

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DE REGENERAÇÃO MECANO-QUÍMICA NAS PROPRIEDADES REOMÉTRICAS DE REGENERADO DE PNEUS INSERVÍVEIS¹

Juliana de Paula Cavalcante²
Elen B.A. Vasques Pacheco³
Leila Lea Yuan Visconte³
Bianca Bastos dos Santos⁴

Resumo

O trabalho apresenta um estudo estatístico aplicando a metodologia de planejamento experimental fatorial completo com réplicas para avaliação dos parâmetros de processamento de regeneração mecano-química de resíduos de borrachas oriundas de pneus inservíveis. A regeneração se deu em um misturador aberto de dois cilindros. Além dos resíduos de borrachas, uma sulfenamida, óleo de regeneração, óxido de zinco e ácido esteárico foram usados. Os parâmetros de processo velocidade de rotação do misturador, tempo de mistura e ausência ou presença de óleo de regeneração foram examinados através das propriedades reométricas do material regenerado. As amostras foram analisadas em Reômetro de Disco Oscilatório TI 100. Verificou-se que o óleo de regeneração foi o parâmetro de maior relevância em todas as propriedades reométricas e ele foi capaz de melhorar a processabilidade das composições elastoméricas.

Palavras-chave: Pneus inservíveis; Regeneração; Planejamento fatorial completo.

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF MECHANO-CHEMICAL REGENERATION PARAMETERS ON RHEOMETRIC PROPERTIES OF REGENERATED SCRAP TIRES

Abstract

The work presents a statistical study applying a full factorial methodology with retort for evaluation of the processing parameters of mecano-chemical regeneration of rubber residues from scrap tire. The regeneration happened in a two-roll mill. Besides the residues of rubbers, a sulfenamida, oil of regeneration, oxide from zinc and stearic acid were used. The mixer speed, the mixer time and the absence or presence of regeneration oil were evaluated to verify their influence on rheometrical properties of regenerated material. The specimens were analysed on the Oscillatory Disk Rheometer TI 100. It is observed that the oil was the parameter of bigger relevance in the properties reométricas and it was able to improve the elastomeric compositions processing.

Key words: Scrap tire; Regeneration; Full factorial design.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheira Química, Mestranda do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano - UFRJ.

³ Pós-Doutora, Docente do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano - UFRJ.

⁴ Graduanda em Engenharia de Materiais – UFRJ.



1 INTRODUÇÃO

Os pneus inservíveis são considerados atualmente um dos maiores problemas ambientais do mundo. Existem hoje mais de três bilhões de pneus inservíveis dispostos inapropriadamente no planeta.⁽¹⁾ Esse tipo de resíduo é de decomposição muito lenta, baixa compressibilidade, o que resulta grandes volumes, além de oferecer prejuízos à natureza e à saúde pública quando não são encaminhados a uma destinação final ambientalmente adequada e segura.⁽²⁾

A reciclagem dos pneus exige um tratamento específico da borracha a fim de permitir a sua remoldagem. Dentre esses tratamentos encontra-se, por exemplo, a quebra das ligações cruzadas presentes nas borrachas por processos químicos, físicos, térmicos e biotecnológicos. Esta técnica é chamada de regeneração.⁽³⁾

Os principais parâmetros utilizados para promover a regeneração dos resíduos de borracha são: temperatura, pressão, taxa de cisalhamento e tempo de regeneração. Nos processos mecano-químicos, o tipo e teor dos compostos químicos utilizados também são fatores determinantes na eficiência do método.⁽⁴⁾

Os parâmetros temperatura, pressão e taxa de cisalhamento são naturalmente associados entre si. O aumento da pressão favorece uma maior compactação do material que, desse modo, pode ser cisalhado no interior dos equipamentos de mistura. A taxa de cisalhamento depende do método de regeneração empregado. Foram relatadas taxas de cisalhamento de 1 rpm a 4.000 rpm. Como consequência do atrito provocado pelo cisalhamento intenso, a temperatura do resíduo aumenta, rompendo as ligações químicas.^(5,6)

