

INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE RECICLAGEM NA ESTRUTURA QUÍMICA DA GTR REVULCANIZADA

THIAGO C. G. ALVES¹; ALINE ZANCHET², CARLOS H. SCURACCHIO³;
FABIULA D. B. DE SOUSA⁴

¹ Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas
thiagoczer@live.com

² Centro de Engenharias, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC

³ Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

⁴ Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas
fabioladesousa@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Uma maneira bem estabelecida de reciclagem de elastômeros vulcanizados é através da produção de blendas poliméricas, ou seja, uma mistura física de dois ou mais polímeros que podem ser miscíveis ou não. Das blendas poliméricas compostas por pelo menos uma das fases um elastômero, a que tem apresentado propriedades promissoras no sentido de utilização de materiais recicláveis em sua composição é a blenda tipo Vulcanizado Termoplástico (TPV), ou dinamicamente revulcanizada no caso do uso de elastômeros desvulcanizados. Essa blenda é um tipo de elastômero termoplástico, composta por uma fase elastomérica altamente concentrada e uma fase termoplástica, que é produzida via vulcanização dinâmica da fase elastomérica em termoplástico no estado fundido, sob altas taxas de cisalhamento (VAN DUIN 2006; BABU et al. 2010). Ela apresenta como principais vantagens a processabilidade de polímeros termoplásticos e as propriedades mecânicas de elastômeros vulcanizados, além da potencial reciclagem.

No caso do uso de borracha reciclada em TPVs, uma dificuldade é que a fase borracha já está vulcanizada, ou seja, durante o fluxo não será possível deformá-la significativamente, impedindo o controle da morfologia da blenda pela vulcanização dinâmica. A desvulcanização vem de encontro ao problema, através da quebra das ligações cruzadas que permite ao elastômero desvulcanizado a possibilidade de fluir novamente, podendo ser remoldado, revulcanizado, e reutilizado em diversas aplicações, como na produção de blendas poliméricas. A desvulcanização possibilita que a fase elastomérica possa quebrar-se em tamanhos menores durante o processamento, e assim a maior probabilidade de que o material final apresente propriedades úteis.

No entanto, os processos de desvulcanização por micro-ondas e a posterior revulcanização do elastômero reciclado podem alterar completamente a estrutura química da fase elastomérica na blenda polimérica, consequentemente alterando suas propriedades como um todo, especialmente as mecânicas. Desse modo, o objetivo principal do trabalho é analisar as alterações químicas ocorridas na *Ground Tire Rubber* (GTR) desvulcanizada via micro-ondas durante a revulcanização, através do uso da Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com o intuito de posteriormente usá-la na produção de blendas dinamicamente revulcanizadas. Desta forma, os resultados pretendem ajudar de certa forma na solução do problema da disposição de resíduos sólidos e no desenvolvimento sustentável.

2. METODOLOGIA

Materiais

Foram utilizados resíduos da banda de rodagem de pneus de caminhão (GTR) já pulverizados e separados dos componentes não elastoméricos, e os aditivos de vulcanização n-terbutil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS) e o enxofre. Todos os materiais foram gentilmente doados pela Pirelli Pneus Ltda.

A nomenclatura das amostras é do tipo GTRX+ad, sendo que X representa o tempo de exposição da GTR às micro-ondas durante o processo de desvulcanização, e '+ad' significa a presença de aditivos de vulcanização nos compostos.

Métodos

Desvulcanização da GTR via micro-ondas

Com a finalidade de aumentar a fluidez da GTR, ela foi desvulcanizada pela ação das micro-ondas. O sistema de desvulcanização utilizado consiste de um forno de micro-ondas comum utilizado em residências, ao qual foi adaptado um agitador de haste. O forno de micro-ondas utilizado é da marca Brastemp, modelo BMS35BBHNA, com potência de 820 W e o agitador mecânico da marca IKA, modelo RW 20. Como recipiente para colocação da amostra utilizou-se um Becker de vidro de 250 mL, sendo que o material foi tratado pelas micro-ondas em porções de 65 g, e a velocidade do agitador foi controlada para 100 rpm.

O parâmetro do processo avaliado foi o tempo de exposição às micro-ondas, que variou entre 3 e 5 min e 5,5 min.

