja previamente moída até a obtenção de um pó fino, antes ou durante o tratamento, de modo que, o calor e os agentes de regeneração, se utilizados, possam atuar de forma mais rápida e eficiente (SVERDRUP & ELGIN, 1944; OLIVEIRA, 1984).

A obtenção de um resíduo moído com dimensões bastante reduzidas pode ser feita através de trituração criogênica a -150°C . Sob tais condições, tamanho de partículas de borracha moída na faixa de 30 a 100 *mesh* pode ser obtida para a maioria dos produtos (MARTINEZ, 1994; AVRAAM & JIANHUA, 2001). O custo desse processo é alto, pois é necessário 1,5 Kg de nitrogênio líquido para cada quilo de borracha. (BILGILI *et al.*, 2001).

Abaixo serão apresentados os principais tipos de processos de regeneração, listados na literatura, para os elastômeros.

(a) Processos termo-mecânicos de regeneração

Nos processos termo-mecânicos, classificados como processos físicos de regeneração, o resíduo é submetido a um intenso cisalhamento mecânico, realizado, normalmente, por meio de um equipamento de mistura como cilindros, extrusoras ou misturadores internos do tipo *Banbury* e *kneaders*. O calor gerado pelo atrito, atuando em conjunto com a elevada pressão, possibilita que as partículas de borracha unam-se formando uma massa amolecida (BANBURY *et al.*, 1947).

FUKUMORI e colaboradores (2002) estudaram a regeneração de resíduos de pneu de caminhão à base de borracha natural e SBR por meio de um processo termo-mecânico utilizando uma extrusora. Os resultados mostram a necessidade de ajustes adequados dos equipamentos para devulcanização da borracha e que somente 10% em peso de resíduo regenerado podem ser utilizados na preparação de pneus com desempenho semelhante àqueles produzidos com borracha virgem. A resistência à tração e o alongamento na ruptura apresentaram uma pequena queda, inferior a 10%, para os novos compostos com mais de 30 phr de regenerado, comparativamente aos compostos de borracha virgem.

(b) Processos termo-catalíticos de regeneração

Nos processos termo-catalíticos de regeneração o resíduo de borracha é aquecido através de cisalhamento mecânico, sistemas elétricos, hidráulicos ou por vapor superaquecido, instalados em equipamentos como misturadores internos do tipo *Banbury*, autoclaves, extrusoras ou semelhantes, juntamente com agentes químicos (PETERSON, 1957).

O catalisador possui a função de controlar a forma desejada de oxidação, levando a plastificação da borracha vulcanizada (COTTON & GIBBONS, 1942). Os catalisadores comumente utilizados são: a fenilidrazina, o tiofenol, a aldol- α -naftilamina, a aldol- β -naftilamina, o mercaptobenzotiazol, a naftil- β -mercaptana, os terpenos, as cetonas insaturadas, os compostos de nitrogênio e de enxofre (COTTON & GIBBONS, 1942).

(c) Processo de regeneração DeLink

Esse processo é capaz de realizar reações de transferência de prótons que servem para desfazer as ligações de reticulação da borracha vulcanizada em moinho ou misturador interno. Utiliza-se mistura de compostos químicos, batizado de DeLink formado basicamente de

dimetil-tiocarbamato de zinco (ZDMC) e 2-mercaptobenzotiazila (MBT), ou derivados destes, ativados por ácido esteárico, óxido de zinco e enxofre (SEKHAR & KORMER, 1996). Essa mistura resulta em um material que efetivamente “desconecta” (daí o termo DeLink) a rede vulcanizada que recebe o nome de Devulc, como resultado, obtém-se um elastômero regenerado pronto para ser moldado e vulcanizado novamente.

ISHIAKU e colaboradores (1999) realizaram estudos para determinar a quantidade ótima de DeLink que pode ser utilizada na regeneração de um pó de borracha oriundo de grandes quantidades de produtos manufaturados à base de borracha e os efeitos desses materiais nas propriedades reológicas e mecânicas. A Tabela 1 mostra a composição do DeVulc usado neste trabalho. A Figura 1 mostra os valores de tensão na ruptura obtidos para as composições estudadas. Os resultados obtidos mostraram que a concentração ótima de DeLink foi de 6 phr. Entretanto, a borracha não é completamente desvulcanizada nesse processo. As propriedades físico-mecânicas do composto reciclado (DeVulc) são inferiores àquelas apresentadas pelo composto original formado com borracha virgem.

Tabela 1 – Formulação dos materiais usados para obtenção do DeVulc (ISHIAKU *et al*, 1999)

| Materiais | Peso por cem partes de pó (phr) |
|--------------------------|--|
| Pó de borracha (resíduo) | 100 |
| Borracha natural | 6 |
| De-Link | 4-8 |
| Total | 110-114 |

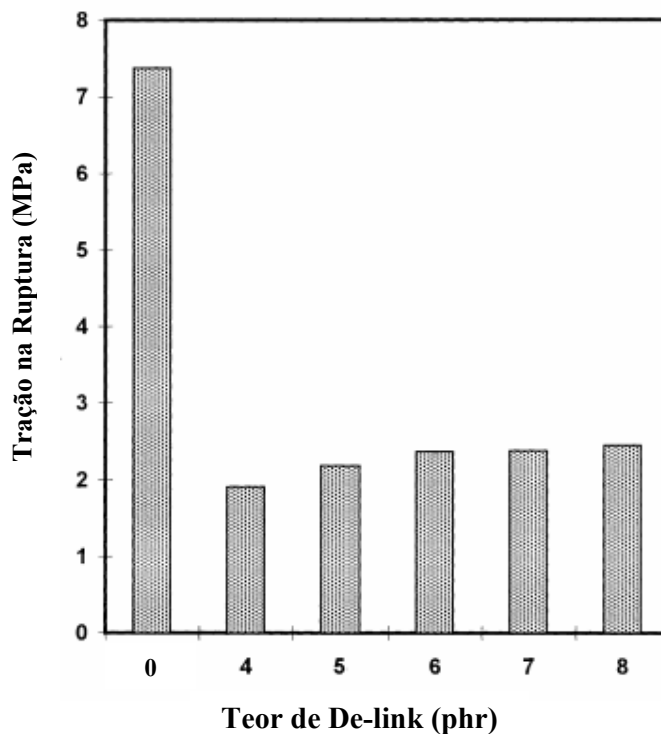


Figura 1 – Comparação entre os valores de tração na ruptura da composição original e das composições De-Vulc contendo de 4-8 phr de De-Link (ISHIAKU *et al*, 1999)

(d) *Processo de regeneração empregando microondas*

No processo de regeneração empregando microondas uma dose controlada de energia na região das microondas é aplicada através de uma frequência específica para romper as ligações C-S e S-S, porém insuficientes para causar o rompimento das ligações C-C (WARNER, 1994).

As frequências em fornos microondas, normalmente aplicadas nos processos industriais, situam-se na faixa de 915-2450 MHz (NOVOTNY *et al.*, 1978) e potências de 5 kW têm sido relatadas (HUNT & HALL, 1994). Valores abaixo de 1 kW, para cada 100 g de material, aumenta excessivamente o tempo de regeneração do material, tornando o processo inviável devido aos elevados custos. Valores acima de 145 kW diminuem muito o tempo de regeneração, porém o controle das reações é muito difícil (FISHER *et al.*, 1999).

TYLER e CERNY (1984) estudaram a desvulcanização de materiais como o EPDM e IIR utilizando a energia das microondas. A Tabela 2 apresenta valores de propriedades mecânicas da borracha EPDM e mangueira de EPDM desvulcanizadas. Os autores obtiveram valores de propriedades mecânicas para as amostras desvulcanizadas e para misturas de material virgem e desvulcanizados ligeiramente inferiores às propriedades mecânicas dos materiais virgens.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas de produtos desvulcanizados por microondas (TYLER & CERNY, 1984)

| Propriedades Mecânicas | EPDM | | | | Mangueira de EPDM | | |
|----------------------------|-----------------------|------|------|------|-------------------|------|------|
| | % EPDM desvulcanizado | 0% | 18% | 26% | 100% | 0% | 10% |
| Resistência a tração (psi) | 1600 | 1340 | 1230 | 1430 | 1190 | 1080 | 1057 |
| Alongamento na ruptura (%) | 300 | 375 | 290 | 175 | 300 | 250 | 375 |
| Dureza (Shore A) | 67 | 70 | 71 | 66 | 65 | 66 | 68 |

Como principais vantagens podemos citar: o fato do custo do material desvulcanizado corresponder a uma fração do custo da composição original e o tempo total do processo, desde da transformação do resíduo até o material laminado, ser de apenas 5 minutos, obtendo-se de 90 a 95% de elastômero recuperado. Porém, a principal limitação deste método é o elevado custo dos equipamentos e problemas de escala (WARNER, 1994).

(e) *Processos de regeneração empregando energia ultra-sônica*

PELOFSKY, em 1973, depositou a primeira patente de regeneração de elastômeros vulcanizados empregando a energia ultra-sônica. Tratava-se da regeneração de pó de pneu através da irradiação de energia ultra-sônica na escala de aproximadamente 20 kHz, porém as informações da patente não mencionam as propriedades finais da borracha desvulcanizada.

Recuperação de NR vulcanizada empregando energia ultra-sônica foi relatada, então por OKUDA e HATANO (1987). Os autores sujeitaram a borracha NR vulcanizada a 50 kHz de energia ultra-sônica por 20 minutos. Desta forma, obtiveram uma borracha recuperada com propriedades similares àqueles da borracha original.

LEVIN e colaboradores (1996) estudaram a desvulcanização de composições vulcanizadas de SBR usando um reator ultra-sônico a várias temperaturas 121, 149 e 176°C, diferentes vazões e amplitudes de oscilação. A extensão da desvulcanização foi estudada pela

determinação da percentagem e densidade de ligações cruzadas da fração gel. Foi mostrado que tanto a densidade de ligações cruzadas quanto a fração gel decresceram no processo de desvulcanização. A fração gel presente nos resíduos de pneus originais era de 83% e a densidade de ligações cruzadas do gel era de 0,21 kmol/m³. Após o tratamento com ultra-som a 121°C, a fração gel foi reduzida a 64-65% apresentando densidade de ligações cruzadas de 0,02 kmol/m³. A densidade de ligações cruzadas também decresce com elevados tempos de residência na zona de tratamento e com alta energia ultra-sônica.

Nos processos que envolvem radiação ultra-sônica as frequências aplicadas, em alguns casos, situaram-se entre 15-50 kHz com potência superior a 100 W (DINZBURG & BERDICHEVSKY, 1999; ADHIKARI *et al.*, 2000).

(f) Processos biotecnológicos de regeneração

O processo biotecnológico de regeneração consiste em misturar partículas moídas de resíduo com uma suspensão aquosa de bactérias quimiolitotróficas, sob atmosfera de ar até remoção total do enxofre elementar ou ácido sulfúrico (ADHIKARI *et al.*, 2000).

KIM e colaboradores (1999) estudaram a biodegradação de resíduo de SBR proveniente de pneus velhos contendo teor de enxofre de 1,6% tratado com espécies diferentes de *Thiobacillus i.e. T. ferroxidans*, *T. thiooxidans*, *T. thioparus*. Os melhores resultados foram obtidos com *T. thioparus*, onde 4,7% total de enxofre presente no resíduo moído foram oxidados a sulfato dentro de 40 dias. A oxidação do enxofre depende da extensão dos tamanhos das partículas.

(g) Processos químicos de regeneração

Os processos químicos apresentam a vantagem de quebrarem, seletivamente, todas as ligações polissulfídicas, sem que ocorra uma ruptura significativa da cadeia principal (NICHOLAS, 1979; ADHIKARI *et al.*, 2000). São numerosos os exemplos de compostos químicos utilizados como agentes de regeneração química para borracha natural e sintética: dissulfetos de difenila, dissulfetos de dibenzila, dissulfetos de diamila, butil mercaptanas, tiofenóis, xileno tiol, sulfetos e dissulfetos de fenol, etc.

O processo químico de regeneração também pode ser realizado por meio de compostos químicos inorgânicos. Experimentos realizados em laboratório têm mostrado que os íons hidróxidos (OH) são capazes de romper quimicamente as ligações polissulfídicas, convertendo-as em simples moléculas orgânicas (NICHOLAS, 1979).

GOLDSHTEIN e KOPYLOV (2002) desenvolveram um método de regeneração de borracha no qual os resíduos foram previamente desfibrados, moídos e separados de qualquer metal presente. Em seguida, os resíduos foram misturados a um composto modificador em um moinho de rolos. O composto modificador era formado por uma mistura de: um doador de prótons capaz de romper seletivamente as ligações de enxofre, um óxido metálico, um ácido orgânico que forma novas ligações entre as moléculas para posterior vulcanização, um inibidor que previne uma nova ligação dos radicais de enxofre e um agente de fricção que evita o escorregamento do resíduo entre os cilindros.

O composto modificador foi desenvolvido para romper as ligações S-S e preservar as ligações C-C mantendo, portanto, a integridade da cadeia principal das macromoléculas da borracha. As partículas foram moídas pelo menos dez vezes nos cilindros.

Os autores (GOLDSHTEIN & KOPYLOV, 2002) abordaram que os métodos puramente mecânicos não conseguem romper seletivamente as ligações de reticulação devido ao intenso cisalhamento mecânico, por isso a vantagem que o método mecânico-químico oferece, consiste no fato da utilização da energia mecânica para aumentar as distâncias

interatômicas e facilitar a penetração dos agentes químicos de regeneração, os quais atuam seletivamente na ruptura das reticulações. O composto modificador é produzido para gerar um íon ou um radical livre com dimensões menores do que 10 angstroms. Compostos com tais dimensões são capazes de se difundir entre as cadeias da borracha vulcanizada. De qualquer modo, este método envolve o cisalhamento mecânico e os resultados obtidos mostraram que entre 10-15% das ligações de carbono foram rompidas, e 70% das ligações de enxofre são desfeitas nesse processo.

2.2.2 Resíduos elastoméricos reciclados usados em composições de borracha e suas aplicações

Os resíduos elastoméricos são largamente empregados sob a forma de material moído, para que possam ser incorporados a formulações para a fabricação de uma variedade de produtos. A redução de tamanho de partículas pode ser feita por diferentes técnicas, sendo a mais comum a utilização de moinhos de facas rotatórias em que os choques entre as partículas e as partes do equipamento, como também, com as outras partículas elastoméricas, provocam fragmentação do material (ALLEN, 1990).

Diferentes estudos têm investigado a influência da adição de resíduos elastoméricos nas propriedades físico-mecânicas de composições elastoméricas.

GIBALA e HAMED (1994) estudaram o efeito da adição de resíduos vulcanizados de SBR com tamanhos de partículas entre 250 e 300 µm em composições de SBR e compararam os resultados obtidos com composições contendo negro de fumo. As composições de SBR analisadas foram: sem nenhuma adição de carga (goma pura), com 50 phr de negro de fumo e com 50 phr de negro de fumo e 10 phr de do resíduo. Os autores observaram que a adição de 50 phr de negro de fumo à composição promove um aumento significativo no torque máximo e um decréscimo no tempo de pré-cura (*scorch time*), resultados que foram atribuídos à presença de negro de fumo na composição. Quando o resíduo é adicionado, mantendo a composição fixa, ocorre o favorecimento da migração do sistema de cura. Desta forma, observa-se uma diminuição no número de ligações cruzadas na matriz elastomérica e uma redução no valor do torque máximo e no tempo de pré-cura. Propõe-se que os fragmentos oriundos da decomposição do acelerador utilizado, N-oxidietileno-benzotiazol sulfenamida (OBTS), presentes na fase resíduo, migrem para a matriz. Sendo assim, espera-se que o início da cura sofra uma aceleração.

Foram realizadas análises em composições de 30 phr de resíduo sem adição de enxofre e aceleradores com o objetivo de avaliar se as partículas vulcanizadas de SBR eram suficientes para provocar a cura na matriz, o que não foi observado.

Em uma composição similar contendo enxofre e aceleradores, o percentual de enxofre foi medido antes, durante e depois do processo de mistura. Foi observado um aumento significativo no percentual de enxofre após a vulcanização, e que a maior parte da migração de enxofre ocorre durante a cura.

EMILIANI (1995) estudou a incorporação de resíduos de policloropreno (CR) vulcanizado (mesh 200) em seu composto original, Tabela 3. Os teores de reciclados utilizados variaram de 0 a 50 phr. Os resultados mostraram que a adição de resíduo vulcanizado na composição da borracha virgem promove perdas das propriedades de resistência à tração e rasgamento, em comparação com composto original.

Tabela 3 - Influência do teor de resíduo de CR em composições a base de clorocloropreno virgem (EMILIANI, 1995)

| Teor de CR moído | 0 | 30 | 40 | 50 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| Dureza Shore A | 65 | 65 | 66 | 66 |
| Tensão na Ruptura (Kgf/cm ²) | 170 | 120 | 110 | 110 |
| Módulo 110% (Kgf/cm ²) | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Rasgamento C (Kgf/cm) | 44 | 41 | 39 | 34 |

A influência de resíduos de borracha natural (NR), proveniente do rejeito de látex da indústria profilática, nas propriedades de composições de copolímero de butadieno-estireno (SBR) foi investigada por MATHEW e colaboradores (1996). Neste trabalho os autores investigaram o efeito da adição de partículas de resíduo de NR de diferentes tamanhos ($S_1 < S_2 < S_3 < S_4$) e em diferentes teores na matriz de SBR.

Em relação às propriedades mecânicas foi observado um aumento nos valores de resistência à tração na ruptura com o aumento da quantidade de carga na composição, o que sugeriu um efeito de reforço do resíduo de NR na matriz de SBR. Porém, os autores observaram que os melhores valores de resistência à tração na ruptura foram obtidos com partículas de maior tamanho (S_4). Os autores atribuíram este resultado à migração do enxofre da matriz (SBR) para o resíduo, devido à maior área de contato entre as partículas menores e a fase SBR. Nesse caso, o aumento da migração de enxofre contribui para a diminuição da quantidade de ligações cruzadas na matriz, o que reduz as propriedades mecânicas.

KIM & BURFORD (1997) estudaram a viabilidade do emprego de pneus moídos como carga em diferentes composições utilizando NR e NBR como matriz elastomérica, analisando as diferenças entre a influência do resíduo nas propriedades mecânicas das composições e a comparação das mesmas com outras utilizando sílica. Os autores selecionaram o teor de 30 phr de sílica por ter sido a quantidade máxima de carga capaz de fornecer um bom desempenho nas propriedades mecânicas. Para permitir uma comparação, foi utilizado 30 phr de resíduo moído com tamanho de partículas na faixa de 100 a 190 μm .

Nos sistemas em que a NR é a matriz, a composição com borracha moída promove uma melhora tanto no módulo quanto na deformação na ruptura. A adição de 30 phr de sílica promove um aumento na deformação na ruptura, porém o módulo decresce. A combinação das duas cargas resulta em um valor de módulo intermediário quando comparado com as composições utilizando somente a sílica ou o resíduo. Entretanto, a deformação na ruptura é menor e inferior à deformação na ruptura do compósito sem adição de carga. Os autores atribuem este efeito à presença das pequenas partículas de sílica entre a matriz e a superfície do resíduo, diminuindo a adesão entre as fases.

Nos sistemas em que a NBR é a matriz estudada, a sílica promove um aumento significativo no módulo e na tenacidade comparado com NR. A adição dos resíduos moídos provoca um decréscimo na tenacidade e na tensão na ruptura. Os autores atribuem este fato, à diferença entre os módulos da NBR e do resíduo de pneu e pelo fato do resíduo ser uma fonte de início de fratura. Os autores concluíram que as propriedades globais de ductilidade são afetadas pela existência de vazios entre a matriz e o resíduo e o aparecimento de fratura.

COSTA e colaboradores (2005) estudaram a incorporação de resíduos de pó de pneu em misturas de polipropileno (PP) e copolímero de estireno-butadieno (SBR) (PP/SBR), baseados em trabalhos anteriores e que obtiveram bons resultados na incorporação de pó de pneu aos elastômeros termoplásticos (TEP's) formados pela mistura PP/NR e PP/EPDM (OLIPHANT & BAKER, 1993; OLIVEIRA *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2005). A presença

de uma fase elastomérica virgem é fundamental para contrabalançar as dificuldades do processamento da mistura inerente à adição de pó de pneu. A influência da adição do pó de pneu no comportamento da mistura foi avaliada de acordo com a variação das propriedades de tração antes e após o envelhecimento.

A resistência ao envelhecimento das composições PP/SBR/pó de pneu foi avaliada através da retenção dos valores de resistência à tração na ruptura e deformação na ruptura após condicionamento em estufa com circulação forçada de ar a 70°C por 72 horas. A Tabela 4 apresenta os percentuais de retenção das propriedades de resistência à tração na ruptura. Os resultados mostraram que ocorre envelhecimento em todas as composições estudadas, atribuído à grande quantidade de duplas ligações da SBR, as quais podem resultar em quebra de cadeia, formação de hidroperóxidos, cetonas ou aldeídos. Quanto ao desempenho mecânico foi constatado que a adição de até 15% de pó de pneu não prejudica as propriedades da mistura PP/SBR e o pó de pneu pode ser considerado como uma segunda população de partículas elastoméricas presentes na matriz PP em conjunto com as partículas de SBR. Os autores concluíram com este estudo que a incorporação do pó de pneu na mistura PP/SBR se mostrou viável.

Tabela 4 - Resistência ao envelhecimento das composições PP/SBR/pó de pneu (COSTA *et al.*, 2005)

| PP (%) | SBR (%) | Pó de pneu (%) | % de Retenção | |
|--------|---------|----------------|-----------------------------|------------------------|
| | | | Tensão de tração na ruptura | Alongamento na ruptura |
| 50 | 50 | 0 | 100,5 | 54,5 |
| 50 | 50 | 5 | 90,3 | 78,6 |
| 50 | 50 | 10 | 88,1 | 69,5 |
| 50 | 50 | 15 | 92,9 | 77,8 |
| 50 | 50 | 20 | 103,5 | 83,1 |

SANTOS (2006) estudou a recuperação de resíduo de EPDM oriundo da indústria automotiva utilizando EPDM modificado com 1-dodecanotiol (EPDMSDD) como compatibilizante. O autor estudou composições contendo de 5 a 80 phr de resíduo de EPDM com tamanho de partículas entre 356 µm e 503 µm. Além disso, observou-se que a adição de resíduo de EPDM confere um efeito reforçante à mistura uma vez que há um aumento na resistência à tração na ruptura com o aumento da quantidade de resíduo na mistura. A adição de 5 phr de agente compatibilizante promoveu uma melhora mais pronunciada das propriedades mecânicas de tração e deformação. Além disso, a adição de compatibilizante melhorou a dispersão do resíduo na mistura.

2.3 Compatibilização

O desenvolvimento de novos materiais a partir da estratégia de misturas poliméricas é uma rota extensivamente estudada e consagrada. Esta estratégia visa à obtenção de artefatos que possam apresentar várias características a partir da combinação de duas ou mais propriedades existente em cada polímero constituinte da mistura, obtendo-se propriedades finais superiores às encontradas nos polímeros individuais ou até mesmo a melhora de apenas uma propriedade físico-mecânica desejada (BLOW, 1989).

O estudo de misturas poliméricas oferece como vantagem o fato dessas serem feitas em equipamentos considerados como padrão, tais como extrusoras e misturadores de rolo. Outra vantagem adicional é a possibilidade de obtenção e alteração de propriedades físico-mecânicas alterando apenas a composição da mistura (PAUL, 1978).

As misturas poliméricas em sua grande maioria são imiscíveis devido à baixa entropia de mistura, resultado do alto peso molecular das cadeias poliméricas que as impedem de alcançar uma interação favorável a nível molecular com outras moléculas ou cadeias poliméricas (HESS *et al.*, 1993). A literatura reporta vários tipos de misturas que apresentam certo grau de miscibilidade, como por exemplo, a mistura entre NBR/PVC, conhecida também como mistura homogênea. Um outro exemplo importante é a mistura de PC/ABS, que combina a resistência ao calor do PC com a resistência ao impacto a baixas temperaturas, processabilidade e baixo custo do ABS (KONING *et al.*, 1998).

Nas misturas miscíveis, ambos os componentes das misturas perdem parte de sua identidade e as propriedades finais são, geralmente, uma composição das propriedades presentes nos componentes da mistura. Um exemplo bastante conhecido de mistura miscível, em uma escala ampla de temperatura e em todas as composições, é PS/PPO que combina a resistência a calor do PPO com a boa processabilidade e o baixo custo do PS. Este tipo de mistura exibe somente uma temperatura de transição vítrea (T_g), a qual se encontra entre as temperaturas de transição vítrea de ambos os componentes da mistura (KONING *et al.*, 1998; ULTRACKI, 1989).

Nas misturas imiscíveis, as propriedades físico-mecânicas finais da mistura, geralmente, são inferiores às observadas nos polímeros que as constituem, porém, existem misturas que apresentam as propriedades finais superiores às apresentadas pelos componentes individuais; essas misturas são conhecidas como misturas compatíveis (KONING *et al.*, 1998). Essas misturas também são conhecidas como misturas heterogêneas por apresentarem uma morfologia bem caracterizada pela presença dos polímeros que as constituem. Nessas misturas, a adesão entre as fases da mistura é fraca e resulta em propriedades físico-mecânicas insatisfatórias para aplicações industriais. Para contornar esse problema, utiliza-se a estratégia da compatibilização, que será discutida com mais detalhe posteriormente (PAUL, 1978; CORAN *et al.*, 1985).

Como exemplos de misturas imiscíveis pode-se citar a PA/ABS, PA/EPDM, PA/PPO e PP/PA, NBR/EVA, NBR/SBR, NR/SBR (KONING *et al.*, 1998).

O sinergismo de propriedades alcançado por algumas misturas é difícil de ser previsto ou engenhado devido à multiplicidade de fatores que contribuem para as propriedades finais de uma mistura polimérica, tais como: temperatura, processamento, razão de viscosidade dos polímeros, natureza química polar ou apolar da cadeia polimérica e as ramificações, dentre outros (SHEEHAN & BISIO, 1966; TOKITA, 1977; PAUL, 1978).

Um outro aspecto relevante ao tratarmos de misturas imiscíveis e suas propriedades físico-mecânicas finais diz respeito à morfologia. Os tipos de morfologia mais freqüentemente observados são: um polímero disperso na matriz contínua de outro polímero e uma morfologia bifásica co-contínua. O tipo de morfologia obtida depende da natureza dos componentes da mistura, da viscosidade e da razão da viscosidade de ambos os polímeros na temperatura de mistura, e da composição da mistura (ULTRACKI, 1989). AVGEROPOULOS e colaboradores (1976) propuseram um gráfico muito interessante em seus estudos com a mistura de EPDM/PB, que prediz de uma maneira qualitativa o tipo de morfologia alcançada de acordo com a composição da mistura e com razão de viscosidade, Figura 2.

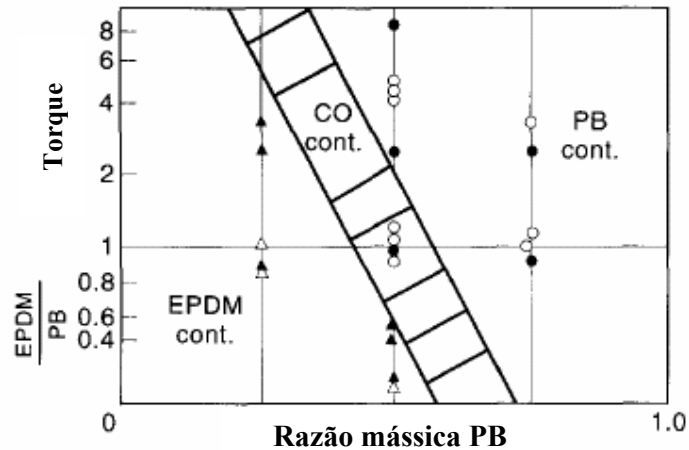


Figura 2 - Dependência da morfologia em função da composição e da razão da viscosidade (torque) para a mistura binária EPDM/PB (AVGEROPOULOS *et al.*, 1976)

Compatibilidade

A compatibilização é uma técnica extensivamente explorada e conhecida na literatura e visa melhorar as propriedades finais de misturas poliméricas imiscíveis. Existem várias estratégias para se alcançar a compatibilidade, no entanto, seu fundamento básico consiste na adição de espécies macromoleculares que exibem atividade interfacial na mistura polimérica heterogênea, essas espécies são conhecidas como agentes compatibilizantes (PAUL & BARLOW, 1976; ASALETHA *et al.*, 1995; HONG & CHENG, 1998).

Um esquema ilustrativo da atividade interfacial de alguns compatibilizantes, copolímeros tribloco, dibloco, grafitizado e multigrafitizado, é mostrado na Figura 3. O papel do compatibilizante no processo de mistura é, principalmente, minimizar a tensão interfacial melhorando a interação entre as fases (KONING *et al.*, 1998).

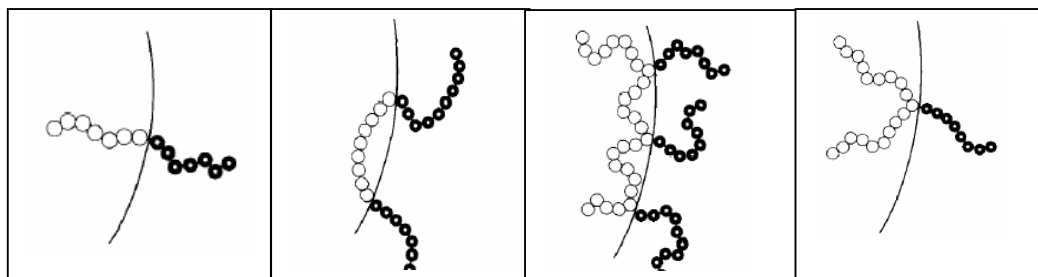


Figura 3 - Esquema da conformação dos copolímeros de dibloco, tribloco, multigrafitizado e grafitizado na interface de misturas poliméricas heterogêneas (KONING *et al.*, 1998)

Geralmente é aceito que copolímeros em bloco podem atuar como agentes compatibilizantes nas misturas, surfactante macromolecular, para promover e estabilizar a “emulsão” dos polímeros constituintes da mistura. O compatibilizante pode apresentar uma estrutura em bloco, sendo uma parte miscível com um componente da mistura e outra parte miscível com o outro componente da mistura, podendo também ser reativos com uma ou ambas as fases. Estas estruturas em bloco podem ser preparadas previamente e, então, adicionadas à mistura de polímeros imiscíveis, como também, podem ser geradas *in-situ*

durante o processo de mistura (KONING *et al.*, 1998). CORAN & PATEL (1996) têm mostrado que a adição de dimetilolfenólico e de anidrido maleico na compatibilização da mistura PP/NBR melhora a resistência à tração na ruptura, o módulo, mas prejudica a deformação do material.

2.3.1 Estratégias para a compatibilização de misturas poliméricas

KONING e colaboradores (1998) apontam diferentes estratégias para se alcançar a compatibilização de misturas poliméricas, dentre as quais destacam-se: (i) Adição de copolímeros em bloco ou grafitizados (ZACHARIACH & SABU, 1993; CHUNG & CORAN, 1997), (ii) Adição de um polímero reativo (ABHIJIT & BHOWMICH, 1997; CORAN *et al.*, 1998); (iii) Adição de compostos de baixo peso molecular (VOGEL & HEINZE, 1993; RADUSCH *et al.*, 1993); (iv) Adição de ionômeros (STARKWEATHER & MUTZ, 1978; GOLBA & SEEGER, 1987) e (v) introdução de ligações específicas (EISENBERG *et al.*, 1982; EISENBERG & HARA, 1984; PUGH & PERCEC, 1986).

Como esta dissertação apresenta como foco de discussão o efeito de dois diferentes tipos de compatibilizantes, reativo e não reativo, na mistura NBR/SBR-R será comentado, a seguir, alguns aspectos importantes sobre a compatibilização envolvendo uma espécie não reativa e reativa.

As compatibilizações não reativa e reativa produzem um espectro de resultados sobre as propriedades físico-mecânicas das misturas e a comparação entre essas possibilidades de interações, promovidas pelo agente compatibilizante, tem sido objeto de intenso estudo científico (CORAN & PATEL, 1986; BISWAS *et al.*, 1995; JANSEN & SOARES, 2001; OLIVEIRA, 2002)

Nessas estratégias as espécies ou polímeros compatibilizantes podem atuar na mistura de modo a promover interações físicas, compatibilização não reativa, ou promover uma interação, reação, específica entre as fases, compatibilização reativa.

Na estratégia de compatibilização não reativa, são utilizados copolímeros em bloco, polímeros e copolímeros grafitizados que apresentam segmentos com características similares ou idênticas às dos polímeros individuais formadores da mistura. Os polímeros compatibilizantes penetram nas fases imiscíveis da mistura e promovem uma redução da tensão interfacial, estabilizando a morfologia. (FOX & ALLEN, 1998; PAUL & NEWMAN, 1978).

THOMAS e colaboradores (1997; 2000) investigaram o efeito de polímeros modificados e os resultados dessas pesquisas mostraram que a adição do poli(metacrilato de metila) grafitizado com NR, (NR-g-PMMA) e do poliestireno grafitizado com NR, (NR-g-PS) como compatibilizantes nas misturas PMMA/NR e PS/NR, respectivamente, fornece uma fina dispersão e uma maior distribuição da menor fase na matriz.

OLIVEIRA e colaboradores (2002) estudaram a adição de EPDM modificado com ácido tioacético (EPDMTA) na compatibilização da mistura NBR/EPDM. Os autores evidenciaram melhorias nas propriedades mecânicas em decorrência da ação interfacial do EPDMTA.

SANTOS (2006) utilizou o EPDM modificado com dodecilmercaptotiol (EPDMSDD) para compatibilização da mistura EPDM/EPDMR. Os resultados obtidos nessas pesquisas apontaram para uma melhoria da propriedade de deformação associada à resistência à tração com a presença do EPDMSDD na mistura.

VAN DVIN e colaboradores (1993) estudaram a influência do peso molecular do agente compatibilizante na eficiência da compatibilização. Segundo os pesquisadores, agentes compatibilizantes com pesos moleculares menores mostraram ter uma penetração superficial nos domínios, resultando em uma baixa adesão interfacial. Por outro lado, agentes

compatibilizantes com pesos moleculares mais elevados apresentaram uma maior penetração, melhorando a eficiência da compatibilização. Entretanto, deve-se destacar que pesos moleculares muito elevados não são recomendados, uma vez que é responsável pela alta viscosidade e pela baixa taxa de difusão, prejudicando, assim, o processamento da mistura (CHAR *et al.*, 1993). Este método é particularmente indicado para misturas com diferentes polaridades (MANOJ *et al.*, 1984).

Na estratégia da compatibilização reativa, utiliza-se um polímero reativo, miscível com um dos componentes da mistura e reativo através dos seus grupos funcionais com o segundo componente da mistura, resultando na formação “in situ” de copolímeros em bloco ou graftizados. Esta técnica apresenta certas vantagens sobre a adição de copolímeros em bloco ou graftizados, previamente preparados e não reativos, pois geram o copolímero em bloco ou graftizado onde eles são realmente necessários, isto é, na interface da mistura polimérica imiscível. Embora os copolímeros graftizados e, em especial, os em bloco formem micelas, a possibilidade da concentração micelar crítica ser alcançada é mais alta no caso da adição de copolímeros em bloco ou graftizados não reativo, quando comparados com os da compatibilização reativa (KONING *et al.*, 1998).

Existe uma variedade de combinações possíveis para a compatibilização reativa, que podem ser classificados em grupos, de acordo com a sua funcionalidade, tais como: anidrido, ácido carboxílico, derivados de ácidos carboxílicos, aminas, hidroxilas e epóxidos (LIU & BAKER, 1992). Estas reações podem ocorrer durante o processamento da mistura, a elevadas temperaturas, e possibilitam a redução da tensão interfacial e a adesão entre as fases. RAMESH & DE (1993) investigaram o efeito da adição de borracha nitrílica carboxilada como agente compatibilizante reativo na mistura PVC/ENR, utilizando análise dinâmico-mecânica (DMA). Os resultados mostraram que a mistura PVC/ENR imiscível torna-se progressivamente miscível com a adição da XNBR e esse resultado é acompanhado de uma melhoria das propriedades mecânicas de resistência à tração dessas misturas. JANSEN e colaboradores investigaram o efeito da adição de EVA modificado com grupos mercaptana EVASH como agente compatibilizante em misturas entre NR/EVA e NBR/EVA (JANSEN *et al.*, 1995; JANSEN *et al.*, 1996; JANSEN & SOARES, 1996; JANSEN & SOARES, 2001; JANSEN 2001). Os autores observaram melhorias nas propriedades mecânicas de resistência à tração, dureza e uma melhor dispersão com a adição de EVASH à mistura.

O uso de polímeros modificados tem sido bastante estudado pelo nosso grupo de pesquisa nos últimos anos. Trabalhos utilizando EPDM modificado com 1-dodecanotiol (SANTOS, 2006), fibras de coco (celulose) modificadas com grupos mercaptana (SOUZA *et al.*, 2003), SBR modificada com anidrido maleico têm mostrado a eficiência dessa estratégia para a melhoria das propriedades físico-mecânicas das misturas (BAËTA *et al.*, 2005; BAËTA *et al.*, 2006).

2.4 Adição de cargas em elastômeros

Segundo BLUMBERG e colaboradores (1981), cargas são sólidos finamente divididos que, quando adicionados a uma composição líquida, semi-sólida ou sólida, modificam as propriedades e reduzem seu custo. As cargas podem constituir tanto a maior quanto a menor parte de uma composição e podem ser classificadas de acordo com sua origem, função, composição ou morfologia.

A adição de pó finamente dividido à borracha é uma operação tão antiga quanto a própria indústria da borracha (DANNENBERG, 1975; DANNENBERG, 1985; OGUNNIYI, 1988). O uso de cargas, em conjunto com a vulcanização acelerada com enxofre, permanece como técnica fundamental para a obtenção de uma incrível faixa de propriedades mecânicas requeridas pela grande variedade de produtos elastoméricos (DANNENBERG, 1975).

Originalmente as cargas eram utilizadas para a redução de custo, fornecimento de cor, aumento da rigidez e dureza (DANNENBERG, 1975; DANNENBERG, 1985; OGUNNIYI, 1988). Entretanto, foi logo observado que certas cargas especiais forneciam uma melhora na resistência mecânica dos elastômeros. As cargas passaram, então, a serem classificadas como inertes se apenas reduziam o custo do material, e reforçantes, se também conferiam propriedades superiores em relação ao polímero base (PEREIRA, 1991). Esta classificação não é absoluta, pois materiais derivados de fontes similares podem variar de função de acordo com métodos de preparação e tratamento.

Uma definição abrangente de carga é difícil (OGUNNIYI, 1988). Reforço foi definido como “fortalecimento”. Além disso, foi utilizado o efeito de uma carga sobre a solubilidade do elastômero como um critério de reforço: se uma carga se combina com a borracha tornando-se permanentemente ligada a ela, de modo que a borracha não possa ser completamente extraída por um solvente, esta carga é dita reforçante. Segundo OGUNNIYI (1988), Studabaker descreveu, em 1957, reforço como “o aumento de uma ou mais propriedades de um elastômero através da incorporação de algum ingrediente, tornando-o apropriado para uma dada aplicação”. DANNENBERG (1975) definiu reforço como sendo “o aumento do tempo de vida do artefato de borracha em serviço”. Uma definição similar foi dada por BOONSTRA em 1971, onde uma carga reforçante foi classificada como aquela que melhora o módulo e as propriedades de ruptura de um material vulcanizado (resistência à tração, ao rasgamento e a brasão). Apesar da existência de todas essas definições, o critério melhor aceito para o reforço é o da energia de ruptura (OGUNNIYI, 1988), introduzido em 1920, como sendo a energia resiliente. Esta energia na ruptura pode ser obtida através da curva de tensão-deformação, como sendo a área entre a curva e o eixo da deformação (OGUNNIYI, 1988).

O primeiro estudo sobre o emprego de cargas em elastômeros foi publicado por Heinzerling e Pahl em 1981 e tratava do efeito da adição de óxido de zinco à borracha (DANNENBERG, 1985). Posteriormente, Ditmar reconheceu o verdadeiro efeito reforçante desta carga. Um importante desenvolvimento foi alcançado em 1904 quando Mote, Mathews e outros descobriram o efeito reforçante do negro de fumo (OGUNNIYI, 1988). Entretanto, esta descoberta não foi posta em uso até 1910, quando pneus automobilísticos começaram a serem fabricados e foi atribuído ao negro de fumo a melhoria do tempo de vida destes artefatos. Desde então, negro de fumo permanece como a carga mais importante da indústria de borracha.

A adição de negro de fumo à borracha não melhora apenas as propriedades mecânicas das composições (PATEL & BROWN, 1987; MEINECKE & TAFTAF, 1988), como também acarreta mudanças no comportamento viscoelástico (ARAI & FERRI, 1986; SHIN *et al.*, 1990). Estas mudanças são afetadas pela quantidade e propriedades do negro de fumo utilizado (DANNENBERG, 1975; DANNENBERG, 1985; PATEL & BROWN, 1987; OGUNNIYI, 1988; DERAMAN *et al.*, 1990; HEPBURN, 1994).

Teores crescentes de carga causam aumento em propriedades como resistência à tração, ao rasgamento e à abrasão até que um máximo seja atingido, representando a concentração ótima de carga para um determinado teste (OGUNNIYI, 1988; HEPBURN, 1994). A partir deste ponto, teores adicionais de carga agem meramente como um diluente e as propriedades do vulcanizado se deterioram.

