



CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE BORRACHA DE PNEU MOÍDA, GTR, PROCESSADA E DESVULCANIZADA POR SSSP

Lucas S. Martins^{1*}, Leonardo B. Canto¹ e Carlos H. Scuracchio¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.

lucas.smartins@outlook.com

RESUMO

Artefatos elastoméricos de interesse industrial são feitos de polímeros quase sempre vulcanizados, com característica termorrígida, sendo que o processo de desvulcanização para reciclagem desses materiais é de extrema importância industrial e econômica. A vulcanização desses compostos consiste na formação de ligações cruzadas de enxofre entre as cadeias poliméricas do artefato, de forma a elevar rigidez, resistência química e ao rasgamento do material. Esse processo se dá em temperaturas elevadas, variando tipicamente entre 140 e 200°C, e com a adição de aceleradores químicos, retardantes, ativadores, etc. Como consequência da vulcanização, o elastômero se torna insolúvel e infusível, impossibilitando sua reciclagem por vias tradicionais aplicadas a termoplásticos. De acordo com a literatura, métodos para reciclagem destes artefatos elastoméricos estão sendo estudados desde a década de 80 e, dentre estes métodos, a extrusão no estado sólido (Solid-State Shear Pulverization – SSSP ou S³P) foi o utilizado neste trabalho. Esse método consiste em passar o material em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e interpenetrante, sem a presença de matriz. Dessa forma, a densidade de ligações cruzadas é reduzida, permitindo que o material possa ser reutilizado em uma mistura com material virgem, ou mesmo reciclado. O objetivo deste trabalho foi avaliar o grau de micronização e o grau de desvulcanização de borracha de pneu moída, Ground Tire Rubber (GTR), por SSSP após sucessivas passagens por uma extrusora de rosca dupla, em diferentes temperaturas de processamento. Para tal, o material sucessivamente processado de 1 a 4 passagens sob diferentes perfis de temperatura, 100, 150 e 200°C foi caracterizado quanto à distribuição granulométrica através de agitação mecânica forçada, teor de gel por extração Soxhlet e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados apontaram ação mecanoquímica do processo de SSSP no que diz respeito à redução de porcentagem de ligações cruzadas. Embora as extrações tenham indicado pequena redução de porcentagem de desvulcanização, os testes granulométricos demonstraram acentuada mudança de perfil granulométrico à medida que o material foi processado. Por fim, as análises de FTIR sugerem aumento de grupos oxidados na estrutura elastomérica e diminuição da densidade de ligações caracteristicamente de vulcanização ao se aumentar temperatura e número de passagens do processo.

Palavras-chave: *Desvulcanização, Extrusão no estado sólido, Borracha de pneu, Reciclagem, Teor de gel.*

INTRODUÇÃO

O processo de vulcanização de um polímero é definido como a formação de ligações cruzadas entre as diferentes cadeias através da reação utilizando enxofre⁽¹⁾. A reação de vulcanização ocorre com uma dada mistura considerada homogênea de enxofre na borracha virgem e o posterior aquecimento a temperaturas que podem ir de tipicamente 140 até 200°C, dependendo do tipo de borracha e da composição utilizada. Uma série de aditivos são adicionados a essas formulações para que a eficiência da reação seja aumentada – aceleradores, ativadores, antioxidantes, retardantes, entre outros⁽²⁾. É importante que o polímero possua insaturações em suas cadeias – duplas ligações – para que haja pontos reativos com o enxofre. Apesar de ser essencial para que o elastômero adquira boas propriedades mecânicas, a vulcanização torna o composto elastomérico insolúvel, infusível e, portanto, de difícil reciclagem, criando um problema ambiental intrínseco quando descartados⁽³⁾.