Homogeneização, aditivação e revulcanização das GTRs desvulcanizadas

A borracha desvulcanizada foi homogeneizada e aditivada em misturador aberto de duplo rolo da marca Prenmar. Logo após a homogeneização da borracha, foram adicionados 1 phr (*parts per hundred of rubber*) de TBBS e 1 phr de enxofre, respectivamente. As GTRs desvulcanizadas foram revulcanizadas em prensa hidráulica a 170°C em um molde circular (dimensões Ø25x1 mm) por 5 minutos.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das GTRs revulcanizadas

As alterações químicas resultantes da revulcanização das GTRs desvulcanizadas por micro-ondas foram analisadas por FTIR com Reflectância Total Atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos utilizando-se um equipamento Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR com ATR, de 4000 a 500 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 20 varreduras à temperatura ambiente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros obtidos das GTRs revulcanizadas previamente desvulcanizadas sob todos os diferentes tempos de exposição às micro-ondas analisados.

Em um trabalho recente (DE SOUSA et al. 2017), nosso grupo de pesquisa apresentou um estudo aprofundado sobre as modificações na estrutura química da GTR devido a desvulcanização por micro-ondas, sendo que as modificações químicas foram analisados por ATR-FTIR. Em suma, algumas ligações químicas foram quebradas e outras foram formadas ao mesmo tempo pela ação das micro-ondas, e essas modificações químicas influenciam a posterior revulcanização destes materiais.

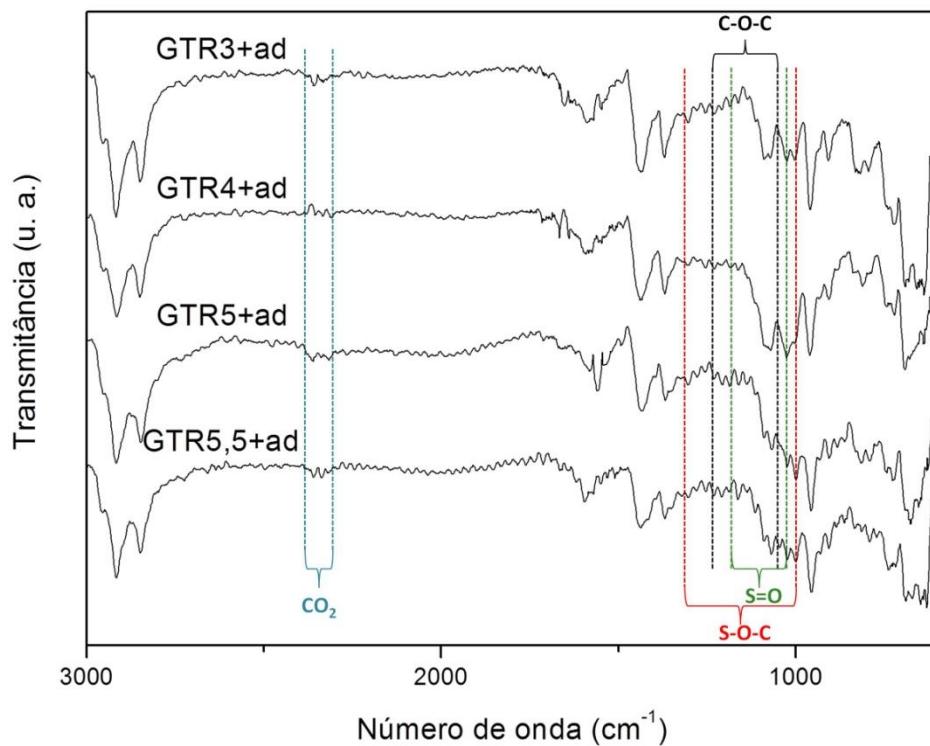


Figura 1 – Espectros de FTIR das GTRs revulcanizadas.

Em primeiro lugar, é importante citar que todas as amostras revulcanizadas apresentaram um espectro muito intenso, apesar do grau de ruído observado devido às altas concentrações de negro de fumo presentes nas amostras (DE SOUSA et al. 2017; GARCIA et al. 2015), uma vez que ele é capaz de absorver a radiação infravermelha e, consequentemente, influenciar no espectro FTIR de borrachas (HIRAYAMA & SARON 2012). A análise enfatizará o estudo da degradação das GTRs revulcanizadas.