As características do negro de fumo responsáveis pela ação reforçante são: tamanho de partículas, área específica, estrutura e atividade da superfície (PATEL & BROWN, 1987; AYALA *et al.*, 1990).

O tamanho da partícula apresenta uma relação inversa com a área superficial. À medida que o tamanho de partícula diminui, a capacidade de reforço aumenta, como pode ser observado na Tabela 5 (HEPBURN, 1994). Conseqüentemente, a existência de uma grande

interface borracha-carga é um requisito essencial para o reforço. Uma área superficial de $6 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ constitui o limite inferior para que a carga atue como reforço, enquanto que o limite superior está na ordem de $300\text{-}400 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (OGUNNIYI, 1988).

Estrutura é o termo comumente utilizado para descrever o grau em que as partículas de negro de fumo estão unidas em agregados de diferentes formas, tamanhos e empacotamento (PATEL & BROWN, 1987; BYERS, 1987). Esses agregados também formam associações devido a forças de Van der Waals, especialmente durante a peletização. Esta aglomeração se quebra quando a carga é misturada à borracha.

A estrutura do negro de fumo apresenta um efeito pronunciado sobre o processamento do polímero, pois seu aumento, aumenta a viscosidade do polímero e decresce a elasticidade (PATEL & BROWN, 1987).

Tabela 5 – Tamanho das partículas para o reforço de borracha (HEPBURN, 1994)

| Partículas | Efeito |
|--------------------|--|
| > 5000 nm | Degradam a borracha |
| Entre 1000-5000 nm | Pouco efeito sobre a resistência do material, portanto grandes volumes podem ser utilizados com pequena degradação da borracha |
| < 1000 nm | Reforçam a borracha |
| < 100 nm | Agentes realmente reforçantes |

A natureza físico-química da superfície da carga também exerce uma importante influência sobre o reforço da composição elastomérica (OGUNNIYI, 1988). Cargas com tamanho de partículas suficientemente pequeno e atividade superficial específica fornecem reforço da mesma ordem de grandeza. A natureza química da superfície do negro de fumo é variável (BYERS, 1987). Existe uma evidência para a presença de pelo menos quatro grupos contendo hidrogênio: carboxila, fenol, quinona e lactona. As superfícies também podem diferir na capacidade de adsorção e na distribuição dos sítios de alta energia. Se o negro de fumo for aquecido à 200°C (grafitização), de modo que ele perca seus sítios ativos, um efeito marcante sobre as propriedades mecânicas dos vulcanizados é obtido (Tabela 6) (OGUNNIYI, 1988).

No caso de reforço de borracha, embora a atividade de adsorção física da superfície da carga seja mais importante do que sua natureza química para as propriedades mecânicas dos elastômeros, os grupos presentes na superfície da carga afetam enormemente a velocidade de cura de muitos sistemas de vulcanização, dependendo do seu pH. Portanto, cargas ácidas como o negro de fumo, obtido pelo processo de canal, retardam a vulcanização, enquanto que, o obtido pelo processo de fornalha, que é alcalino, aumenta a velocidade de vulcanização (OGUNNIYI, 1988).

Embora o fenômeno de reforço de borracha com o negro de fumo tenha sido descoberto há mais de 90 anos e os efeitos da adição desta carga sobre as propriedades viscoelásticas e mecânicas sejam bem conhecidos, a natureza do mecanismo de reforço é ainda sujeito a controvérsias (BYERS, 1987). Existem muitas teorias na literatura (BUECHE, 1960; LEE, 1985; DONNET & LANSINGER, 1992), que evidenciam que tanto ligações físicas quanto químicas são capazes de fornecer efeitos reforçantes, como, por exemplo, alteração no módulo ou na resistência à tração da fase elastomérica (BYERS, 1987; HAMED & HATFIELD, 1989).

Tabela 6 - Efeito da grafitação do negro de fumo sobre as propriedades da SBR (OGUNNIYI, 1988)

| | | ISAF de alta estrutura | | ISAF | |
|----------------------------|----------------------|------------------------|-----------|----------|-----------|
| | | Original | Grafitado | Original | Grafitado |
| Área superficial | (m ² /g) | 116 | 86 | 108 | 88 |
| Absorção de óleo | (cm ³ /g) | 1,72 | 1,78 | 1,33 | 1,54 |
| Resiliência (%) | | 25,1 | 0-2 | 18 | 0,4-2 |
| Tração (MPa) | | 26,48 | 23,54 | 27,46 | 22,56 |
| Módulo a 300% (MPa) | | 14,71 | 3,53 | 10,3 | 2,94 |
| Alongamento na Ruptura (%) | | 450 | 730 | 630 | 750 |
| Dureza (Shore A) | | 73 | 68 | 68 | 65 |

Sem dúvida alguma, o negro de fumo é a carga reforçante mais utilizada para elastômeros, tanto em relação a sua diversidade de características físico-químicas, quanto ao nível de desempenho que ele fornece aos materiais (FURTADO *et al.*, 1995). Entretanto, devido à instabilidade do preço do petróleo, que é a principal matéria-prima para a obtenção do negro de fumo, surgiu um grande interesse em substituir esta carga por cargas minerais, como sílica (WAGNER, 1977; OGUNNIYI, 1988).

Foi em 1950 que os fabricantes de borracha começaram a utilizar sílicas sintéticas como carga reforçante (WAGNER, 1976).

As sílicas podem ser classificadas como hidratadas, anidras e aerogéis. Porém, somente as duas primeiras formas são utilizadas como cargas para elastômeros (VOET, 1980; WAGNER, 1987).

Como já relatado para o negro de fumo, certas características das sílicas também exercem um papel importante sobre sua função reforçante em elastômero. Estas características incluem tamanho de partícula, estrutura, composição química da superfície, nível de hidratação e acidez, além da adesão entre a partícula e o elastômero, que é, sem dúvida, o fator mais importante (VOET, 1980).

A área específica das sílicas comerciais é geralmente maior que a do negro de fumo (NEOGI *et al.*, 1990). Enquanto que as maiores áreas superficiais encontradas em negro de fumo reforçantes são da ordem de 150 m²/g para tipo SAF (“super abrasion furnace”), as sílicas hidratadas apresentam valores entre 140 e 200 m²/g. A forma das partículas elementares de sílica é aproximadamente esférica como a do negro de fumo (DANNENBERG, 1985).

Deve-se destacar que sílicas e negros de fumo, com o mesmo tamanho de partícula, não fornecem o mesmo grau de reforço para a borracha. Entretanto, quanto o menor o tamanho da partícula da sílica, melhores os resultados de resistência à tração, à abrasão e ao rasgamento (VOET, 1980; WAGNER, 1987).

Segundo OKEL e WADDELL (1994), em 1979, Hewitt relatou que a área específica da sílica, medida através da adsorção de nitrogênio, é inversamente proporcional à velocidade de vulcanização e às propriedades dinâmicas, mas está diretamente relacionada com a viscosidade, deformação permanente à compressão e reforço da composição.

OKEL e WADDELL (1994) também relataram que, Morawski demonstrou que a área superficial da sílica obtida por adsorção de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) apresenta uma relação linear com a resistência ao rasgamento da composição de SBR contendo 50 phr de sílica, enquanto Byers, Hewitt e Tultz determinaram que quanto menor o tamanho de

partícula e conseqüentemente, maior área superficial da sílica, melhor será o reforço da borracha nitrílica.

Os valores de adsorção de óleo e mais recentemente dos números de absorção de ftalato de dibutila (DBP) revelam a existência de uma enorme variedade estrutural nas sílicas (WAGNER, 1976; VOET, 1980).

A composição química da superfície das sílicas precipitadas causa grandes dificuldades na sua utilização como carga reforçante, particularmente em elastômeros de hidrocarbonetos (DANNENBERG, 1975). Ao contrário da superfície do negro de fumo que apresenta muitos grupos funcionais diferentes, mas em pequenas quantidades, a superfície da sílica apresenta poucos grupos químicos diferentes, porém em grandes concentrações (VOET, 1980).

A superfície das sílicas precipitadas hidratadas é altamente polar e hidrofílica, resultado de sua estrutura de polisiloxanos e da presença de numerosos grupos silanóis (DANNENBERG, 1975).

Três tipos de grupos hidroxilas são encontrados na superfície da sílica: isolado, vicinal ou geminal (VOET, 1980).

Os grupos hidroxilas isolados estão presentes em superfícies desidratadas. Se estas superfícies são rehidratadas, o número de grupos hidroxilas isolados decresce, enquanto que o de grupos hidroxilas vicinal aumenta. Os grupos hidroxilas geminais são encontrados em superfícies de sílicas hidratadas sem tratamento térmico prévio. Após o tratamento a 200°C, os grupos hidroxilas geminais desaparecem e a rehidratação não os refaz (VOET, 1980).

Agentes de acoplamento são utilizados para melhorar a adesão entre elastômeros de hidrocarbonetos e partículas de sílica (DANNENBERG, 1975; VOET, 1980). Os mais utilizados são os silanos organofuncionais, já bastante conhecidos por aumentarem as propriedades hidrofóbicas de superfícies de vidros e cerâmicas (DANNENBERG, 1975; WAGNER, 1976). Um dos mais eficientes agentes de acoplamento para elastômero de hidrocarboneto vulcanizado com enxofre é o mercapto-propil-tri-metoxi silano (DANNENBERG, 1975; WAGNER, 1976). A Tabela 7 fornece um exemplo da melhora das propriedades mecânicas de um vulcanizado de SBR com 100 phr de sílica (VOET, 1980).

Tabela 7 – Efeito da adição de silano como agente de acoplamento sobre as propriedades mecânicas de um vulcanizado de SBR contendo 100 phr de sílica (VOET, 1980)

| Propriedade | Sem agente de acoplamento | Com 1,2 phr de agente de acoplamento |
|--|---------------------------|--------------------------------------|
| Resistência à tração (MPa) | 16,77 | 22,95 |
| Alongamento na ruptura (%) | 500 | 380 |
| Dureza (Shore A) | 61 | 56 |
| Resiliência (%) | 67,7 | 70,2 |
| Perda por abrasão (cm ³ /10 ⁶ rev) | 478 | 265 |
| Borracha ligada (Bound Rubber) (%) | 30,5 | 44,6 |

Um problema que normalmente afeta as sílicas precipitadas refere-se ao seu alto custo, às vezes impedindo seu uso em algumas formulações, que passam a utilizar outros minerais como argilas e carbonatos, que geralmente conferem desempenho tecnológico inferior (HERNÁNDEZ *et al.*, 1982).

Como essa dissertação se propõe a investigar a adição de resíduo de SBR em borracha nitrílica (NBR), a seguir, será comentado alguns aspectos relevantes desses dois polímeros e suas misturas.

2.5 Sistema NBR/SBR-R

As misturas entre NBR e outros polímeros são conhecidas e têm como finalidade a redução de custos, alteração das propriedades reológicas ou conferência de alguma propriedade química ou mecânica específica (MANOJ & DE, 1998). Por esse motivo, torna-se crescente o interesse no estudo de misturas envolvendo NBR. A literatura registra algumas importantes misturas, envolvendo NBR com outros polímeros como: misturas entre NBR/NR e NBR/EPDM (NITRIFLEX, 1997), NBR/SBR (RAHIMAN *et al.*, 2005) e NR/XNBR (NASKAR *et al.*, 2001).

RAHIMAN e colaboradores (2005) estudaram as características de cura e as propriedades mecânicas de misturas entre NBR/SBR. Enxofre, peróxido de dicumina (DCP) e uma combinação de enxofre e DCP foram utilizados como agentes de vulcanização. Os efeitos de razão de mistura e sistema de vulcanização nas características de cura e nas propriedades mecânicas, como tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo e dureza das misturas NBR/SBR, foram estudados pelos autores. Os autores observaram que, tanto o tempo ótimo de cura quanto o tempo de segurança, aumentam de acordo com a quantidade de SBR. O torque máximo é comparativamente maior para as misturas curadas com DCP. Os autores atribuíram este resultado ao fato do DCP poder promover reações de reticulações nas fases NBR e SBR uniformemente e, também, ao fato da estrutura rígida C-C no DCP oferecer maior resistência ao torque. As misturas em que o enxofre foi utilizado como agente de vulcanização apresentaram melhores valores de resistência à tração e deformação. Os valores de propriedades mecânicas mostraram que o melhor sinergismo foi obtido para as misturas contendo 60% de SBR e 40% de NBR.

2.5.1. Copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR)

O copolímero de butadieno-acrilonitrila, também comumente conhecido por borracha nitrílica (NBR), apresenta um acentuado interesse econômico. Comercialmente disponível há aproximadamente 60 anos, NBR possui grande utilização, principalmente, devido à sua resistência a solventes apolares (LIGHTSEY, 1998; IOZZI *et al.*, 2004), sendo também bastante utilizada em misturas com outros elastômeros para aumentar a resistência a óleo (ALMEIDA *et al.*, 2003).

NBR é produzido por polimerização em emulsão, a qual pode ser conduzida a quente ou a frio. Esse processo produz polímeros altamente ramificados, o que lhes conferem boa propriedade adesiva (OYAMA *et al.*, 1997; INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2002). Os entrelaçamentos das cadeias também fornecem ao elastômero um acentuado aumento na resistência ao rasgo (NAVARRO, 1997).

Existe uma ampla variedade de composições para NBR e tais variações na composição do elastômero, determinam importantes propriedades físicas finais e suas aplicações. Os diferentes tipos de NBR caracterizam-se por apresentarem variações no conteúdo de acrilonitrila (varia de 15 a 51%), monômeros adicionais, peso molecular, distribuição de peso molecular, teor de ramificações, microestrutura e estabilizantes incorporados ao produto (BRYDSON, 1988; DUNN & BURROWAY, 1997; IOZZI *et al.*, 2004). A estrutura química do NBR contém duplas ligações (geradas pelo butadieno) e o grupamento polar nitrila. A presença de insaturações na cadeia principal, torna a borracha nitrílica susceptível à oxidação e lhe confere baixa resistência ao ozônio. Porém, tais insaturações possibilitam a formação de ligações cruzadas, quando o enxofre é utilizado com agente de reticulação. O grupo nitrila confere resistência a óleos e solventes à base de hidrocarbonetos, entretanto, tende a aumentar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) do elastômero (LIPINSKI, 2000). Na Figura 4 pode ser observada a estrutura química da NBR, indicando as três possíveis estruturas

isoméricas para os segmentos do butadieno (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2002).

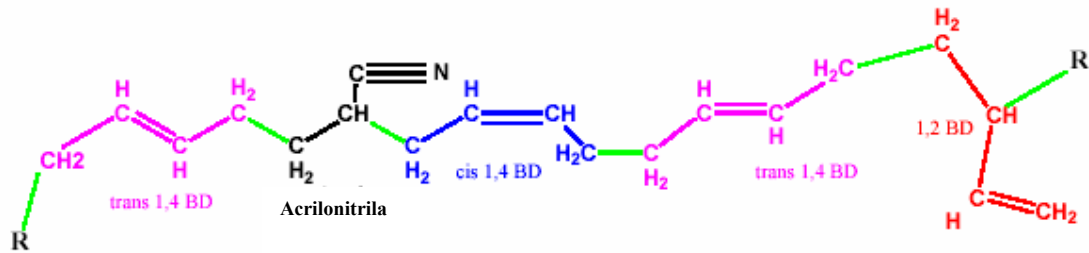


Figura 4 - Possível estrutura para a NBR (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2002)

Polímeros especiais de NBR, com um terceiro monômero (como por exemplo: divinilbenzeno ou ácido metacrílico), também podem ser produzidos, com o objetivo de melhorar certas propriedades físicas (LIPINSKI, 2000; INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2002). Vários outros tipos de borracha nitrílica, tais como: NBR carboxilada, NBR hidrogenada, NBR líquida e NBR em mistura com PVC são fabricadas e encontradas no comércio (HOFMANN, 1988; ALEX *et al.*, 1989; BARAKAT, 1992; SMITH & TRIPATHY, 1998; RAHIMAN *et al.*, 2005).

A tabela 8 apresenta as propriedades comuns para polímeros convencionais de NBR. O sentido das setas significa um aumento nos valores das propriedades da NBR em relação ao conteúdo de acrilonitrila (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2002; NITRIFLEX, 1997).

Tabela 8 – Propriedades da NBR relacionadas ao teor de acrilonitrila (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2002)

| NBR com menor percentagem de acrilonitrila | Propriedades | NBR com maior percentagem de acrilonitrila |
|--|---------------------------------------|--|
| | Dureza Shore A | → |
| | Processabilidade | → |
| | Taxa de cura com enxofre | → |
| | Resistência a óleos | → |
| | Compatibilidade com materiais polares | → |
| | Impermeabilidade a gases e ar | → |
| | Resistência à tração | → |
| | Resistência à abrasão | → |
| | Resistência ao envelhecimento | → |
| ← | Taxa de cura com peróxido | |
| ← | Resiliência | |
| ← | Histerese | |
| ← | Flexibilidade a baixas temperaturas | |

2.5.2 Copolímero de butadieno-estireno (SBR)

Há dois tipos principais de SBR, SBR de emulsão (E-SBR) e SBR de solução (S-SBR). A polimerização em emulsão possui algumas vantagens em relação à polimerização em solução. Uma dessas vantagens é o melhor controle de temperatura e da viscosidade do

sistema e o estado físico da emulsão (coloidal) que facilita o controle do processo. Outra vantagem é a obtenção do produto na forma de *látex*, podendo este ser utilizado comercialmente sem que seja necessária operação de separação (ODIAN, 1991). Entretanto, a polimerização em solução possibilita um controle mais fácil da microestrutura e do peso molecular do polímero (BRYDSON, 1988; QUIRK & MORTON, 1994)

A natureza peculiar da inserção do butadieno no crescimento da cadeia, por exemplo, adições 1,4 e 1,2, junto com os dois isômeros 1,4 possíveis da adição, *cis* e o *trans*, sugere que seria mais apropriado analisar a SBR como um copolímero de quatro monômeros. A relação entre o teor de unidades de estireno de 1,4 e 1,2 butadieno ao longo da cadeia é o principal parâmetro que afeta o Tg do material e esta observação adquire um significado particular se nós considerarmos as características físicas e reológicas do polímero formado e influencia a estabilidade térmica do polímero (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2004). Na Figura 5 pode ser observada a estrutura química do SBR, indicando as possíveis estruturas isoméricas para os segmentos do butadieno (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2004).

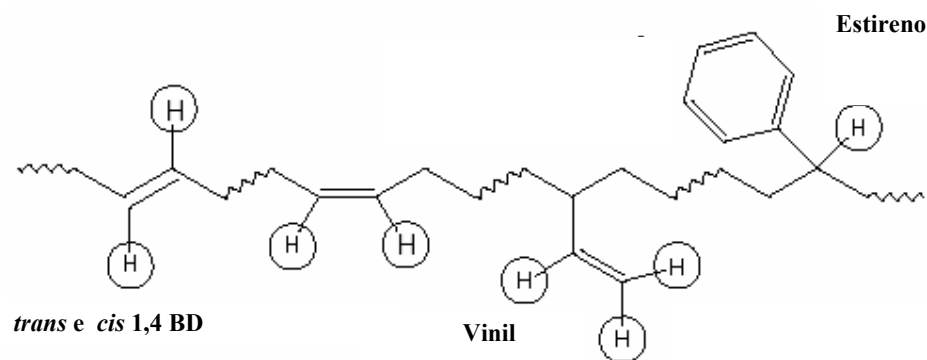


Figura 5 - Possível estrutura para a SBR (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2004)

Os diferentes tipos de SBR são classificados de acordo com a sua composição e com a forma como foram produzidos. Cada classificação básica inclui variações com respeito à viscosidade de Mooney, forma de coagulação, quantidade de óleo, tipo e quantidade de negro de fumo, tipo de emulsificante, temperatura de polimerização e razão estireno/butadieno (TATE, 1986; BRYDSON, 1988; QUIRK & MORTON, 1994; MORTON, 1999; COLVIN & SENYEK, 2002; INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2004).

Assim como o peso molecular, a arquitetura molecular, representada pelo grau de ramificações, tem grande influência na viscosidade do polímero. O maior grau de ramificações faz com que se formem os entrelaçamentos e conseqüentemente o polímero adquire uma maior rigidez (BRYDSON, 1988; COLVIN & SENYEK, 2002; INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2004).

A temperatura de polimerização não exerce grande influência sobre a microestrutura do polímero. O conteúdo de unidades 1,2-vinila sofre um pequeno aumento com o aumento da temperatura. O teor de unidades 1,4-*trans* aumenta com a diminuição da temperatura e o teor de unidade 1,4-*cis* aumenta com o aumento da temperatura. Na polimerização a frio, a microestrutura produzida com o butadieno tem, em média, 9% de unidades 1,4-*cis*, 54,5% de 1,4-*trans* e 13% de 1,2-vinila, sendo a percentagem de estireno de 23,5% (QUIRK & MORTON, 1994).

SBR é um polímero apolar e mal condutor de eletricidade. As propriedades elétricas da SBR dependem da quantidade e do tipo dos agentes emulsificantes e coagulantes. Composições de SBR, quando vulcanizadas, apresentam resistência a ácidos e bases diluídas, mas incham acentuadamente em meios apolares tais como, gasolina, óleos ou graxas (INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2004).

As aplicações da SBR que merecem maior destaque podem ser encontradas na indústria de calçados (78%) e na indústria de pneus (14%) (ODIAN, 1991).

2.5.3. Resíduo de SBR expandido (SBR-R) proveniente da indústria de calçados

Apesar de terem várias aparências e finalidades de uso, basicamente os calçados são fabricados com os mesmos componentes, entre eles: solado, solado intermediário, contraforte, palmilha (exceção feitas aos calçados femininos que normalmente não possuem palmilhas) (TORMENTO, 2006).

A sola, assim como a palmilha, normalmente é feita de um material expandido como poliuretano (PU), elastômeros poliolefinico (POE), copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), borracha e PVC, que conferem o necessário amortecimento para este uso. Na Tabela 9 podemos ver, através dos anos, a percentagem dos materiais utilizados na fabricação de solados e palmilhas (TORMENTO, 2006).

A Figura 6 mostra os componentes da fabricação de um calçado (RONALD, 2005).

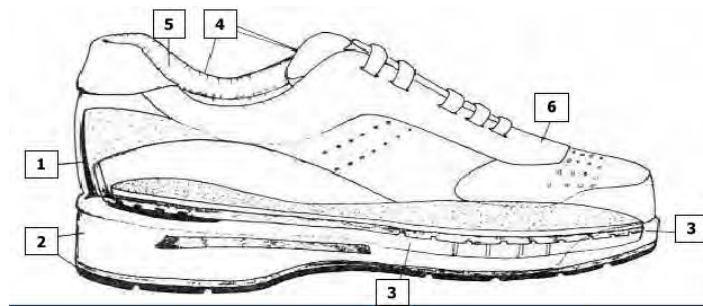


Figura 6 - Esquema dos componentes utilizados na fabricação de calçados: (1) contraforte; (2) solado; (3) palmilha; (4) borda e lingüeta; (5) forro do calçado; (6) cabeçal (RONALD, 2005)

Dentre as inúmeras borrachas utilizadas na fabricação de calçados, as mais utilizadas são SBR, NBR, NBR/PVC, BR e NR, cada qual por uma característica peculiar à aplicação. Devido ao alto custo da NR, o SBR tomou grande parte de seu uso ao longo de décadas, sendo hoje considerado o elastômero principal da indústria de calçados (TORMENTO, 2006).

Tabela 9 - Materiais Utilizados em Solados e Palmilhas – percentagem de participação no mercado desde 1970 (TORMENTO, 2006)

| | 1970 | 1975 | 1980 | 1985 | 1990 | 1995 | 2000 | 2005 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Couro | 22 | 17 | 13 | 10 | 9 | 8 | 7 | 6 |
| Borracha | 58 | 48 | 36 | 24 | 20 | 20 | 221 | 21 |
| PVC | 11 | 18 | 27 | 38 | 41 | 40 | 36 | 33 |
| TPE | 0 | 4 | 11 | 15 | 16 | 14 | 16 | 17 |
| TPU | 1 | 5 | 5 | 6 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Outros | 9 | 8 | 8 | 8 | 8 | 11 | 12 | 14 |
| Total | 1188 | 1656 | 2192 | 2576 | 3070 | 3371 | 4010 | 4700 |

O resíduo de SBR expandido (SBR-R) utilizado nesta dissertação (Figura 7) é oriundo de retalhos provenientes de placas expandidas utilizadas nas indústrias de calçados da região de Três Coroas no estado do Rio Grande do Sul, a qual gera cerca de 219 t/mês de resíduo, dos quais 8,9% são de SBR (SERRANO, 1996).



Figura 7 - Resíduo da industria calçadista proveniente do corte de chapas de SBR expandido

Além de SBR, o resíduo pode conter em sua formulação os seguintes tipos de aditivos: agentes de reticulação, agentes expansores, cargas reforçantes, cargas inertes, ativadores, pigmentos e corantes (BUFFON & GONSALEZ, 2002; TATIBOUËT *et al.*, 2004).

3 OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação é investigar o efeito das compatibilizações reativa e não reativa, utilizando a SBREP (copolímero de butadieno-estireno modificado com grupo epóxi) e a SBRSD (copolímero de butadieno-estireno modificado com 1-dodecanotiol), respectivamente, na incorporação de resíduo de SBR (SBR-R) como carga em composições de copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR).

O efeito dos compatibilizantes utilizados nas propriedades físico-mecânicas das misturas de NBR com diferentes teores de SBR-R foi estudado e os resultados foram comparados com as respectivas misturas sem agente compatibilizante.

4 HIPÓTESE CIENTÍFICA

Nossa hipótese científica é baseada na compatibilização entre as cadeias ramificadas do SBRSDD e do grupo epóxi do SBREP no resíduo elastomérico SBR-R.

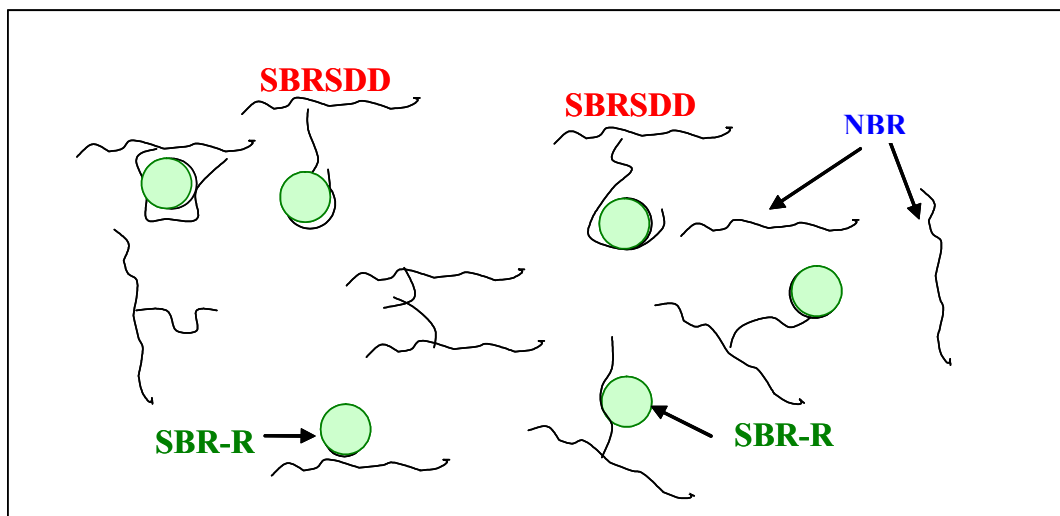


Figura 8 – Compatibilização não reativa (SBRSDD)

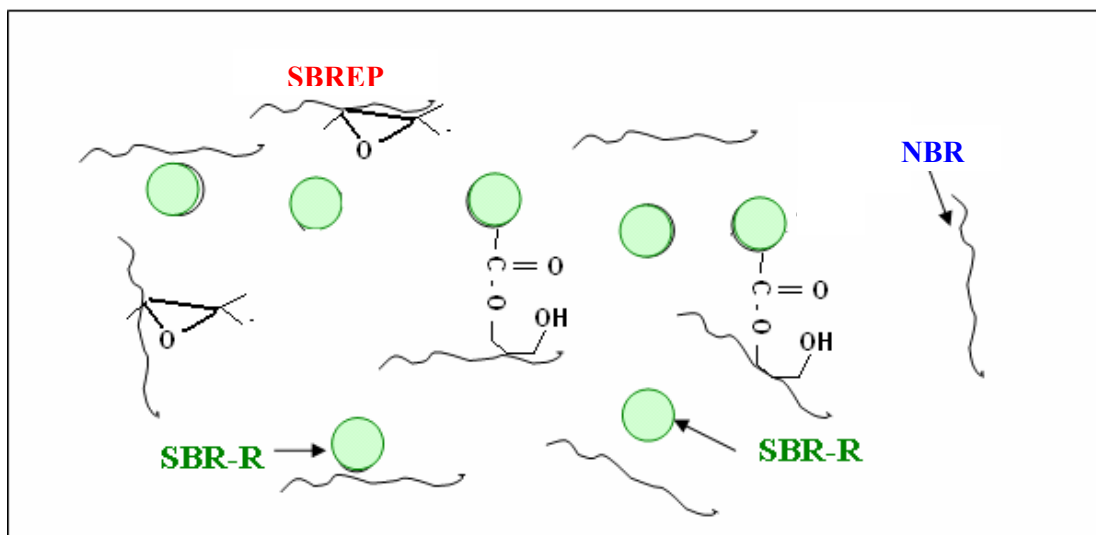


Figura 9 – Compatibilização reativa (SBREP)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Os produtos químicos utilizados na elaboração desta Dissertação encontram-se relacionados a seguir:

- Copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR), procedência: brasileira, em fardo, cedido gentilmente pela NITRIFLEX S.A., tipo NBR 615 B, teor de acrilonitrila combinada 31%, viscosidade Mooney 43;
- Copolímero de butadieno-estireno (SBR), procedência: brasileira, em fardo, cedido gentilmente pela PETROFLEX S.A., tipo SBR 1507, teor de estireno combinado 23,3%, viscosidade Mooney 39;
- Copolímero de butadieno-estireno expandido (SBR-R) proveniente das indústrias de calçados de Caxias do Sul; cedido gentilmente pela Universidade de Caxias do Sul (UCS). As características deste material encontram-se no item 4.3.3;
- Óxido de zinco, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Ácido esteárico, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Enxofre, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- 2,2-dissulfeto de mercaptobenzotiazila (MBTS), Industrias Monsanto S.A., São Paulo, SP, grau de pureza comercial, usado como recebido;
- Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD), Industrias Monsanto S.A., São Paulo, SP, grau de pureza comercial, usado como recebido;
- Tolueno, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Álcool etílico, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- 1-dodecanotiol 98%, Research Quemicals Ltda, Alemanha;
- Tween 20, Isofar Industria e Comércio de Produtos Químicos Ltda, Rio de Janeiro, RJ, usado como recebido;
- Peróxido de hidrogênio 30%, Isofar Industria e Comércio de Produtos Químicos Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza PA, usado como recebido;
- Ácido fórmico 85%, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Iodeto de potássio, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Hidróxido de sódio, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Carbonato de sódio, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Fenolftaleína, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Biftalato de potássio, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido.

5.2 Equipamentos utilizados

Além dos tradicionais aparelhos utilizados em laboratórios de pesquisa, foram também utilizados nesta Dissertação os seguintes equipamentos:

- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001 g ^(a);
- Misturador de rolos, General Electric, modelo Farrel ^(b);
- Analisador de Processamento de Borracha, Alpha Technologies, modelo RPA 2000, Akron, Ohio, USA ^(b);
- Prensa hidráulica Carver INC, com aquecimento elétrico, sem resfriamento automático ^(b);
- Moinho de facas ^(a);
- Amperímetro de alicate, Gubintec, modelo AD – 9900^A ^(a);
- Jogos de Peneiras ABNT meshes 20, 28, 32, 35, 42, 48, 60, 80, 115, 150, 170, 250, 270 e 325 ^(a);
- Peneirador mecânico Retsh AS-2000 ^(a);
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker DRX 200 ^(a);
- Estufa de circulação forçada de ar ^(b);
- Equipamento para abrasão Taber Abraser, modelo 503 – Standard Abrasion Tester, abrasivo H-18 ^(b);
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin-Elmer, Modelo 1720-X ^(b);
- Durômetro Digi Test, Bareiss Prüfgeratebau GmbH, modelo DTAA 5589/06 ^(b);
- Máquina Universal de Ensaio, Emic, modelo DL 2000 ^(b);
- Paquímetro Mitutoyo Dial calipers, com sensibilidade de 0,05 mm ^(b);
- Micrômetro Peacock, com sensibilidade de 0,01 mm ^(b);
- Analisador Termogravimétrico, Shimadzu, modelo TGA-50 ^(c);
- Extrator Soxhlet ^(a);
- Agitador mecânico RW 20 Janke & Kunkell, IKA labortechnik ^(a);
- Microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM 96 ^(d).

Local onde foram realizadas as análises:

- (a) UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
- (b) INT – Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ
- (c) Nitriflex Indústria e Comércio S.A., Rio de Janeiro, RJ
- (d) PUC-Rio

5.3 Métodos

A seguir serão abordados os métodos utilizados para síntese dos agentes compatibilizantes, caracterização do resíduo de SBR (SBR-R), preparação das misturas, ensaios físicos-mecânicos, de inchamento, de envelhecimento e análise morfológica. As Figuras 10 e 11 mostram os diagramas de blocos das etapas envolvidas no procedimento experimental para as misturas sem e com agente compatibilizante, respectivamente.

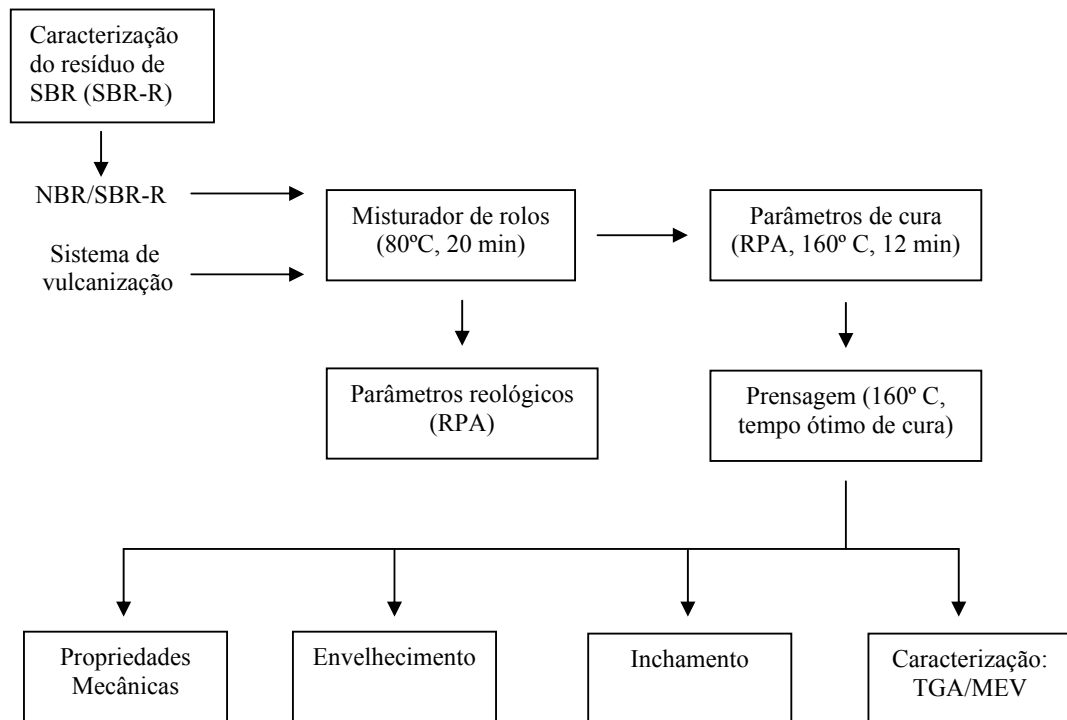


Figura 10 – Etapas do procedimento experimental das misturas NBR/SBR-R

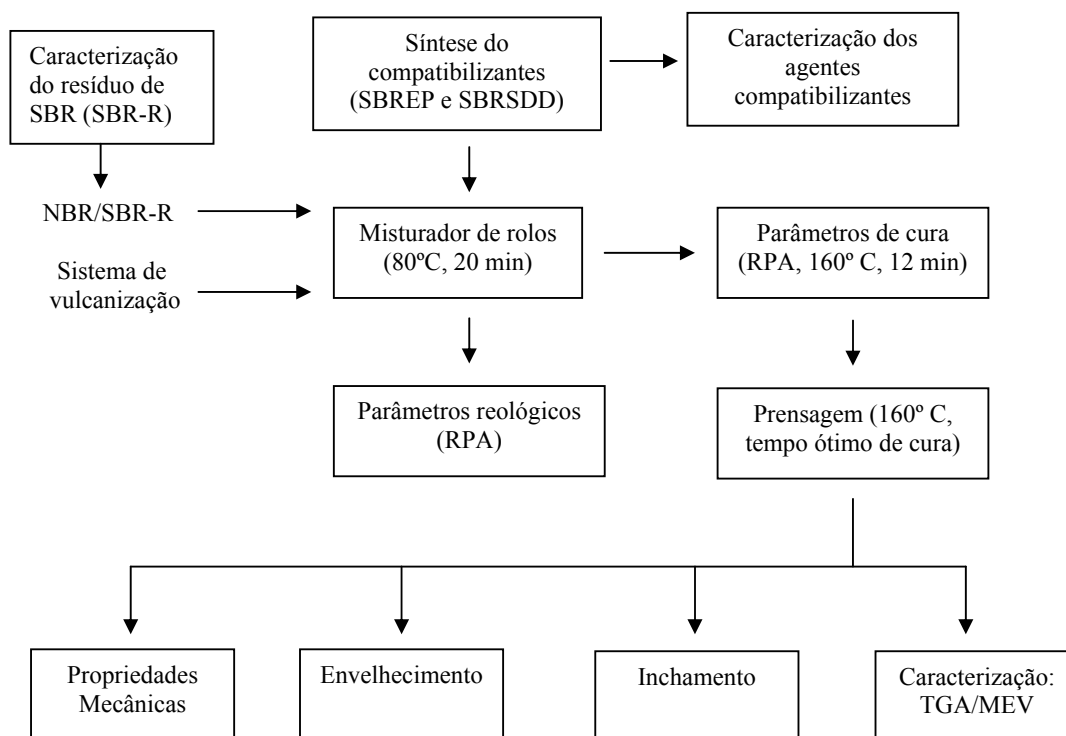


Figura 11 – Etapas do procedimento experimental das misturas NBR/SBR-R/SBREP e NBR/SBR-R/SBRDDS

5.3.1 Preparação dos agentes compatibilizantes

5.3.1.1 Síntese do SBR modificado com grupos epóxidos

A epoxidação é um método de modificação química de polidienos que consiste na introdução de grupos epóxi na cadeia polimérica (SANJOI *et al.*, 1993).

A epoxidação de elastômeros diênicos pode ser feita pela ação de peróxidos na presença de catalisadores ou de perácidos, estes subdivididos, de maneira genérica, em de uso direto e os gerados “in situ” (SANJOI *et al.*, 1993).

Segundo BARTLETT (1950) a reação de epoxidação ocorre conforme o mecanismo proposto na o qual sugere que a formação da oxirana (anel epóxido) envolve um processo cíclico polar onde o próton é transferido intramolecularmente para o oxigênio carbonílico com ataque simultâneo da ligação π do alceno. Esse mecanismo também é conhecido como mecanismo "Butterfly".

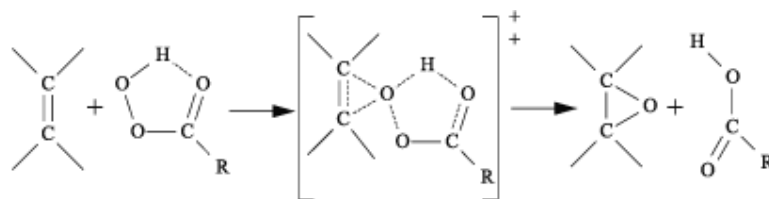


Figura 12 – Representação esquemática provável do mecanismo da reação de epoxidação (BARTLETT, 1950)

A primeira etapa que consiste na formação do perácido pela reação de H_2O_2 com o ácido carboxílico, é lenta e endotérmica, e a segunda etapa, a epoxidação propriamente dita, é rápida e exotérmica (GNECCO *et al.*, 1996).

Entre os diversos fatores que podem afetar a reação de epoxidação pode-se citar o agente de epoxidação, a concentração de reagentes, temperatura, tempo de reação, solvente, viscosidade do meio reacional, microestrutura do polímero e natureza do polímero (NETO, 1999).

A fração butadiênica de borrachas SBR pode ser epoxidada de maneira controlada pelo ácido perfórmico gerado “in situ”. Para as mesmas condições reacionais, o rendimento da reação depende da microestrutura da fração butadiênica, sendo tanto menor, quanto maior o percentual de unidades 1,2 presentes na borracha. Igualmente, o teor de estireno tem influência sobre o rendimento da reação de epoxidação (NETO, 1999; JACOBI *et al.*, 2002).

Comercialmente, existe apenas a borracha natural epoxidada (ENR) geralmente com graus de epoxidação de 25% e 50%. Sendo assim, é necessário obter a borracha SBR epoxidada em escala de laboratório.