A reciclagem passa a ser industrialmente atraente quando resulta em um material com características semelhantes ao material virgem. Paralelamente, a reciclagem também diminui o custo total associado à produção de um composto elastomérico. Atualmente, muitas empresas têm apenas moído seus rejeitos, sem promover uma desvulcanização parcial, transformando-os em pó e reincorporando-os à borracha virgem. No entanto, na maioria das vezes, somente uma pequena quantidade de pó de borracha reciclada pode ser adicionada ao material virgem, com possível queda nas propriedades do material⁽⁴⁾.

Dentro do escopo da reciclagem de elastômeros, pode-se dizer que os processos de desvulcanização não promovem exatamente a reversão total do processo de vulcanização, tal como o nome poderia sugerir, e sim conferem ao material capacidade de fluir e ser remoldado, de forma semelhante a um material virgem, porém com suas características borrachosas⁽⁵⁾. Dependendo do tipo de processo, a desvulcanização pode ser química ou física. Atualmente, o processo de desvulcanização está majoritariamente relacionado à reutilização de bandas de rodagem de pneus inservíveis. Segundo Nogueira (2012)⁽⁶⁾, em estudo sobre reciclagem e reutilização de pneus inservíveis, entre 1993 e 2012 o número de patentes depositadas sobre o assunto foi de 1651 patentes, sendo 81 nacionais e 1570 internacionais. Além disso, publicou-se mais de 300 textos sobre este assunto, a partir de 1991, sendo que anteriormente a este período, somente 1 texto havia sido publicado⁽⁶⁾.

Segundo Khait e Carr (2001)⁽⁷⁾, processos para reciclagem destes produtos estão sendo estudados desde 1980 por grupos de cientistas da *Academy of Sciences in Moscow*, e, dentre estes métodos, desenvolveu-se o da extrusão no estado sólido (*Solid-State Shear Pulverization* – SSSP ou S³P), que consiste em extrudar o material em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e interpenetrantesem a presença de matriz conformadora, promovendo, através de efeitos mecanoquímicos, a desvulcanização superficial, ou parcial, dos compostos. Assim, o impedimento químico proveniente das ligações cruzadas é reduzido, permitindo que o produto torne-se reutilizável, diminuindo o descarte inadequado associado ao seu uso. Este processo é utilizado no presente trabalho.

Sabe-se que as condições do processo de desvulcanização podem ter uma grande influência sobre as propriedades da borracha resultante⁽³⁾, o que, por sua vez, limitará ou ampliará as possibilidades de sua reutilização. Por isso, uma caracterização completa das propriedades químicas e físicas da borracha e um mapeamento da influência das condições de processamento são imprescindíveis para que sua utilização seja tecnicamente viável e economicamente competitiva.

Duas das principais formas de caracterização do material são por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR, e determinação da quantidade de insolúveis (teor de gel). Hassan e colaboradores (2013)⁽⁸⁾ investigaram a eficiência dos efeitos

mecanoquímicos no processo de desvulcanização de produtos baseados em composto elastomérico de SBR (borracha estireno-butadieno). Estes autores utilizaram a espectroscopia no infravermelho e o teor de gel para investigar os efeitos da extrusão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizado borracha de pneu moída, oriunda da banda de rodagem de pneus inservíveis, fornecida pela LGF Recicla (Araras, SP).

Passagens por SSSP

A obtenção dos compostos desvulcanizados se deu através de processamento em uma extrusora dupla-rosca da marca APV Baker & Perkins com diâmetro 19 mm e razão L/D = 25. O perfil de rosca, a vazão de 1,1 kg/h ea velocidade de rosca (100 rpm) foram mantidos fixos. Extrudou-se o material de 1 a 4 vezes, nas temperaturas de 100, 150 e 200°C.

Separação granulométrica

Foram utilizados um agitador mecânico por vibração forçada e peneiras cujos *mesh* foram de 9, 16, 35, 65, 170 e 325 (*mesh* 1 = 1 in = 25,4 mm), a fim de caracterizar o material processado quanto à sua distribuição granulométrica, avaliando a componente mecânico-física do processo e sua possível influência na cominuição e coalescência de partículas. O equipamento utilizado para tal análise foi um agitador mecânico da marca Vibrotech, modelo CT – 025.