Entre 2350-2330 cm⁻¹, apesar dos ruídos na região é possível observar a presença de um discreto pico em todas as amostras, que é mais evidente em GTR3, GTR5 e GTR5,5. Este pico é atribuído ao dióxido de carbono formado durante a degradação das cadeias poliméricas (SINGH et al. 2012).

A literatura demonstra a presença de picos específicos relacionados à oxidação nos seguintes intervalos: 1300-1000 cm⁻¹ às ligações S–O–C (AOUDIA et al. 2017), 1228-1045 cm⁻¹ às ligações C–O–C (SI et al. 2013; ZANCHET et al. 2012), e 1160-1030 cm⁻¹ às ligações S=O (JIANG et al. 2010). A formação de novos picos em todos esses intervalos pode ser observada, especialmente nas amostras expostas por maiores períodos de tempo às micro-ondas (GTR5 e GTR5,5).

Estas mesmas amostras apresentaram maiores quantidades de ligações tipo S–O como possível rearranjo das ligações sulfídicas quebradas durante a desvulcanização com o oxigênio do ar (DE SOUSA et al. 2017). Da mesma forma, esses resultados podem ser também um rearranjo destas ligações presentes nas amostras desvulcanizadas durante o posterior processo de revulcanização. Ainda, estas mesmas amostras apresentaram grandes concentrações de ligações polissulfídicas (DE SOUSA et al. 2017). Sabe-se que estas ligações não são estáveis termicamente, podendo ter sido rompidas durante a revulcanização e terem alcançado estabilização dos radicais através do arranjo com o oxigênio do ar.

Porém, além da degradação observada resultante do processo de desvulcanização (DE SOUSA et al. 2017), a oxidação observada pode ser considerada um tipo de degradação a mais nas amostras revulcanizadas, que certamente influenciará nas suas propriedades finais. Então, faz-se necessário o estudo aprofundado do processo de desvulcanização e de posterior revulcanização, buscando um processo sustentável e um material final que apresente propriedades úteis, justificando sua reutilização.

4. CONCLUSÕES

A GTR, que é composta por uma fase borracha natural (NR) e uma fase (ou mais) borracha(s) sintética(s), sofre tanto desvulcanização quanto degradação durante a desvulcanização, dependendo dos parâmetros adotados durante o processo, sendo que a NR é mais facilmente degradada devido à sua estrutura química. Esses níveis de desvulcanização/degradação influenciaram diretamente na reação de revulcanização, resultando em alterações químicas que foram comprovadas através dos resultados de FTIR. Os resultados apontam para a potencial capacidade de reutilização deste material na produção de blendas tipo TPV. No entanto, ambos os processos de desvulcanização e revulcanização devem ser cuidadosamente analisados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOUDIA, K. et al. Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. **Waste Management**, 60, pp.471–481, 2017.
- BABU, R.R., SINGHA, N.K. & NASKAR, K. Melt Viscoelastic Properties of Peroxide Cured Polypropylene-Ethylene Octene Copolymer Thermoplastic Vulcanizates. **Polymer Engineering and Science**, 50(3), pp.455–467, 2010.
- VAN DUIN, M. Recent developments for EPDM-based thermoplastic vulcanisates. **Macromolecular Symposia**, 233, pp.11–16, 2006.
- GARCIA, P.S. et al. Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. **Express Polymer Letters**, 9(11), pp.1015–1026, 2015.
- HIRAYAMA, D. & SARON, C. Chemical modifications in styrene-butadiene rubber after microwave devulcanization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 51(10), pp.3975–3980, 2012.
- JIANG, G.M. et al. Microbial Desulfurization for NR Ground Rubber by Thiobacillus ferrooxidans. **Journal of Applied Polymer Science**, 116(5), pp.2768–2774, 2010.
- SI, H., CHEN, T. & ZHANG, Y. Effects of high shear stress on the devulcanization of ground tire rubber in a twin-screw extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, 128(4), pp.2307–2318, 2013.
- SINGH, S., WU, C. & WILLIAMS, P.T. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 94, pp.99–107, 2012.
- DE SOUSA, F.D.B. et al. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. **Polymer Degradation and Stability**, 138, pp.169–181, 2017.
- ZANCHET, A. et al. Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application. **Materials & Design**, 39, pp.437–443, 2012.