O tempo total de regeneração pode variar dependendo do processo de regeneração utilizado, bem como da composição do resíduo vulcanizado. Nos processos físicos, em geral, quanto maior o tempo de regeneração maior será a degradação da rede vulcanizada. Têm sido relatados processos em que o tempo de regeneração pode variar entre alguns segundos ou durar meses.⁽⁷⁾ O tempo de regeneração deve ser determinado em função da viscosidade desejada para a massa elastomérica regenerada, assim como das propriedades finais dos novos artefatos que serão produzidos com esses materiais.⁽⁸⁾

Nos processos químicos, mecano-químicos ou físico-químicos, os agentes de regeneração, catalisadores, óleos e aditivos auxiliares de processamento são misturados em diversos teores aos resíduos elastoméricos, na presença ou não de solventes. Os aditivos utilizados são determinantes para promover a degradação estrutural dos compostos, variando em função da natureza química dos elastômeros, assim como em relação aos aditivos incorporados em suas composições.^(9,10)

Várias combinações de aceleradores, ácidos orgânicos, óxidos metálicos e enxofre têm sido relatadas como agentes de regeneração em sistemas mecanoquímicos. Em alguns desses casos, os elastômeros foram regenerados com a ajuda de óleos auxiliares de processamento.⁽¹⁰⁾

Óleos de regeneração desempenham outras funções, além do aumento da plasticidade da borracha regenerada. Esses compostos aceleraram a oxidação, previnem a formação do gel, pois também atuam como aceptores de elétrons e facilitam a dispersão dos agentes de regeneração no interior da matriz elastomérica.⁽¹¹⁾

O objetivo deste trabalho foi realizar uma avaliação estatística aplicando a metodologia do planejamento experimental fatorial para os parâmetros de processamento de regeneração mecano-química de resíduos elastoméricos de pneumáticos inservíveis. Determinou-se a influência da velocidade de rotação do

misturador aberto de dois cilindros, o tempo de mistura e a ausência ou presença de óleo de regeneração nas propriedades reométricas do material regenerado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram usados os seguintes materiais: resíduo de borracha de pneus de inservíveis (U.H Resíduos de Borracha LTDA), óxido de zinco e ácido esteárico (Flexys LTDA), enxofre fornecido (Intercef LTDA), N-t-butil-benzotiazol sulfenamida (Michelin Brasil) e um óleo de regeneração (AVEC Rubber LTDA). Todos os materiais foram usados como recebidos. O resíduo de borracha foi classificado pelo fornecedor como pó de pneu, malha 30 mesh, originado de carros de passeio.

A formulação empregada para a regeneração encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Formulação usada para as composições de regenerado

Material	phr
Resíduo de borracha	100
TBBS	1,6
Óxido de zinco	0,2
Ácido esteárico	0,2
Óleo de regeneração	variável
Enxofre	3,0

As misturas foram preparadas em um misturador de dois cilindros Berstoff, 10x22 cm, em temperatura ambiente com variações no tempo de mistura, na adição de óleo de regeneração e na velocidade de rotação de um dos cilindros mantendo o segundo cilindro em 30 rpm. Finalizadas as misturas, as composições foram condicionadas durante 24 horas a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. A análise das propriedades reométricas foi feita em um Reômetro de Disco Oscilatório, modelo TI 100 operando com arco de 1°C e 160°C .

Para construção de um modelo matemático que descrevesse o comportamento das propriedades reométricas foi utilizado um planejamento fatorial completo de 2 níveis e 3 variáveis com 2 repetições no ponto central 2. Foram feitas 2 réplicas do planejamento. As variáveis estudadas (variáveis de entrada) têm seus níveis apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^3

Variáveis Independentes	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Rotação do cilindro (rpm)	7	13,5	20
Tempo de mistura (min)	60	70	80
Óleo (phr)	0	80	20

Os efeitos principais de cada variável do processo e aqueles resultantes da interação entre elas foram calculados utilizando-se o *software Statistica for Windows* versão 7.0.