A metodologia utilizada para a epoxidação da borracha SBR está descrita detalhadamente na literatura (ROCHA *et al.*, 2004, JACOBI *et al.*, 2002) e é similar à aplicada por GNECCO e colaboradores (1996) na epoxidação de borracha natural de baixa massa molecular (84000g/mol).

As quantidades de solução de peróxido de hidrogênio 30% e ácido fórmico 98%, tendo por base as proporções em mol $H_2O_2/C=C/HCOOH$ 3/2/1, foram calculadas em função da massa de SBR submetida a epoxidação, previamente dissolvida em tolueno (1g de polímero/15 mL de tolueno).

Como a borracha em estudo era SBR, a proporção de reagente teve como base a fração butadiênica presente no polímero, que era de 76,7% em massa.

Em um balão de 500 mL de capacidade, equipado com condensador de refluxo, foram adicionados uma quantidade determinada de SBR 1507 dissolvida em tolueno. Em seguida, sob agitação mecânica, foi adicionado o surfactante, polietilenoglicol-sorbitan-monolaurato (Tween 20) a $1,9 \times 10^{-4}$ % em massa e ácido fórmico. A mistura foi aquecida até 50°C e após estabilização do sistema, adicionou-se, lentamente, a quantidade necessária de peróxido de hidrogênio. Esta temperatura foi mantida até o final da reação. Transcorrido o tempo de reação, solução de carbonato de sódio 5% (p/v) foi adicionada até completa neutralização do ácido. A fase aquosa foi separada da fase orgânica em funil de decantação. Sucessivas lavagens com água destilada foram realizadas para arrastar os resíduos decorrentes da neutralização e dos peróxidos residuais. Esta operação foi repetida até que a concentração de peróxidos fosse desprezível. A presença de peróxido foi detectada utilizando-se iodeto de potássio, que em presença de peróxido reage formando iodo (coloração marrom). A solução polimérica foi, então, coagulada em etanol. O produto final precipitado, SBREP, foi então purificado através de diversas lavagens com etanol e seco em dessecador a vácuo até atingir peso constante e armazenado sob refrigeração. O material foi caracterizado através de ressonância magnética nuclear de ^1H .

5.3.1.2 Síntese do SBR modificado com 1-dodecanotiol

A modificação de polímeros com 1-dodecanotiol foi inicialmente desenvolvida por nosso grupo de pesquisa e a sua utilização como agente interfacial na compatibilização de misturas já foi objeto de dissertação (SANTOS, 2005).

Em um balão de 500 mL de capacidade, equipado com condensador de refluxo e dispositivo para a entrada de nitrogênio, foram adicionados 20 g de SBR 1507 em 300 mL de tolueno sob intensa agitação até total solubilização do elastômero. Em seguida, sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica, o sistema foi aquecido até 80°C . Após completo estabilização do sistema, adicionou-se 10,12 mL (0,0425 moles) de 1-dodecanotiol (DDSH). O fluxo de nitrogênio foi interrompido, deixando o sistema em pressão positiva e protegido por meio de selo. Transcorrido o tempo de reação (4 horas), a solução foi vertida ainda quente em etanol e o produto final, SBRSD, filtrado a vácuo e purificado através de diversas lavagens com etanol e seco em dessecador a vácuo. O SBRSD foi caracterizado qualitativamente por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e quantitativamente por titulação. A quantidade de 1-dodecanotiol foi feita de forma que houvesse modificação de 15% dos dienos presentes no SBR 1507.

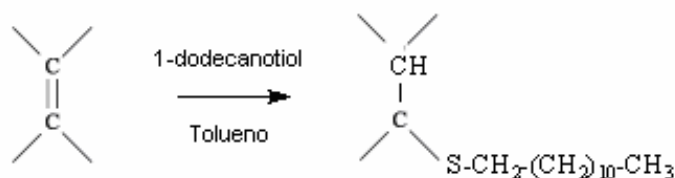


Figura 13 – Representação esquemática provável do mecanismo da reação do 1-dodecanotiol com a SBR

5.3.1.2.a Titulação

A técnica da titulação foi utilizada para complementar a determinação da extensão da modificação do SBR com 1-dodecanotiol. Como mencionado anteriormente, ao final da reação, a solução contendo o polímero modificado foi vertida em etanol, para precipitação e retirada do polímero modificado. A solução restante foi, então, titulada com uma solução previamente padronizada de NaOH (0,00496 M) para quantificação do 1-dodecanotiol não reagido. A conversão foi determinada segundo a Equação 1.

$$X = \frac{N^{\circ} \text{ moles inicial} - N^{\circ} \text{ moles final}}{N^{\circ} \text{ moles inicial de DDSH}} \quad \text{Equação 1}$$

5.3.2 Caracterização dos agentes compatibilizantes

5.3.2.1 Espectrometria de ressonância nuclear (RMN)

Para caracterização dos copolímeros funcionalizados a partir do SBR 1507, foi realizada a análise de espectrometria de ressonância nuclear de ^{13}C e ^1H . As amostras foram solubilizadas em solução de clorofórmio deuterado, utilizando tetrametilsilano como marcador interno.

5.3.3 Caracterização do resíduo de SBR (SBR-R)

A caracterização do resíduo pode ser feita através de métodos físicos, térmicos e químicos. A caracterização física do resíduo envolve a distribuição do tamanho de partículas, área específica total, porosidade, forma e características superficiais. As características das degradações térmicas e termo-oxidativa podem ser determinadas por análises térmicas. A caracterização química do resíduo inclui a determinação da densidade de reticulações e da fração gel da borracha (BILGILI *et al.*, 2001).

5.3.3.1 Determinação do teor de gel

A medida do teor de gel contido no material reciclado foi realizada através da extração de 2 gramas do SBR-R em extrator de soxhlet, utilizando tolueno como solvente, mantido em ebulição durante 24 horas. Após a extração o material extraído foi seco em dessecador a vácuo até não ser mais observada variação significativa de massa.

5.3.3.2 Custo energético da moagem do resíduo de SBR expandido (SBR-R)

O custo energético foi estimado com base na corrente máxima exigida pelo moinho, medida com o auxílio de um amperímetro de alicate. A capacidade de processamento do equipamento foi da ordem de 50 Kg/h. O custo energético da moagem do resíduo de SBR foi avaliado segundo Equação 2 (ZATTERA *et al.*, 1997).

$$CE = \frac{(PC \times VT)}{CP} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: CE é o custo energético (R\$/Kg); PC é a potência consumida (kW); VT é o valor da tarifa (R\$/kWh) e CP é a capacidade de processamento (kW/h).

5.3.3.3 Densidade do material reciclado

O método utilizado para a determinação da densidade do material reciclado foi ASTM D792-91, que corresponde ao método do picnômetro.

5.3.3.4 Análise Termogravimétrica (TG) do material reciclado

Os processos de degradação e os teores de material remanescente foram determinados com base na análise termogravimétrica (TG) das amostras de resíduo de SBR nas seguintes condições: faixa de temperatura de 22 a 810°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de N₂ (50 mL/min).

5.3.3.5 Distribuição granulométrica

O SBR-R (Figura 7), resíduo da indústria calçadista, foi recebido na forma de retalhos de chapas expandidas. O material foi moído, em um moinho de facas, e posteriormente submetido à análise granulométrica utilizando um conjunto de peneiras de 20-325 mesh, a partir de uma amostra de 500 gramas do material moído. A distribuição de tamanhos de partículas de resíduo de SBR (SBR-R) consta na Tabela 10.

Tabela 10 – Distribuição de tamanhos de partículas de resíduo de SBR (SBR-R)

| Tamanho de partículas μm | Fração Mássica (%) |
|-------------------------------------|--------------------|
| $x > 841$ | 0,12 |
| $525 < x < 841$ | 0,20 |
| $500 < x < 525$ | 1,02 |
| $420 < x < 500$ | 1,55 |
| $345 < x < 420$ | 6,50 |
| $297 < x < 354$ | 2,45 |
| $250 < x < 297$ | 11,1 |
| $177 < x < 297$ | 19,4 |
| $125 < x < 177$ | 13,7 |
| $105 < x < 152$ | 5,13 |
| $88 < x < 105$ | 3,25 |
| $63 < x < 88$ | 10,10 |
| $53 < x < 63$ | 3,16 |
| $44 < x < 53$ | 14,0 |
| $x < 44$ | 8,13 |

5.3.4 Preparação das misturas de NBR e SBR-R

As misturas foram realizadas em um misturador de rolos modelo Farrel, a temperatura de 80° C e velocidade de rolos de 24 e 36 rpm, razão de fricção 1:1,5, durante um intervalo de tempo médio de 20 minutos.

Em estudos preliminares, variou-se a ordem de adição e o tamanho das partículas do SBR-R a fim de se determinar qual a formulação que apresentaria as melhores propriedades de tração. Testou-se adicionar o SBR-R após o elastômero ou logo após os aceleradores. Quanto ao tamanho das partículas, foram feitas misturas utilizando partículas retidas no mesh 170 (tamanho médio de 96,5 μm), partículas retidas no mesh 250 (tamanho médio de 75,5 μm) e, por fim, misturas utilizando todo o resíduo (tamanho médio de 180 μm).

O sistema de vulcanização a base de enxofre e classificado como sistema eficiente foi o mesmo para todas as formulações.

O estudo da ordem de adição foi feito para misturas utilizando partículas do mesh 250 e para misturas utilizando todo o resíduo, sem a adição de agente compatibilizante (Tabela 11 e 12).

Tabela 11 – Formulações das misturas NBR/SBR-R com adição de resíduo após o elastômero

| Componentes | Partes (phr) |
|-----------------|--------------|
| NBR | 100,0 |
| SBR-R* | 30,0 |
| Óxido de zinco | 5,0 |
| Ácido esteárico | 0,5 |
| Enxofre | 0,3 |
| MBTS | 2,0 |
| TMTD | 1,0 |

* misturas utilizando partículas do mesh 250 e misturas utilizando todo o resíduo

Tabela 12 – Formulações das misturas NBR/SBR-R com adição do resíduo após os aceleradores

| Componentes | Partes (phr) |
|-----------------|--------------|
| NBR | 100,0 |
| Óxido de zinco | 5,0 |
| Ácido esteárico | 0,5 |
| Enxofre | 0,3 |
| MBTS | 2,0 |
| TMTD | 1,0 |
| SBR-R* | 30,0 |

* misturas utilizando partículas do mesh 250 e misturas utilizando todo o resíduo

O estudo do efeito do tamanho das partículas foi feito para misturas utilizando partículas do mesh 250, partículas do mesh 170 e para misturas utilizando todo o resíduo, sem e com a adição de agente compatibilizante (Tabelas 13).

Tabela 13 – Formulações das misturas NBR/SBR-R para o estudo do efeito do tamanho das partículas com e sem agente compatibilizante

| Componentes | Partes (phr) |
|-----------------|--------------|
| NBR | 100,0 |
| Óxido de zinco | 5,0 |
| Ácido esteárico | 0,5 |
| Enxofre | 0,3 |
| MBTS | 2,0 |
| TMTD | 1,0 |
| SBR-R* | 0-30,0 |
| SBREP | 0-5,0 |

* misturas utilizando partículas do mesh 250, mesh 170 e misturas utilizando todo o resíduo

Em ensaios preliminares, as adições de resíduo no final e resíduo sem mesh selecionado apresentaram melhores resultados de tração, como será mostrado nos dados experimentais desta dissertação. Com base nestes resultados as formulações utilizadas nesta Dissertação foram as apresentadas nas Tabelas 14 e 16.

Tabela 14 – Formulações das misturas NBR/SBR-R

| Componentes | Partes (phr) |
|-----------------|--------------|
| NBR | 100,0 |
| Óxido de zinco | 5,0 |
| Ácido esteárico | 0,5 |
| Enxofre | 0,3 |
| MBTS | 2,0 |
| TMTD | 1,0 |
| SBR-R* | 0-90,0 |

* misturas utilizando todo o resíduo

Tabela 15 – Formulações das misturas NBR/SBR-R com SBREP

| Componentes | Partes (phr) |
|-----------------|--------------|
| NBR | 100,0 |
| Óxido de zinco | 5,0 |
| Ácido esteárico | 0,5 |
| Enxofre | 0,3 |
| MBTS | 2,0 |
| TMTD | 1,0 |
| SBR-R* | 0-90,0 |
| SBREP | 5,0 |

* misturas utilizando todo o resíduo

Tabela 16 – Formulações das misturas NBR/SBR-R com SBRSDDD

| Componentes | Partes (phr) |
|-----------------|--------------|
| NBR | 100,0 |
| Óxido de zinco | 5,0 |
| Ácido esteárico | 0,5 |
| Enxofre | 0,3 |
| MBTS | 2,0 |
| TMTD | 1,0 |
| SBR-R* | 0-90,0 |
| SBRSDDD | 5,0 |

* misturas utilizando todo o resíduo

A amostra de copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR) foi processada por 10 minutos. Em seguida foi adicionado o SBR-R (para as amostras em que se adicionou o resíduo após o elastômero), deixando processar por mais 5 minutos. A seguir foi adicionado o sistema de vulcanização na seguinte ordem: ativadores (óxido de zinco e ácido esteárico), enxofre e aceleradores (TMTD e MBTS), em intervalos de tempo de 1 minuto.

Para as formulações em que se adicionou o resíduo após os aceleradores, o NBR foi processado por 10 minutos. A seguir foi adicionado o sistema de vulcanização na seguinte ordem: ativadores (óxido de zinco e ácido esteárico), enxofre e aceleradores (TMTD e MBTS), em intervalos de tempo de 1 minuto, e por fim adicionou-se SBR-R, deixando processar por mais 5 minutos.

Para as misturas com os agentes compatibilizantes, SBREP e SBRSDDD, utilizou-se o mesmo procedimento para misturas em que o resíduo foi adicionado após os aceleradores e por fim adicionou-se o agente compatibilizante, deixando processar por mais 1 minuto.

5.3.4.a. Teste matemático de diferenciação de médias (t-Student)

Para determinação matemática comparativa das médias dos resultados de tração na ruptura foi utilizado o teste de média *t-student*. Através do teste t-student é possível afirmar, através dos valores de resistência à tração na ruptura das amostras, a melhor ordem de adição do resíduo na mistura e o melhor tamanho de partícula de SBR-R a ser utilizado nas misturas.

A significância da diferença entre as médias foi determinada através das equações 3 a 6 e tabelas da distribuição-t, Apêndice A (FISHER & YATES, 1963).

$$D = \bar{x}_A - \bar{x}_B \quad \text{Equação 3}$$

$$S_p^2 = \frac{\sum v_i S_i^2}{\sum v} \quad \text{Equação 4}$$

$$\sum \{D^2\} = S_p^2 \left\{ \frac{1}{n_A} - \frac{1}{n_B} \right\} = S_D^2 \quad \text{Equação 5}$$

$$t^* = \frac{D}{S_D}, \text{ com } \sum v_i \text{ graus de liberdade} \quad \text{Equação 6}$$

Se as igualdades abaixo não são satisfeitas, as médias não podem ser consideradas iguais.

$$p(t < t^*) < (\alpha + 1)/2$$
$$p(t < t^*) > (1 - \alpha)/2$$

Onde: \bar{x}_A e \bar{x}_B são as médias de A e B respectivamente; v_i é o grau de liberdade (neste caso: $n-1$, onde n é o número de medidas feitas); S_i é o desvio padrão amostral de i amostras, n_A e n_B são os números de medidas feitas; α é a precisão requerida (neste caso 0,95 ou 95%); t é parâmetro comparativo obtido de tabelas matemáticas de distribuição de t-student.

5.3.5 Caracterização do sistema elastomérico

5.3.5.1 Determinação reométrica dos parâmetros de vulcanização das composições

Os parâmetros de vulcanização das composições foram obtidos através de ensaios reométricos realizados em um analisador de processamento de borracha (RPA), à temperatura de 160° C, com arco e frequência de oscilação iguais a 0,5° e 1,667 Hz, respectivamente

5.3.5.2 Elaboração dos corpos de prova

Para obtenção dos corpos de prova específicos dos ensaios pertinentes, amostras com dimensões correspondentes a 100 x 90 x 2 mm foram obtidas a partir de moldagem por compressão à temperatura de 160° C no tempo ótimo de cura, ou seja, onde o torque alcança 90% do seu valor máximo (valor fornecido pelo RPA) sob força de 15000 libras.

Os corpos de prova foram cortados conforme o método específico de cada ensaio.

5.3.5.3 Resistência à tração, módulo a 100 % e alongamento na ruptura

Os valores de resistência à tração, módulo a 100 % e alongamento na ruptura, foram determinados seguindo a norma ASTM D412-87, em Máquina Universal de Ensaio (EMIC), modelo DL 2000, com célula de carga de 1 kN e com velocidade de separação entre as garras de 50 mm/min e temperatura de 23° C. A incerteza das medidas da Máquina Universal de Ensaio (EMIC) é de 0,00001 u.m.a.

5.3.5.4 Resistência ao rasgamento

Os valores de resistência ao rasgamento foram determinados seguindo a norma ASTM D624-86, utilizando corpo de prova modelo C, em Máquina Universal de Ensaio (EMIC), modelo DL 2000, com célula de carga de 1 kN e com velocidade de separação entre as garras de 500 mm/min e temperatura de 23° C. A incerteza das medidas da Máquina Universal de Ensaio (EMIC) é de 0,00001 u.m.a.

5.3.5.5 Dureza Shore A

Os valores de dureza foram determinados seguindo a norma ASTM D2240-86, em Aparelho Digi Test e tempo de leitura da amostra de 3 segundos.

5.3.5.6 Ensaio de abrasão

O ensaio de abrasão foi realizado segundo a norma ASTM D4060-90, utilizando 1000 ciclos e abrasivo H18, em equipamento Taber Abraser – modelo 503 standard Abrasion Tester.

5.3.5.7 Ensaio de envelhecimento

O ensaio de envelhecimento foi realizado segundo norma ASTM D573-81. As amostras cortadas para o ensaio de resistência a tração, foram colocadas em estufa com circulação forçada de ar, à temperatura de 70° C, por 72 horas, a seguir deixou-se repousar por 24 horas à temperatura ambiente. As misturas envelhecidas foram então avaliadas quanto à resistência à tração e dureza.

5.3.5.8 Densidade

O método utilizado para a determinação da densidade do material reciclado foi ASTM D297-93, que consiste em determinar o peso da amostra no ar e no álcool etílico. O valor da densidade é obtido aplicando-se os dados da equação 7:

$$\rho = \frac{(m_a - m_{fio})_{ar}}{(m_a - m_{fio})_{ar} - (m_a - m_{fio})_{álcool}} \times \rho_{álcool} \quad \text{Equação 7}$$

Onde: ρ é a densidade da amostra (g/cm^3); m_a é a massa da amostra (g); m_{fio} é a massa do fio de cobre (g) e $\rho_{álcool}$ é a densidade do álcool na temperatura de ensaio.

5.3.5.9 Determinação da fração de volume de borracha na rede inchada

Os corpos de prova, nas dimensões de 1,5 x 1,5, foram obtidos das placas moldadas por compressão, no tempo ótimo de cura e imersos em tolueno até o sistema alcançar o equilíbrio no inchamento. Em seguida, utilizando o volume molar do solvente e a densidade da amostra antes do inchamento, foram determinados os valores da fração volumétrica da borracha na massa inchada.

Os corpos de prova previamente pesados foram imersos em tolueno até estabilização do peso (aproximadamente sete dias). A cada 24 horas os solventes foram trocados para evitar saturação do mesmo. Ao término do ensaio, os corpos de prova foram pesados, e depois secos a vácuo até peso constante.

O volume de borracha presente na rede inchada (V_r) para as amostras sem resíduo de SBR-R foi calculado utilizando a equação 8.

$$V_r = \frac{M_f \times \rho_r^{-1}}{M_f \times \rho_r^{-1} + (M_i - M_f) \times \rho_s^{-1}} \quad \text{Equação 8}$$

Onde: V_r é a fração de borracha na rede inchada; M_f é a massa seca após o inchamento (g); ρ_r é a densidade da mistura (g/cm^3), M_i é a massa inchada (g) e ρ_s é a densidade do solvente (g/cm^3) (tolueno = $0,867\text{g} \times \text{cm}^{-3}$).

O volume de borracha presente na rede inchada (V_r) para as amostras com resíduo de SBR-R foi calculado conforme equação 9 (GEORGE *et al.*, 2000):

$$V_r = \frac{(D - fT) * \rho_r^{-1}}{(D - fT) * \rho_r^{-1} + A_0 * \rho_s^{-1}} \quad \text{Equação 9}$$

Onde: V_r é a fração de borracha na rede inchada; D é o peso da amostra seca após secagem (g); f é a fração de componentes insolúveis; T é o peso da amostra (g); A_0 é o peso do solvente absorvido (g); ρ_r é a densidade da mistura (g/cm^3) e ρ_s é a densidade do solvente (g/cm^3) (tolueno = $0,867\text{g} \times \text{cm}^{-3}$).

A perda de massa no ensaio de inchamento também foi avaliada e forneceu informações, ainda que qualitativas, a respeito do grau de distribuição de ligações cruzadas entre as fases.

$$\% \text{ de perda de massa} = \frac{M_f - M_0}{M_0} \quad \text{Equação 10}$$

Onde M_0 é a massa da amostra seca antes do inchamento.

5.3.5.10 Densidade de ligação cruzada

A densidade de ligações cruzadas, ou número de cadeias que participam do retículo, v , em mol/cm^3 , foi calculada segundo a equação desenvolvida por Flory-Rehner (FLORY, 1953), tendo como base o inchamento no equilíbrio em solventes orgânicos.

$$\text{Densidade de ligação cruzada} = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi * V_r}{\left(0,5 * V_r - V_r^{\frac{1}{3}}\right) * 2 V_0} \quad \text{Equação 11}$$

Onde: χ é o parâmetro de interação polímero-solvente ($\chi_{\text{NBR-tolueno}} = 0,472$) e V_0 é o volume molar do solvente ($V_{0 \text{ tolueno}} = 106,2 \text{ cm}^3/\text{gmol}$)

5.3.5.11 Análise térmica e Espectrometria de absorção no infravermelho (FTIR)

Foram realizadas análises térmicas das misturas NBR/SBR-R, NBR/SBR-R/SBREP e NBR/SBR-R/SBRSDD contendo 50 phr de resíduo. As condições de análise foram: atmosfera de nitrogênio (50mL/min), taxa de 10°C/min, temperatura de 0-600° C.

Para determinação quantitativa do teor de carga e do tipo de carga presente na mistura, foi seguido o seguinte protocolo:

Amostra com 50 phr de resíduo e sem agente compatibilizante foi aquecida até 550°C, até que toda a fase elastomérica seja degradada. A partir dessa temperatura empregou-se atmosfera de O₂ de forma a eliminar toda a presença de borracha. A corrida foi levada até temperatura de 900°C.

A Espectrometria de absorção no infravermelho foi realizada para mistura contendo 50 phr de resíduo e sem agente compatibilizante. Esta análise foi realizada após a amostra ser aquecida até 550°C.

5.3.5.12 Determinação das propriedades reológicas

As propriedades reológicas foram determinadas nas composições não-vulcanizadas em analisador de processamento de borracha (Rubber Process Analyzer) RPA-2000. A influência da adição de resíduo e a eficiência dos compatibilizantes utilizados foram avaliadas através do Efeito Payne.

Condições de análise: Variação da deformação realizada na temperatura de 100°C e frequência de 1 Hz.

5.3.5.13 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A caracterização da morfologia das composições de NBR contendo diferentes teores de SBR-R, com e sem agentes compatibilizantes, SBREP e SBRSDD foram feitas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM), através da técnica de varredura de elétrons secundários (SEI).

As amostras prensadas foram submetidas a uma fratura criogênica, usando nitrogênio líquido. A superfície fraturada da amostra foi tratada com o tetróxido de ósmio (OsO₄), por 2 horas, para contrastar e marcar a fase NBR.

A superfície das amostras foi metalizada com ouro e posteriormente, as amostras foram secas em dessecador e analisadas em um microscópio da marca ZEISS DSM 960.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 Caracterização dos componentes das misturas

6.1.1 Caracterização do agente compatibilizante: borracha SBR epoxidada

O grau de epoxidação pode ser determinado por RMN de ^1H . No espectro de RMN de ^1H para a SBR não epoxidada (Figura 14-a), ocorrem picos de interesse: na região de 6,85-7,30 ppm referentes aos cinco hidrogênios do anel benzênico da parte estirênica do polímero; em 5,35 ppm relativo a dois hidrogênios *cis* e *trans* e um hidrogênio vinílico da fração butadiênica e em 4,90 ppm referente a dois hidrogênios metilênicos vinílicos.

Durante a reação de epoxidação há uma redução das áreas referentes aos hidrogênios *cis-trans* e vinílicos, simultaneamente com o surgimento de sinais referentes aos hidrogênios metínicos dos grupos epóxidos em 2,70 ppm e 2,50 ppm (Figura 14-b).

Nas borrachas não epoxidadas ocorre, ainda, um sinal em 2,48 ppm atribuído ao hidrogênio metínico das unidades estirênicas do copolímero, e, portanto, com área correspondendo a um quinto da área formada pelos hidrogênios aromáticos. Para o cálculo do percentual de epoxidação, esta área é subtraída da área referente à área correspondente a um único hidrogênio para cada uma das estruturas citadas e a equação correspondente é dada pela equação 12:

$$E = \frac{A_{(2,7-2,5)}/2 - A_{(6,85-7,3)}}{A_{(2,7-2,5)}/2 - A_{(6,85-7,3)} + A_{(5,5)}/3 + A_{(4,9)}/2} \quad \text{Equação 12}$$

Foram realizadas análises de RMN de ^1H em 5 amostras de SBR modificada com grupo epóxido. Utilizando a equação acima, o grau de epoxidação médio das amostras foi de $14\% \pm 1$. Tal resultado indica o sucesso da metodologia utilizada, pois não houve formação de grupos furano e de abertura do anel epoxídico, freqüente nestes sistemas de epoxidação (NG & GAN, 1981; ROLAND, 1988; ISMAIL & SUZAIMAH, 2000).

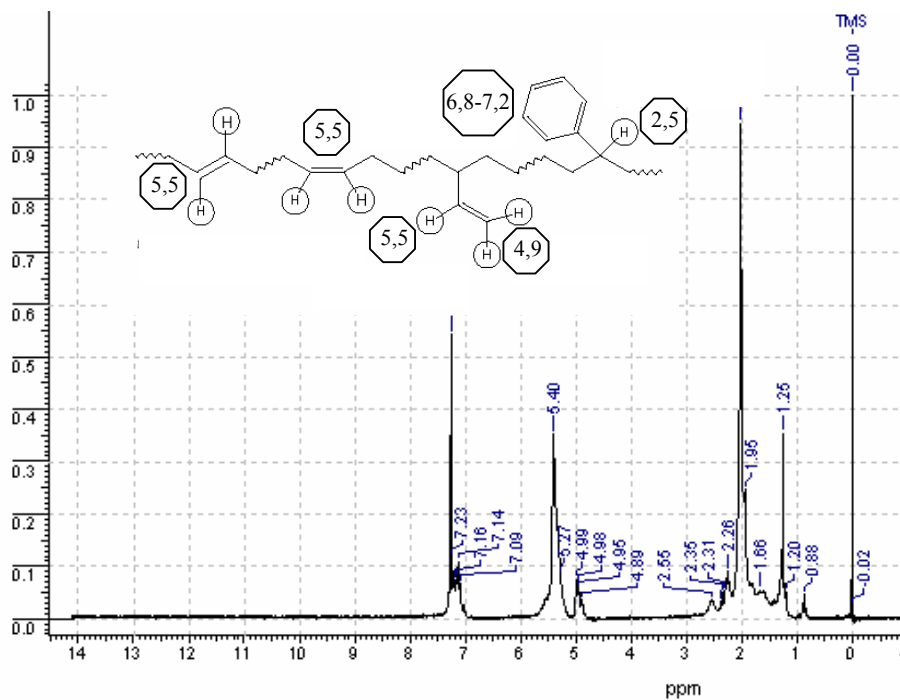


Figura 14-a – Espectro de RMN ^1H para borracha SBR não epoxidada

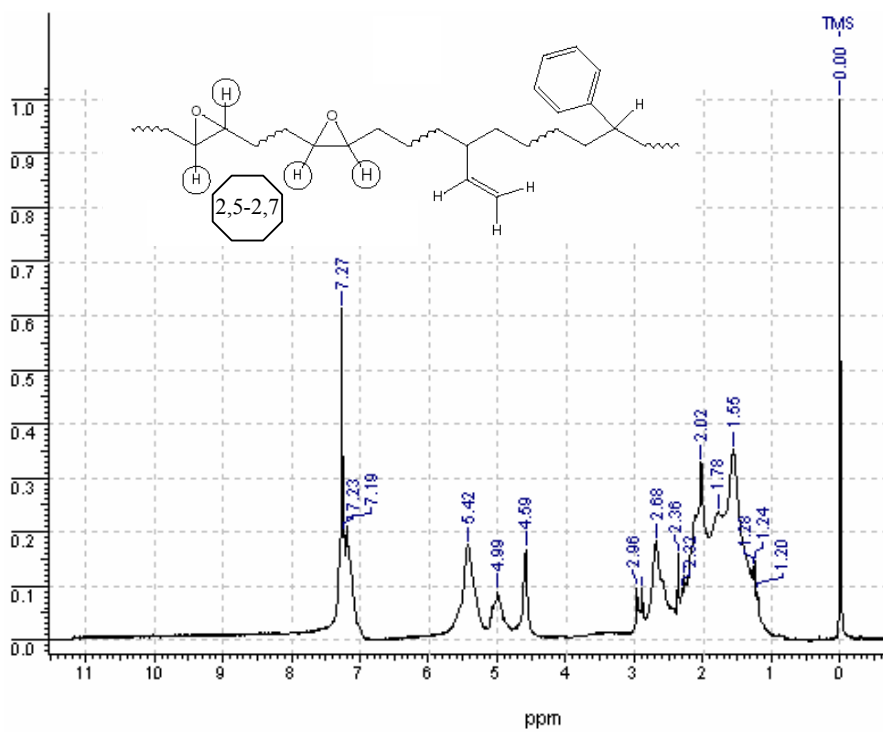


Figura 14-b - Espectro de RMN ^1H para borracha SBR epoxidada

6.1.2 Caracterização do agente compatibilizante: borracha SBR modificada com 1-dodecanotiol

A borracha SBR e os produtos obtidos após a reação de modificação com 1-dodecanotiol foram analisados por espectroscopia de RMN ^{13}C .

As Figuras 15-a e 15-b apresentam os espectros de RMN ^{13}C da SBR e da SBRSD. Os sinais atribuídos aos sulfetos situam-se entre 10 e 80 ppm (SILVERSTEIN *et al.*, 1991). Comparando os espectros de RMN ^{13}C da SBR e da SBR modificada com 1-dodecanotiol, observa-se o aparecimento de três picos referentes aos carbonos que se encontram na região próxima ao átomo de enxofre, os quais não são observados no espectro da SBR não modificada (14,15 ppm, 22,71 ppm e 32 ppm).

Trabalhos descritos na literatura utilizam a técnica de RMN ^{13}C para a caracterização de cadeias alifáticas em composições elastoméricas. Um trabalho importante foi realizado por WINTER e colaboradores (2001), no qual foi empregada a técnica de espectroscopia de RMN ^{13}C para avaliar a presença de óleos alifáticos em misturas de EPDM. Os pesquisadores utilizaram um espectro de padrão RMN ^{13}C de EPDM para comparação com o espectro de EPDM contendo óleo extensor, amostra estudada, e observaram o aparecimento de três sinais em 14, 22,80 e 32,1 ppm, os quais foram atribuídos à presença de cadeias butílicas referentes à presença de óleos alifáticos nas misturas, como pode ser observado na Figura 16.

Comparando os resultados apresentados na Figura 16 com os obtidos na Figura 15-b, em que foram encontrados os mesmos sinais em 14,15, 22,71 e 32,74 ppm, pode-se afirmar que esses sinais indicam a presença da funcionalização com 1-dodecanotiol.

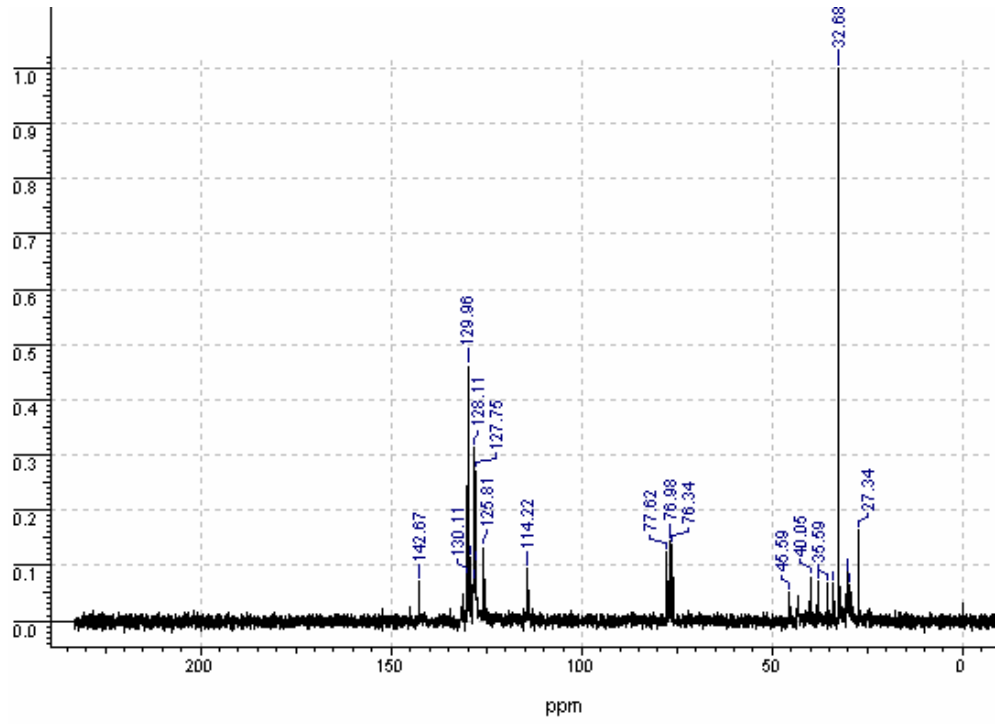


Figura 15-a – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da SBR não modificada

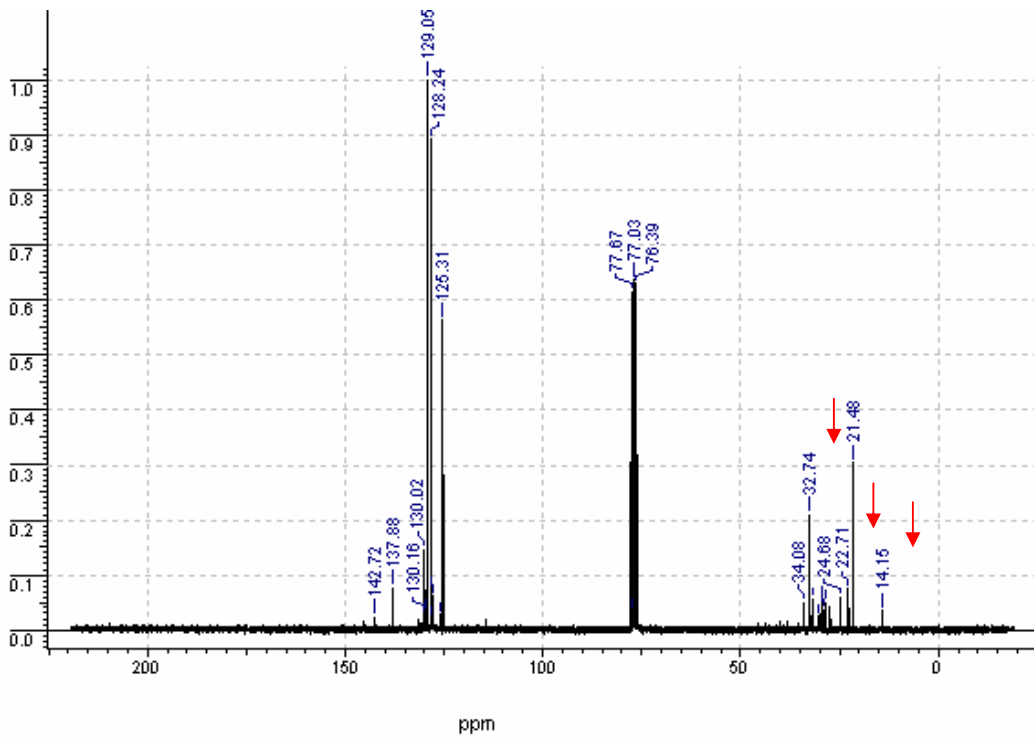


Figura 15-b – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da SBRSD

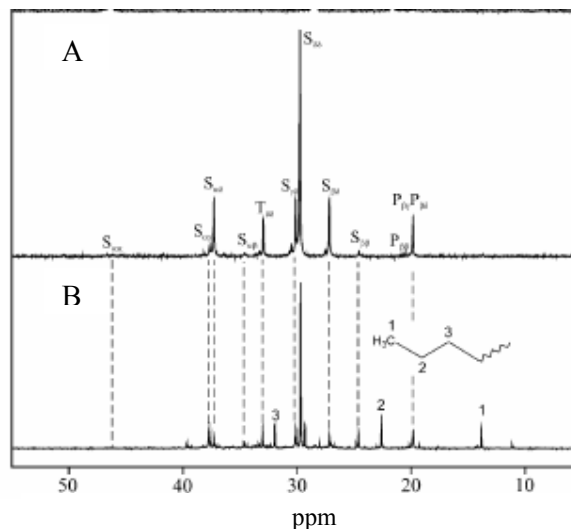


Figura 16 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do EPDM (A) e EPDM contendo óleo extensor (B). Todos os materiais forma dissolvidos em $\text{C}_2\text{D}_2\text{C}_{14}$ (WINTER *et al*, 2001)

O grau de funcionalização da SBR com 1-dodecanotiol foi determinado pela técnica da titulação, conforme descrito na literatura (SANTOS, 2006). Foram feitas titulações em 10 amostras de SBR modificada com 1-dodecanotiol. A conversão média da reação, com base na quantidade de 1-dodecanotiol, restante ao final da reação na solução, foi de 94%. Sendo assim, o teor de funcionalização obtido foi de $14\% \pm 1,2$.

6.1.3 Caracterização do resíduo de SBR (SBR-R)

Análise de TG

Foi realizada a análise termogravimétrica do SBR-R para determinação do teor de SBR e cargas presentes no material reciclado. O termograma do SBR-R é apresentado na Figura 17. Observam-se duas etapas de degradação térmica, (1) e (2), e não somente uma como no caso da borracha virgem (Figura 17-b). A primeira etapa (1) (Figura 17-a) de degradação ocorre entre 390 e 500°C, e é atribuída à degradação da cadeia hidrocarbônica. A perda de massa nessa etapa refere-se ao teor de copolímero de butadieno-estireno (SBR), presente na no SBR-R, foi de 25,92%. Na segunda etapa, (2) (Figura 17-a), a degradação térmica ocorre entre 680 e 750°C. A degradação nessa etapa é atribuída à decomposição de ingredientes presentes na formulação do polímero reciclado, em princípio desconhecidos.

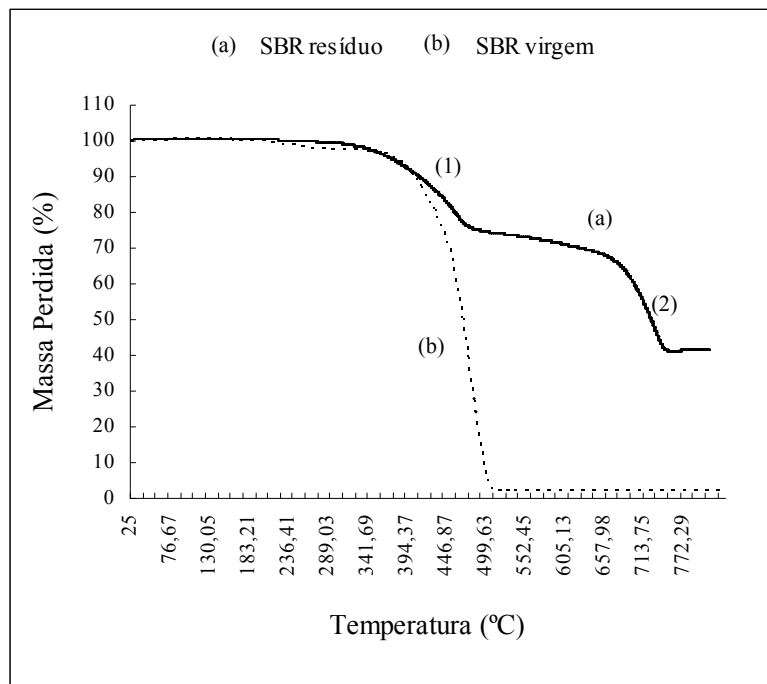


Figura 17 – Termograma da análise termogravimétrica: (a) SBR-R e (b) SBR virgem

Análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Com o propósito de avaliar o tipo de cargas presentes na composição do resíduo de SBR (SBR-R), foi realizada a análise de FTIR do resíduo moído calcinado, retirado da análise termogravimétrica após a etapa (1), a aproximadamente 600°C. Considerando que o resíduo é proveniente da indústria de calçados, palmilhas, e o seu aspecto físico em forma de espuma, supõe-se que o tipo de carga utilizada seja a sílica. De modo a subtrair essa dúvida, foi realizado análise utilizando padrões de sílica calcinada, carbonato calcinado e mistura de sílica/carbonato (80/20) calcinado, conforme apresentado na Figura 18.