Cálculo do teor de gel via extração Soxhlet

Para avaliação da eficiência do processo de desvulcanização, utilizou-se o método de cálculo do teor de gel (fração não solúvel) via extração Soxhlet, deforma a comparar os teores de gel do material não extrudado e dos compostos após o processamento. As amostras foram submetidas à extração em tolueno para determinação da fração solúvel da borracha como medida de grau de desvulcanização, denominada por %d de acordo com a equação (A):

$$\%d = (\Delta m / m_0) * 100\% \quad (A)$$

Onde Δm é a variação ou perda de massa, dada pelo módulo da subtração entre a massa final e a inicial (m_0).

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos a partir de 32 varreduras, com leituras típicas entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} . O módulo utilizado para a aplicação da técnica será o ATR (*Attenuated Total Reflectance* - Refletância Total Atenuada), o que permite analisar a amostra no estado sólido diretamente no equipamento. O objetivo da técnica foi identificar, através da transmitância ou absorbância característica das bandas das ligações de enxofre, como já mencionado, o grau de desvulcanização do resíduo GTR. Foi utilizado um equipamento da marca Varian, modelo 640-R.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados gráficos das separações granulométricas por vibração forçada.

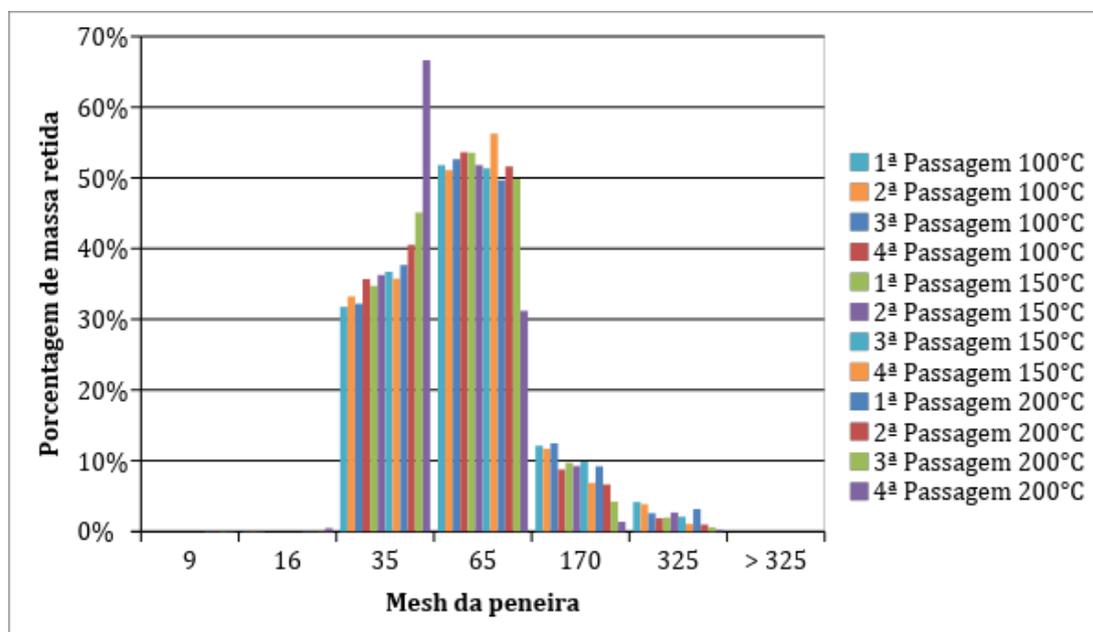


Figura 1. Porcentagem de massa retida por *mesh* de peneira para os processamentos a 100, 150 e 200°C.