3 RESULTADOS

A Tabela 3 apresenta as condições de processamento para o planejamento fatorial 2^3 , bem como os resultados obtidos em termos das propriedades reométricas. O torque mínimo MI, o torque máximo Mh, o tempo ótimo de cura t_{90} e o tempo de pré-cura ts_2 foram as variáveis-resposta (variáveis de saída) do planejamento.

Tabela 3. Matriz do planejamento de experimentos para análise de propriedades reométricas

Rodada	Variáveis de entrada				Variáveis de saída			
	Réplica	Rotação	Tempo	Óleo	MI	Mh	t_{90}	ts_2
1	1	-1,00	-1,00	-1,00	26,50	60,70	3,03	1,21
2	1	1,00	-1,00	-1,00	23,20	59,60	3,13	1,29
3	1	-1,00	1,00	-1,00	24,30	59,80	3,11	1,29
4	1	1,00	1,00	-1,00	25,60	61,20	3,11	1,2
5	1	-1,00	-1,00	1,00	14,30	40,20	3,68	1,57
6	1	1,00	-1,00	1,00	13,70	41,00	3,90	1,61
7	1	-1,00	1,00	1,00	13,20	38,70	4,23	1,74
8	1	1,00	1,00	1,00	12,80	40,30	4,05	1,75
9 (C)	1	0,00	0,00	0,00	17,1	47,80	3,72	1,64
10 (C)	1	0,00	0,00	0,00	18,20	48,87	3,59	1,58
11 (C)	1	0,00	0,00	0,00	18,30	49,50	3,52	1,45
12	2	-1,00	-1,00	-1,00	26,70	62,80	3,18	1,26
13	2	1,00	-1,00	-1,00	24,10	60,20	3,27	1,25
14	2	-1,00	1,00	-1,00	27,70	61,00	3,03	1,18
15	2	1,00	1,00	-1,00	26,20	61,10	3,34	1,34
16	2	-1,00	-1,00	1,00	17,50	40,70	3,50	1,29
17	2	1,00	-1,00	1,00	16,30	41,40	4,23	1,80
18	2	-1,00	1,00	1,00	14,40	41,70	4,13	1,63
19	2	1,00	1,00	1,00	12,80	39,10	4,12	1,74
20 (C)	2	0,00	0,00	0,00	18,20	48,80	3,50	1,48
21 (C)	2	0,00	0,00	0,00	16,90	47,90	3,64	1,54
22 (C)	2	0,00	0,00	0,00	17,00	46,70	3,64	1,54
23	3	-1,00	-1,00	-1,00	24,60	60,40	3,14	1,34
24	3	1,00	-1,00	-1,00	22,90	60,10	3,09	1,28
25	3	-1,00	1,00	-1,00	26,80	62,50	3,09	1,28
26	3	1,00	1,00	-1,00	22,40	58,90	3,26	1,35
27	3	-1,00	-1,00	1,00	13,50	38,00	4,01	1,71
28	3	1,00	-1,00	1,00	13,30	39,80	4,15	1,85
29	3	-1,00	1,00	1,00	12,90	38,7	4,01	1,76
30	3	1,00	1,00	1,00	12,10	39,8	3,98	1,59
31 (C)	3	0,00	0,00	0,00	16,50	46,50	3,46	1,38
32 (C)	3	0,00	0,00	0,00	16,7	48,7	3,6	1,51
33 (C)	3	0,00	0,00	0,00	16,90	48,10	3,27	1,42

(C) = ensaios e réplicas no ponto central

Com os resultados expressos na Tabela 3 e utilizando o programa *Statistica*, obtiveram-se os valores dos efeitos de cada parâmetro (rotação do cilindro, tempo de mistura e teor de óleo) sobre as propriedades reométricas. Foi realizada a análise da influência dos parâmetros em função das variáveis-resposta. Para tanto foi necessário determinar quais os parâmetros que realmente apresentam influência estatística significativa ao nível de significância de 95%, e isso pôde ser observado por meio do Gráfico de Pareto que apresenta o efeito de cada variável isoladamente

e da interação entre elas. A magnitude das barras revela a importância estatística de cada parâmetro. Os efeitos cujas barras estão à direita da linha provisória ($p=0,05$) possuem significado estatístico relevante. Os valores ao lado da barra representam os valores estatísticos de teste t . O sinal demonstra se a influência da variável independente é direta ou inversamente proporcional.