Analisando o espectro da sílica calcinada, observamos a presença do pico característico em 1120 cm^{-1} (Figura 18-a). Ao analisarmos o espectro do carbonato calcinado observamos a presença do pico característico em 1422 cm^{-1} (Figura 18-c). O espectro de infravermelho da mistura sílica e carbonato (80/20) calcinado (Figura 18-b) apresenta as principais bandas de absorção indicativas da presença de carbonato e sílica na amostra $1435,94\text{ cm}^{-1}$ e 1110 cm^{-1} , respectivamente. Quando comparamos estes espectros com o espectro do resíduo calcinado (Figura 18-d) constatamos a presença dessas cargas na composição do resíduo de SBR, uma vez que o espectro do resíduo calcinado apresentou bandas bem definidas em $1448,50\text{ cm}^{-1}$ atribuída à presença de carbonato e $1154,36\text{ cm}^{-1}$ atribuída à sílica.

As bandas de absorção relativas ao copolímero SBR não são encontradas nesse espectro, pois se trata de uma amostra calcinada a 800°C e a degradação das cadeias hidrocarbônicas ocorre entre 400 a 500°C, conforme mostrado na análise termogravimétrica do resíduo (Figura 17). Os resultados apresentados na Figura 18 comprovam a presença de carbonato e sílica na composição do resíduo de SBR-R.

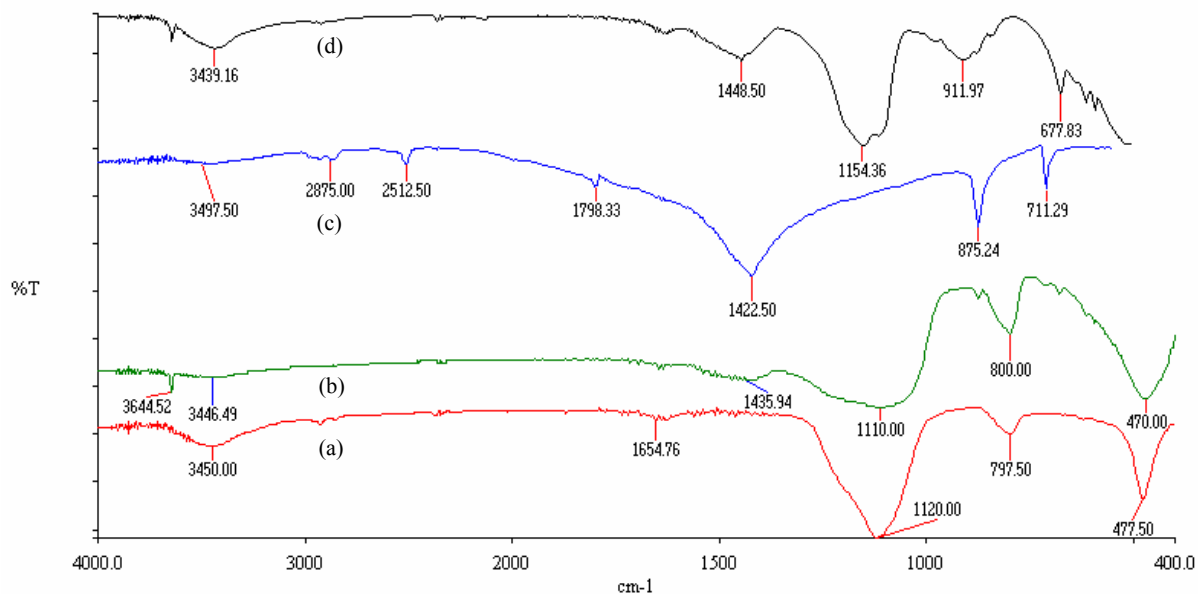


Figura 18 – Comparação do espectro de infravermelho da sílica calcinada (a), mistura 50/20 de sílica e carbonato calcinado (b), carbonato calcinado (c) e resíduo moído calcinado após análise termogravimétrica (d)

Análise quantitativa do resíduo na formulação NBR/SBR

A caracterização quantitativa dos tipos de cargas presentes na formulação do resíduo SBR-R foi feita utilizando a técnica de análise termogravimétrica da composição NBR/SBR-R (100/50), em atmosfera de oxigênio, para verificação da degradação da carga, sílica e carbonato, observada na Figura 18-d. O resultado da degradação térmica desse material é apresentado na Figura 19. É interessante notar a ocorrência de uma reação de oxidação envolvendo carbonato, CaCO_3 , caracterizada pela perda de massa de CaCO_3 , o qual é reduzido em CaO , conforme a reação 1:



Aplicando um balanço molar foi possível calcular a composição da carga inorgânica presente no resíduo: carbonato (30,3%), sílica (6,86%) e cinzas (17,51%). Os procedimentos matemáticos para determinação da composição de cargas presentes na composição do resíduo encontram-se descrita no Apêndice B.

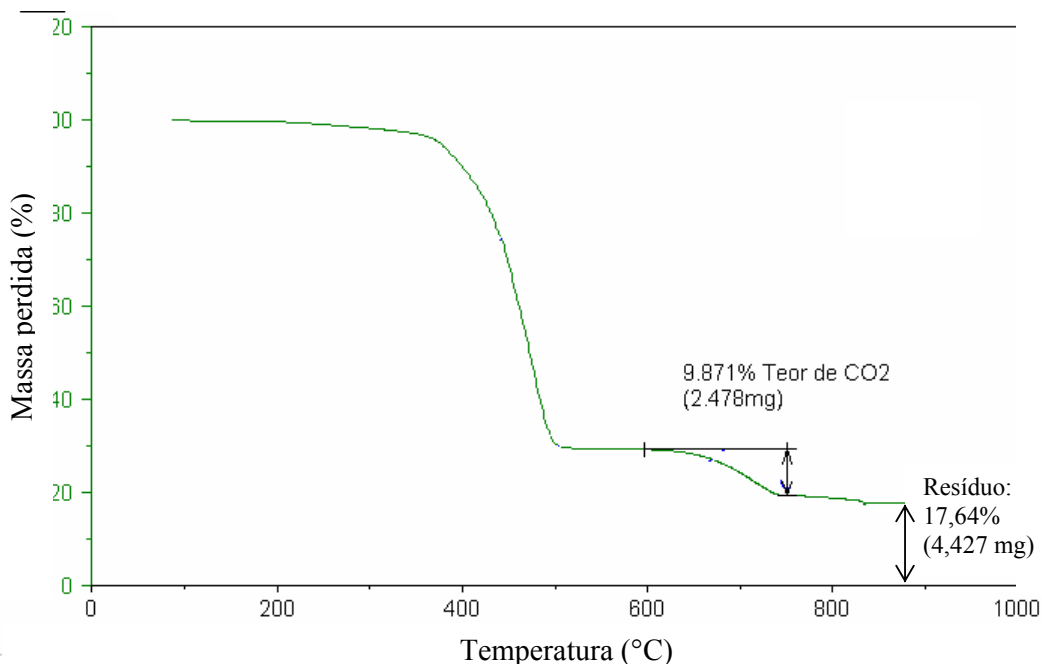


Figura 19 – Termograma da análise termogravimétrica de misturas contendo SBR-R

Análise de densidade e teor de gel

A caracterização do resíduo quanto à densidade e o teor de gel, contido no material reticulado, foi realizada conforme está descrito nos itens 5.2.1 e 5.2.3. Na Tabela 17 estão dispostos os resultados destes ensaios de caracterização do SBR-R.

Tabela 17 – Resultados da medida de teor de gel e densidade.

| Ensaio de Caracterização | |
|--------------------------------|--------|
| Teor de Gel (%) | 93,4 % |
| Densidade (g/cm ³) | 0,9006 |

6.1.3.1 Custo energético da moagem do resíduo de SBR expandido (SBR-R)

Para analisar a viabilidade econômica do emprego da moagem do resíduo para a reciclagem de materiais, é importante o conhecimento do custo do processo na transformação de um novo produto. Os resultados encontram-se dispostos na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores do consumo energético durante a moagem de resíduos de placas de SBR expandidas.

| Etapas Características | Potência (kWh) | Custo Energético (R\$/Kg) |
|----------------------------|----------------|---------------------------|
| Moinho Vazio | 31,0 | 0,23 |
| Moinho com carga pré-moída | 34,3 | 0,25 |
| Moinho com carga bruta | 42,2 | 0,31 |

Os dados de mercado fornecem como valor médio da borracha SBR virgem, R\$ 4,00/Kg (PETROFLEX, 2006). O custo médio da tarifa energética no estado do Rio de Janeiro é de R\$ 0,37728/kWh (LIGHT, 2006). Os resultados obtidos com essa metodologia de

moagem mostram que o resíduo processado tem um preço inferior a 10% do valor da SBR virgem, considerando somente o custo energético do processo de moagem deste resíduo. Este resultado indica que a metodologia utilizada tem um grande potencial para ser utilizada na reutilização dos resíduos.

6.2 Avaliação das propriedades mecânicas das misturas de NBR e SBR-R

6.2.1 Estudo do efeito do tamanho das partículas de SBR-R e da ordem de adição do resíduo de SBR-R nas propriedades mecânicas das composições de NBR

No estudo da ordem de adição foram utilizadas partículas do mesh 250 e todo o resíduo, sem a presença de agentes compatibilizantes. As formulações usadas nesse estudo são apresentadas nas Tabelas 11 e 12.

Os resultados das propriedades mecânicas avaliadas em função da ordem de adição do material reciclado (SBR-R), para as misturas NBR/SBR-R, são apresentados na Tabela 19.

Os melhores valores, tanto de resistência à tração na ruptura quanto de deformação na ruptura, foram obtidos para as composições em que o resíduo foi adicionado no final da mistura.

Tabela 19 – Propriedades mecânicas em função do tamanho das partículas de SBR-R e ordem de adição nas misturas NBR/SBR-R (100/30 phr).

| Propriedades | Mesh 250 | Todo | Ordem de adição |
|---------------------------|---------------|---------------|-----------------|
| Tração na Ruptura (MPa) | 1,068 ± 0,04 | 1,538 ± 0,06 | Início |
| | 1,162 ± 0,03 | 1,439 ± 0,06 | Final |
| Deformação na Ruptura (%) | 439,2 ± 37,62 | 415,6 ± 20,77 | Início |
| | 477,5 ± 8,58 | 441,6 ± 26,12 | Final |

Analisando a Tabela 19, os maiores valores de deformação na ruptura foram obtidos quando o resíduo de SBR (SBR-R) foi adicionado no final da mistura.

Nas misturas contendo partículas de SBR-R do mesh 250, o melhor valor de resistência à tração na ruptura foi observado em composições em que o resíduo foi adicionado no final da mistura. Entretanto, o mesmo não ocorre nas misturas sem mesh selecionado, onde o maior valor de resistência à tração na ruptura foi observado para a composição onde o SBR-R foi adicionado no início.

Considerando que as diferenças entre os valores de resistência à tração na ruptura encontrados, (mesh 250 início = 1,068 MPa, mesh 250 final = 1,162 MPa e todo início = 1,538 MPa, todo final = 1,439 MPa) são pequenas, foram realizados testes de T-student para diferenciação de média. Os resultados encontrados nesse teste mostraram que os valores de resistência à tração na ruptura encontrados, para as misturas preparadas com partículas do mesh 250, são diferentes, apesar de serem bem próximos. O mesmo não se verifica para as misturas preparadas com partículas de resíduo sem mesh selecionado (todo), onde o teste de diferenciação de média T-student mostrou que os valores de resistência à tração na ruptura são iguais, ou seja, não há diferença na ordem de adição.

Acredita-se que, a adição do resíduo no final favorece uma maior reticulação da fase NBR, uma vez que o agente de vulcanização, assim como os aceleradores, terão um maior tempo de contato e uma maior dispersão na fase NBR do que na fase resíduo. Para comprovar esta hipótese foram realizadas análises de inchamento e calculada a densidade de ligações cruzadas destas misturas, Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados de Vr e densidade de ligações cruzadas em função do tamanho das partículas de SBR-R nas misturas NBR/SBR-R (100/30 phr).

| Propriedades | Mesh 250 | Todo | Ordem de adição |
|---|----------|----------|-----------------|
| Vr | 0,209962 | 0,219065 | Início |
| | 0,212541 | 0,219664 | Final |
| Densidade de ligações cruzadas (mol/cm ³) x 10 ⁵ | 4,7185 | 5,2945 | Início |
| | 4,8769 | 5,3341 | Final |

Com base nos resultados obtidos nesses ensaios, optou-se em adicionar as partículas de resíduo no final da mistura, conforme mostrado na Tabela 12.

Com o objetivo de estudar a influência do tamanho das partículas de material reciclado nas propriedades mecânicas das misturas com NBR, foram preparadas misturas contendo partículas retidas no mesh 170 (tamanho médio de 96,5 µm), partículas retidas no mesh 250 (tamanho médio de 75,5 µm) e misturas contendo todo o resíduo (tamanho médio de 180 µm), utilizando a formulação apresentada na Tabela 13. Como esta Dissertação tem como objetivo proposto avaliar o efeito de agentes compatibilizantes optou-se em realizar esses estudos incluindo, nesta etapa, o agente SBREP.

Os valores encontrados para as propriedades mecânicas, em função do tamanho das partículas da material reciclado (SBR-R), para as misturas NBR/SBR-R sem compatibilizante e com compatibilizante (SBREP), estão apresentadas nas Tabelas 21 e 22, respectivamente.

Tabela 21 – Propriedades mecânicas em função do tamanho das partículas de SBR-R nas misturas NBR/SBR-R sem SBREP

| Propriedades | Mesh 250 | Mesh 170 | Todo | Teor de SBR-R (phr) |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Tração na Ruptura (MPa) | 1,180 ± 0,04 ^(a) | 1,180 ± 0,04 ^(a) | 1,180 ± 0,04 ^(a) | 0 |
| | 1,181 ± 0,02 | 1,275 ± 0,06 | 1,284 ± 0,09 | 10 |
| | 1,162 ± 0,03 | 1,376 ± 0,04 | 1,439 ± 0,06 | 30 |
| Deformação na Ruptura (%) | 415,6 ± 20,77 ^(a) | 415,6 ± 20,77 ^(a) | 415,6 ± 20,77 ^(a) | 0 |
| | 371,1 ± 8,99 | 388,6 ± 32,54 | 380,4 ± 24,69 | 10 |
| | 477,5 ± 8,58 | 397,1 ± 15,38 | 441,6 ± 10,23 | 30 |

(a) Valores encontrados para amostra sem adição de carga (SBR-R)

Tabela 22 – Propriedades mecânicas em função do tamanho das partículas de SBR-R nas misturas NBR/SBR-R com 5 phr de SBREP

| Propriedades | Mesh 250 | Mesh 170 | Todo | Teor de SBR-R (phr) |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Tração na Ruptura (MPa) | 1,417 ± 0,12 ^(a) | 1,417 ± 0,12 ^(a) | 1,417 ± 0,12 ^(a) | 0 |
| | 1,347 ± 0,04 | N ^(b) | 1,512 ± 0,06 | 10 |
| | 1,243 ± 0,04 | 1,377 ± 0,07 | 1,776 ± 0,06 | 30 |
| Deformação na Ruptura (%) | 375,2 ± 39,14 ^(a) | 375,2 ± 39,14 ^(a) | 375,2 ± 39,14 ^(a) | 0 |
| | 325,0 ± 13,28 | N ^(b) | 366,3 ± 18,31 | 10 |
| | 408,8 ± 23,67 | 352,9 ± 21,06 | 341,5 ± 17,99 | 30 |

(a) Valores encontrados para amostra sem adição de carga (SBR-R)

(b) Não foram medidos

Os melhores resultados de resistência à tração na ruptura, para as misturas com e sem SBREP, foram encontrados para as misturas contendo partículas de resíduo sem mesh selecionado (todo).

Para amostras contendo partículas de resíduo retidas no mesh 250, com e sem SBREP, observa-se que a resistência à tração na ruptura diminui quando a quantidade de resíduo aumenta na mistura, o que não ocorre para as misturas preparadas com os demais tamanhos de partículas. O tamanho médio das partículas pertencentes ao mesh 250 são inferiores ao tamanho médio das partículas pertencentes ao mesh 170 e sem mesh selecionado. Esse resultado mostra que o reforço depende tanto da quantidade de carga, quanto do tamanho da partícula, ou seja, deve existir um tamanho ótimo para que determinadas propriedades se manifestem.

Comparando os resultados apresentados nas Tabelas 21 e 22, observa-se que os melhores valores de resistência à tração na ruptura foram obtidos nas misturas com agente compatibilizante contendo partículas de SBR-R sem mesh selecionado (todo). Nota-se um pequeno decréscimo na deformação na ruptura, para todas as composições estudadas, ao se adicionar o agente compatibilizante. Esse resultado pode ser atribuído ao tipo de interação promovida pelo agente compatibilizante SBREP.

Foram realizados testes de T-student para diferenciação das médias, os resultados mostraram que o valor de resistência à tração na ruptura, encontrado para as misturas preparadas com partículas de resíduo do mesh 170, é igual ao valor de resistência à tração na ruptura encontrado para as misturas preparadas sem mesh selecionado. Entretanto, os valores de resistência à tração na ruptura encontrados para as misturas com partículas do mesh 250 são diferentes dos valores encontrados para as misturas preparadas sem mesh selecionado, tanto para amostras sem e com agente compatibilizante SBREP.

Com base nesses resultados pode-se concluir que as misturas contendo todo o resíduo, ao invés de partículas de tamanho pré-selecionado, proporcionam melhores propriedades de resistência à tração na ruptura. Por isso, optou-se em utilizar todo o resíduo nas formulações desta Dissertação. Além disso, não seria necessária a etapa de separação granulométrica do resíduo, o que reduz o custo da operação.

6.2.2. Estudo da compatibilização reativa com o SBREP

Misturas de NBR/SBR-R sem e com SBREP foram preparadas segundo formulação apresentada nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.

6.2.2.1 Parâmetros de vulcanização

A Tabela 23 apresenta os parâmetros de vulcanização, torque mínimo (S'_{\min}), torque máximo (S'_{\max}), tempo ótimo de cura (t_{90}), o tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) e a diferença entre o torque máximo e o torque mínimo ($S'_{\max} - S'_{\min}$), que pode ser associado qualitativamente à densidade de ligação cruzada (CHOUGH & CHANG 1996; ISHIAKU *et al.*, 1998), correspondentes às misturas estudadas sem SBREP, obtidos a partir do analisador de processamento de borracha (RPA).

Analisando os valores dos parâmetros de cura encontrados para as composições não compatibilizadas, pode-se observar que o torque mínimo aumenta à medida que o teor de SBR-R aumenta e que todas as composições apresentaram valores de torque mínimo mais elevados do que a goma pura. O aumento do torque mínimo está associado a um aumento da viscosidade da mistura (ISHIAKU *et al.*, 1998; KIM *et al.*, 2000). Este aumento da viscosidade está associado ao fato da SBR reciclada (SBR-R) ser um material reticulado e conter cargas inorgânicas, logo, já era esperado que um aumento da quantidade de SBR-R na mistura provocasse um acréscimo na viscosidade.

Em relação ao torque máximo, observa-se um aumento neste parâmetro com a adição de SBR-R. O torque máximo está relacionado ao aumento da rigidez da matriz elastomérica

após a vulcanização e esta rigidez reflete não somente a presença de carga, como também a variação na quantidade de densidade de ligação cruzada (ISHIAKU *et al.*, 1998; KUCZKOWSKI 1989).

Tabela 23 – Parâmetros de vulcanização das misturas NBR/SBR-R sem SBREP

| SBR-R (phr) | S' máx (dNm) | S' mín (dNm) | S' máx-S' mín (dNm) | t ₉₀ (min) | t _{s1} (min) |
|----------------|-----------------|-----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0 | 11,570 ± 0,001 | 0,848 ± 0,001 | 10,722 ± 0,001 | 5,83 ± 0,01 | 2,52 ± 0,01 |
| 10 | 11,590 ± 0,001 | 0,992 ± 0,001 | 10,598 ± 0,001 | 5,26 ± 0,01 | 2,04 ± 0,01 |
| 30 | 12,750 ± 0,001 | 1,090 ± 0,001 | 11,660 ± 0,001 | 4,85 ± 0,01 | 1,54 ± 0,01 |
| 50 | 13,770 ± 0,001 | 1,593 ± 0,001 | 12,177 ± 0,001 | 3,65 ± 0,01 | 0,89 ± 0,01 |
| 70 | 15,010 ± 0,001 | 1,916 ± 0,001 | 13,094 ± 0,001 | 3,91 ± 0,01 | 0,82 ± 0,01 |
| 90 | 15,500 ± 0,001 | 2,120 ± 0,001 | 13,380 ± 0,001 | 3,65 ± 0,01 | 0,73 ± 0,01 |

Analisando os resultados referentes ao tempo de pré-vulcanização e ao tempo ótimo de cura, constata-se que a adição de material reciclado promoveu uma diminuição de ambos os parâmetros de cura. Além disso, a adição de SBR-R promove uma cura mais rápida do sistema quando comparado à goma pura. Comportamento semelhante foi observado por GIBALA e HAMED (1994) em estudos da adição de resíduos vulcanizados em composições de SBR, onde a aceleração do sistema foi associada à migração de aceleradores presentes no resíduo para a matriz SBR.

Aliada à migração de aceleradores da fase resíduo para a fase NBR, sugere-se que a presença de cargas inorgânicas, como sílica e carbonato, no resíduo de SBR também contribua para a aceleração da reação de vulcanização. Estudos realizados por WAGNER (1981) e OGUNNIYI (1988) mostram que a adição de cargas alcalinas, como carbonatos, em composições elastoméricas podem promover uma aceleração do sistema de vulcanização. A sílica é ácida e conhecida por retardar a vulcanização, porém esta se encontra em quantidade inferiores que o carbonato, e sendo este alcalino, pode compensar o efeito da sílica.

O efeito da adição do agente compatibilizante, SBREP, e da quantidade de resíduo no torque máximo das composições de NBR é mostrado na Figura 20.

Observa-se que o torque máximo aumenta com o aumento da quantidade de carga para ambas as misturas, com e sem compatibilizante. O aumento do torque máximo decorrente da adição de carga é um comportamento conhecido na literatura, como por exemplo, a adição de negro de fumo, sílica e outras cargas. Esse resultado é decorrente da tensão de cisalhamento exercida pelas partículas, agregados, que não se deformam contra a força exercida pelo rotor.

O valor mais elevado de torque máximo foi observado para as misturas contendo 90 phr de resíduo, com e sem SBREP. A adição de SBREP promove um pequeno aumento no torque máximo, exceto para as misturas contendo 50 e 70 phr de resíduo.

Analisando os resultados apresentados na Figura 21, observa-se um expressivo aumento no torque mínimo quando a quantidade de SBR-R aumenta, para ambas as misturas, com e sem SBREP. Durante a determinação do torque mínimo, as cadeias poliméricas encontram-se em regime de total fluidez. Quando partículas sólidas estão presentes, exercem uma tensão de cisalhamento adicional impedindo o escoamento das cadeias poliméricas. O resultado do balanço de forças nesse estado de fluidez traduz-se em um aumento do torque mínimo.

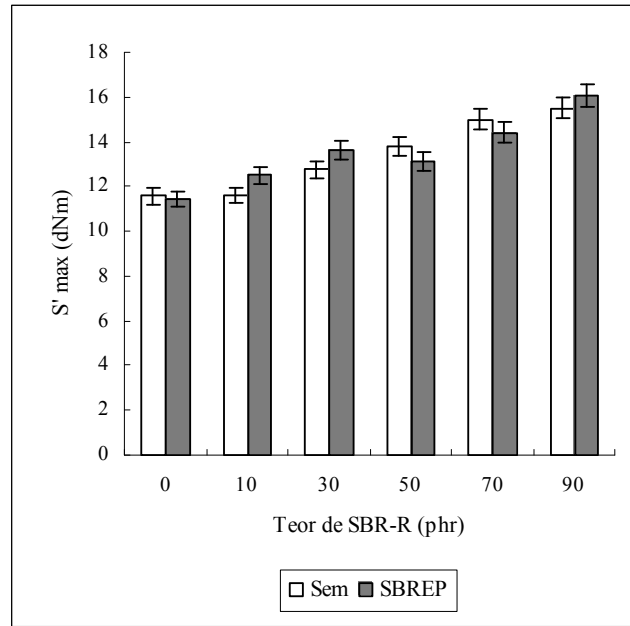


Figura 20 – Variação do torque máximo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

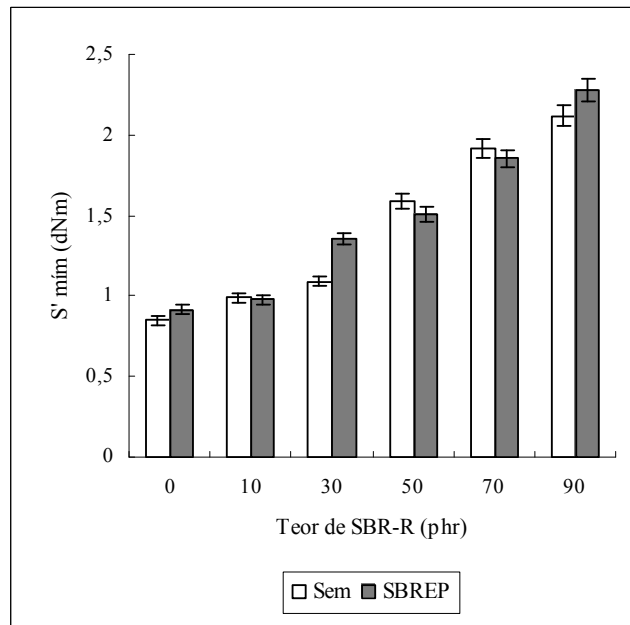


Figura 21 – Variação do torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

As misturas com SBREP apresentaram maiores valores de torque mínimo, exceto para misturas contendo 10, 50 e 70 phr de SBR-R. Um aumento no valor do torque mínimo sugere uma maior interação carga-carga, acarretando um aumento na viscosidade do sistema.

Sugere-se que nas composições onde houve o aumento do torque máximo esteja havendo uma maior interação entre as fases contribuindo para um maior grau de reticulação, expresso pelo maior valor de $S'_{\text{máx}} - S'_{\text{mín}}$, como está apresentado na Figura 22.

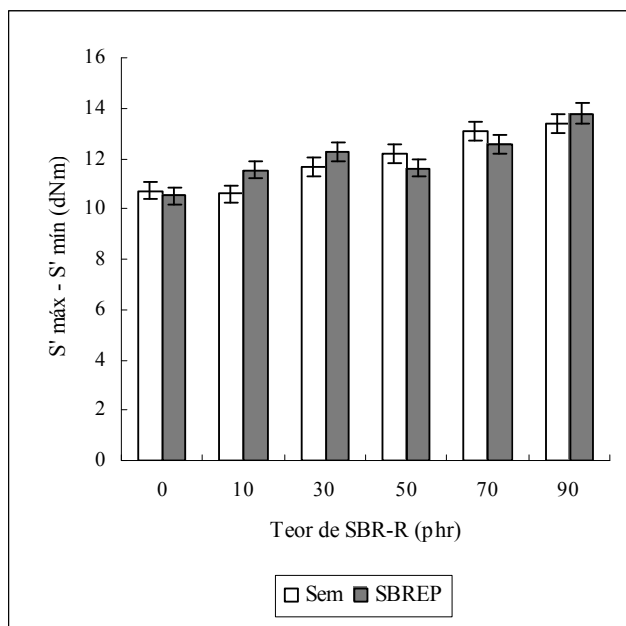


Figura 22 – Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

A Figura 23 mostra a variação do tempo ótimo de cura com a composição das misturas NBR/SBR-R com e sem SBREP. Observa-se que o tempo ótimo de cura diminui com a adição de resíduo mesmo para as amostras compatibilizadas. Porém, quando comparamos as misturas com e sem SBREP, para um mesmo teor de resíduo, observamos que os valores do tempo ótimo de cura para a composição contendo SBREP é ligeiramente maior, o que sugere que a adição de compatibilizante contribui para uma reação de cura mais lenta quando comparado com composições sem SBREP.

Analisando o comportamento do tempo de pré-cura em função do teor de SBR-R, Figura 24, observa-se um comportamento semelhante ao observado para o tempo ótimo de cura. Quando o teor de SBR-R aumenta, constata-se uma diminuição do valor de t_{s1} . Comparando os resultados encontrados para as misturas com e sem SBR-R, observa-se que para misturas com teores inferiores a 30 phr de SBR-R, a presença de 5 phr de SBR-EP promove uma aceleração no início das reações de vulcanização, enquanto que, para teores superiores a 30 phr a presença de SBREP não altera o tempo de pré-cura.

Este parâmetro é uma das variáveis críticas relacionadas ao processo de cura. Composições com valores mais altos de pré-cura apresentam, conseqüentemente, uma maior resistência à pré-vulcanização (ISHIAKU *et al.*, 1998; KUCZKOWSKI 1989; CORAN, 1995). A importância da resistência à pré-vulcanização está no fato de que o processamento requer tempos consideráveis a elevadas temperaturas, permitindo uma maior segurança durante as etapas de processamento. Além disso, maiores tempos de pré-cura contribuem para uma maior segurança na estocagem das composições, pois reduz a tendência à ocorrência de reversão (KUCZKOWSKI 1989; CORAN, 1995).

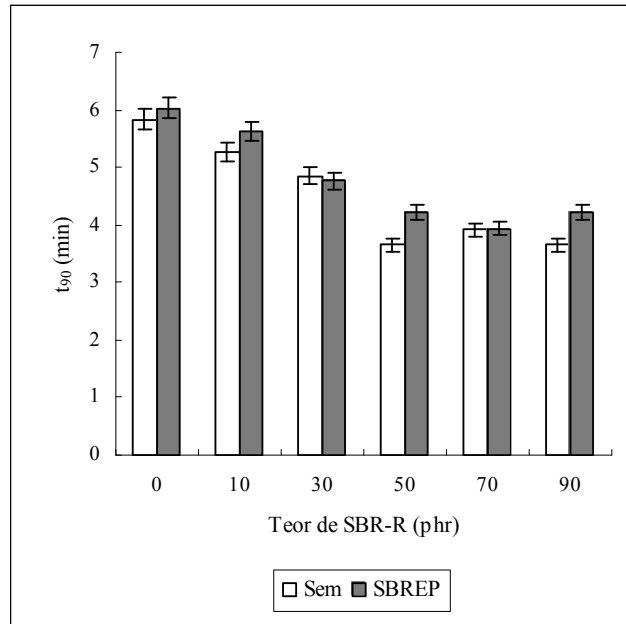


Figura 23 – Variação do tempo ótimo de cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

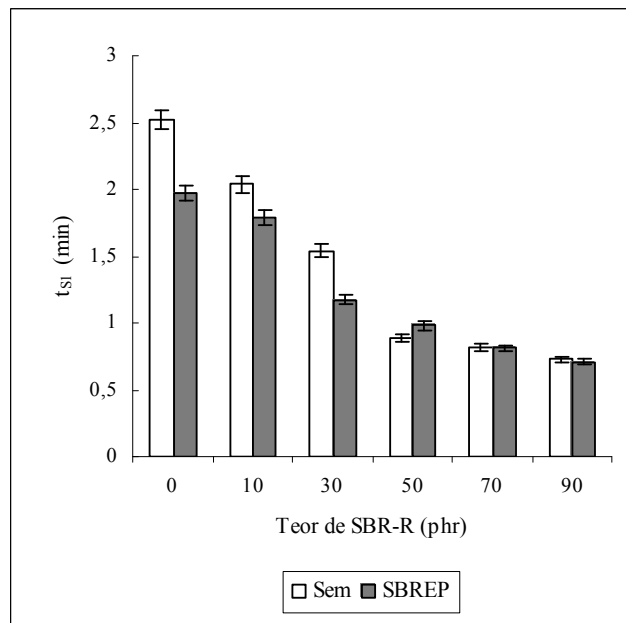


Figura 24 – Variação do tempo de pré cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

6.2.2.2 Propriedades mecânicas das misturas NBR/SBR-R compatibilizadas com SBREP

O efeito da adição de resíduo de SBR-R nas propriedades mecânicas de resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura, para amostras com e sem SBREP é apresentado

nas Figuras 25 e 26, respectivamente. Os valores relacionados a essas propriedades são apresentados na Tabela 24.

Variando-se a concentração de SBR-R nas composições de NBR estudadas, observa-se que todas as misturas apresentam valores superiores de resistência à tração na ruptura quando comparados a goma pura. Observa-se ainda que os valores de resistência à tração na ruptura aumentam à medida que se aumenta a concentração de material reciclado na mistura até 70 phr, para as misturas não compatibilizadas. A partir desta concentração, verifica-se uma redução da resistência à tração na ruptura. Isso sugere que o teor ótimo de material reciclado, até o qual é possível se observar um aumento na resistência à tração na ruptura é 70 phr, para mistura não compatibilizada. Provavelmente, até 70 phr, a dispersão do material reciclado moído na matriz elastomérica é favorecida, o que garante uma boa interação entre as fases (BOONSTRA, 1979; ISHIAKU, 1998). Acima de 70 phr, o decréscimo no valor de resistência à tração na ruptura pode ser atribuído ao aumento da tendência à formação de agregados das partículas do material reciclado, o que compromete a interação entre as fases, constituídas pelo material reciclado e a matriz elastomérica.

Observa-se um valor máximo para a deformação na ruptura em 30 phr ($\epsilon = 441,6\%$) e um decréscimo na deformação na ruptura com o aumento da quantidade de resíduo (Figura 26). Com base em alguns resultados observados na literatura, o aumento da quantidade de material reticulado e de cargas como sílica e carbonatos, que estão presentes na composição do resíduo, favorece a redução da deformação na ruptura, devido à baixa capacidade dessas cargas sofrerem deformação sobre tensão (POH *et al.*, 2002).

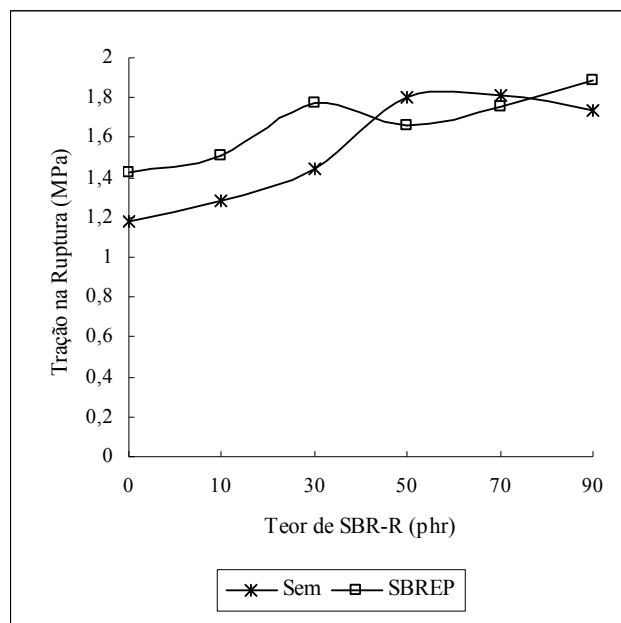


Figura 25 – Variação da resistência à tração na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

Com relação às misturas compatibilizadas, constata-se um aumento da resistência à tração na ruptura com a adição de 5 phr de SBREP, para teores de resíduo até 30 phr. Para teores de 50 e 70 phr de SBR-R, os valores de resistência à tração na ruptura foram inferiores aos das misturas com os mesmos teores de resíduo, porém sem compatibilizante. O valor da resistência à tração na ruptura tornou a ser superior para misturas com SBREP para composições contendo 90 phr de resíduo.

Os valores de deformação na ruptura, Figura 26, para as misturas compatibilizadas foram inferiores aos das misturas sem SBREP. Este resultado pode ser atribuído ao tipo de interação promovida pelo agente compatibilizante e o resíduo SBR-R. Os grupamentos epóxidos presentes no agente compatibilizantes são de natureza pouco flexível, o que diminui a elasticidade da mistura.

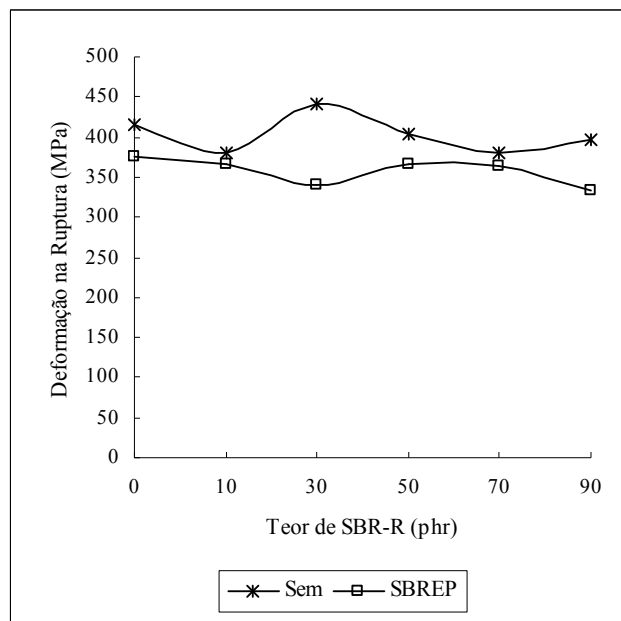


Figura 26 – Variação da resistência à deformação na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

A força de interação que ocorre entre a SBR epoxidada e o resíduo de SBR-R, mais diretamente com a sílica presente no resíduo, pode ser atribuída à formação de pontes de hidrogênio ou ligações químicas formadas após a abertura do anel do grupamento epóxi e ligações covalentes (ROCHA *et al.* 2006). Um esquema proposto deste mecanismo é apresentado na Figura 27.

GEORGE e colaboradores (2002) observaram que nas misturas contendo ENR 25% e ENR 50% mol de grupos epoxídicos não ocorrem variação nas propriedades mecânicas das amostras com negro de fumo. Entretanto, com a sílica foi observado um aumento dessas propriedades, o qual foi atribuído às interações dos grupos epóxi com a superfície da sílica.

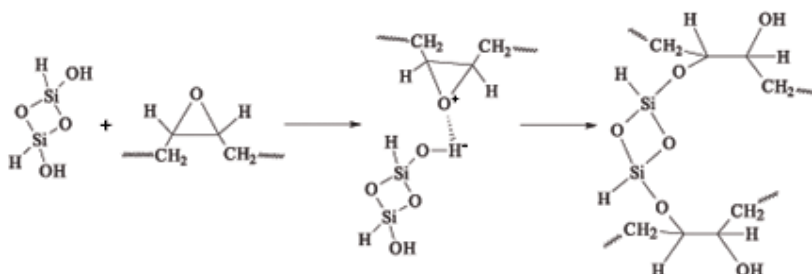


Figura 27 – Esquema de um mecanismo proposto para a interação SBR epoxidada – sílica (ROCHA *et al.*, 2006)

Tabela 24 – Propriedades mecânicas nas variações das misturas NBR

| SBR-R/SBREP (phr) | Tração na Ruptura (MPa) | Deformação na Ruptura (%) | Módulo a 100% (MPa) |
|----------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------|
| 0/0 | 1,180 ± 0,04 | 415,6 ± 20,77 | 0,688 ± 0,01 |
| 10/0 | 1,284 ± 0,09 | 380,0 ± 24,69 | 0,752 ± 0,01 |
| 30/0 | 1,439 ± 0,06 | 441,6 ± 10,23 | 0,753 ± 0,03 |
| 50/0 | 1,804 ± 0,09 | 403,3 ± 20,27 | 0,886 ± 0,04 |
| 70/0 | 1,808 ± 0,05 | 379,2 ± 22,70 | 0,869 ± 0,01 |
| 90/0 | 1,735 ± 0,08 | 396,5 ± 18,43 | 0,817 ± 0,03 |
| 0/5 | 1,417 ± 0,12 | 375,2 ± 39,14 | 0,716 ± 0,01 |
| 10/5 | 1,512 ± 0,06 | 366,3 ± 18,31 | 0,800 ± 0,01 |
| 30/5 | 1,776 ± 0,06 | 341,5 ± 17,99 | 0,898 ± 0,01 |
| 50/5 | 1,665 ± 0,08 | 367,0 ± 19,28 | 0,884 ± 0,01 |
| 70/5 | 1,752 ± 0,08 | 363,0 ± 18,89 | 0,896 ± 0,01 |
| 90/5 | 1,887 ± 0,06 | 333,0 ± 16,01 | 0,956 ± 0,02 |

O módulo a 100% aumenta com o acréscimo da material reciclado nas misturas com e sem SBREP, porém, as misturas compatibilizadas apresentaram módulos mais elevados. O módulo está relacionado à rigidez da composição elastomérica, bem como a dureza e a densidade de ligações cruzadas das misturas.

A Tabela 25 mostra os dados das propriedades de dureza, densidade e da densidade de ligações cruzadas para as misturas com e sem SBREP.