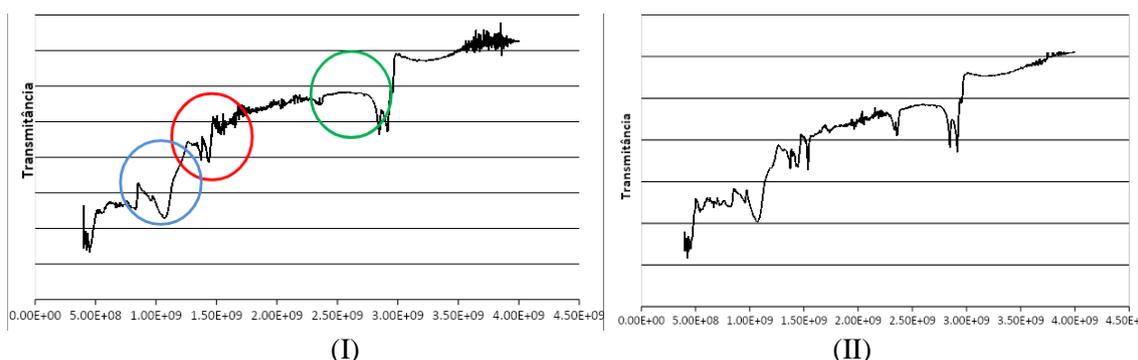
Observou-se que à medida que se aumentava a temperatura de processamento, obtinha-se uma distribuição de grãos mais concentrada no *mesh* 35 e menos concentrada para o *mesh* 170 e *mesh* 325. Em nenhum dos casos observou-se grãos que eram capazes de passar pela peneira de *mesh* 325, para particulados mais finos. A porcentagem de massa retida na peneira de *mesh* 65 foi o dado que apresentou menor variação para as diferentes temperaturas, mantendo-se aproximadamente entre 50 e 55% da massa total. As variações de distribuição de perfil granulométrico também indicam alterações superficiais na borracha capazes de atribuir efeitos de coalescência dos grânulos.

A Tabela 1 apresenta os resultados das extrações em Soxhlet.

Tabela 1: Fração solúvel nas borrachas.

Temperatura (°C)	nº de passagens	Fração solúvel (%)
Material não processado	-	10,8
100	1	11,6
100	2	11,8
100	3	11,0
100	4	11,8
150	1	11,9
150	2	10,8
150	3	11,5
150	4	12,7
200	1	11,5
200	2	13,0
200	3	13,1
200	4	13,0

O ensaio realizado permitiu verificação da diminuição da fração gel das amostras, fazendo com que a borracha GTR se tornasse mais solúvel em tolueno à medida que se elevava a temperatura de processamento e o número de passagens. No entanto, essa variação de porcentagem de desvulcanização apresentou aumento relativamente pequeno, o que sugere que outros métodos de verificação de tal fenômeno devem ser aplicados em conjunto – como, por exemplo, cálculo das densidades de ligações cruzadas e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), apresentada nas Figuras 2 e 3 a seguir. Não houve aumento significativo da porcentagem de desvulcanização a partir da segunda passagem pela extrusora nas temperaturas estudadas.



Figuras 2 e 3. Espectros no infravermelho para o material de partida (I) e processado 4 vezes a 100°C (II), a fim comparativo.