Os parâmetros mais importantes podem ser identificados nos gráficos de Pareto (Figura 1). Esses indicam a grande influência do óleo em todas as propriedades reométricas estudadas. Com o aumento do teor de óleo na regeneração, o tempo de pré-cura (Figura 1a) e o tempo ótimo (Figura 1b) de cura também aumentaram. O inverso foi observado com os torques máximo (Figura 1c) e mínimo (Figura 1d).

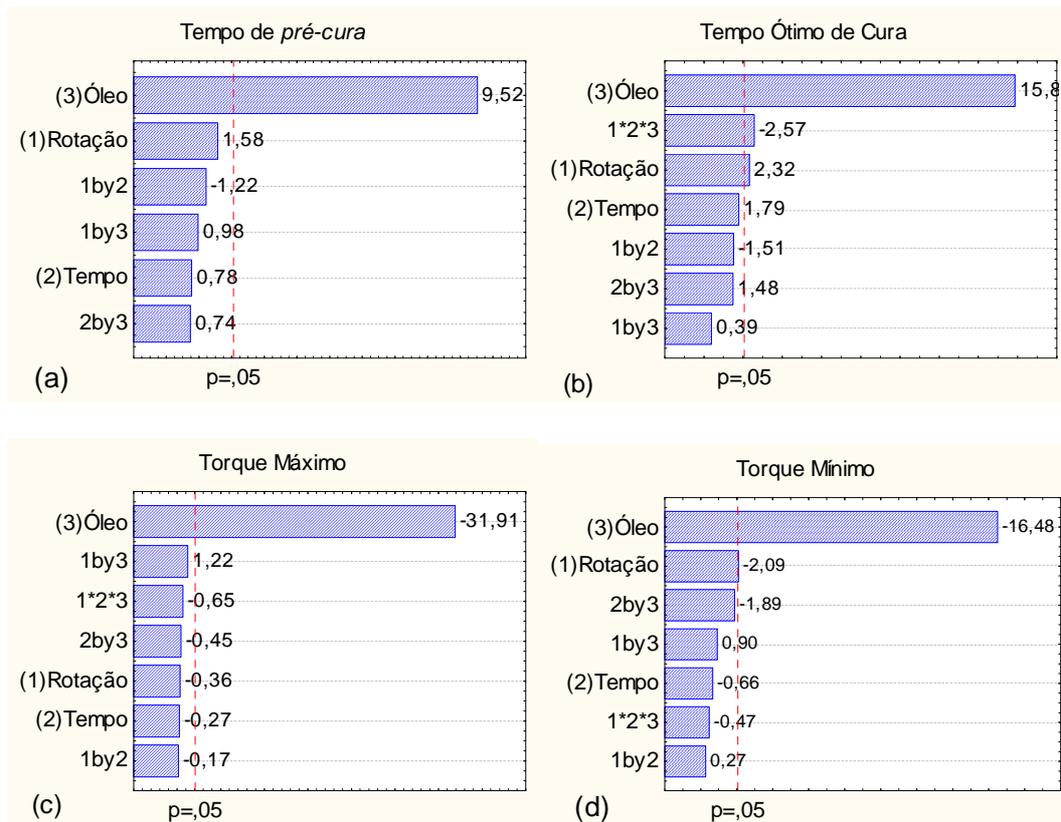


Figura 1. Gráfico de Pareto do tempo de pré-cura (a), tempo ótimo de cura (b), torque máximo (c), torque mínimo (d).