Tabela 25 – Valores de dureza, densidade e densidade de ligações cruzadas para as misturas NBR/SBR com e sem SBREP

| SBR/SBREP (phr) | Dureza (Shore A) | Densidade (g/cm ³) | Densidade de ligações cruzadas (mol/cm ³) (x 10 ⁵) |
|--------------------|---------------------|-----------------------------------|--|
| 0/0 | 39,3 ± 0,1 | 1,0239 ± 0,0002 | 3,6884 ± 0,0001 |
| 10/0 | 40,8 ± 0,1 | 1,0671 ± 0,0003 | 4,7829 ± 0,0001 |
| 30/0 | 44,4 ± 0,1 | 1,1342 ± 0,0001 | 5,3338 ± 0,0002 |
| 50/0 | 47,2 ± 0,1 | 1,1847 ± 0,0002 | 5,9909 ± 0,0001 |
| 70/0 | 49,2 ± 0,1 | 1,2446 ± 0,0002 | 6,5182 ± 0,0001 |
| 90/0 | 50,4 ± 0,1 | 1,3021 ± 0,0003 | 6,5124 ± 0,0002 |
| 0/5 | 40,3 ± 0,1 | 1,0626 ± 0,0005 | 3,5866 ± 0,0001 |
| 10/5 | 41,0 ± 0,1 | 1,0663 ± 0,0004 | 5,0840 ± 0,0003 |
| 30/5 | 44,7 ± 0,1 | 1,1371 ± 0,0002 | 5,4180 ± 0,0001 |
| 50/5 | 48,5 ± 0,1 | 1,1868 ± 0,0003 | 5,6589 ± 0,0002 |
| 70/5 | 51,0 ± 0,1 | 1,2367 ± 0,0002 | 6,0025 ± 0,0002 |
| 90/5 | 53,0 ± 0,1 | 1,2769 ± 0,0004 | 6,7883 ± 0,0001 |

Observa-se um aumento do valor da dureza e da densidade com o aumento da quantidade de resíduo, para as misturas com e sem SBREP. Tal fato pode ser atribuído ao aumento da adição de material reticulado (SBR-R) à mistura. As composições contendo SBREP apresentam valores de dureza ligeiramente superiores aos das amostras sem SBREP.

A densidade das composições contendo SBREP são superiores às amostras sem SBREP, exceto para as amostras com 70 e 90 phr de SBR-R.

Observa-se um aumento na densidade de ligações cruzadas com o aumento da quantidade de SBR-R nas misturas, o que pode estar relacionado com a própria natureza química do material adicionado, ou ao fato de haver uma interação entre a sílica e algum componente da mistura, contribuindo como uma fonte adicional de ligações cruzadas. As

amostras compatibilizadas com SBREP possuem valores de densidade de ligações cruzadas superiores ao apresentados nas amostras não compatibilizadas, exceto para as composições contendo 50 e 70 phr de resíduo. Os valores de densidade de ligações cruzadas corroboram os resultados de resistência à tração na ruptura apresentados na Tabela 24.

A quantidade de ligação cruzada nas misturas vulcanizadas também pode ser estimado a partir de dados de fração de volume de borracha na rede inchada, V_r . Quanto maior o valor de V_r , maior será o grau de reticulação. A Figura 28 apresenta os valores de V_r , em função do teor de SBR-R, das misturas com e sem SBREP. Observa-se que os valores de V_r aumentam com a quantidade de SBR-R. Este resultado reflete os resultados encontrados para densidade de ligações cruzadas e resistência à tração e deformação na ruptura das misturas estudadas.

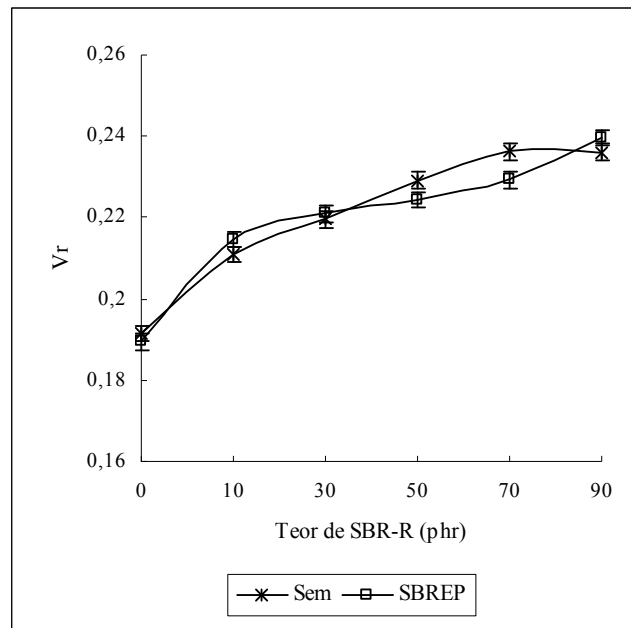


Figura 28 – Efeito da adição de resíduo e da adição de SBREP no grau de inchamento de misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

A quantidade de borracha extraída é mostrada na Figura 29. Observa-se que até 30 phr, as misturas sem SBREP apresentam maiores quantidades de material extraído, confirmando uma menor reticulação para estas composições. Comparando os valores de V_r apresentados na Figura 28 com a proporção de borracha não reticulada na Figura 29, observa-se que a presença de SBREP nas misturas com até 30 phr de SBR-R aumenta o teor de reticulação para estas misturas.

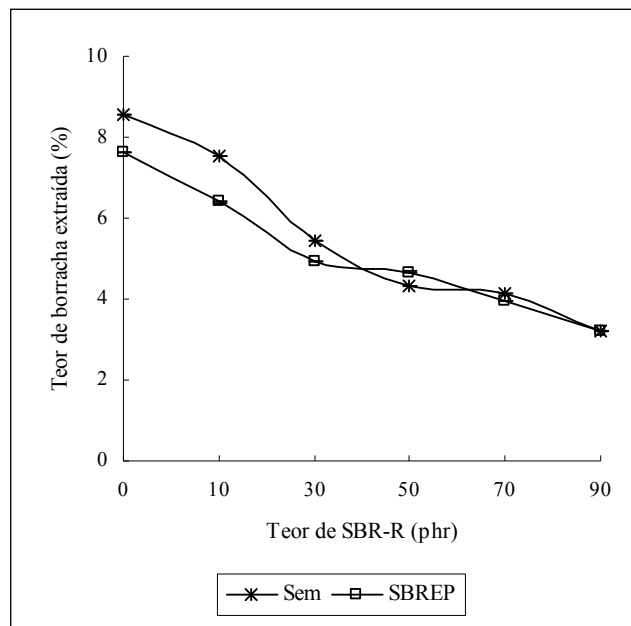


Figura 29 – Teor de borracha extraída durante as experiências com inchamento das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

É interessante notar que para teor igual ou superior a 50 phr, a presença de SBREP praticamente não influencia na quantidade de material extraído. Este resultado pode ser atribuído à maior quantidade de carga, presente na mistura, que atua como um efeito de blindagem impedindo que o solvente penetre para extração efetiva do material.

Resistência ao Rasgamento

Os resultados dos ensaios de resistência ao rasgamento das misturas são mostrados na Figura 30. Em geral, todas as composições, sem SBREP, apresentaram valores superiores ao da goma pura, ou seja, a adição de SBR-R promove uma melhora na resistência ao rasgamento. Além disso, observa-se um crescente aumento na resistência ao rasgamento até 50 phr, e acima deste teor de resíduo, os valores de resistência ao rasgamento são praticamente iguais.

Para as composições contendo SBREP, observa-se que apenas nas composições com teores de 30 e 50 phr os valores são inferiores aos encontrados, para os mesmos teores, porém sem SBREP. Observa-se que não há um comportamento padrão seguido pelas misturas no que diz respeito à resistência ao rasgamento.

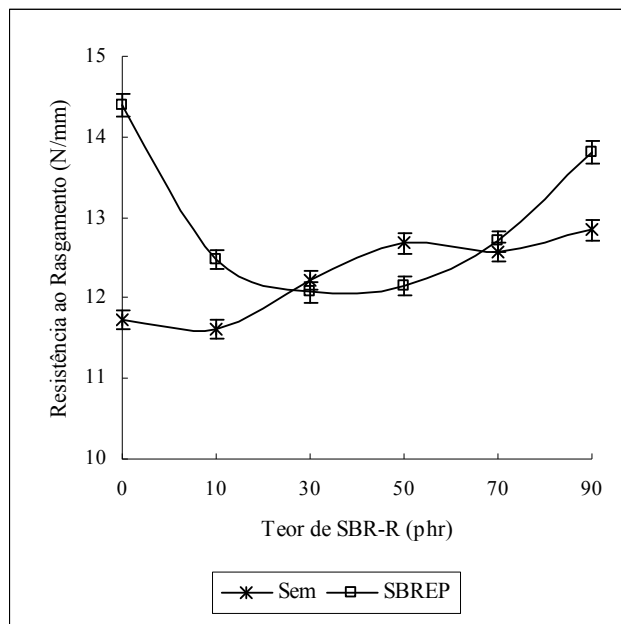


Figura 30 – Variação da resistência ao rasgamento com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBREP

6.2.2.3 Propriedades mecânicas após ensaio de envelhecimento

A Tabela 26 apresenta os resultados de propriedades mecânicas das misturas, com e sem SBREP, antes e após o tratamento de envelhecimento em estufa com circulação forçada de ar a 70°C durante 72 horas. As variações percentuais das propriedades após o envelhecimento, $\Delta\tau$, $\Delta\varepsilon$ e ΔD , são correspondentes à resistência à tração na ruptura, deformação na ruptura e dureza, respectivamente.

Nas misturas não compatibilizadas houve uma melhora na resistência à tração na ruptura, exceto para a composição contendo 50 phr de SBR-R. Sugerindo que esteja ocorrendo pós-cura. Para as misturas compatibilizadas com SBREP um decréscimo na resistência à tração na ruptura foi observado para as misturas contendo 30, 50 e 70 phr de SBR-R. Apesar de essas diferenças serem muito pequenas e considerando o teste estatístico T-student, pode-se dizer que, praticamente não ocorre pós-cura quando o agente compatibilizante está presente na mistura.

Comparando os valores de deformação na ruptura antes e após o ensaio de envelhecimento, $\Delta\varepsilon$, nota-se que há uma perda dessa propriedade decorrente da oxidação do material. O aumento da resistência à tração na ruptura associado à diminuição da deformação na ruptura pode estar associado à reação de pós-cura. Entretanto, a diminuição dessas duas propriedades está associada à perda oxidativa do material.

Em relação às propriedades de dureza, observa-se um aumento dessa propriedade após ensaio de envelhecimento para todas as composições estudadas. Este resultado leva a crer que esta propriedade depende não somente da formação ou destruição entre as cadeias poliméricas, mas depende também do tipo e quantidade de carga presente no material. A degradação ou não do material pode alterar a morfologia da mistura fazendo com que as cargas migrem para a superfície aumentando a dureza do material.

Tabela 26 – Propriedades mecânicas nas variações das misturas NBR envelhecida

| SBR-R/SBREP (phr) | Tração na Ruptura (MPa) | $\Delta\tau$ (%) | Deformação na Ruptura (%) | $\Delta\varepsilon$ (%) | Dureza (Shore A) | ΔD (%) |
|-------------------|---------------------------------------|------------------|---|-------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 0/0 | 1,180 ± 0,04 (1,271 ± 0,04) | 7,71 | 415,6 ± 20,77 (344,9 ± 26,63) | -17,01 | 39,3 ± 0,1 (42,0 ± 0,1) | 6,87 |
| 10/0 | 1,284 ± 0,09 (1,399 ± 0,03) | 8,95 | 380,0 ± 24,69 (363,4 ± 13,81) | -4,36 | 40,8 ± 0,1 (43,0 ± 0,1) | 5,39 |
| 30/0 | 1,439 ± 0,06 (1,514 ± 0,08) | 5,21 | 441,6 ± 10,23 (353,4 ± 15,60) | -19,97 | 44,4 ± 0,1 (48,0 ± 0,1) | 8,10 |
| 50/0 | 1,804 ± 0,09 (1,713 ± 0,08) | -5,04 | 403,3 ± 20,27 (365,8 ± 24,77) | -9,29 | 47,2 ± 0,1 (52,0 ± 0,1) | 10,16 |
| 70/0 | 1,808 ± 0,05 (1,867 ± 0,06) | 3,26 | 379,2 ± 22,70 (354,7 ± 16,90) | -6,46 | 49,2 ± 0,1 (53,0 ± 0,1) | 7,72 |
| 90/0 | 1,735 ± 0,08 (1,806 ± 0,08) | 4,09 | 396,5 ± 18,43 (359,0 ± 15,18) | -9,45 | 50,4 ± 0,1 (55,0 ± 0,1) | 9,12 |
| 0/5 | 1,417 ± 0,12 (1,439 ± 0,06) | 1,12 | 375,2 ± 39,14 (348,1 ± 30,38) | -7,22 | 40,3 ± 0,1 (44,0 ± 0,1) | 9,18 |
| 10/5 | 1,512 ± 0,06 (1,574 ± 0,09) | 4,10 | 366,3 ± 18,31 (331,2 ± 26,95) | -9,58 | 41,0 ± 0,1 (47,0 ± 0,1) | 14,63 |
| 30/5 | 1,776 ± 0,06 (1,600 ± 0,10) | -9,90 | 341,5 ± 17,99 (279,7 ± 26,03) | -18,09 | 44,7 ± 0,1 (49,0 ± 0,1) | 9,61 |
| 50/5 | 1,665 ± 0,08 (1,626 ± 0,04) | -2,34 | 367,0 ± 19,28 (321,9 ± 12,98) | -12,28 | 48,5 ± 0,1 (53,0 ± 0,1) | 9,21 |
| 70/5 | 1,752 ± 0,08 (1,730 ± 0,09) | -1,25 | 363,0 ± 18,89 (311,9 ± 20,01) | -14,24 | 51,0 ± 0,1 (54,0 ± 0,1) | 5,88 |
| 90/5 | 1,887 ± 0,06 (1,900 ± 0,1) | 0,68 | 333,0 ± 16,01 (298,0 ± 20,92) | -10,51 | 53 ± 0,1 (56,0 ± 0,1) | 5,66 |

() Propriedades após ensaio de envelhecimento; $\Delta\tau$ Variação da resistência á tração na ruptura, $\Delta\varepsilon$ Variação da resistência á deformação na ruptura; ΔD Variação da propriedade de dureza

ADHIKARI e colaboradores (2000) relataram que uma das vantagens da utilização de resíduo elastomérico como carga é a manutenção das propriedades físico-mecânicas da mistura após ensaio de envelhecimento.

6.2.2.4 Caracterização das misturas NBR/SBR-R: análise termogravimétrica

A degradação térmica das misturas contendo 50 phr de resíduo SBR-R, com e sem SBREP, foram realizadas utilizando a técnica de termogravimetria (TG). Após a realização dos ensaios foram obtidos os termogramas apresentados na Figura 31, onde constata-se o efeito provocado pela adição do agente compatibilizante na mistura NBR/SBR-R (50 phr), observa-se que a adição de 5 phr de SBREP não confere à mistura maior resistência térmica quando comparado com a mistura não compatibilizada.

As temperaturas inicial e final de decomposição são mostradas na Tabela 27. Analisando os valores encontrados, observa-se que a amostra contendo SBREP começa a degradar mais tardiamente que a mistura sem o compatibilizante. Este resultado pode ser atribuído à maior proteção da fase elastomérica decorrente da interação polímero-carga. Supõe-se que os radicais livres formados durante a degradação tenham mais dificuldades de propagar e intensificar a quebra das cadeias, uma vez que, as partículas de SBR-R, estão mais dispersas e as cadeias de NBR mais cercadas de partículas de SBR-R. Essa proteção é mais efetiva com o SBREP, pois se supõe que as partículas de SBR-R se agrupam mais fortemente com as partículas funcionalizada pelo grupo epoxídico. Na mistura sem compatibilizante, as cargas formam agregados isolados de baixa adesão com as cadeias poliméricas, as quais ficam

mais expostas, facilitando a degradação. Reportando aos resultados de morfologia, nota-se que na amostra sem compatibilizante, o aspecto morfológico é caracterizado por várias partículas de tamanho maiores, dispersas na matriz de NBR. Observa-se também o descolamento de algumas partículas dessas superfícies, caracterizando a baixa adesão. Entretanto, a morfologia da mistura com SBREP, se apresenta mais dispersa com partículas menores e mais aderida à superfície.

Quando a temperatura aumenta, a cinética de degradação torna-se acentuada, devido à alta energia interna e todo material começa a degradar de forma semelhante.

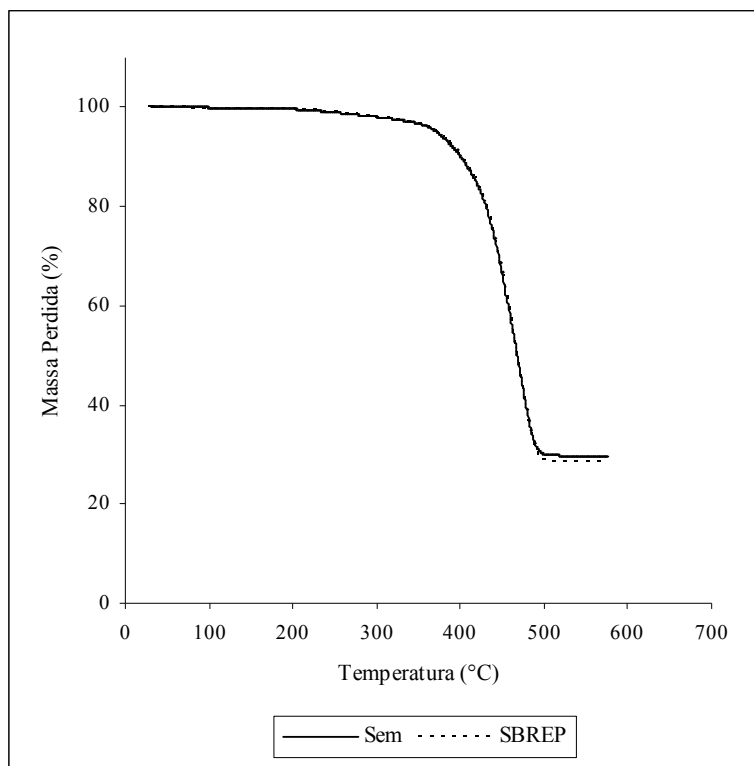


Figura 31 – Termograma da mistura NBR/SBR-R (50 phr), em função da compatibilização

Tabela 27 – Resultados obtidos pela análise termogravimétrica das misturas NBR/SBR-R (50 phr) com e sem SBREP

| SBR-R/SBREP (phr) | Temperatura inicial de degradação (°C) | Temperatura final de degradação (°C) | Resíduo (%) |
|-------------------|--|--------------------------------------|-------------|
| 50/0 | 305,26 | 517,76 | 29,56 |
| 50/5 | 331,65 | 517,65 | 28,26 |

6.2.3 Estudo da compatibilização não reativa com SBRSD

Misturas de NBR/SBR-R sem e com SBRSD foram preparadas segundo formulação apresentada nas Tabelas 14 e 16, respectivamente.

6.2.3.1 Parâmetros de vulcanização

A variação do torque máximo e do torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD, podem ser visualizados nas Figura 32 e 33, respectivamente.

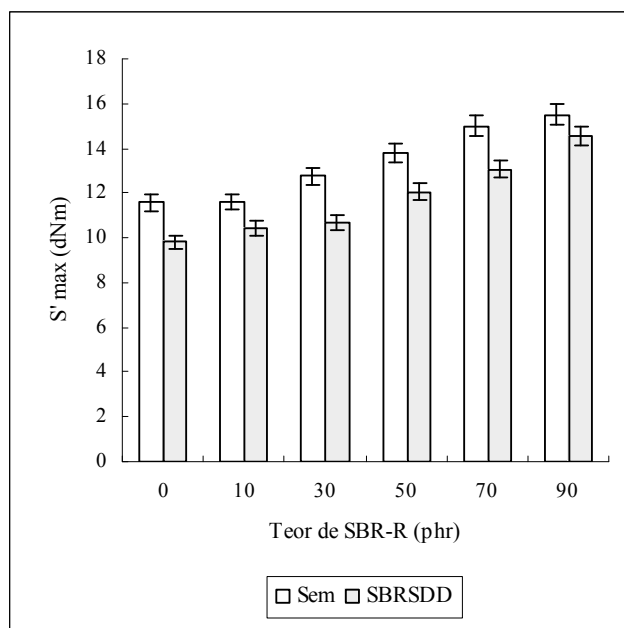


Figura 32 – Variação do torque máximo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD

Observam-se valores de torque máximo inferiores para as misturas compatibilizadas com SBRSD quando comparadas com as misturas sem compatibilizantes. Este resultado pode ser atribuído a uma melhor dispersão do resíduo de SBR-R promovida pelo SBRSD. Acredita-se que o grupo dodecilmercaptana, funcionalizado na SBR, possa atuar como um surfactante, melhorando a dispersão da carga.

As misturas compatibilizadas com SBRSD apresentaram valores de torque mínimo semelhantes aos observados nas misturas sem compatibilizantes, não sendo possível inferir sobre a dispersão/solubilização dos ingredientes, uma vez que o torque mínimo é um indicativo sobre a qualidade do processamento.

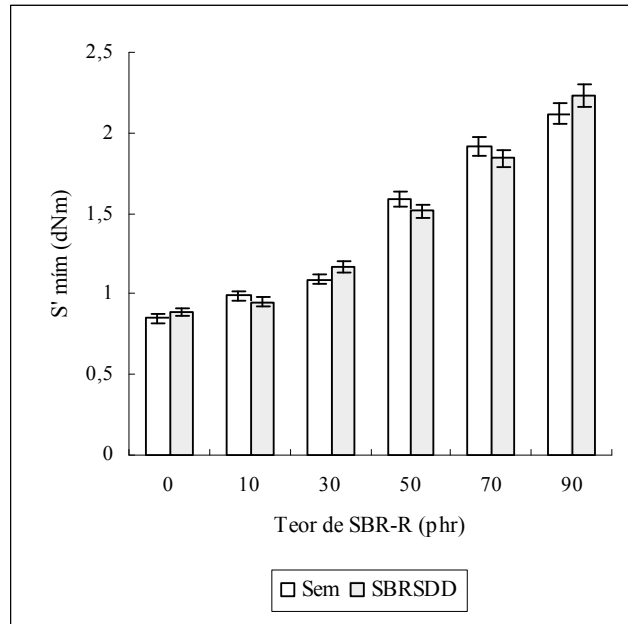


Figura 33 – Variação do torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSDD

A diferença entre o torque máximo e o torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSDD é mostrada na Figura 34. Observa-se que as misturas compatibilizadas com SBRSDD apresentaram menores valores de diferença entre o torque máximo e o torque mínimo, o que sugere uma menor densidade de ligações cruzadas nessas misturas, quando comparadas com as misturas não compatibilizadas.

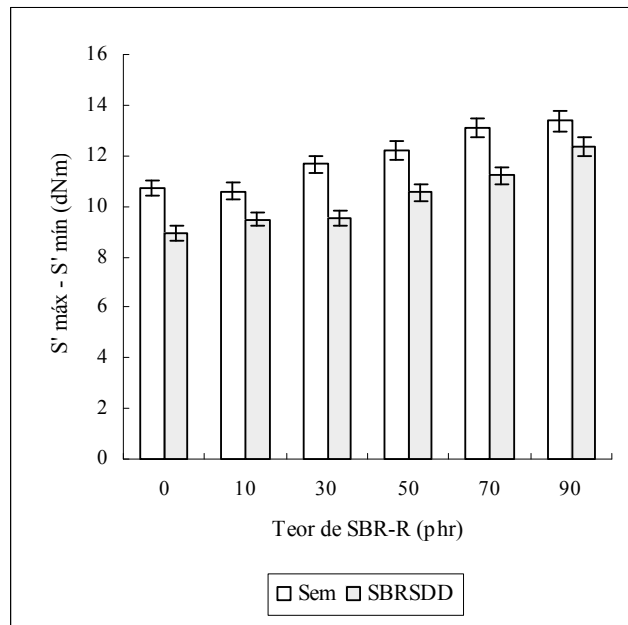


Figura 34 – Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSDD

A Figura 35 mostra a variação do tempo ótimo de cura com a composição das misturas NBR/SBR-R com e sem SBRSD. A adição de SBRSD, assim como observado com a adição de SBREP, Figura 23, também contribui para uma reação de cura mais lenta. Acredita-se que, à medida que se adiciona carga (SBR-R) juntamente com o SBRSD, a dispersão de todos os componentes da mistura é melhorada. Isso facilita tanto a reação para formação dos ativadores, reação entre o ácido esteárico com o zinco, como também reações laterais que podem acarretar uma diminuição da velocidade de cura. Nesse caso específico à dispersão facilita a interação da sílica com o estearato de zinco, reduzindo sua disponibilidade para o prosseguimento da reação de vulcanização. Como resultado, observa-se um aumento do tempo ótimo de cura. Resultado igual foi observado por COSTA e colaboradores (2003), em seus estudos com cinza da casca do arroz.

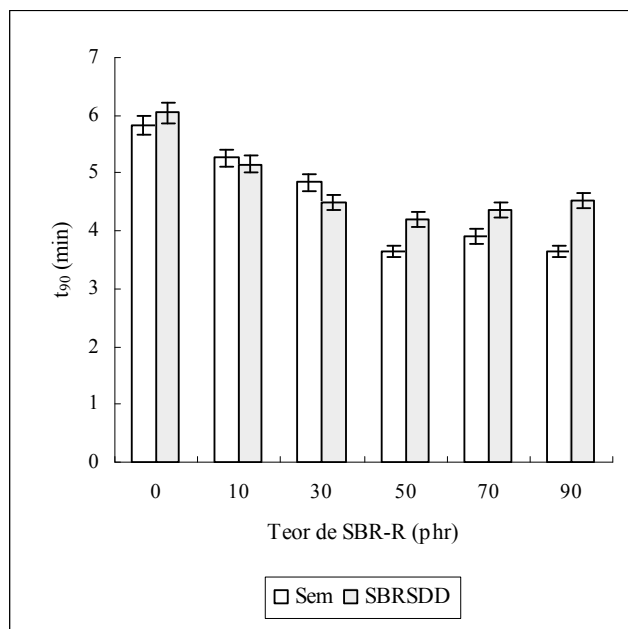


Figura 35 – Variação do tempo ótimo de cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD

Quanto ao tempo de pré-cura, Figura 36, a adição de SBRSD, assim como visto anteriormente na adição de SBREP, Figura 24, também promove uma diminuição no tempo de pré-cura para composições até 30 phr. Acima deste teor de resíduo, as misturas compatibilizadas apresentaram valores de tempo de pré-cura semelhantes aos observados nas misturas sem compatibilizantes.

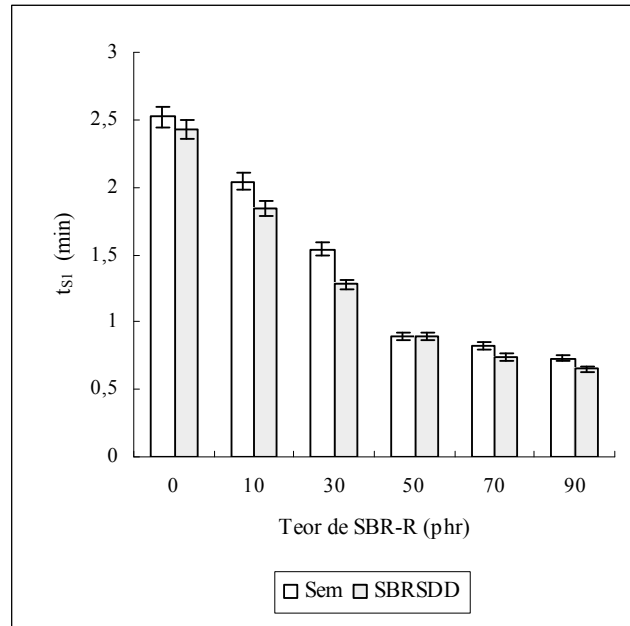


Figura 36 – Variação do tempo de pré cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSDD

6.2.3.2 Propriedades mecânicas das misturas NBR/SBR-R compatibilizadas com SBRSDD

O efeito da adição de resíduo de SBR-R nas composições de NBR nos valores de resistência à tração na ruptura e deformação na ruptura para amostras com e sem SBRSDD é apresentado nas Figuras 37 e 38, respectivamente. Os valores dessas propriedades são apresentados na Tabela 28.

Observa-se um aumento na resistência à tração na ruptura com a adição de 5 phr de SBRSDD para todas as composições estudadas, exceto para amostra contendo 50 phr de resíduo, sendo o melhor resultado obtido nas composições de 90 phr de resíduo de SBR-R. Este resultado sugere uma maior interação entre a carga e a matriz elastomérica, proporcionada pela ação do compatibilizante.

Os valores de deformação na ruptura, Figura 38, para as misturas compatibilizadas contendo carga, foram superiores, na maioria das composições estudadas, aos das misturas não compatibilizadas contendo carga, exceto para amostra contendo 90 phr de resíduo. O aumento desta propriedade está relacionado à natureza do agente compatibilizante utilizado, uma vez que a cadeia formada com 12 carbonos, presente no agente compatibilizante, é de natureza bem flexível, conferindo uma maior elasticidade à mistura.

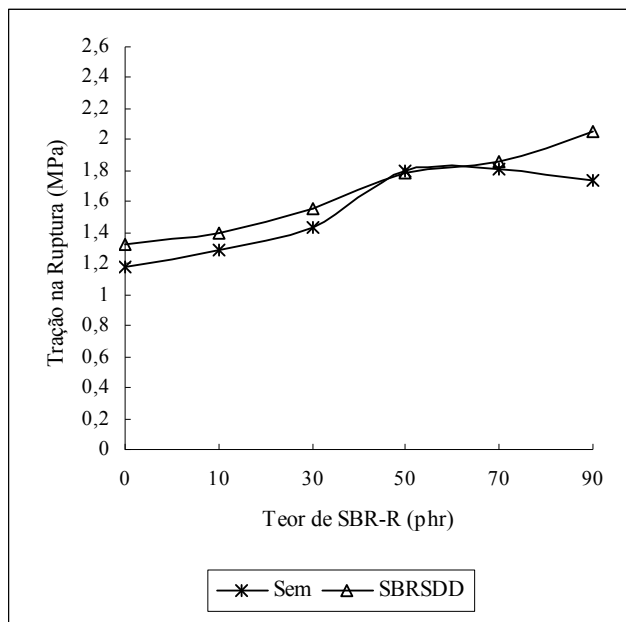


Figura 37 – Variação da resistência à tração na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD

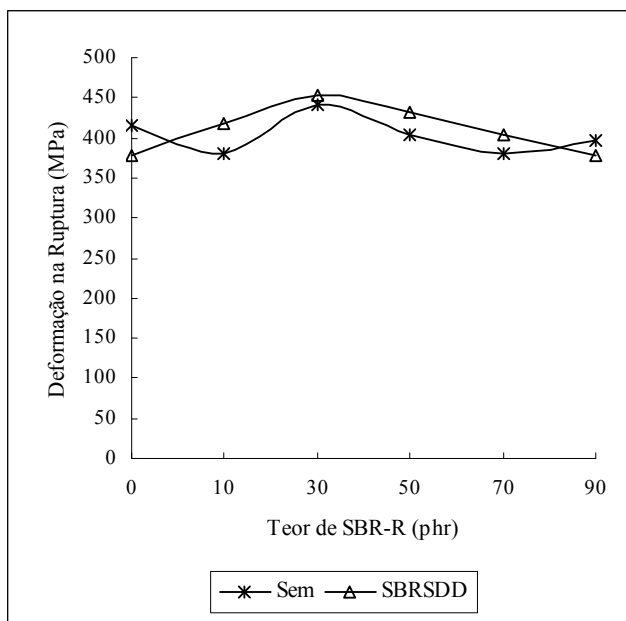


Figura 38 – Variação da deformação na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSD

Tabela 28 – Propriedades mecânicas nas variações das misturas NBR

| SBR-R/SBRSDD (phr) | Tração na Ruptura (MPa) | Deformação na Ruptura (%) | Módulo a 100% (MPa) |
|-----------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------|
| 0/0 | 1,180 ± 0,04 | 415,6 ± 20,77 | 0,688 ± 0,01 |
| 10/0 | 1,284 ± 0,09 | 380,0 ± 24,69 | 0,752 ± 0,01 |
| 30/0 | 1,439 ± 0,06 | 441,6 ± 10,23 | 0,753 ± 0,03 |
| 50/0 | 1,804 ± 0,09 | 403,3 ± 20,27 | 0,886 ± 0,04 |
| 70/0 | 1,808 ± 0,05 | 379,2 ± 22,70 | 0,869 ± 0,01 |
| 90/0 | 1,735 ± 0,08 | 396,5 ± 18,43 | 0,817 ± 0,03 |
| 0/5 | 1,321 ± 0,03 | 377,1 ± 20,58 | 0,677 ± 0,01 |
| 10/5 | 1,398 ± 0,01 | 418,2 ± 14,08 | 0,721 ± 0,01 |
| 30/5 | 1,577 ± 0,06 | 454,1 ± 15,43 | 0,757 ± 0,01 |
| 50/5 | 1,786 ± 0,05 | 432,1 ± 13,12 | 0,833 ± 0,01 |
| 70/5 | 1,858 ± 0,07 | 404,7 ± 19,40 | 0,849 ± 0,01 |
| 90/5 | 2,057 ± 0,06 | 378,1 ± 15,36 | 0,943 ± 0,01 |

As misturas compatibilizadas com SBRSDD apresentaram valores de módulos semelhantes aos apresentados pelas misturas não compatibilizadas.

A Tabela 29 mostra os dados das propriedades de dureza, densidade e de densidade de ligações cruzadas para as misturas com e sem SBRSDD. Observa-se que não há diferenças nos valores de dureza entre as amostras com e sem SBRSDD, nas mesmas composições.

As composições contendo SBRSDD apresentaram valores de densidade inferiores às amostras sem SBRSDD. A quantidade de ligação cruzada aumenta com a quantidade de resíduo e diminuem com a adição de 5 phr de SBRSDD, concordando com os resultados de diferença entre o $S'_{máx}$ e o $S'_{mín}$.

Tabela 29 – Valores de dureza, densidade e densidade de ligações cruzadas para as misturas NBR/SBR com e sem SBRSDD

| SBR/SBRSDD (phr) | Dureza (Shore A) | Densidade (g/cm ³) | Densidade de ligações cruzadas (mol/cm ³) (x 10 ⁵) |
|---------------------|---------------------|-----------------------------------|--|
| 0/0 | 39,3 ± 0,1 | 1,0239 ± 0,0002 | 3,6884 ± 0,0001 |
| 10/0 | 40,8 ± 0,1 | 1,0671 ± 0,0003 | 4,7829 ± 0,0001 |
| 30/0 | 44,4 ± 0,1 | 1,1342 ± 0,0001 | 5,3338 ± 0,0002 |
| 50/0 | 47,2 ± 0,1 | 1,1847 ± 0,0002 | 5,9909 ± 0,0001 |
| 70/0 | 49,2 ± 0,1 | 1,2446 ± 0,0002 | 6,5182 ± 0,0001 |
| 90/0 | 50,4 ± 0,1 | 1,3021 ± 0,0003 | 6,5124 ± 0,0002 |
| 0/5 | 40,0 ± 0,1 | 1,0233 ± 0,0003 | 3,1180 ± 0,0001 |
| 10/5 | 41,0 ± 0,1 | 1,0623 ± 0,0002 | 3,8923 ± 0,0002 |
| 30/5 | 45,0 ± 0,1 | 1,1306 ± 0,0001 | 4,4101 ± 0,0003 |
| 50/5 | 46,5 ± 0,1 | 1,1737 ± 0,0003 | 5,1091 ± 0,0002 |
| 70/5 | 49,0 ± 0,1 | 1,2331 ± 0,0002 | 5,3097 ± 0,0003 |
| 90/5 | 51,0 ± 0,1 | 1,2736 ± 0,0003 | 6,0996 ± 0,0001 |

A Figura 39 apresenta a variação de V_r com a composição das misturas, com e sem SBRSDD. V_r corresponde à fração volumétrica de borracha na rede inchada. Valores elevados de V_r significam que maior é a quantidade de borracha na rede reticulada e, sendo assim, maior é a densidade de ligação cruzada. Quando comparamos os valores de V_r entre as misturas com e sem SBRSDD, observa-se que as amostras contendo SBRSDD apresentaram os menores valores de V_r e de ligação cruzada em todas as composições estudadas. Quando se analisa os valores de resistência à tração e deformação na ruptura, Figuras 37 e 38, observa-se

que a melhor combinação de propriedades é para as amostras compatibilizadas. Com base no cruzamento de informações, o aumento da resistência à tração na ruptura e deformação na ruptura podem ser atribuído ao efeito compatibilizante do SBRSDS, maior que a eficiência da vulcanização.

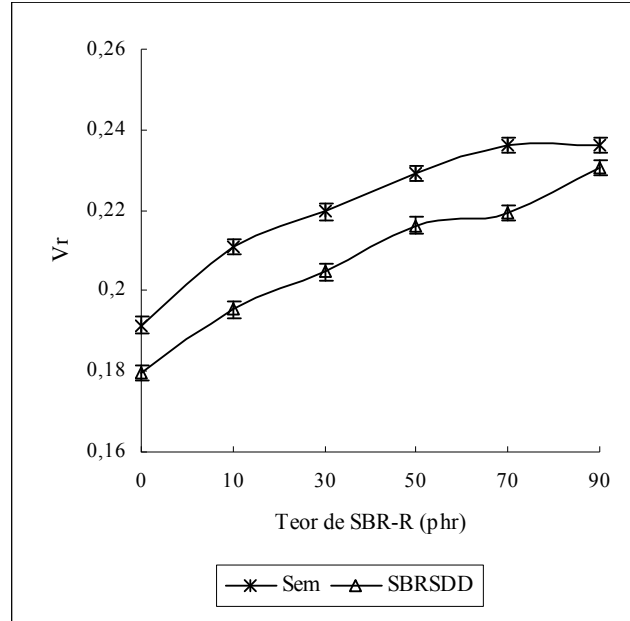


Figura 39 – Efeito da adição de resíduo e da adição de SBRSDS no grau de inchamento de misturas NBR/SBR-R

Para avaliar o efeito do SBRSDS na adesão do material foram realizados ensaios de extração das amostras, Figura 40. Observa-se que para todas as composições estudadas, as misturas compatibilizadas com SBRSDS apresentaram maiores quantidades de material extraído, confirmando uma menor reticulação para estas misturas. Comparando os valores de Vr apresentados na Figura 39 e a proporção de borracha não reticulada na Figura 40, observa-se que a presença de SBRSDS nas misturas de SBR-R, realmente diminui o teor de reticulação para estas misturas.

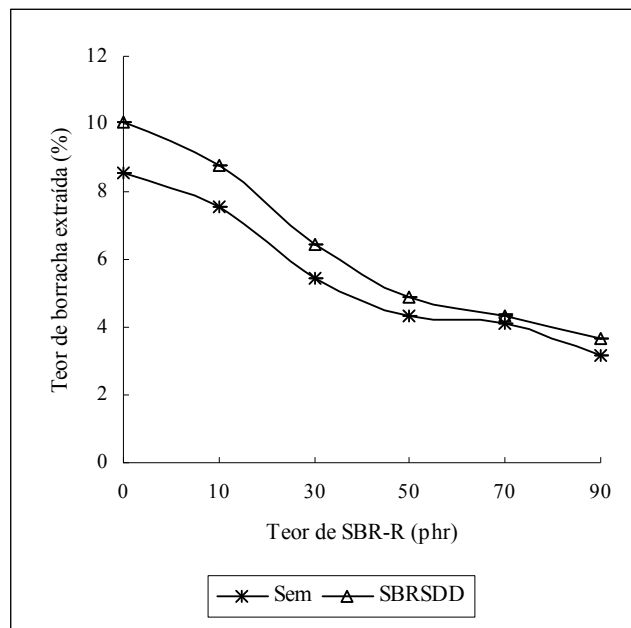


Figura 40 – Teor de borracha extraída durante as experiências com inchamento das misturas NBR/SBR-R sem e com SBRSSD

Resistência ao Rasgamento

A resistência ao rasgamento das composições estudadas é mostrada na Figura 41. As composições contendo SBRSSD apresentaram um aumento crescente dos valores de rasgamento com a quantidade de resíduo na mistura, porém os resultados obtidos para as misturas compatibilizadas apenas são superiores às misturas não compatibilizadas para teores de 70 e 90 phr de SBR-R.

O processo de dispersão, condução e direção da tensão no interior do material durante o processo de rasgamento é totalmente diferente do processo de solicitação mecânica de tração longitudinal.

Durante o processo de rasgamento, a deformação é pequena e o tensor tensão está direcionado na posição transversal à posição em que estão arrançadas as cadeias poliméricas. Quando o material é homogêneo, por exemplo: borracha pura, a força resultante na direção transversal da amostra permanecerá constante, considerando a velocidade do ensaio constante Figura 42-a.

Quando o material analisado é heterogêneo, por exemplo: borracha contendo carga, a força resultante que atravessa o material pode encontrar uma partícula e mudar sua direção. Dependendo do material da partícula, por exemplo: perfeitamente elástica ou viscosa, parte dessa energia pode ser absorvida ou não.