No espectro de partida, as regiões sinalizadas em vermelho destacam transmitâncias para números de onda que vão de 2200 até 2330 cm^{-1} (usualmente grupos oxidados). Regiões sinalizadas em verde, 510 a 525 cm^{-1} , são representativas das ligações S-S e, por fim, regiões sinalizadas em azul, para números de onda de cerca de 2920 cm^{-1} , indicam ligações do tipo S-H⁽⁸⁾. É possível notar queda na transmitância da região sinalizada em verde, indicando surgimento de grupos oxidados em função do processo de extrusão. Paralelamente, também se observa a diminuição da absorbância (ou aumento da transmitância) observada para os grupos do espectro sinalizados em azul e vermelho, característicos de estrutura química vulcanizada.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos implicam na verificação da ação mecanoquímica da extrusão no estado sólido quanto à redução da densidade de ligações cruzadas, ainda que quantidade de material solúvel (indicativo de desvulcanização) após o processamento, tenham sido da ordem de 1 a 2% maiores em relação ao material de partida. Embora os dados obtidos pela granulometria sejam mais expressivos que os obtidos para o cálculo de teor de solúveis, é possível perceber, em ambos os casos, os efeitos da ação mecanoquímica do processo de SSSP no que diz respeito à desvulcanização dos compostos e alterações granulométricas do material pulverizado. Ainda, os resultados obtidos a partir de FTIR corroboram a ação de desvulcanização, evidenciada através do aumento de transmitância em picos relativos a grupos caracteristicamente oriundos de estruturas vulcanizadas.

AGRADECIMENTOS

Os pesquisadores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica da UFSCar, edital 001/2017.

REFERÊNCIAS

1. CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2010.
2. IGNATZ-HOOVER, F.; TO, B. H. Rubber Compounding. New York: Marcel Dekker, 2004.
3. DE, S. K.; ISAYEV, A. I.; KHAIT, K. Rubber Recycling. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
4. ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. Prog. in Polymer Science, v. 25, n. 7, p. 909–948, 2000.
5. SCURACCHIO, C. H.; BRETAS, R. E. S.; WAKI, D. A. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 1, p. 46–52, 2006.
6. NOGUEIRA, M. R. Reciclagem e Reutilização de Borrachas de Pneus Inservíveis. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, DEMa – UFSCar, São Carlos.
7. KHAIT, K.; CARR, S. H. Solid-State Shear Pulverization: A New Polymer Processing and Powder Technology. Lancaster: Technomic Publishing Company, 2001.
8. HASSAN, M. M.; ALY, R. O.; AAL, S. A. Styrene butadiene-based blends containing waste rubber powder: Physical-mechanical effects of mechanochemical devulcanization and gamma irradiation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 19, n. 5, p. 1735–1742, 2013.

PHYSICAL CHARACTERIZATION OF GROUND TIRE RUBBER PROCESSED AND DEVULCANIZED BY SSSP

ABSTRACT

Elastomeric artifacts of industrial concern are made of polymers almost always vulcanized, with a thermosetting characteristic, and the devulcanization process for recycling these materials is economically relevant. The vulcanization consists of the formation of cross-links of sulfur between the polymeric chains of the artifact, in order to increase rigidity, chemical resistance and mechanical properties. This process takes place at high temperatures, typically varying between 140 and 200°C. As a result of vulcanization, the elastomer becomes insoluble and infusible, making it impossible to recycle through traditional methods. Methods for recycling these elastomeric artifacts have been studied since the 1980s and, among these methods, solid-state shear pulverization – SSSP or S3P – was used in this work: passing the material through a co-rotational and interpenetrating twin screw extruder, without a die. Therefore, the cross link density is reduced, allowing the material to be reused in a mixture with virgin material, or even recycled. The objective of this work was to evaluate the degree of micronization and devulcanization of ground tire rubber (GTR), by SSSP after successive passes through the extruder at different processing temperatures. For this, the material successively processed from 1 to 4 passes under different temperature profiles, 100, 150 and 200°C, was characterized in terms of granulometric distribution through forced mechanical agitation, gel content by Soxhlet extraction and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed mechanochemical action of the SSSP process in terms of reducing the percentage of cross-links. Although the extractions showed a small reduction in the percentage of devulcanization, the granulometric tests showed an evident change in the granulometric profile as the material was processed. FTIR analyzes suggested an increase in oxidized groups in the structure and a decrease in the density of bonds characteristic of vulcanization as the temperature and number of process passes are increased.

Keywords: Devulcanization, Solid state shear extrusion, Tire rubber, Recycling, Gel fraction.