As superfícies de resposta para a regeneração mecano-química de pneus inservíveis são apresentadas nas Figuras 2 a 5.

Como foi empregado o planejamento fatorial, as superfícies têm a forma de um plano, visto que o modelo matemático é linear. Cada cor significa um valor para a variável resposta. Quanto maior a inclinação das faixas de cores maior o efeito de interação dos parâmetros.

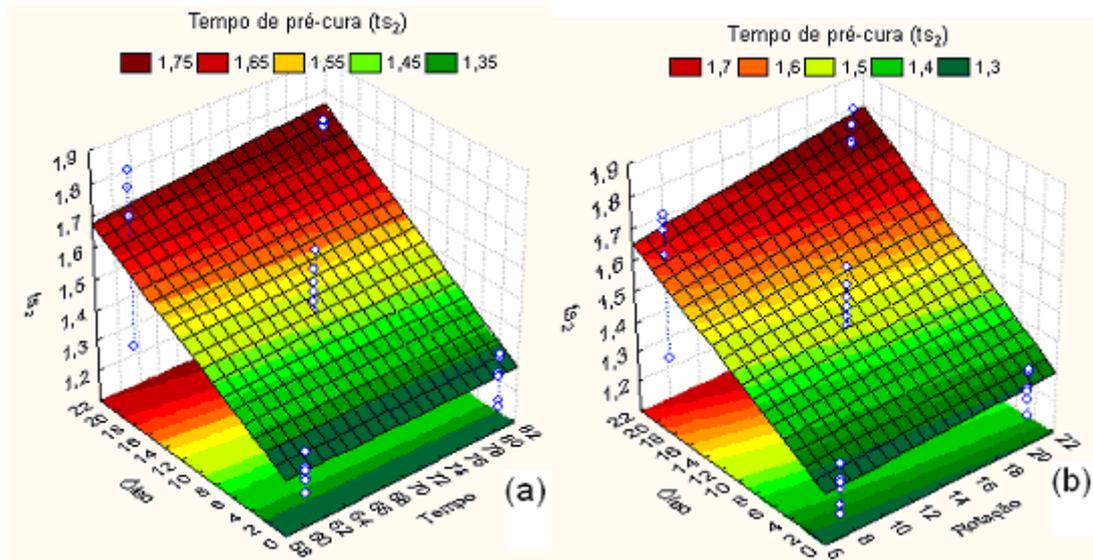


Figura 2. Superfície de resposta do tempo de pré-cura em função de (a) tempo e óleo, (b) rotação e óleo.