A posição na qual o vetor tensão irá se direcionar ao encontrar a partícula sólida depende fortemente da adesão entre a partícula e a fase elastomérica. Se essa adesão é eficiente, a energia não será dissipada na interface e um acréscimo de força será necessário para atravessar a amostra e continuar o rasgamento. Como resultado, verifica-se um aumento da resistência ao rasgamento do material, Figura 42-b. No entanto, quando a adesão entre a partícula sólida e polímero é pouco eficiente ou inexistente, parte da energia mecânica (força) é dissipada na interface polímero-carga, e desviada para a fase elastomérica na interface. Na maioria dos casos pode ocorrer um fácil deslocamento das partículas da superfície do material

polimérico. Como resultado desse balanço de forças, verifica-se um decréscimo da propriedade de rasgamento (Figura 42-c).

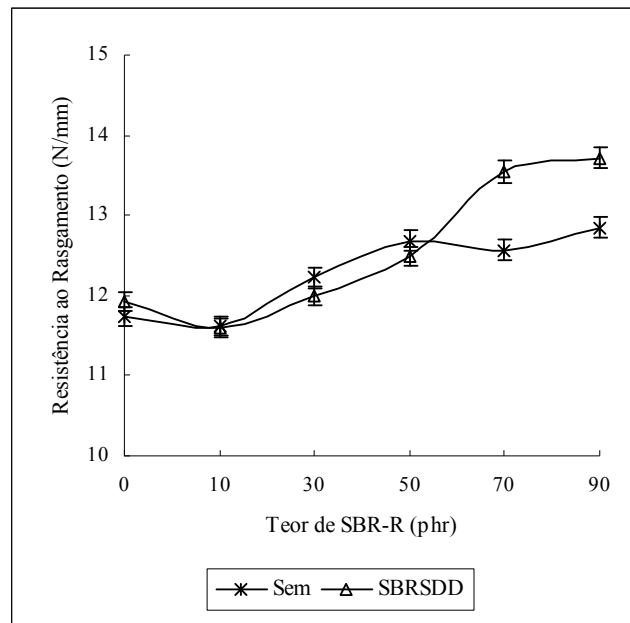


Figura 41– Variação da resistência ao rasgamento com a composição das misturas NBR/SBR-R, com e sem SBRSDS

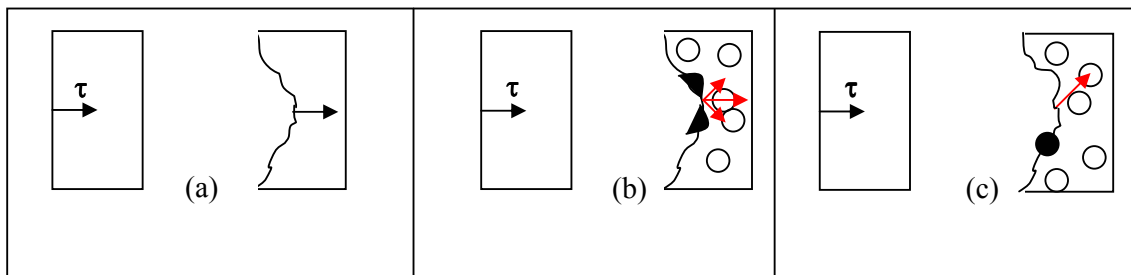


Figura 42 – Posição do vetor tensão durante o ensaio de rasgamento para materiais homogêneos (a), materiais heterogêneos com adesão partícula-polímero eficiente (b), materiais heterogêneos com adesão partícula-polímero pouco eficiente ou inexistente (c)

Retornando à discussão dos resultados apresentados na Figura 41, nota-se que os mais elevados valores de rasgamento foram obtidos para as amostras contendo 70 e 90 phr de SBR-R. Esse resultado pode ser atribuído à ação interfacial do SBRSDS. Neste caso, as cadeias alifáticas exercem um contato efetivo com as partículas de SBR-R, conforme ilustrado na Figura 8, permitindo que a energia atravesse o material. As partículas de SBR-R apresentam na sua composição sílica, carbonato e material reticulado, conforme discutido na caracterização, Figura 18. Essas partículas são altamente resistentes e por conseqüência, uma mais alta energia se faz necessária para propagar o rasgamento através do material.

6.2.3.3 Propriedades mecânicas após ensaio de envelhecimento

A Tabela 30 apresenta os resultados de propriedades mecânicas das misturas, com e sem SBRSD, antes e após o ensaio de envelhecimento em estufa com circulação forçada de ar a 70°C durante 72 horas. As variações percentuais das propriedades após o envelhecimento, $\Delta\sigma$, $\Delta\varepsilon$ e ΔD , são correspondentes à resistência à tração na ruptura, deformação na ruptura e dureza, respectivamente.

Tabela 30 – Propriedades mecânicas nas variações das misturas NBR envelhecida

| SBR-R/SBRSD (phr) | Tração na Ruptura (MPa) | $\Delta\sigma$ (%) | Deformação na Ruptura (%) | $\Delta\varepsilon$ (%) | Dureza (Shore A) | ΔD (%) |
|-------------------|---------------------------------------|--------------------|---|-------------------------|---------------------------------|----------------|
| 0/0 | 1,180 ± 0,04 (1,271 ± 0,04) | 7,71 | 415,6 ± 20,77 (344,9 ± 26,63) | -17,01 | 39,3 ± 0,1 (42 ± 0,1) | 6,87 |
| 10/0 | 1,284 ± 0,09 (1,399 ± 0,03) | 8,95 | 380,0 ± 24,69 (363,4 ± 13,81) | -4,36 | 40,8 ± 0,1 (43 ± 0,1) | 5,39 |
| 30/0 | 1,439 ± 0,06 (1,514 ± 0,08) | 5,21 | 441,6 ± 10,23 (353,4 ± 15,60) | -19,97 | 44,4 ± 0,1 (48 ± 0,1) | 8,10 |
| 50/0 | 1,804 ± 0,09 (1,713 ± 0,08) | -5,04 | 403,3 ± 20,27 (365,8 ± 24,77) | -9,29 | 47,2 ± 0,1 (52 ± 0,1) | 10,16 |
| 70/0 | 1,808 ± 0,05 (1,867 ± 0,06) | 3,26 | 379,2 ± 22,70 (354,7 ± 16,90) | -6,46 | 49,2 ± 0,1 (53 ± 0,1) | 7,72 |
| 90/0 | 1,735 ± 0,08 (1,806 ± 0,08) | 4,09 | 396,5 ± 18,43 (359,0 ± 15,18) | -9,45 | 50,4 ± 0,1 (55 ± 0,1) | 9,12 |
| 0/5 | 1,321 ± 0,03 (1,338 ± 0,06) | 1,28 | 377,1 ± 20,58 (332,6 ± 19,35) | -11,80 | 40,0 ± 0,1 (42 ± 0,1) | 5,00 |
| 10/5 | 1,398 ± 0,01 (1,486 ± 0,04) | 6,29 | 418,2 ± 14,08 (360,9 ± 21,46) | -13,82 | 41,0 ± 0,1 (44 ± 0,1) | 7,31 |
| 30/5 | 1,557 ± 0,05 (1,589 ± 0,07) | 2,05 | 454,1 ± 15,43 (373,4 ± 18,50) | -17,77 | 45 ± 0,1 (47 ± 0,1) | 4,44 |
| 50/5 | 1,786 ± 0,05 (1,642 ± 0,07) | -8,06 | 432,1 ± 13,12 (347,8 ± 14,88) | -19,60 | 46,5 ± 0,1 (48 ± 0,1) | 3,22 |
| 70/5 | 1,858 ± 0,07 (1,887 ± 0,07) | 1,56 | 404,7 ± 19,40 (349,6 ± 14,02) | -13,76 | 49 ± 0,1 (52 ± 0,1) | 6,12 |
| 90/5 | 2,057 ± 0,06 (1,913 ± 0,08) | -7,00 | 378,1 ± 15,36 (328,1 ± 15,35) | -13,22 | 51 ± 0,1 (53c) | 3,92 |

() Propriedades após ensaio de envelhecimento; $\Delta\tau$ Variação da resistência à tração na ruptura, $\Delta\varepsilon$ Variação da resistência à deformação na ruptura; ΔD Variação da propriedade de dureza

Analisando os dados apresentados na Tabela 30, observa-se uma melhora na resistência à tração na ruptura para as misturas compatibilizadas com SBRSD, exceto para as composições contendo 50 e 90 phr de SBR-R. Analisando os resultados de resistência à tração somente do ponto de vista da adição de resíduo de SBR-R, observa-se que as diferenças encontradas na $\Delta\tau$ em nenhuma amostra é superior a 10 %. Isso indica que a carga exerce uma proteção à oxidação do material. Neste contexto, os valores de $\Delta\tau$ mais elevados foram obtidos para as amostras tipo goma e com 10 phr de SBR-R.

Nas misturas sem SBR-R não há o efeito da carga no envelhecimento. Comparando os valores de $\Delta\tau$ para as misturas sem e com SBRSD, 7,71% e 1,28%, constata-se que a presença de 5 phr de SBRSD confere mais estabilidade, conservando as propriedades de resistência à tração na ruptura. Esse resultado é observado também nas composições contendo 10, 30 e 70 phr de SBR-R.

Analisando a variação da deformação na ruptura após ensaio de envelhecimento, $\Delta\epsilon$, observa-se que em todas as amostras analisadas ocorre perda de propriedade de resistência a deformação na ruptura.

Para as amostras não compatibilizadas essa perda de deformação pode ser entendida como resultado de uma possível pós-cura, caso ocorra aumento da propriedade de resistência à tração na ruptura, ou como uma degradação das cadeias poliméricas quando ocorre decréscimo da propriedade de resistência à tração na ruptura.

Comparando os resultados de $\Delta\epsilon$ entre as amostras com e sem SBRSDS, observa-se que as maiores perdas foram alcançadas nas amostras compatibilizadas.

Comparando os valores de dureza das amostras compatibilizadas com SBRSDS com as não compatibilizadas, constata-se um pequeno aumento desta propriedade. A propriedade de dureza está relacionada com a natureza do polímero, o tipo de sistema de vulcanização, do tipo de carga e da densidade de ligação cruzada presente no polímero.

Quando se analisa os valores de densidade de ligação cruzada, apresentados na Tabela 29, observa-se que as misturas com SBRSDS apresentam valores inferiores aos das misturas não compatibilizadas. Isso indica que a cura do material foi menos efetiva e mais material não vulcanizado está presente na mistura.

Retornando aos valores de $\Delta\epsilon$, Tabela 30, perdas mais significativas foram apresentadas pelas amostras compatibilizadas, indicando uma maior oxidação do material. Sendo assim, durante o processo de envelhecimento, menor é a quantidade de ligações cruzadas formadas nessas amostras, o que justifica os baixos valores na variação da propriedade de dureza nas misturas compatibilizadas.

6.2.3.4 Caracterização das misturas NBR/SBR-R: análise termogravimétrica

A degradação térmica das misturas contendo 50 phr de resíduo SBR-R com e sem SBRSDS foi realizada pela técnica de termogravimetria (TG). Após a realização dos ensaios foram obtidos os termogramas apresentados na Figura 43, onde se pode constatar o efeito provocado pela adição do agente compatibilizante na mistura NBR/SBR-R (50 phr). Observa-se que a adição de 5 phr de SBRSDS não confere à mistura uma maior resistência térmica, quando comparado com a mistura não compatibilizada.

As temperaturas inicial e final de decomposição são mostradas na Tabela 31. Analisando os valores encontrados, observa-se que a adição de agente compatibilizante promove um ligeiro aumento na temperatura inicial de degradação. Entretanto, a temperatura final de degradação para as amostras com e sem SBRSDS não varia.

Tabela 31 – Resultados obtidos pela análise termogravimétrica das misturas NBR/SBR-R (50 phr) com e sem SBRSDS

| SBR-R/SBREP (phr) | Temperatura inicial de degradação (°C) | Temperatura final de degradação (°C) | Resíduo (%) |
|----------------------|--|--|----------------|
| 50/0 | 305,26 | 517,76 | 29,56 |
| 50/5 | 326,78 | 516,65 | 28,58 |

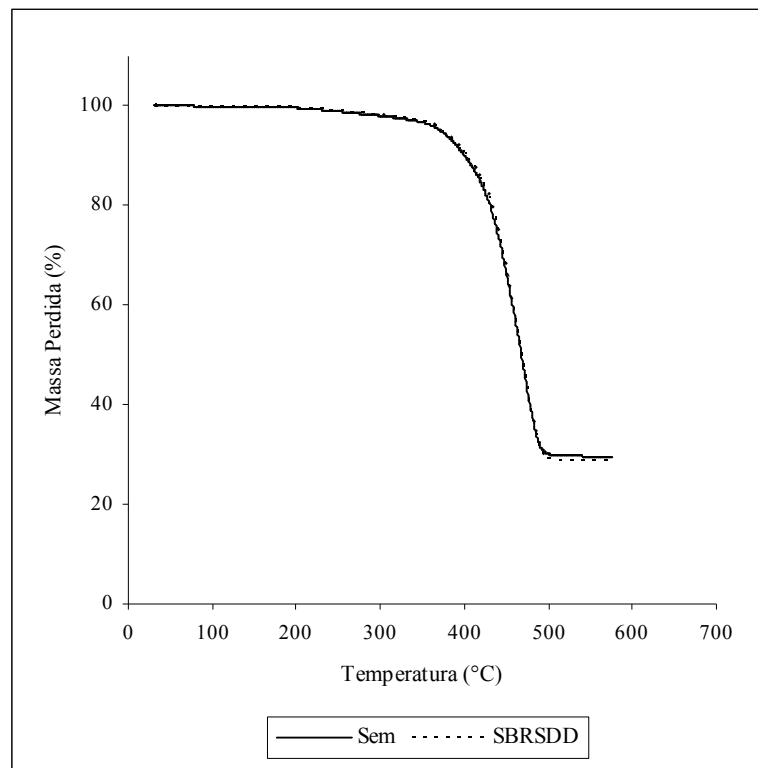


Figura 43 – Termograma da mistura NBR/SBR-R (50 phr), em função da compatibilização

6.2.4 Comparação entre as técnicas de compatibilização reativa (SBREP) e não reativa (SBRSDS)

6.2.4.1 Parâmetros de vulcanização

A variação do torque máximo e do torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, bem como, o efeito da técnica de compatibilização, podem ser visualizadas nas Figuras 44 e 45 respectivamente.

Os maiores valores de torque máximo são apresentados pelas misturas compatibilizadas com SBREP, enquanto que os menores valores são apresentados pelas misturas compatibilizadas com SBRSDS.

A presença de copolímero funcionalizado com grupamento epóxido promove um aumento no valor do torque máximo, S'_{max} , devido ao tipo de interação que ele promove na interface. Os grupos epoxídicos podem reagir com a sílica e com a borracha estabelecendo ligações covalentes, essas ligações são tão fortes quanto as existentes entre os carbonos da cadeia principal do polímero. Essas ligações se somam às ligações cruzadas promovidas pelo enxofre contribuindo para a elevação do torque.

Na compatibilização não reativa, SBRSDS, as interações presentes na mistura, entre o polímero e o resíduo, são interações físicas, interações de van der Waals, fracas. No entanto, a natureza química da cadeia dodecil é conhecida pela sua poderosa ação surfactante. Essa característica físico-química da cadeia dodecil pode facilitar a interação carga-polímero, reduzindo a interação carga-carga. Como resultado, obtém-se uma menor quantidade de partículas agregadas na matriz polimérica, uma maior dispersão das partículas e solubilização dos agentes de vulcanização nas misturas. A diminuição da quantidade de agregados e a maior dispersão das cargas acarretam em uma diminuição no torque máximo e mínimo.

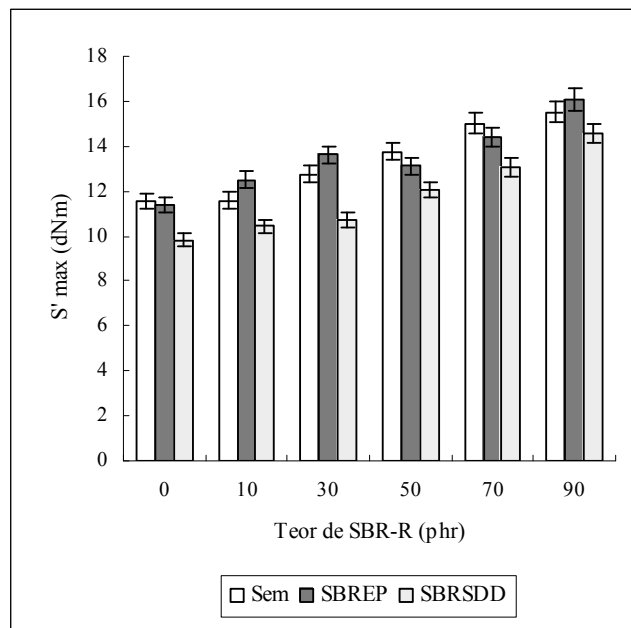


Figura 44 – Variação do torque máximo com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

Comparando os valores de S'_{\min} para as amostras contendo SBREP e SBRSD, nota-se que o efeito da compatibilização é menor no torque mínimo. Esse resultado permite concluir que não há alterações na viscosidade, durante o processamento. Comparando esse resultado com os da mistura sem compatibilizante, nota-se que a única diferença expressiva é na composição contendo 30 phr. Combinando todas essas informações, é sugerido que a compatibilização, seja ela reativa ou não reativa, não ocorre durante o tempo referente ao torque mínimo.

Quanto à diferença entre o torque máximo e o torque mínimo, Figura 46, observa-se que as composições compatibilizadas com SBRSD apresentam valores inferiores aos das misturas não compatibilizadas e compatibilizadas com SBREP, o que sugere que estas misturas apresentam densidade de ligações cruzadas inferiores às demais misturas.

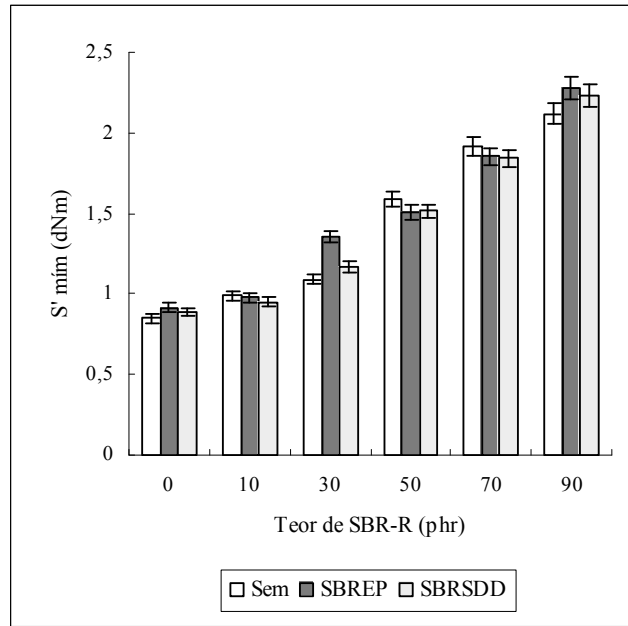


Figura 45 – Variação do torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

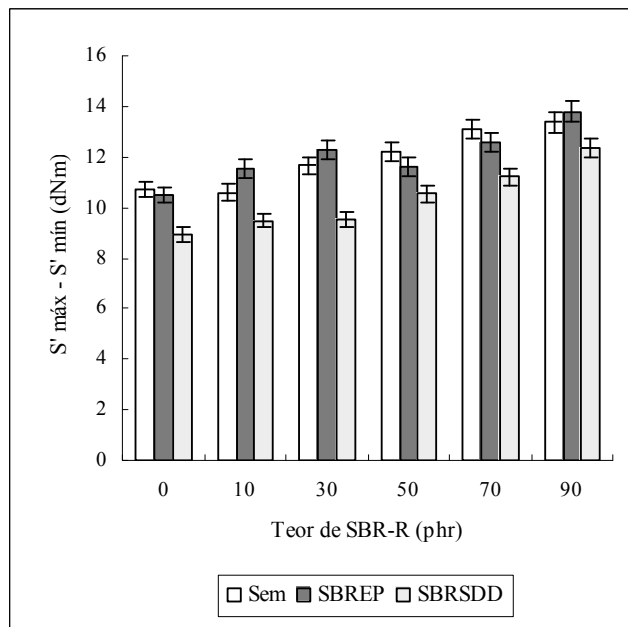


Figura 46 – Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

O tempo ótimo de cura de cura em função da composição da mistura, bem como da compatibilização é mostrado na Figura 47. De uma maneira geral, a presença dos copolímeros funcionalizados contribui para uma reação mais lenta quando comparado com as composições não compatibilizadas, o que pode estar associado à reação entre a sílica e o estearato de zinco, conforme discutido anteriormente.

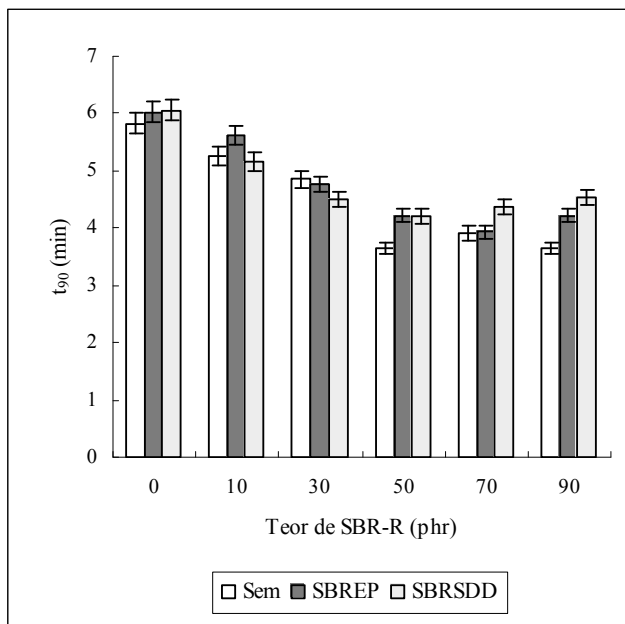


Figura 47 – Variação do tempo ótimo de cura com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

6.2.4.2 Comparação das propriedades mecânicas das misturas com SBREP e SBRSD

O efeito da adição dos agentes compatibilizantes na resistência à tração na ruptura e deformação na ruptura é apresentado nas Figuras 48 e 49, respectivamente.

Para teores de até 30 phr de SBR-R, os melhores valores de resistência à tração na ruptura foram obtidos para as amostras compatibilizadas com SBREP. No entanto, acima deste teor os melhores resultados foram conseguidos com a compatibilização não reativa, SBRSD.

Analisando os resultados de deformação na ruptura apresentados na Figura 49, observa-se que os valores de deformação na ruptura são superiores para as misturas compatibilizadas com SBRSD. Observa-se também que as amostras compatibilizadas com SBREP apresentaram os menores valores de deformação na ruptura, inferiores até às misturas não compatibilizadas. Os baixos valores de deformação encontrados para amostra compatibilizada com SBREP são decorrentes da interação interfacial, que neste caso é reativa. Entretanto, o decréscimo da deformação não significa, a princípio, um prejuízo as propriedades como um todo, apenas revela natureza dessa interação.

Os resultados apresentados nas Figuras 48 e 49 indicam que a compatibilização com SBRSD apresenta o melhor sinergismo de propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura.

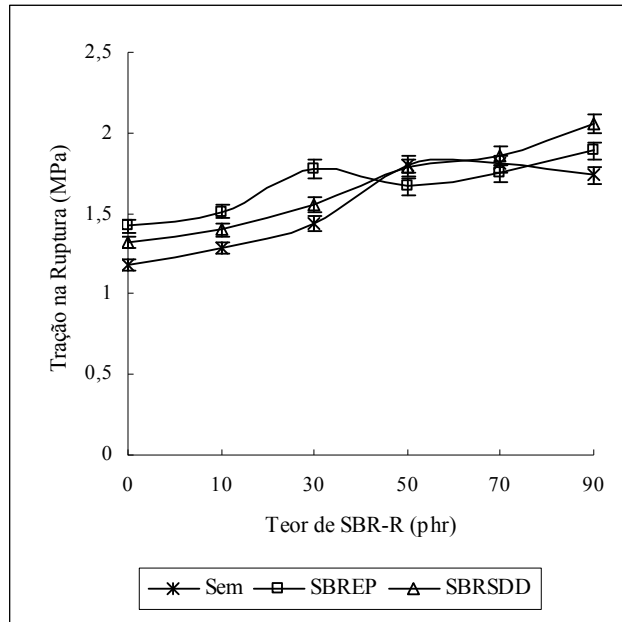


Figura 48 – Variação de resistência à tração na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

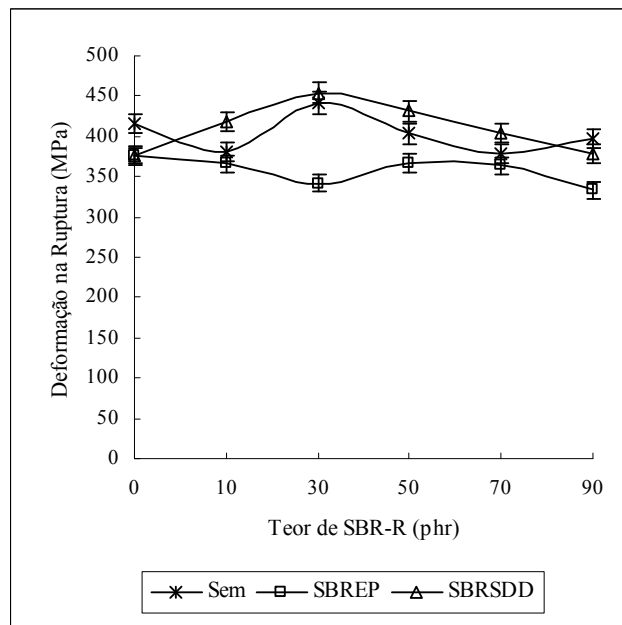


Figura 49 – Variação de deformação na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

O efeito da compatibilização, reativa e não reativa, na densidade de ligações cruzadas e no teor de borracha extraída está ilustrado nas Figuras 50 e 51, respectivamente. A mistura compatibilizada com SBRSDDD apresenta os mais baixos valores de densidade de ligações cruzadas, os mais elevados valores de deformação na ruptura e os mais elevados valores de resistência à tração na ruptura em composições ricas em SBR-R. Esse resultado indica que a compatibilização não reativa com os grupos dodecil é bastante efetiva.

Analisando o teor de borracha extraída, Figura 51, observa-se que as amostras compatibilizadas com SBREP apresentam os menores valores de quantidade de material extraído corroborando os resultados de densidade de ligações cruzada, Figura 50, e de deformação na ruptura, Figura 49, uma vez que estas misturas apresentaram os maiores valores de densidade de ligações cruzadas e os menores valores de deformação na ruptura. Observa-se também que as misturas compatibilizadas com SBRSDDD apresentam a maior quantidade de material extraído. Esse resultado indica que há uma menor quantidade de material reticulado na amostra.

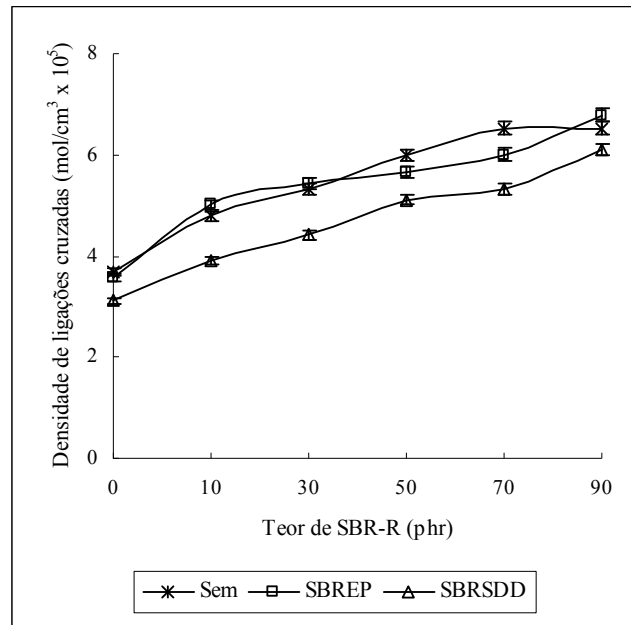


Figura 50 – Variação da densidade de ligações cruzadas das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

A Figura 52 mostra a variação da resistência à abrasão das composições com e sem compatibilizantes. Observa-se que os valores de resistência à abrasão diminuem com o aumento do teor de SBR-R na mistura. As misturas compatibilizadas com SBREP apresentam as menores perdas de massa, sugerindo que as interações químicas existentes entre o agente compatibilizante, grupo epoxídico, e o resíduo de SBR-R é realmente eficaz.

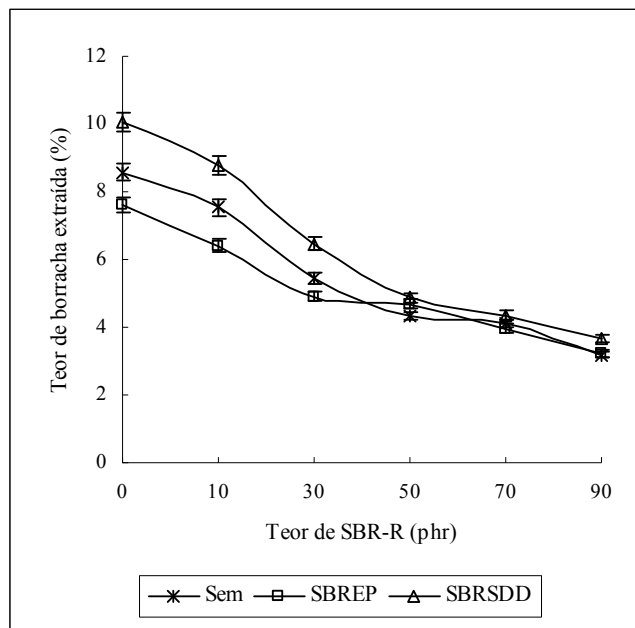


Figura 51 – Teor de borracha extraída durante as experiências com inchamento das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

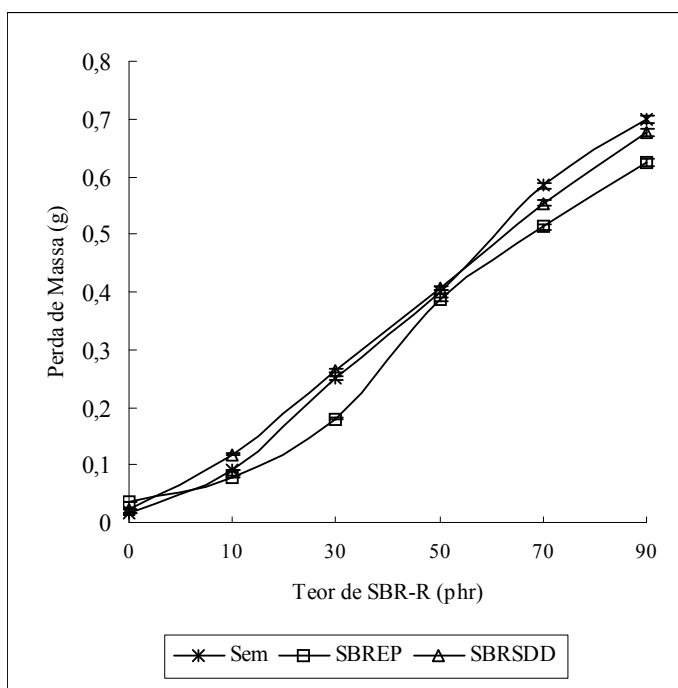


Figura 52 – Variação da resistência à abrasão com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

6.2.4.3 Propriedades reológicas das misturas NBR/SBR-R com e sem agente compatibilizante

A incorporação de pequenas partículas de carga, como negro de fumo e sílica, em composições elastoméricas resulta, na maioria das vezes, em um substancial aumento das propriedades mecânicas (DONNET *et al.*, 1976). Além disso, a adição dessas cargas promove modificações no comportamento viscoelástico do material.

O efeito Payne permite estudar o comportamento viscoelástico, influenciado pelas cargas, na matriz elastomérica. Cargas como negro de fumo e sílica têm sido estudadas em matrizes elastoméricas para se obter um melhor entendimento de reforço (GAUTHIER *et al.*, 2003; FRÖHLICH, *et al.*, 2005). PAYNE (1962) afirmou que a dependência do módulo viscoelástico com a deformação é determinada, essencialmente, pelas interações carga-carga e carga-polímero, desta forma podemos avaliar o efeito da adição de cargas em matrizes elastoméricas, sua interação na mistura e o efeito interfacial causado por agentes compatibilizantes. O efeito Payne será maior quanto maior a diferença entre o maior valor do módulo (G^*_0), medido na menor deformação obtida, e o menor valor do módulo (G^*_∞), medido na maior deformação obtida.

Para estudar o efeito das interações polímero-carga e carga-carga foram realizados ensaios reológicos por RPA das misturas não vulcanizadas e não compatibilizadas. A Figura 53 mostra a variação do módulo complexo em função da deformação.

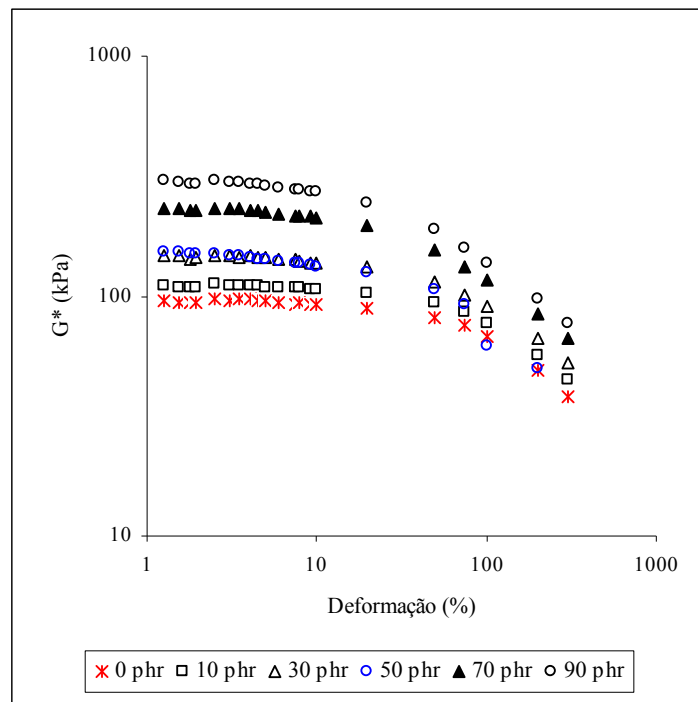


Figura 53 – Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo das composições NBR/SBR-R, não vulcanizadas e não compatibilizadas

Observa-se que o aumento na quantidade de resíduo de SBR-R eleva a diferença entre G^*_0 e G^*_∞ , resultando em um comportamento viscoelástico não linear, conhecido como efeito Payne. Este efeito torna-se mais pronunciado pelo favorecimento de interações carga-carga, como consequência do aumento da quantidade de resíduo. Tal comportamento é atribuído à

formação de agregados, como decorrência do aumento da quantidade de carga, que aumenta a probabilidade de ocorrer interações carga-carga em detrimento das interações carga-polímero.

As Figuras 54 (a)-(f), mostram o efeito dos agentes compatibilizantes utilizados, SBREP e SBRSD, no módulo complexo das composições estudadas.

Observa-se que para as composições sem resíduo, a adição de compatibilizante não altera o módulo do material, o que já era esperado, uma vez que a função do compatibilizante é diminuir a tensão interfacial entre os componentes da mistura de maneira a promover uma melhor interação carga-polímero, e neste caso não há nenhuma carga presente na mistura. Nas composições contendo 10 e 30 phr de resíduo as misturas compatibilizadas com SBREP mostraram uma ligeira diminuição no efeito Payne, o que sugere uma maior interação carga-polímero. Para as composições contendo 70 e 90 phr de resíduo as misturas compatibilizadas com SBRSD, Figuras 54 (e) e (f), mostraram uma ligeira diminuição no efeito Payne, o que sugere uma maior interação carga-polímero. Estes resultados estão de acordo com as propriedades de resistência à tração na ruptura encontradas, uma vez que para quantidades até 30 phr de resíduo os melhores resultados foram obtidos para as amostras compatibilizadas com SBREP e para quantidades superiores a 50 phr de resíduo os melhores resultados foram obtidos para as amostras compatibilizadas com SBRSD. Nas composições contendo 50 phr de resíduo o melhor resultado foi obtido pela amostra não compatibilizada.

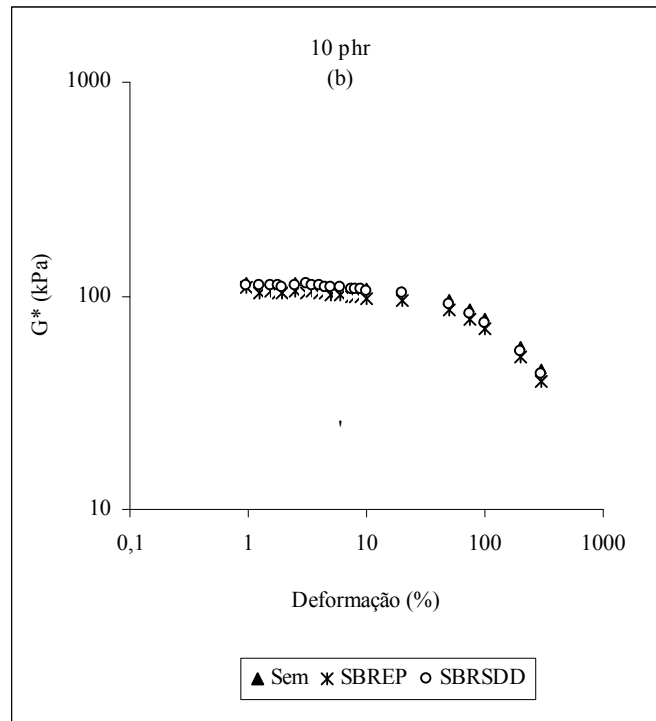
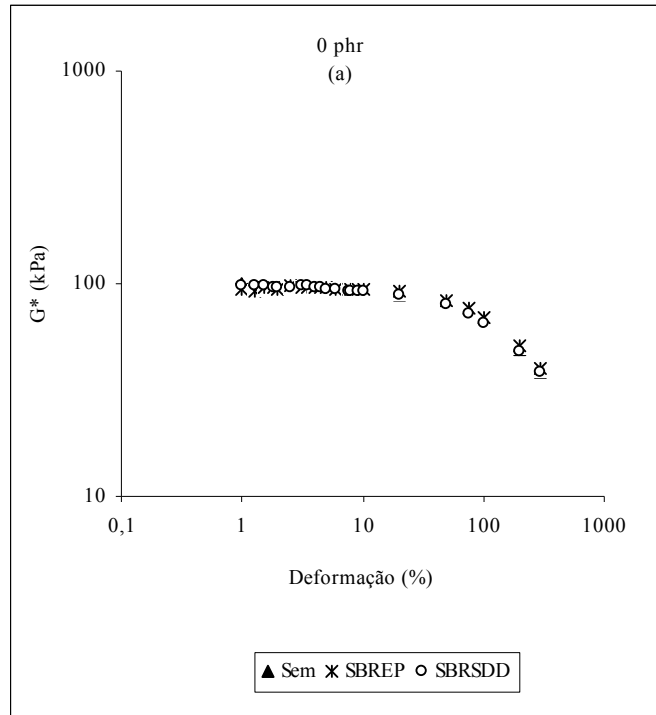


Figura 54 (a) e (b) – Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo (G^*) das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização

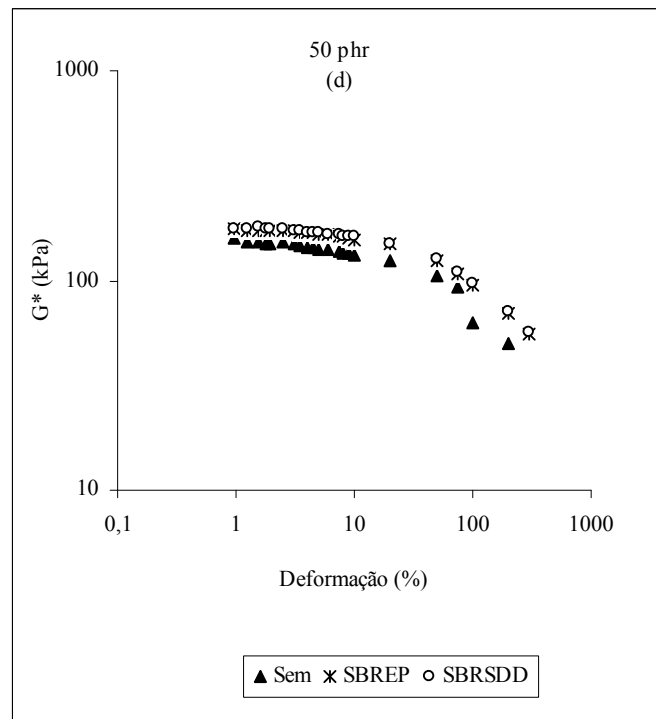
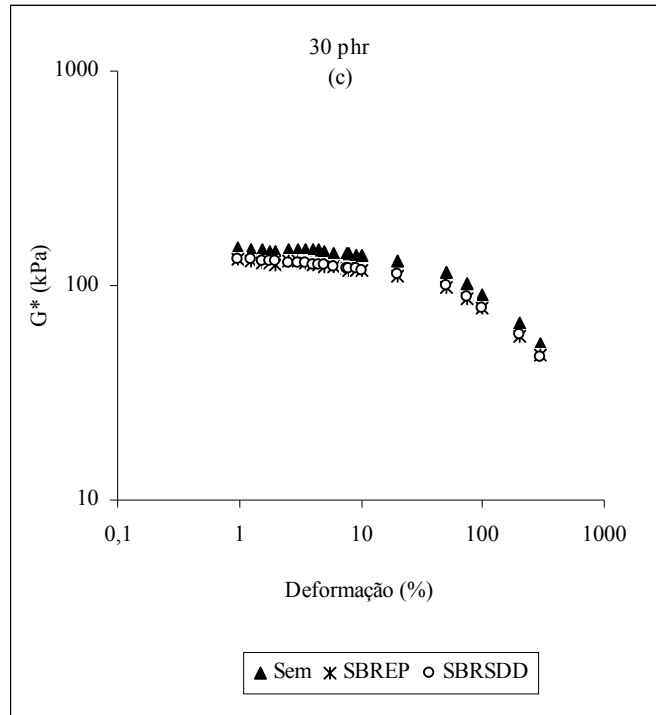


Figura 54 (c) e (d) – Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo (G^*) das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização

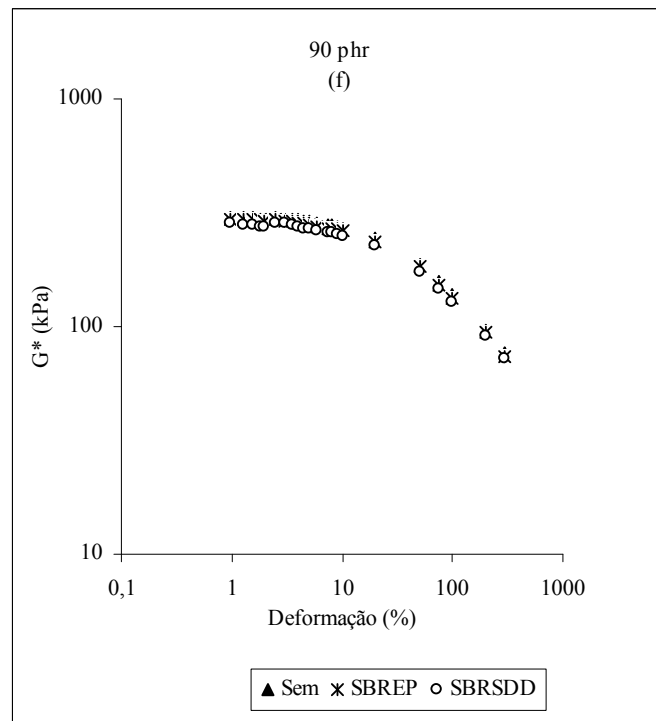
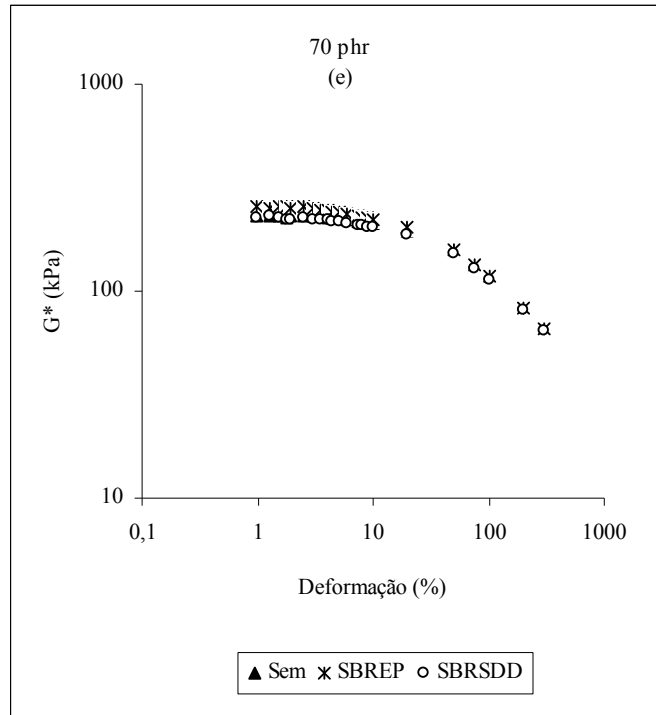


Figura 54 (e) e (f) – Efeito da adição de resíduo de SBR-R no módulo complexo (G^*) das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização

Os diferentes tipos de interação existentes na presença da carga SBR-R e dos agentes compatibilizantes SBREP e SBRSD, e seus efeitos nas propriedades viscoelásticas pode ser visualizada comparando os resultados das diferenças entre G^*_0 e G^*_∞ e estabelecendo

correlações com as propriedades mecânicas de resistência a tração na ruptura, observada para essas composições.