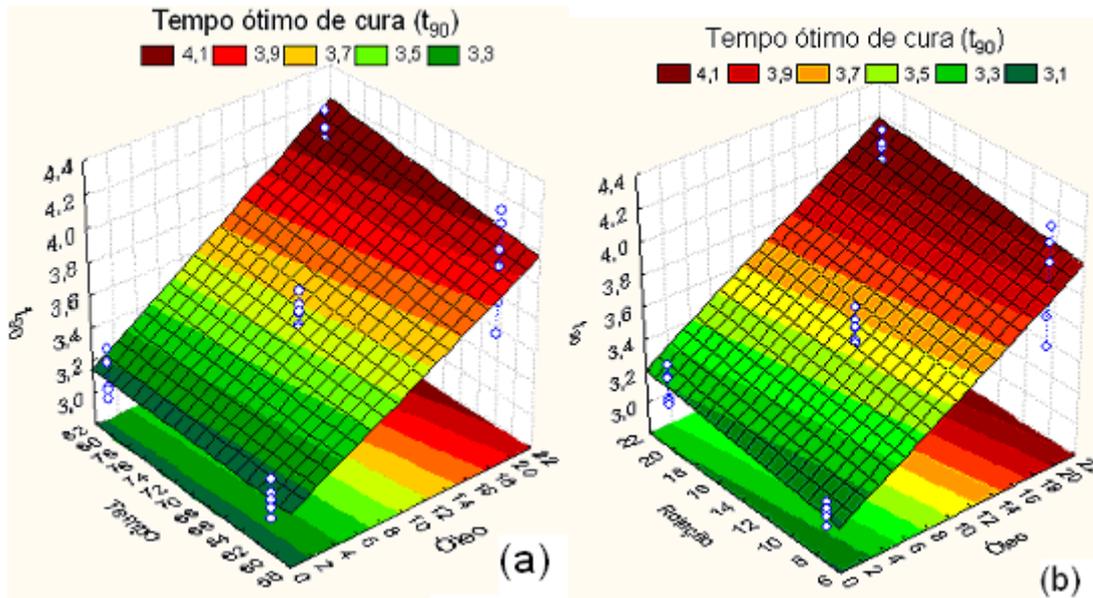


Figura 3. Superfície de resposta do tempo ótimo de cura em função de (a) tempo e óleo, (b) rotação e óleo.

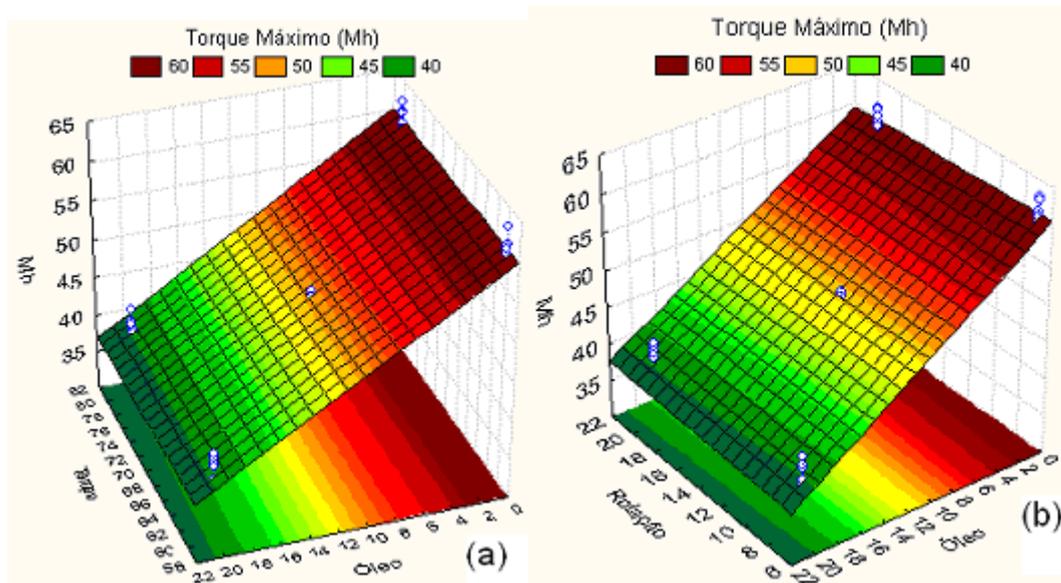


Figura 4. Superfície de resposta do tempo de pré-cura em função de (a) tempo e óleo, (b) rotação e óleo.