Conforme discutido acima, as maiores variações entre G^*_0 e G^*_∞ pode estar associada aos efeitos das interações promovidas pela presença de carga, como também pelas interações promovidas pelos agentes compatibilizantes. Em misturas onde ocorre boas dispersão e boa interação carga-polímero, menor é a diferença encontrada entre G^*_0 e G^*_∞ .

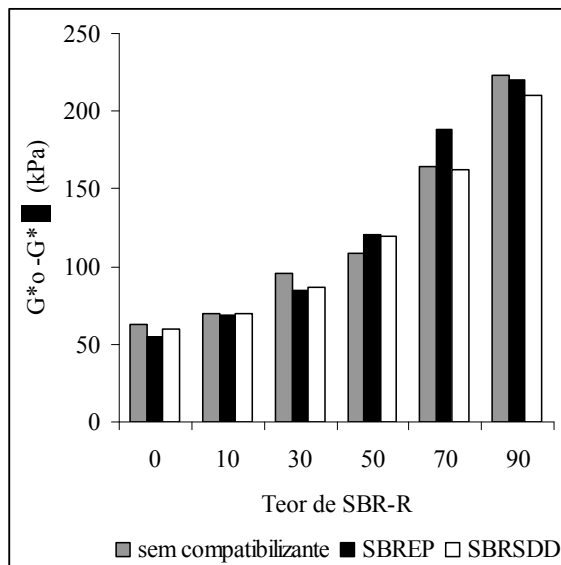


Figura 55 – Variação diferença entre G^*_0 e G^*_∞ , das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

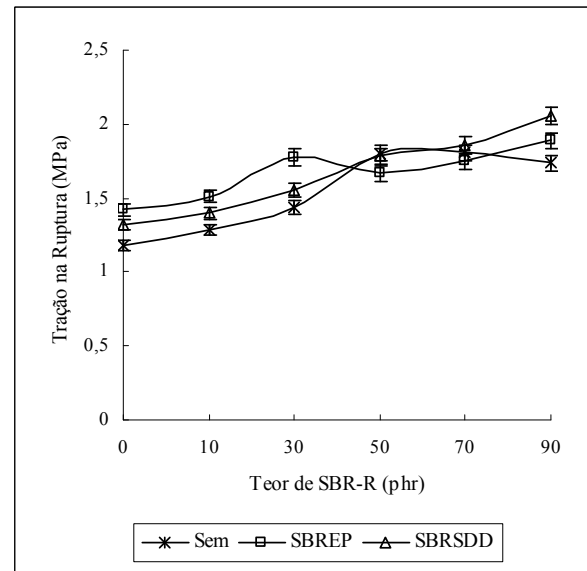


Figura 48 – Variação de resistência à tração na ruptura com a composição das misturas NBR/SBR-R, em função da compatibilização

Para composições ricas em resíduo SBR-R, por exemplo, 90 phr, a menor diferença entre G^*_0 e G^*_∞ foi observada para mistura compatibilizada com SBRSD, Figura 55, a qual apresentou também o mais elevado valor de resistência à tração na ruptura, Figura 48. Nessa composição, 90 phr, a maior diferença entre G^*_0 e G^*_∞ foi observada para mistura sem compatibilizante, a qual apresentou o menor resultado de resistência à tração na ruptura. Analisando a composição contendo 70 phr de SBR-R, observa-se que a menor diferença entre G^*_0 e G^*_∞ foi observada para mistura compatibilizada com SBRSD e com a mistura sem compatibilizante; no entanto, os resultados de resistência à tração na ruptura para essas misturas, apesar de próximos, são distintos e mais elevados quando comparado com a mistura contendo SBREP. É interessante notar que para composição contendo 50 phr de SBR-R a menor diferença entre G^*_0 e G^*_∞ foi observada para mistura não compatibilizada, justamente a amostra que apresentou a melhor resistência à tração na ruptura.

Na composição contendo 30 phr de SBR-R a menor diferença entre G^*_0 e G^*_∞ foi observada para mistura compatibilizada com SBREP, amostra que apresentou o melhor resultado de resistência à tração na ruptura, seguida pela amostra compatibilizada com SBRSD. O mesmo foi observado para a composição contendo 10 phr de SBR-R, cuja menor diferença entre G^*_0 e G^*_∞ foi observada para mistura compatibilizada com SBREP, amostra que apresenta também a melhor resistência à tração na ruptura.

Com base em todas as informações, pormenorizadamente descritas acima, fica claro que o compatibilizante SBREP atua com eficiência a baixas concentrações de resíduo, inferior a 50 phr; enquanto que, para teores superiores, a maior eficiência é obtida com o compatibilizante SBRSD.

Outro aspecto importante está relacionado à dispersão das cargas presente na SBR-R e sua interação com a matriz NBR. Considerando que o agente compatibilizante SBRSDDD é um surfactante, ele tende a dispersar melhor os componentes da mistura. Durante a preparação da mistura, quando se adiciona o SBRSDDD, observa-se uma redução significativa da viscosidade da mistura no processamento no misturador de rolo. Este efeito é muito parecido quando adicionamos o ácido esteárico, usado como ativador. Como se trata de uma compatibilização física, sua atuação é mais preponderante frente a compatibilização reativa, quando o teor de carga é alto na mistura. Para teores baixos de SBRR, faixa 10-50 phr, observa-se uma melhora das propriedades mecânicas, decorrente das interações com o SBREP. A partir de uma determinada concentração, ocorre à saturação dessas interações não havendo mais mudanças significativas nos valores de propriedades mecânicas. Por isso, observa-se que as menores diferenças entre G^*_0 e G^*_∞ foram para mistura compatibilizada com SBREP, nessa faixa. Porém, para teores de SBRR superiores a 50 phr, a compatibilização não-reativa torna-se mais expressiva frente a compatibilização reativa por conta da melhor ação na interface com o resíduo. Esta interação certamente aumenta a interação polímero-carga, conforme é contextualizado através de todos os resultados de propriedades mecânicas observados para essas composições.

A Figura 56 mostra as curvas de $\tan \delta$ correspondentes às composições NBR/SBR-R não vulcanizadas e não compatibilizadas. Para baixas e intermediárias deformações a histerese decresce com o aumento da quantidade de resíduo, exceto para mistura com 50 phr de resíduo. O aumento da quantidade de carga na amostra promove um aumento na viscosidade da mistura não vulcanizada, o que conseqüentemente promove uma diminuição na histerese. A altas deformações, observa-se um drástico aumento de $\tan \delta$, o qual é devido à quebra dos aglomerados formados pelas interações carga-carga.

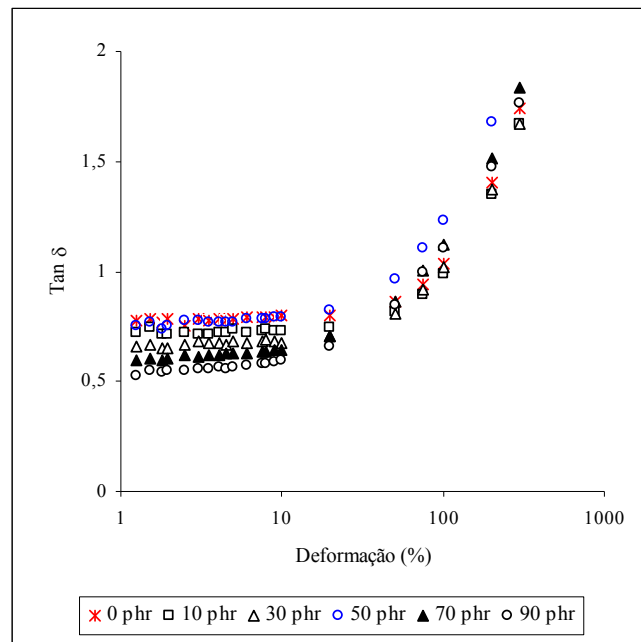


Figura 56 – Efeito da adição de resíduo de SBR-R nos valores de $\tan \delta$ das composições NBR/SBR-R, não vulcanizadas e não compatibilizadas

A mistura contendo 50 phr de resíduo de SBR-R apresentou desvios de comportamento não apenas nas propriedades reológicas como também na maioria das

propriedades mecânicas estudadas. Acredita-se que este comportamento esteja relacionado à co-continuidade da mistura, uma vez que nesta faixa de composição espera-se que ocorra uma inversão de fases.

A Figura 57 mostra as curvas de $\tan \delta$ correspondentes às composições NBR/SBR-R não vulcanizadas em função da compatibilização.

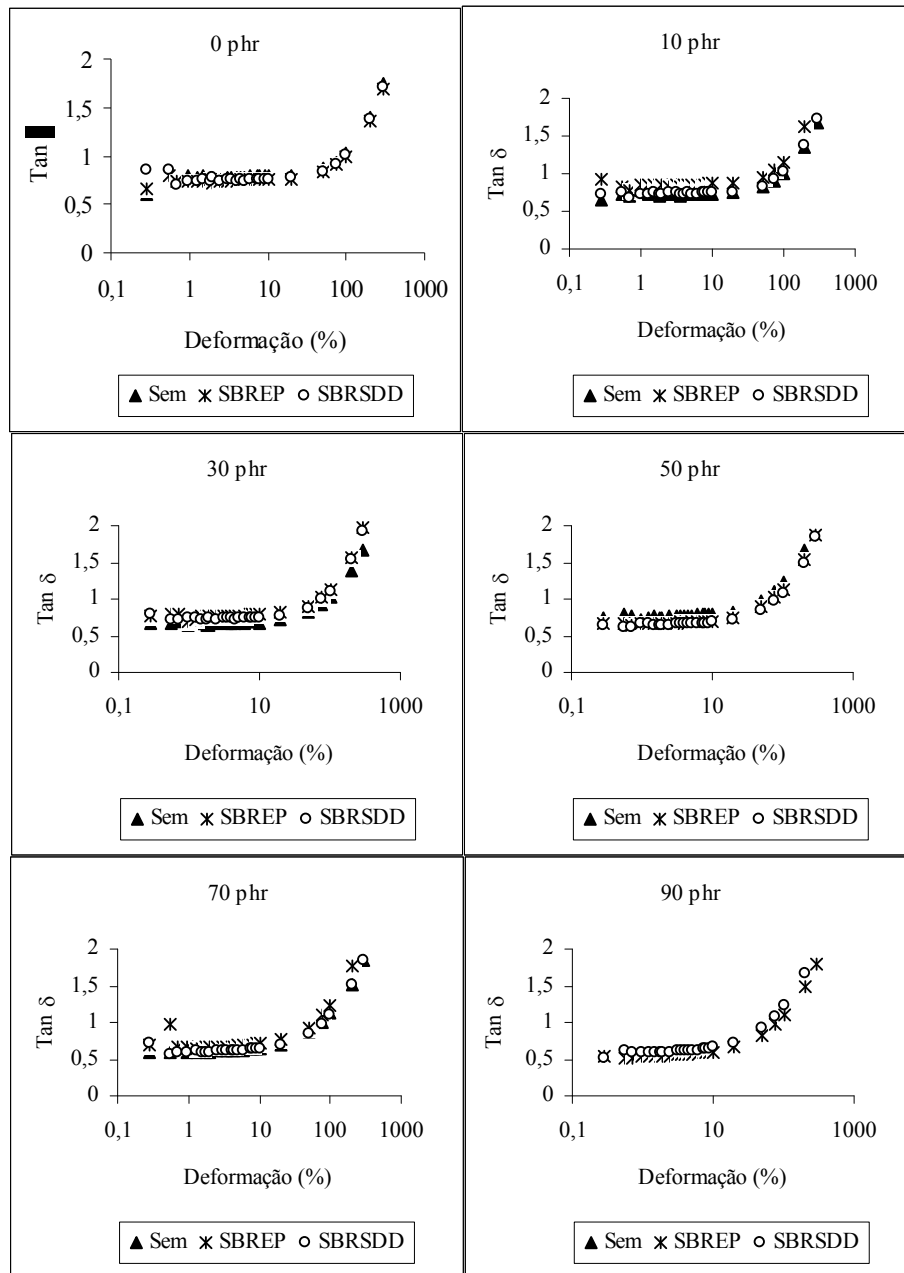


Figura 57 – Efeito da adição de resíduo de SBR-R na $\tan \delta$ das composições NBR/SBR-R, em função da compatibilização

Observa-se que tais valores corroboram os resultados obtidos para o módulo complexo, Figuras 54 (a) – (f), onde as composições que apresentaram menor diferença entre G^*_0 e G^*_∞ , ou seja, apresentaram o menor efeito Payne, foram as que forneceram os maiores

valores de histerese, sugerindo que há uma melhor dispersão da carga nestas misturas, o que favorece a interação carga-polímero.

O efeito da adição de carga SBR-R na viscosidade da mistura pode ser visualizado na Figura 58. É interessante notar a presença de um platô newtoniano em baixas taxas de cisalhamento. Nessa região as moléculas se deslocam com uma deformação reversível, pois os novelos e entrelaçamentos ainda não estão totalmente desfeitos, “*Shear thinning*”. Esse comportamento se dá até uma determinada taxa de cisalhamento em que a energia interna de cisalhamento é suficientemente alta para desfazer o entrelaçamento e permitir que as cadeias escoem livremente.

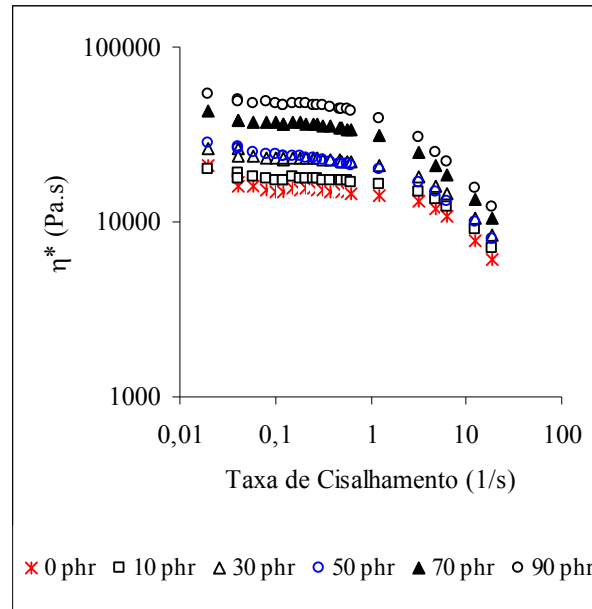


Figura 58 – Variação da viscosidade da mistura com a adição de resíduo de SBR-R , não vulcanizadas e não compatibilizadas

Observa-se que o aumento da quantidade de carga aumenta a viscosidade na região do platô newtoniano, devido às forças de interações exercidas pelas cargas impedirem o escoamento das macromoléculas. Entretanto a extensão do platô newtoniano não é muito alterada.

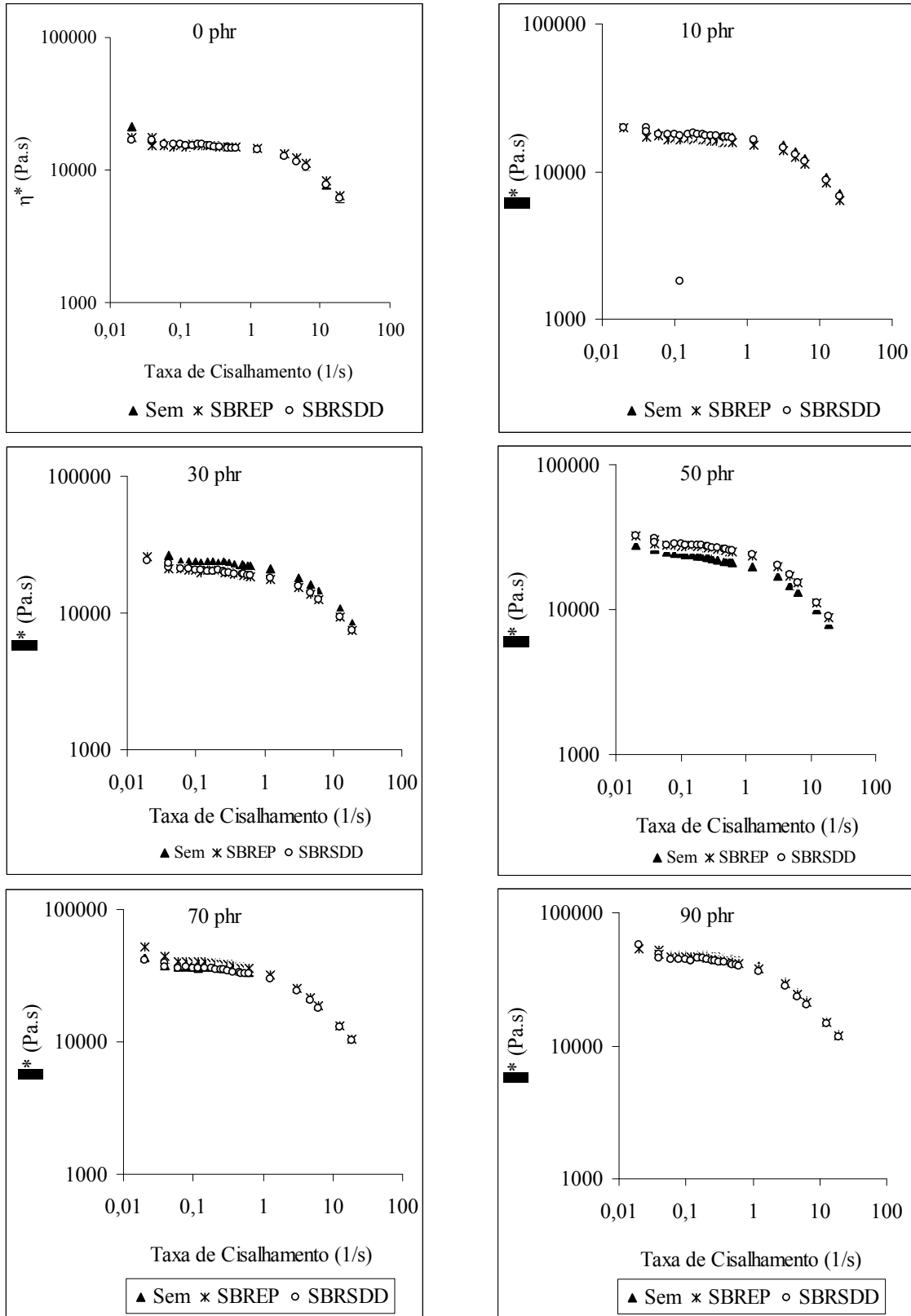


Figura 59 – Variação da viscosidade da mistura com a adição de resíduo de SBR-R, em função da compatibilização

Para mistura sem carga, a presença de compatibilizante praticamente não afeta a viscosidade da NBR. Quando 10 phr de SBR-R são adicionados, observa-se que a mistura contendo SBREP apresenta uma ligeira mudança na viscosidade da mistura NBR/SBR-R.

Para amostras contendo 30 phr de resíduo, os menores valores de viscosidade foram obtidos para as amostras contendo agente compatibilizante. Entretanto, quando 50 phr de SBR-R são adicionados, a menor viscosidade foi encontrada para mistura sem compatibilizante. Para 70 e 90 phr de SBR-R, a menor viscosidade foi observada para mistura compatibilizada com SBRSD. Esses resultados corroboram os resultados apresentados e discutidos sobre o efeito Payne.

6.2.4.4 Estudo da morfologia das composições NBR contendo resíduo SBR-R e agentes compatibilizantes, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O efeito da quantidade de carga SBR-R e dos agentes compatibilizantes, na morfologia das composições NBR vulcanizadas, foi analisado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários, conforme mostrado nas Figuras 60 (a)-(r).

Comparando a morfologia das amostras sem carga e contendo agentes compatibilizantes, percebem-se pequenas diferenças na fratura do material. A Figura 60 (a) (puro) é muito semelhante à fratura observada na superfície da amostra contendo SBREP, Figura 60 (b), entretanto, a amostra contendo SBRSD, Figura 60 (c), apresentou uma morfologia com aspecto menos dúctil.

A composição contendo 10 phr de SBR-R apresenta uma morfologia em que, os buracos presentes na matriz NBR refletem o descolamento das partículas de resíduo da superfície, sugerindo que a adesão carga-polímero é pouca, Figura 60 (d). Quando a mistura foi compatibilizada com SBREP as partículas se encontram fortemente aderidas na matriz NBR e sendo assim, o aspecto da morfologia sugere uma fratura com alta energia, com várias cavidades, Figura 60 (e). Quando o SBRSD está presente na mistura, Figura 60 (f), a fratura tem um aspecto mais homogêneo e é evidente a ação interfacial do SBRSD.

Quando 30 phr de resíduos são adicionados à mistura, Figura 60 (g), nota-se claramente a presença do resíduo na superfície da amostra e poucas diferenças são observadas quando a mistura foi compatibilizada com SBREP, Figura 60 (h). A morfologia apresentada pela amostra contendo 30 phr de SBR-R e SBRSD apresentou um aspecto mais homogêneo, e percebe-se muito pouco a presença de partículas de SBR-R na superfície da amostra. Esse resultado começa a evidenciar as diferenças entre as compatibilizações reativas e não reativas. Esse mesmo tipo de resultado é evidenciado quando 50 phr de SBR-R estão presentes na mistura. Lembremo-nos que os melhores resultados encontrados para compatibilização reativa foi encontrada para baixos teores de SBR-R; enquanto que, para compatibilização não reativa foi para teores superiores a 50 phr.

Quando 70 phr de resíduo estão presentes na mistura, Figuras 60 (m), 60 (n) e 60 (o), a morfologia presente nas misturas compatibilizadas indica uma boa adesão, nenhum buraco ou partículas soltas são visualizadas na superfície.

Quando 90 phr de carga estão presentes, Figuras 60 (p), 60 (q) e 60 (r), observa-se uma morfologia totalmente distinta das observadas anteriormente, isso se deve logicamente ao elevado teor de carga. No entanto, vale destacar que os resultados de propriedades mecânicas observadas para essas misturas são completamente distintos, e os mais superiores foram os encontrados para a mistura com SBRSD, seguido da compatibilização reativa SBREP e por fim, a mistura sem compatibilizante.

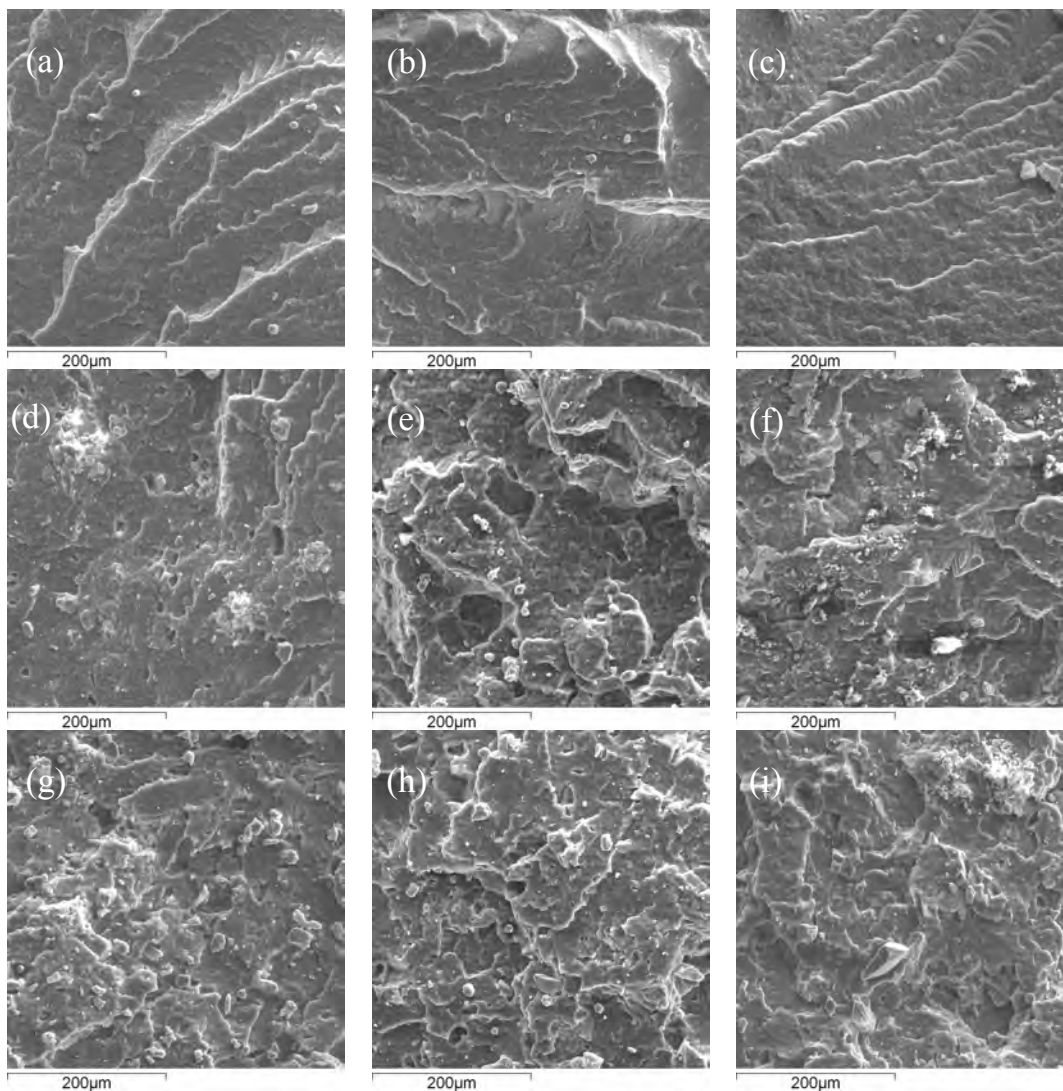


Figura 60 (a)-(i) - Morfologia das composições de NBR: 0 phr SBR-R (a); SBR-R/SBREP (0/5) (b); SBR-R/SBRSDD (0/5) (c); 10 phr SBR-R (d); SBR-R/SBREP (10/5) (e); SBR-R/SBRSDD (10/5) (f); 30 phr SBR-R (g); SBR-R/SBREP (30/5) (h); SBR-R/SBRSDD (30/5) (i)

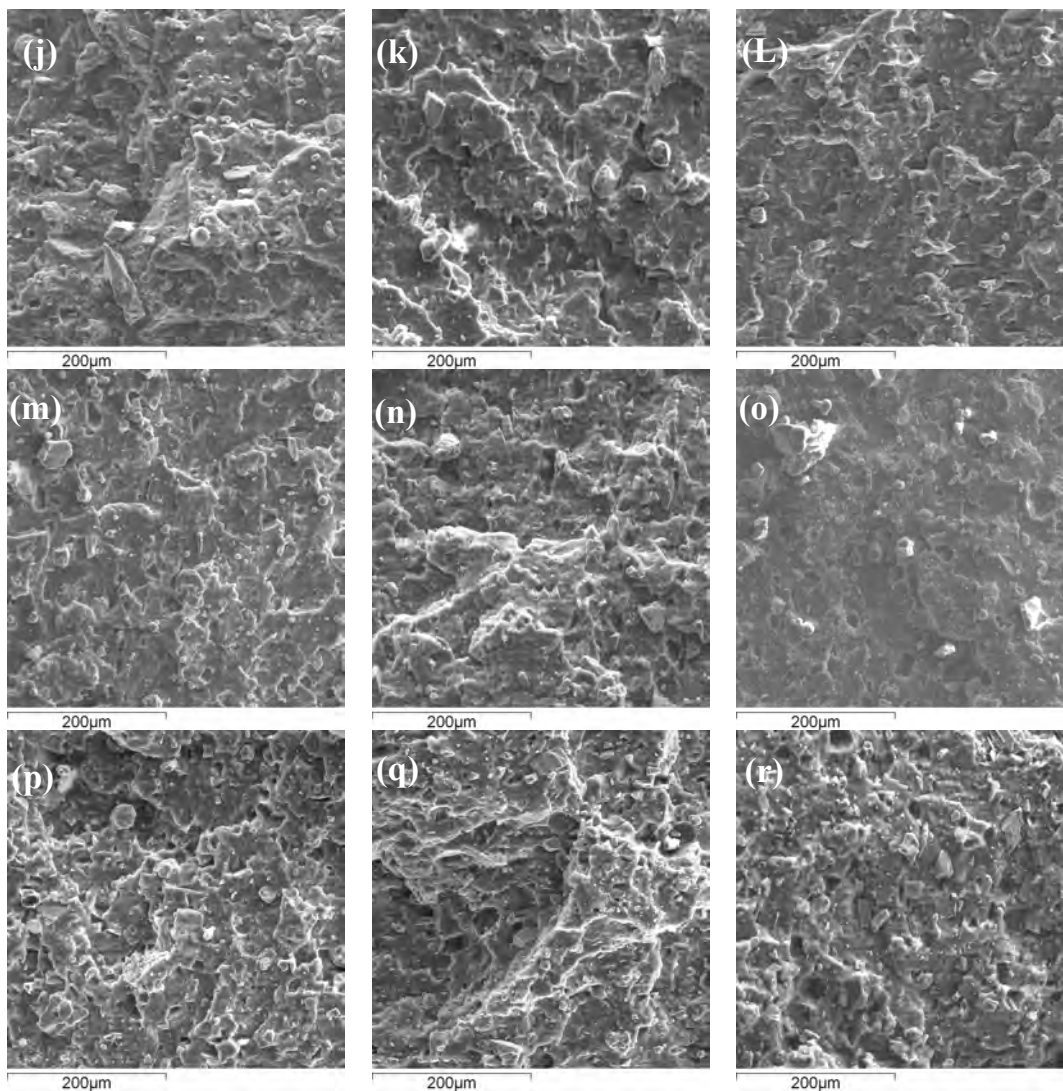


Figura 60 (j)-(r) - Morfologia das composições de NBR: 50 phr SBR-R (j); SBR-R/SBREP (50/5) (k); SBR-R/SBRSDD (50/5) (L); 70 phr SBR-R (m); SBR-R/SBREP (70/5) (n); SBR-R/SBRSDD (70/5) (o); 90 phr SBR-R (p); SBR-R/SBREP (90/5) (q); SBR-R/SBRSDD (90/5) (r)

7 CONCLUSÕES

Os resultados alcançados nessa Dissertação permitiram extrair importantes conclusões quanto à importância e a escolha do tipo de compatibilização, reativa ou não reativa, na reciclagem de borracha (SBR) vulcanizada.

Considerando todas as dificuldades e custos inerentes aos métodos e técnicas até hoje empregados para reciclagem, reuso e recuperação de borracha vulcanizada, a proposta feita por essa Dissertação é competitiva com outros métodos e economicamente viável, pois é possível reciclar o material utilizando os mesmos equipamentos encontrados nas indústrias, o que descarta a necessidade de investimentos em novos equipamentos. Outro aspecto relevante nessa direção refere-se à redução de custos de produção com a adição de carga, no processo de moagem e seleção do resíduo, custos com descartes em aterros sanitários ou incineração do material e o fato de utilizar somente uma pequena quantidade de agente compatibilizante na mistura, 5 phr.

As propriedades mecânicas e reológicas das misturas contendo agente compatibilizante e cargas são, na sua grande extensão, superiores às das misturas sem compatibilizante. Este fato foi constatado através dos resultados obtidos nos testes de resistência à tração e deformação na ruptura, assim como nos testes de resistência ao rasgamento e abrasão.

Quanto à eficiência dos agentes compatibilizantes, as investigações mostraram que as misturas compatibilizadas com SBREP, compatibilização reativa, é a mais adequada para baixos teores de carga (SBR-R), enquanto que, a compatibilização não reativa (SBRSDDD) é a mais adequada para elevados teores de carga (superiores a 50 phr). Essa distinção de efeitos é atribuída à natureza dos agentes compatibilizantes. No caso no SBREP, a compatibilização se materializa através de reações que ocorrem na interface polímero-carga, sendo assim, a natureza reativa da carga é importante, bem como o número e os tipos de grupos funcionais presentes na superfície da partícula, capazes de reagir com o compatibilizante. Sendo o número de grupos epóxi, presente no agente compatibilizante, limitado à quantidade de agente adicionado à mistura, é provável a ocorrência de uma saturação na interface quando a quantidade de resíduo aumenta. Entretanto, na compatibilização não reativa (SBRSDDD), as interações são estabelecidas pela natureza, forma e atividade superficial da carga, pois se supõe que as forças de interações carga-polímero são preferencialmente feitas por ligações de van der Waals. Além disso, o contato físico na interface deve ser em maior extensão, devido ao tamanho e a natureza surfactantes das cadeias de Dodecil. Essas diferenças quanto à natureza do agente compatibilizante e sua aplicação foram constatadas nos ensaios de reologia por RPA e pelos valores de densidade de ligação cruzada. Nesse último, verificou-se que a amostra contendo SBRSDDD, apesar de apresentar o menor valor de densidade de ligação cruzada, demonstrou ser a compatibilização que confere a melhor combinação de resistência à tração e deformação.

Os ensaios de envelhecimento das misturas mostram o efeito dos agentes compatibilizantes nas reações de vulcanização. Analisando os valores de retenção da tração, deformação, dureza e de densidade de ligação cruzada, acredita-se que a compatibilização com SBRSDDD estabelece uma maior uniformidade quanto à extensão das ligações cruzadas, assim como da dispersão das cargas. Esse dois efeitos contribuem para uma melhor distribuição das reticulações por volume de material, bem como para uma melhor distribuição das cargas na matriz polimérica. Sendo assim, as cargas podem atuar como uma barreira protetora conservando as propriedades após o envelhecimento. Como a reforma das ligações cruzadas, durante o envelhecimento é menos favorecida pela combinação desses dois fatores, obtém-se então, as menores variações das propriedades. Isso não subtrai a importância da

compatibilização reativa quando se analisam propriedades como módulo e alta resistência à tração na ruptura.

O estudo sobre o efeito do agente compatibilizante sobre a propriedade de rasgamento consolida a idéia de que a natureza da interação na interface polímero-carga é decisiva para obtenção das propriedades desejadas. Entretanto, a manifestação da melhoria dessa propriedade também está atrelada à morfologia da partícula e a sua natureza rígida ou viscoelástica. Esse raciocínio permite pensarmos nessas cargas não apenas como uma partícula puramente elástica, rígida, mas entender que a modificação dessa natureza rígida pode abrir caminhos para novas aplicações.

A reciclagem de materiais e a compatibilização são técnicas e estratégias amplamente discutidas e investigadas. No entanto, o conjunto de resultados apresentados nessa Dissertação, contribui para novas reflexões a respeito do uso de agentes compatibilizantes e sua aplicação na reciclagem, bem como traz perspectivas interessantes e importantes no cenário da conservação do ambiente.

8 SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

1. Determinar a influência da adição de resíduo de SBR (SBR-R), assim como da adição dos agentes compatibilizantes na propriedade de resiliência das misturas NBR/SBR-R
2. Realizar um estudo sobre a influência da quantidade de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e reológicas nas misturas NBR/SBR-R.
3. Aprofundar os estudos sobre a ação dos agentes compatibilizantes utilizando diferentes graus de modificação da SBR.
4. Estudar o efeito da adição de resíduo de SBR e de agentes compatibilizantes nas misturas NBR/SBR-R por DSC e DMTA
5. Realizar um estudo mais profundo a respeito da processabilidade da mistura em diferentes condições de temperatura e frequência em RPA (Analisador de processamento de borracha)
6. Estudar os tipos de ligações sulfídicas (mono-, di- ou poli-) antes e após o ensaio de envelhecimento para as misturas NBR/SBR-R compatibilizadas e não compatibilizadas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABHIJIT, J.; BHOWMICH, A. (1997); “Thermoplastic elastomeric blends of poly(ethylene terephthalate) and acrylate rubber. Part I: Influence of interaction on thermal, dynamic mechanical and tensile properties”, **Polymer** **38(17)**, 4337-4344.
- ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. (2000); “Reclamation and recycling of waste rubber”, **Progress in Polymer Science** **25**, 909-948.
- ALEX, R., DE, P. P.; DE, S. K. (1989); “Self-vulcanizable rubber blend system based on epoxidized natural rubber and carboxylated nitrile rubber”, **J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.** **27**, 361-367.
- ALLEN, T.; “Particle size measurement”; (ed) B. Scarlett, Chapman and Hall, London, 1990.
- ALMEIDA, M. S.; SOARES, B. G.; GUIMARÃES, P. I. C. (2003); “Utilização de NBR modificada com grupos 2-oxazolina em misturas de NBR/EVA”; **Polímeros Ciências e Tecnologia** **2**, 119-124.
- ARAI, K.; FERRY, J. D. (1986); “temperature dependence of viscoelastic properties of carbon-black-filled rubbers in small shearing deformation”; **Rubber Chem. Technol.** **59**, 592-604.
- ASALETHA, R.; THOMAS, S.; KUMARAN, M. G. (1995); “The technological compatibilization of natural rubber/polystyrene blends by the addition of natural rubber-graft-polystyrene”; **Rubber Chem. Technol.** **68**, 671-687.
- ASTM D2240-86 – American Society for Testing and Materials; “Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness”, section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.
- ASTM D297-93 – American Society for Testing and Materials; “Standard Test Method for Rubber Products – Chemical analysis”, section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.
- ASTM D4060-90 – American Society for Testing and Materials; “Standard Test Method for Rubber Property – Abrasion”, section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.
- ASTM D412-87 – American Society for Testing and Materials; “Standard Test Method for Rubber Property - Tension”, section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.
- ASTM D573-81 – American Society for Testing and Materials; “Standard Test Method for Rubber Property – Deterioration in air oven”, section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.
- ASTM D624-86 – American Society for Testing and Materials; “Standard Test Method for Rubber Property – Tear resistance”, section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.
- ASTM D792-91 – American Society for Testing and Materials; “Standard Test for Rubber Products – Chemical Analyses”, section 9, vol. 9.01, Philadelphia, 1986.
- AVGEROPOULOS, G. N.; WEISSERT, F. C.; BIDDISON, P. H.; BOEHM, G. G. A. (1976); **Rubber Chem. Technol.** **49**, 93.

AVRAAM, I.; JIANHUA, C. (2001); "Continuous ultrasonic devulcanization of vulcanized elastomers"; **GR 3034860T**.

AYALA, J. A.; HESS, W. M.; DOTSON, A. O.; JOYCE, G. A. (1990); "New studies on the surface properties of carbon blacks"; **Rubber Chem. Technol.** **63**, 747-778.

BAÊTA, D. A.; CHAGAS JR., C. A.; NEVES, V. L.; ZATTERA, A. J.; JANSEN, P. (2006); "Uso de anidrido maleico para compatibilização da mistura entre borracha SBR vulcanizada/NBR"; **Revista Universidade Rural** **24 (1-2)**.

BAÊTA, D. A.; NEVES, V. L.; ZATTERA, A. J.; JANSEN, P.; "Recuperação de borracha SBR pós uso como carga em composições de NBR utilizando agentes compatibilizantes". In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, S.P., 497-498, 2005.

BALOGH, G.; SAMAY, G. (1996); "Possibilities of recycling tyre waste"; **Int. Polym. Sci. Technol.** **23**, 86-91.

BANBURY, F. H.; COMES, D. A.; SCHURNUCK, C. F. (1947); "Method of reclaiming scrap vulcanized rubber"; **US 2461192**.

BARAKAT, A. M. (1992); "Vulcanization of nitrile rubber. Part III: formulation and study of oil-resisting vulcanization, based on acrylonitrile-butadiene rubber"; **Polymer Plastics Technology Engineering** **31**, 835-851.

BARLOW, F. W. (1988); "Rubber compounding: principles, materials and techniques"; Marcel Dekker, Inc., New York.

BARTLETT, P. D. (1950); **Rec. Chem. Progr.** **11**, 47.

BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H. BERNSTEIN, B. (2001); "Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics"; **Powder Technology** **115**, 265-276.

BISWAS, T.; NASKAR, N.; BASU, D. K. (1995); "Thiophosporil disulfides: novel coupling agents for styrene-butadiene rubber/carboxilated nitrile rubber blends"; **J. Appl. Polym. Sci.** **58**, 981-993.

BLOW, C. M.; "Rubber technology and manufacture"; Published for the Plastics and Rubber Institute, London, 1989, cap. 5, 171-180.

BLUMBERG, J. G.; FALCONE JR., J. S.; SMILEY, L. H.; NETTING, D. I.; "Fillers"; In: Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othner Ed., 1981; vol. 10, 198.

BOONSTRA, B. B. (1979); "Role of particulate fillers in elastomers reinforcement: a review"; **Polymer** **20**, 691-704.

BOONSTRA, B. B.; "Reinforcement by fillers"; In: Rubber technology and manufacture"; C.M. Blow, C. Hepburn Eds., Butterworth, London, 1982.

- BRYDSON, J. A.; "Rubbery materials and their compounds"; Elsevier Science Publishers Corporation, Inc.; New York, (1º edição), 1988.
- BUECHE, F. (1960); "Molecular basis for the Mullins effect"; **J. Appl. Polym. Sci.** **4(10)**, 107-114.
- BUFFON, C. GONSALEZ, W. (2002); "Materiais – solados e palmilhas de montagem"; Centro tecnológico do couro, calçados e afins – CTCCA, 56-72.
- BYERS, J. T.; "Fillers - Part I: carbon black". In: Rubber Technology. M. Morton Ed., Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 59-85, 1987.
- CARDOSO, L. (2002); "Possibilidades do mercado de carbono", Disponível em <http://www.herbario.com.br/dataherb16>. Capturado em Outubro de 2006.
- CARVALHO, I. A. (1991); "Os mitos do desenvolvimento sustentável"; **Revista do Ibase**, vol. X, São Paulo.
- CHAPMAN, A. V.; PORTER, M.; "Sulfur vulcanization chemistry". In: "Natural rubber science and technology", (ed); A. D. Roberts, New York, 1990, cap. 12, p. 511-601.
- CHAR, K., BROWN, H. R.; DELINE, V. R. (1993), **Macromolecules** **26**, 4164.
- CHOUGH, H. S.; CHANG, D. H. (1996); "Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR and their blends using a rheometer and DSC"; **J. Appl. Polym. Sci.** **61**, 449-457.
- CHUNG, O.; CORAN, A. Y. (1997); "The morphology of rubber/plastic blends"; **Rubber Chem. Technol.** **70(5)**, 781-797.
- COLEMAN, M. M.; SHELTON, J. R.; KOENING, J. L. (1974); "Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers". Ind. G. Chem., Prod. Res. Develop. Vol. 13 (3), 154.
- COLVIN, A. H.; SENYEK, M. L. (2002); "Emulsion styrene-butadiene rubber"; **US 20020061955**.
- CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (2003); "Relatório da rede de produção mais limpa e relatório de sustentabilidade industrial" Rio de Janeiro.
- COR, K.; MARTIN, V. D.; CHRISTOPHER, P.; ROBERT, J. (1998); "Strategies for compatibilization of polymer blends"; **Prog. Polym. Sci.** **23**, 707-712.
- CORAN, A. Y. (1983); "The art of sulfur vulcanization"; **Chemtech**, 106-116.
- CORAN, A. Y.; "Vulcanization". In: Encyclopedia of polymer science and engineering, H.F.Mark, N.M.Bikales C.G.Overberger and G.Menges (Eds), John Wiley & Sons, New York, vol. 17, 666, 1989.

CORAN, A. Y.; PATEL, R. P.; “Thermoplastic elastomers based on dynamically vulcanized elastomer-thermoplastic blends”. In: Thermoplastic Elastomer, G. Holden; N.R. Lege; R. Quirk and H.E. Shroeder Eds, Hanser Publishers, New York, cap. 7, 153-185, 1996.

CORAN, A. Y.; PLATE, R. WILLIAMS, R. H. (1985); “Rubber thermoplastic compositions. Part IX: Blends of dissimilar rubbers and plastics with technological compatibilization”; **Rubber Chem. Technol.** **58**, 1014.

COSTA, D. M. R.; OLIVEIRA, M. F. F.; OLIVEIRA, M. G.; “Incorporação de pó de pneu em misturas PP/SBR”; In: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, S.P., 607-608, 2005.

COSTA, H.M.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES. R.C.R.; FURTADO, C.R.G. (2003); “Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz”; **Polímeros** **13(2)**.

COSTAS, T. (2003); “Method of modifying crosslinked rubber”; **US 2003125401**.

COTTON, F. H.; GIBBONS, A. (1942); “Process of reclaiming rubber”; **US 2408296**.

CUNLIFFE, A. M.; WILLIAMS, P. T. (1998); “Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tires”; **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **44**, 131-152.

DANNENBERG, E. M. (1975); “The effects of susface chemical interations on the properties of filler-reinforced rubbers”; **Rubber Chem. Technol.** **48**, 410-444.

DANNENBERG, E. M. (1985); “reinforcement of rubber with carbon black and mineral fillers”; **Prog. Rubber Plast. Technol.** **1(1)**, 13-16.

DE, D.; MAITI, S.; ADHIKARI, B. (1999); “Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM). II: Comparative evaluation of reclaiming process of NR vulcanizate by RRM and diallyl disulfide”; **J. Appl. Polym. Sci.** **73**, 2951-2958.

DERAMAN, M.; ZIN, W. M. W.; WHITE, J. W.; HENDERSON, S. J.; NORDIN, S.; GOMEZ, J. B.; HAMZAH, S.; WAGNER, W. (1990); “Microstrutural studies of carbon black filler in standard Malasya rubber grade L (SMRL)”; **Polym. Journal** **22(8)**, 745-750.

DIERKES, W. (1995); “Re-use of rubber waste – A recycling concept”; **Int. Polym. Sci. Technol.** **22**, 17-24.

DINZBURG, B.; BERDICHEVSKY, A. (1999); “Method and apparatus for devulcanization of crosslinked elastomers”; **US 5955035**.

DONNET, J. B.; LANSINGER, C. M. (1992); “Characterization of surface energy of carbon black surfaces and relationship to elastomer reinforcement”; **Kautschuk Gummi Kunststoffe** **45(6)**, 459-468.

DONNET, J.B.(1998); **Rubber Chem. Technol.** **71**, 323.

DUN, E. R.; BURROWAY, G. L. (1997); "Process for increasing the solids content of nitrile rubber latex"; **US 5677368**.

EISENBERG, A.; HARA, M. (1984); **Polym. Eng. Sci. 24**, 1306.

EISENBERG, A.; SMITH, P.; ZHOU, Z. L. (1982); **Polym. Eng. Sci. 22**, 1117.

EMILIANI, L. E. (1995); "Utilização de reciclado criogênico de policloropreno vulcanizado em seu composto original"; **Borracha Atual**.

FANG, Y.; ZANG, M.; WANG, Y. (2001); "The status of recycling of waste rubber"; **Materials and Design 22**, 123-127.

FATTUHI, N. I.; CLARK, L. A. (1996); "Cement-based materials containing shredded scrap truck tyre rubber"; **Construction and Building 10, n. 4**, 229-236.

FEDOSIEVICH, K. V.; NIKOLAEVICH, A. V.; ALEKSANDROVICH, N. S.; ALEKSANDROVICH, R. A.; TON, F. (2003); "Magnetostriction-based ultrasound in rubber devulcanization and related processes"; **US 6545060**.

FERREIRA, A.; CHAGAS, N. (2001); "O meio ambiente se transforma em um bom negócio"; Disponível em <http://www.ambicenter.com.br>. Capturado em Novembro de 2006.

FISHER, J. F.; JURY, J. R.; BURGOYNE, M. D. (1999); "Process for regeneration of rubber"; **US 5883140**.

FISHER, R. A.; YATES, F.; "Statistical tables for biological, agricultural and medical research", Oliver & Boyd, Ltd.; Edinburgh and London, 1993.

FLORY, P. J.. In: Principles of Polymer Chemistry, New York, Cornell University Press, 1953.

FÓRUM ECONÔMICO MUNDIAL (2002); "Environmental sustainability index"; New Haven.

FOX, D. W.; ALLEN, R. B.; "Compatibility". In: Encyclopedia of polymer science and engineering. H.F.Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberg and G. Menges Eds, vol. 3, 758-762, 1985.

FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.-D. (2005); "The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement"; **Composites; Part A 36**, 449-460.

FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K. (2002); "Recycling technology of tire rubber"; **JSAE Review 23**, 259-264.

FURTADO, C. R. G.; "Substituição parcial do negro de fumo e sílica por mica em composições elastoméricas de SBR", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.

- FURTADO, C. R. G.; NUNES, R. C. R.; SIQUEIRA, F. A. S. (1995); "SBR-mica-silica compositions and their physico-mechanical behavior"; **Polym. Bull.** **34**, 627-633.
- GARBARCZYK, M.; KUHN, W.; KLINOWSKI, J.; JURGA, S. (2002); "Characterization of aged nitrile rubber by NMR spectroscopy and microimaging"; **Polymer** **43**, 3169-3172.
- GAUTHIER, C.; REYNAUD, E.; VASSOILLE, R.; LADOUCE-STELANDRE, L. (2004); "Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber"; **Polymer** **45**, 2761-2771.
- GEORGE, J.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. (2000); "Dynamically vulcanised thermoplastic blends of polyethylene and nitrile rubber"; **Polymer** **41**, 1507-1517.
- GEORGE, K.M.; ARKEY, J.K.; THOMAS, K.T.; MATHEW, N.M. (2002); "Epoxidized natural rubber as a reinforcement modifier for silica-filled nitrile rubber"; **J. Appl. Polym. Sci.** **85**, 292.
- GIBALA, D.; HAMED, G. R. (1994); "Cure and mechanical behavior of rubber compounds containing ground vulcanizates. Part I: Cure behavior"; **Rubber Chem. Technol.** **67**, 636-648.
- GNECCO, S.; POOLY, A.; KRAUSE, M. (1996); "Epoxidation of low-molecular-weight Euphorbia lactiflua natural rubber *in situ* formed performic acid"; **Polymer Bulletin** **37**, 609-615.
- GOLBA, J. C.; SEEGER, G. T. (1987); **Plast. Eng.** **43(3)**, 57.
- GOLDSHTEIN, V.; KOPYLOV, M. (2002); "Method and composition for devulcanization of waste rubber"; **US 6387966**.
- HAMED, G. R.; HATFIELD, S. (1989); "On the role of bound rubber in carbon black reinforcement"; **Rubber Chem. Technol.** **62**, 143-156.
- HELLEUR, R.; POPOVIC, N.; IKURA, M.; STANCIULESCU, M.; LIU, D. (2001); "Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolyses of used tires"; **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **58-59**, 813-824.
- HEPBURN, C.; "Rubber compounding ingredients – Need, theory and innovation. Part I: Vulcanising systems, antidegradants and particulate fillers for general purpose rubbers". In: Rapra Review Reports, Rapra Technology Ltda.; Inglaterra, report 79, vol. 7, n° 7, 1-71, 1994.
- HERNÁNDEZ, L. G.; RUEDA, L. I.; DIAZ, A. R.; ANTÓN, C.C. (1982); "Preparation of silica by acid dissolution of sepiolite and study of its reinforcement effect in elastomers"; **Die Angew. Makromol. Chem.** **103**, 51-60.
- HESS, W. M., HERD, C. R.; VEGVARI, P. C. (1993); "Characterization of immiscible elastomer blends"; **Rubber Chem. Technol.** **66**, 329.
- HOFMANN, W (1998); "Properties and applications of selected types of elastomers"; **Kunststoffe German Plastics** **78**, 14. Translated from *Kunststoffe* 78(2), 132-141.

HONG, S.; CHENG, F. (1998); "Adhesion properties of a thermoplastic olefin elastomer grafted with maleic anhydride under ozone", **Die Angew. Makromol. Chem.** **259**, 25-31.

HUNT, J. R.; HALL, D. (1994); "Process for reclaiming elastomeric waste"; **US 5362759**.

INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS; "Acrylonitrile-butadiene rubber (NBR)", Worldwide Polymers, Houston, 2002.

INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS; "Styrenic block copolymers", Worldwide Polymers, Houston, 2004.

IOZZI, M. A.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, H. C. (2004); "Propriedades de compósitos híbridos de borracha nitrílica, fibra de sisal e carbonato de cálcio"; **Polímeros Ciência e Tecnologia** **2**, 93-98.

ISHIAKU, U. S.; CHONG, C. S.; ISMAIL, H. (1998); "Cure characteristics and vulcanizate properties of a rubber compound and its recycled De-Vulc"; **Polymers & Polymer Composites** **6(6)**, 399-406.

ISHIAKU, U. S.; CHONG, C. S.; ISMAIL, H. (1999); "Determination of optimum De-Link R concentration in a recycled rubber compound"; **Polymer Testing** **18**, 621-633.

ISMAIL, H.; SUZAIMAH, S. (2000); "Styrene butadiene rubber/ epoxidized natural rubber blends: Dynamic properties, curing characteristics and swelling studies"; **polymer Testing** **19**, 879.

JACOBI, M. M.; NETO, C. P.; SCHNEIDER, C.G.; ROCHA, T. L. A. C.; SCHUSTER, R. H. (2002); "Study of the epoxidation of polydiene rubber. I: influence of the microstructure on the epoxidation of SBR with performic acid"; **Kautsch Gummi Kunst.** **55**, 590.

JANSEN, P.; GOMES, A.S.; SOARES, B. G. (1995); "Use of EVA-containing mercapto groups in NR-EVA blends. I: Mechanical, thermal and morphological properties"; **J. Appl. Polym. Sci.** **58**, 101-107.

JANSEN, P.; GOMES, A.S.; SOARES, B. G. (1996); "Use of EVA-containing mercapto groups in NR-EVA blends. II: The effect of curing system on mechanical and thermal properties of the blends"; **J. Appl. Polym. Sci.** **61**, 591-598.

JANSEN, P.; SOARES, B. G. (1996); "Effect of compatibilizer and curing system on the thermal degradation of natural rubber/EVA copolymer blends"; **Polym. Degr. Stabil.** **52**, 95-99.

JANSEN, P.; SOARES, B. G. (2001); "Mercapto-modified copolymers in polymer blends. II: The compatibilization of NBR/EVA blends"; **J. Appl. Polym. Sci.** **79**, 193-202.

KIM, J. I.; RYU, S. H.; CHANG, Y. W. (2000); "Mechanic and dynamic properties of waste rubber powder/HDPE composite"; **J. Appl. Polym. Sci.** **58**, 101-107.

KIM, J. K.; BURFORD, R. P. (1997); "Study on powder utilization of waste tires as a filler in rubber compounding"; **Rubber Chem. Technol.** **71**, 1028-1041.

KIM, J. K.; PARK, J. W. (1999); "The biological and chemical desulfurization of crumb rubber for the rubber compounding"; **J. Appl. Polym. Sci.** **72**, 1543-1549.

KONING, C.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. (1998); "Strategies for compatibilization of polymer blends"; **Prog. Polym. Sci.** **23**, 707-757.

KREJSA, M. R.; KOENING, J. L. (1993); "A review of sulfur crosslink fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization"; **Rubber Chem. Technol.** **66**, 376.

KUCZKOWSKI, J. A. "Rubber Chemical". In: Encyclopedia of polymer science and engineering, H.F.Mark, N.M.Bikales C.G.Overberger and G.Menges (Eds), John Wiley & Sons, New York, vol. 14, 716, 1989.

LEE, M. C. H. (1985); "The effects of degree of mixing and concentration of carbon black on the tensile properties of filled elastomers"; **Polym. Eng. Sci.** **25(4)**, 909-920.

LEVIN, V. Y.; KIM, S. H.; ISAYEV, A. I.; MASSEY, J.; VON MEERWALL, E. (1996); "Ultrasound devulcanization of sulfur-vulcanized SBR: crosslink density and molecular mobility"; **Rubber Chem. Technol.** **69**, 104-144.

LIGHT – Dados da Light Serviços de Eletricidade S. A. (2006).

LIGHTSEY, J. M. (1998); "Continuous polymerization process for producing NBR rubber having bound content of acrylonitrile"; **US 5770660**.

LINOS, A.; STEINBUHEL, A (1998); **Kautschuk Gummi Kunststoffe** **51**, 496.

LIPINSKI, T. M. (2000); "Soft nitrile rubber formulation"; **US 6031042**.

LIU, N.C.; BAKER, W. E. (1992); "Reactive polymer for blend compatibilization"; **Advances in Polym. Technol.** **11(4)**, 249.

MANO, E. B.; MENDES, L. C.; "Introdução a Polímeros", Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

MANOJ, N. R.; DE, P. P. (1998); "An investigation of the chemical interactions in blends of poly(vinyl chloride) and nitrile rubber during processing"; **Polymer** **39**, 773-786.

MANOJ, N.R. (1984); "Self-crosslinkable blends of zinc-sulfonated EPDM and epoxidized natural rubber", **J. Appl. Polym. Sci.** **53**, 361-370.

MARIDASS, B.; GUPTA, B. R. (2003); "Performance optimization of a counter rotating twin screw extruder for recycling natural rubber vulcanizates using response surface methodology"; **Polymer Testing** **xx**, 0-9.

MARTINEZ, D. F. (1994); "Waste tire disposal and recycling"; **US 5301576**.

MASTRAL, A. M., MURILLO, R.; CALLÉN, M. S.; GARCÍA, T. (2001); "Evidence of coal and tire interactions in coal-tire coprocessing for short residence times"; **Fuel Processing Technology** **69**, 127-140.

MATHEW, G.; SINGH, R. P.; LAKSHMINARAYANAN, R.; THOMAS, S. (1996); "Use of natural rubber prophylactics waste as a potencial filler in styrene butadiene rubber compounds"; **J. Appl. Polym. Sci.** **61**, 2035-2050.

MCKAY, G. (2002); "Dioxin characterization, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review"; **Chemical Engineering Journal** **86**, 343-368.

MEINECKE, E. A.; TAFTAF, M. I. (1988); "Effect of carbon black on the mechanical properties of elastomers"; **Rubber Chem. Technol.** **61**, 534-547.

MICHAEL, K.; VADIM, G. (2003); "Method and composition for devulcanization of waste rubber" **US 6541526**.

MIOR, M. E.; NICHOLSON, P.; MACLEOD, J. B.; MYERS, R. D. (2002); "Rubber devulcanization process"; **TW 494116**.

MORTON, M; "Rubber Technology"; Kluwer Academic Publishers, Inc.; New York, (4^o edição), 1999.

NASKAR, N.; DEBNATH, S. C; BASU, D. K. (2001); **J. Appl. Polym. Sci.** **80**, 1725-1736.

NAVARRO, R. F.; "Fundamentos de reologia de polímeros"; Editora da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, (1^o edição), 1997.

NEOGI, C.; BHOWMICK, A. K.; BASU, S. P. (1990); "Threshold tensile strength and modulus of carbon-black-filled rubber vulcanizates"; **J. Mater. Sci.** **25**, 3524-3530.

NETO, C. P.; "Epoxidação de borrachas SBR: obtenção e avaliação de propriedades", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 1999.

NETO, J. R. A. (2004); "Técnicas de regeneração de elastômeros vulcanizados"; Seminário para Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

NG, S. C.; GAN, L. H. (1981); "Reaction of natural rubber látex with performic acid"; **Eur. Polym. J.** **17**, 1073.

NICHOLAS, P. P. (1979); "Devulcanized rubber composition and process for preparing same"; **US 4161464**.

NIELSEN, D. L.; BAGLEY, J. R. (1978); "Rubberized asphalt paving composition and use thereof"; **US 4068023**.

NITRIFLEX GUIA DE PRODUTOS; Nitriflex S.A. Indústria e comércio, Abril de 1997.

NOVOTNY, D. S.; MARSH, R.; MASTERS, F.; TALLY, D. (1978); "Microwave devulcanization of rubber"; **US 4104205**.

- ODIAN, G. G.; "Principles of polymerization"; Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, (3ª edição), 1991.
- OGUNNIYI, D. S. (1988); "Filler reinforcement in rubber"; **Elastomerics** **120 (8)**, 24-27.
- OKEL, T. A.; WADDELL, W. H. (1994); "Silica properties/rubber performance correlation. Carbon-black filled rubber compounds"; **Rubber Chem. Technol.** **67**, 217-236.
- OKUDA, M.; HATANO, Y. (1987); **JP 62121741**.
- OLIPHANT, K.; BAKER, W. E. (1993); "The use of cryogenically ground rubber tires as a filler in polyolefin blends"; **Polym. Eng. Sci.** **33**, 166-174.
- OLIVEIRA, K. P. (2005), "Panorama do comportamento ambiental do setor empresarial no Brasil"; **CEPAL – Serie: Medio ambiente y desarrollo** **104**, 1-62.
- OLIVEIRA, L. C. C. L. (1984); "Process for regenerating vulcanized rubber"; **WO 8605192**.
- OLIVEIRA, M. G.; "Compatibilização reativa de misturas envolvendo NBR e EPDM", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professoras Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2002.
- OLIVEIRA, M. G.; In: Anais do X International Macromolecular Colloquium, Gramado, 2005, vol. único, 125.
- OLIVEIRA, M. G.; In: Anais do X International Macromolecular Colloquium, Gramado, 2005, vol. único, 125.
- OLIVEIRA, M.G.; In: Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004, Porto Alegre, vol. único, 520.
- OYAMA, M.; AIMURA, Y.; NAKAJIMA, K.; MORI, O.; ISHIARA, M. (1997); "Highly saturated nitrile rubber, process for producing same, vulcanizable rubber composition, aqueous emulsion and adhesive composition", **US 5651995**.
- PATEL, A. C.; BROWN, W. A. (1987); "Carbon black structure and viscoelastic properties of rubber compounds"; **Rubber World** **194(1)**, 20-31.
- PAUL, D. R.; "Polymer Blends"; Academic Press, New York, London, vol. 1, 1978.
- PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; "In multiphase polymer", S. L. Cooper. and G. M. Ester Eds., American Chemical. Society, Washington, 315-418, 1979.
- PAUL, D. R.; NEWMAN, S.; "polymer blends"; Academic Press, New York, vol. 2, 1978.
- PAYNE, A.R. (1962); **J. Appl. Polym. Sci.** **6**, 57.
- PELOFSKY, A. H. (1973); **US 3725314**.

PEREIRA, A. C. F. B.; “Avaliação do potencial do xisto calcinado como carga reforçante para poliolefinas”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 1991.

PETERSON, C. H. (1957); “Methods pf providing reclaimed rubber”; **US 2804651**.

PETROFLEX S. A. – Dados fornecidos pela divisão de vendas da Petroflex S. A. (2006).

POH, B. T.; ISMAIL, H.; TAN, K. S. (2002); “Effect of filler loading on tensile and tear properties of SMRL/ENR 25 and SMRL/SBR blends cured via a semi-efficient vulcanization system”; **Polymer Testing 21**, 801-806.

PUGH, C.; PERCEC, V. (1986); **Macromolecules 19**, 65.

QUIRK, R. P.; MORTON, M.; “Polymerization”. In: Science and technology of rubber; J. E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich Eds., Academic Press, Inc.; San Diego, cap. 2, 23-86, 1994.

RADUSCH, H. J.; DING, J.; SCHULZ, M. (1993); **Angew. Makromol. Chem. 204**, 177.

RAHIMAN, K. H.; UNNIKRISHNAN, G.; SUJITH, A. RADHAKRISHNAN, C. K. (2005); “Cure characteristics and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/acrylonitrile-butadiene rubber”; **Materials Letter 59**, 633-639.

REN, X. (2003); “Biodegradable plastics: a solution or a challenge?”; **Journal of Cleaner Production 11**, 27-40.

ROCHA, T. L. A. C.; SCHUSTER, R. H. (2004); “Estudo da modificação química de polidienos do tipo SBR e BR”; **Polímero 14(5)**, 318-321.

RODRIGUEZ, I. M.; LARESGOITI, M. F.; CABREREO, M. A.; TORRES, A.; CHOMÓN, M. J.; CABALLERO, B. (2001); “Pyrolysis of scrap tyres”; **Fuel Processing Technology 72**, 9-22.

ROLAND, C. M.; “Modified natural rubber”. In: Handbook of Elastomers, A.K. Bhomick and H.L. Stephens (Ed); Marcel Decker, New York, cap. 2, 55, 1988.

RONALD, G. S. (2005); “Borracha sintética na industria de calçados”; **Petroflex S.A.**

ROY, C.; CHAALA, A. (2001); “Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues”, **Resources, Conservation and Recycling 32**, 1-27.

SANOY, R. T.; GUPTA, B. R.; DE, S. K.; “Epoxidized rubbers”. In: Elastomer Technology Handbbok, N.P. Cheremisinoff (Ed); Boca Raton: CRC Press, 635-659, 1993.

SANTOS, G. C.; “Recuperação de borracha EPDM utilizando EPDM modificado com 1-dodecanotiol como agente compatibilizante”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

SCHNECKO, H. (1998); “Rubber recycling”; **Macromol. Sympos. 135**, 327-343.

SEKHAR, T. S.; KORMER, V. A. (1996); "Improvements in and relating to the reclaiming of natural and sunthetic rubbers"; **EP 0 690 091 A1**.

SERRANO, C. L. S. In: Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado, 1996.

SHEEHAN, C. J.; BISIO, A. L. (1966); "Polymer/solvent interactions paraneters"; **Rubber Chem. Technol.** **3**, 149.

SHIN, K. C.; WHITE, J. L.; BRZOSKOWSKI, R.; NAKAJIMA, N. (1990); "Rheological behavior and extrudate shrinkage of rubber-carbon compounds"; **Kautschuk Gummi Kunststoffe** **43(3)**, 181-188.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; In: Identificação espectrométrica de compostos orgênicos, 5ª Edição, traduzido por R. B. Alencastro; L.F. Wircker; R.A.S. Gil, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1994.

SMITH, K. C; TRIPATHY, B. S. (1998); "HNBR and long term serviceability in automotive lubricants: structure property relationships"; **Rubber World**, 28-35.

SOUZA, C. H. S; BAETA, D. A.; CARMO, D. M.; ABREU JR., H. M. B.; JANSEN, P. (2003); "Compatibilização de compósitos a base de borracha nitrílica utilizando polímeros funcionalizados: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e marfológicas"; **Revista Universidade Rural** **22**, 97-104.

STARKWEATHER, H. W.; MUTZ, M. J. (1978); **US 4078014**.

SUBRAMANIAN, P. M. (2000); "Plastics recycling and waste management in the US"; **Resources, Conservation and Recycling** **28**, 253-263.

SVERDRUP, E. F.; ELGIN, J. C. (1944); "Reclaiming rubber"; **US 2415449**.

TATE, D. P.; "Butadiene polymers". In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark, Bikales, Overberg, Menge Eds, John Wiley & Sons, v. 2, 537-579, 1986.

TATIBOUËT, J; GENDRON, R.; HAÏDER, L. (2004); "Ultrasonic characterization performed during chemical foaming of cross-linked polyolefins"; **Polymer Testing** **23**, 125-130.

TOKITA, N. (1977); "Analisis of miscibility in lends of high molecular weigh polymer"; **Rubber Chem. Technol.** **50**, 292.

TORMENTO, L. A. (2006); "Elastômeros para calçados"; **Borracha Atual** **56**, 43-46.

TYLER, K. A.; CERNY, G. L. (1984); **US 4459450**.

ULTRACKI, L. A.; "Polymer alloys and blends. Thermodynamics and reology". Hanser Publishers, München, New York, part. 2, 29-41, 1989.

VAN DVIN, M.; KRANS, J. C. V.; SWEDINGA (1993); "Co-vulcanization and ozone resistance of NR/EPDM"; **Kautschuk Gummi Kunststoffe** **93(6)**, 46-55.

VOET, A. (1980); "Reinforcement of elastomers by fillers: review of period 1967-1976"; **Journal Polym. Sci.: Macromol. Reviews** **15**, 327-373.

VOGEL, J.; HEINZE, C. (1993); **Angew. Makromol. Chem.** **207**, 157.

WAGNER, M. P. (1976); "Reinforcement silicas and silicates"; **Rubber Chem. Technol.** **49**, 703-774.

WAGNER, M. P. (1977); "Fine-particle silicas in tires treads, carcass and steel-belt skim"; **Rubber Chem. Technol.** **50**, 356-363.

WAGNER, M. P. (1981); "Precipitated silicas – A compounding alternative with impending oil shortages"; **Elastomerics** **113(8)**, 40-44.

WAGNER, M. P.; "Fillers – Part II: Nonblack fillers". In: Rubber Technology. M. Morton Ed., Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 94-99, 1987.

WARNER, W. C. D. (1994); "Methods of devulcanization"; **Rubber Chem. Technol.** **67**, 559-566.

WASON, S. K.; "Synthetic silicas". In: Handbook of fillers for plastics. H. S. Katz and J. V. Milewski Eds., New York, Van Nostrand, 165, 1987.

WINTER, R.; LUGTENBURG, J.; LIVINOV, V.M.; VAN DUIN, M.; GROOT, H.J.M. (2001); "Solid state ¹³C NMR spectroscopy on EPDM/PP/oil based thermoplastic vulcanizates in the melt"; **Polymer** **42**, 9745-9752.

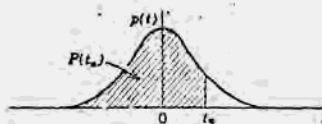
YOUNG, C. E.; RONCISVALLE, C. A. (2002); "Gasto, inversión y financiamiento para el desarrollo sostenible en Brasil"; **CEPAL – Serie: Medio ambiente y desarrollo** **58**, Chile.

ZACHARIACH, O.; SABU, T. (1993); "Interfacial activity of natural rubber-g-poly(methyl metacrylate) in incompatible natural rubber/poly(methyl metacrylate) blends"; **Polymer** **31**, 623-629.

ZATTERA, A. J.; BIANCHI, O.; ZENI, M.; FERREIRA, C. A.(2005); "Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno-acetato de vinila - EVA"; **Polímeros** **15(1)**; 73-78.

Apêndice A

Tabela de t-Student



| $P(t^*)$ d.f. | 0.55 | 0.60 | 0.65 | 0.70 | 0.75 | 0.80 | 0.85 | 0.90 | 0.95 | 0.975 | 0.99 | 0.995 | 0.9995 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 0.158 | 0.325 | 0.510 | 0.727 | 1.000 | 1.376 | 1.963 | 3.078 | 6.314 | 12.706 | 31.821 | 63.657 | 636.619 |
| 2 | 0.142 | 0.289 | 0.445 | 0.617 | 0.816 | 1.061 | 1.386 | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 31.598 |
| 3 | 0.137 | 0.277 | 0.424 | 0.584 | 0.765 | 0.978 | 1.250 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 12.941 |
| 4 | 0.134 | 0.271 | 0.414 | 0.569 | 0.741 | 0.941 | 1.190 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.757 | 4.604 | 8.610 |
| 5 | 0.132 | 0.267 | 0.408 | 0.559 | 0.727 | 0.920 | 1.156 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 6.859 |
| 6 | 0.131 | 0.265 | 0.404 | 0.553 | 0.718 | 0.906 | 1.134 | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 5.959 |
| 7 | 0.130 | 0.263 | 0.402 | 0.549 | 0.711 | 0.896 | 1.119 | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 | 5.405 |
| 8 | 0.130 | 0.262 | 0.399 | 0.546 | 0.706 | 0.889 | 1.108 | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 5.041 |
| 9 | 0.129 | 0.261 | 0.398 | 0.543 | 0.703 | 0.883 | 1.100 | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 4.781 |
| 10 | 0.129 | 0.260 | 0.397 | 0.542 | 0.700 | 0.879 | 1.093 | 1.372 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 4.578 |
| 11 | 0.129 | 0.260 | 0.396 | 0.540 | 0.697 | 0.876 | 1.088 | 1.363 | 1.796 | 2.201 | 2.718 | 3.106 | 4.437 |
| 12 | 0.128 | 0.259 | 0.395 | 0.539 | 0.695 | 0.873 | 1.083 | 1.356 | 1.782 | 2.179 | 2.681 | 3.055 | 4.318 |
| 13 | 0.128 | 0.259 | 0.394 | 0.538 | 0.694 | 0.870 | 1.079 | 1.350 | 1.771 | 2.160 | 2.650 | 3.012 | 4.221 |
| 14 | 0.128 | 0.258 | 0.393 | 0.537 | 0.692 | 0.868 | 1.076 | 1.345 | 1.761 | 2.145 | 2.624 | 2.977 | 4.140 |
| 15 | 0.128 | 0.258 | 0.393 | 0.536 | 0.691 | 0.866 | 1.074 | 1.341 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 4.073 |
| 16 | 0.128 | 0.258 | 0.392 | 0.535 | 0.690 | 0.865 | 1.071 | 1.337 | 1.746 | 2.120 | 2.583 | 2.291 | 4.015 |
| 17 | 0.128 | 0.257 | 0.392 | 0.534 | 0.689 | 0.863 | 1.069 | 1.333 | 1.740 | 2.110 | 2.567 | 2.898 | 3.965 |
| 18 | 0.127 | 0.257 | 0.392 | 0.534 | 0.688 | 0.862 | 1.067 | 1.330 | 1.734 | 2.101 | 2.552 | 2.878 | 3.922 |
| 19 | 0.127 | 0.257 | 0.391 | 0.533 | 0.688 | 0.861 | 1.066 | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 | 3.883 |
| 20 | 0.127 | 0.257 | 0.391 | 0.533 | 0.687 | 0.860 | 1.064 | 1.325 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.850 |
| 21 | 0.127 | 0.257 | 0.391 | 0.532 | 0.686 | 0.859 | 1.063 | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 | 3.819 |
| 22 | 0.127 | 0.256 | 0.390 | 0.532 | 0.686 | 0.858 | 1.061 | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 | 3.792 |
| 23 | 0.127 | 0.256 | 0.390 | 0.532 | 0.685 | 0.858 | 1.060 | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 | 3.767 |
| 24 | 0.127 | 0.256 | 0.390 | 0.531 | 0.685 | 0.857 | 1.059 | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 | 3.745 |
| 25 | 0.127 | 0.256 | 0.390 | 0.531 | 0.684 | 0.856 | 1.058 | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 | 3.725 |
| 26 | 0.127 | 0.256 | 0.390 | 0.531 | 0.684 | 0.856 | 1.058 | 1.315 | 1.706 | 2.056 | 2.479 | 2.779 | 3.707 |
| 27 | 0.127 | 0.256 | 0.389 | 0.531 | 0.684 | 0.855 | 1.057 | 1.314 | 1.703 | 2.052 | 2.473 | 2.771 | 3.690 |
| 28 | 0.127 | 0.256 | 0.389 | 0.530 | 0.683 | 0.855 | 1.056 | 1.313 | 1.701 | 2.048 | 2.467 | 2.763 | 3.674 |
| 29 | 0.127 | 0.256 | 0.389 | 0.530 | 0.683 | 0.854 | 1.055 | 1.311 | 1.699 | 2.045 | 2.462 | 2.756 | 3.659 |
| 30 | 0.127 | 0.256 | 0.389 | 0.530 | 0.683 | 0.854 | 1.055 | 1.310 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.646 |
| 40 | 0.126 | 0.255 | 0.388 | 0.529 | 0.681 | 0.851 | 1.050 | 1.303 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.704 | 3.551 |
| 60 | 0.126 | 0.254 | 0.387 | 0.527 | 0.679 | 0.848 | 1.046 | 1.296 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 3.460 |
| 120 | 0.126 | 0.254 | 0.386 | 0.526 | 0.677 | 0.845 | 1.041 | 1.289 | 1.658 | 1.980 | 2.358 | 2.617 | 3.373 |
| ∞ | 0.126 | 0.253 | 0.385 | 0.524 | 0.674 | 0.842 | 1.036 | 1.282 | 1.645 | 1.960 | 2.326 | 2.576 | 3.291 |

Apêndice B

Cálculo da composição da carga inorgânica presente no resíduo de SBR-R

O teor de borracha SBR presente no resíduo de SBR-R foi determinado através da técnica de análise termogravimétrica (Figura 17) e o valor encontrado foi de 25,97%, sendo o restante da composição, 74,03%, atribuída à presença de cargas.

Analisando a degradação da composição NBR/SBR-R (100/80) (Figura 19), observamos a eliminação de CO₂, e com base na quantidade de CO₂ eliminado (9,871%) podemos calcular a quantidade de CaCO₃ presente na amostra.

O cálculo foi realizado da seguinte maneira:

$$\begin{array}{r} \text{CaCO}_3 \text{ ----- CaO + CO}_2 \\ \text{CaCO}_3 \text{ ----- CO}_2 \\ 100 \text{ ----- 44} \\ x \text{ ----- 9,871 \% (valor encontrado pelo TGA)} \\ x = 22,431 \% \text{ (Percentagem de CaCO}_3 \text{ presente na amostra)} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{CaCO}_3 \text{ ----- CaO} \\ 100 \text{ ----- 56} \\ 22,431 \% \text{ ----- y} \\ y = 12,56 \% \text{ (Percentagem residual de CaO presente na amostra após degradação do CaCO}_3 \text{)} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Resíduo final} = \% \text{CaO} + \% \text{Sílica} \\ \% \text{Sílica} = \text{Resíduo final} - \% \text{CaO} \\ \% \text{Sílica} = 17,64 - 12,56 \\ \% \text{Sílica} = 5,08\% \end{array}$$

A sílica e o carbonato presentes na composição de NBR/SBR-R estudada são oriundos do resíduo uma vez que estes componentes não foram adicionados propositalmente em nenhuma das etapas de mistura.

O resíduo é composto por 74,03% de cargas inorgânicas, e, como dito anteriormente, toda carga inorgânica presente na amostra estudada foi proveniente do resíduo de SBR-R, sendo assim podemos calcular a composição da carga inorgânica do resíduo da seguinte forma:

$$\begin{array}{r} 74,03\% \text{ do resíduo corresponde à } 100\% \text{ da carga inorgânica do sistema} \\ 74,03 \% \text{ ----- } 100\% \\ 22,431 \% \text{ ----- } x \\ x = 30,3 \% \text{ (Teor de CaCO}_3 \text{ na composição do resíduo)} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 74,03 \% \text{ ----- } 100\% \\ 5,08 \% \text{ ----- } x \\ x = 6,86 \% \text{ (Teor de Sílica na composição do resíduo)} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{CaCO}_3 \text{ ----- CaO + CO}_2 \\ \text{CaCO}_3 \text{ ----- CaO} \\ 100 \text{ ----- 56} \\ 30,3 \% \text{ ----- } x \text{ (valor encontrado pelo TGA)} \end{array}$$

$x = 17,00 \%$ (Percentagem de CaO no resíduo final da análise termogravimétrica do resíduo de SBR-R)

Teor de Cinzas = Resíduo final - %CaO - %Sílica

Teor de Cinzas = $45,54 \%$ - $17,00 \%$ - $6,86 \%$

Teor de Cinzas = $17,51 \%$