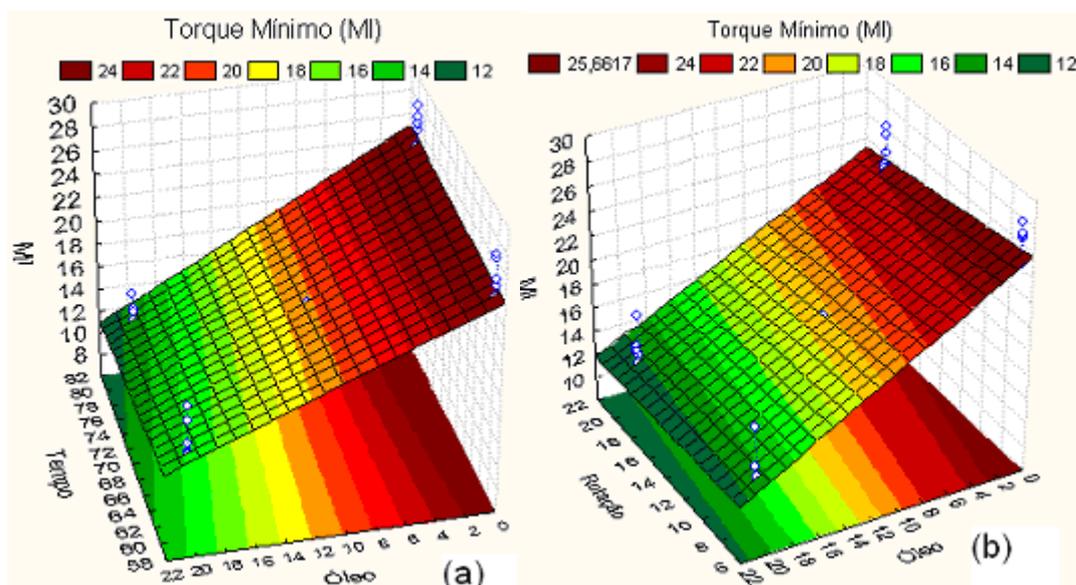


Figura 5. Superfície de resposta do torque mínimo em função de (a) tempo e óleo, (b) rotação e óleo.

4 DISCUSSÃO

Inicialmente, será discutida a influência de cada parâmetro, segundo os resultados obtidos, no processo de regeneração estudado. Posteriormente, será feita uma comparação com informações da literatura.

4.1 Tempo de Mistura

Embora não seja tão relevante quanto o óleo, o tempo de mistura causa um pequeno efeito sobre o tempo de pré-cura como pode ser visto na Figura 2(a). Na ausência de óleo, o aumento do tempo é irrelevante. Mas à medida que o teor de óleo aumenta, a inclinação das linhas de resposta vai se acentuando. Analisando a faixa de 20 phr de óleo, observa-se que o tempo de pré-cura aumenta com o



aumento do tempo de mistura. O mesmo comportamento das linhas de superfície na Figura 2(a) é visto na Figura 3(a) para a superfície de resposta do tempo ótimo de cura. Já na superfície de resposta do torque máximo (Figura 4(a)), a variação do tempo em ausência ou presença de óleo é insignificante. Na Figura 5(a), o tempo influencia a medida que o óleo de regeneração é adicionado. Analisando a faixa de 20 phr de óleo, observa-se que o torque mínimo diminui a medida que o tempo aumenta.

4.2 Rotação do Cilindro

Assim como o tempo de mistura, a rotação do cilindro tem pouca relevância comparada à adição de óleo. Na Figura 2(b), o ts_2 aumenta com o aumento da rotação em ausência e presença de óleo. O mesmo comportamento pode ser observado para a Figura 3(b) do t_{90} em relação as variações de rotação e óleo. A rotação é irrelevante para o torque máximo (Figura 4 (b)). Para o torque mínimo, o aumento da rotação influi em presença ou ausência de óleo, com o aumento da rotação o torque mínimo diminui.

4.3 Óleo de Regeneração

O aumento do teor de óleo causa o aumento do ts_2 (Figura 2(a)) e do t_{90} (Figura 3(a)). Já o torque máximo (Figura 4(a)) e o torque mínimo (Figura 5(a)) diminuem com o aumento do óleo de regeneração.

Weber⁽¹²⁾ investigou a adição de óleo na regeneração de rejeito industrial de copolímero de butadieno e estireno utilizando TBBS como agente de regeneração. A adição de óleo reduziu os torques mínimo e máximo e aumentou os tempos ótimo de cura e pré-cura o que também pode ser comprovado neste trabalho nas Figuras 2 a 5. A diminuição do torque máximo reflete uma menor dureza e rigidez da composição que pode ser explicada pela ocorrência do afastamento das cadeias em presença de óleo diminuindo as interações físicas e químicas do material vulcanizado. Como conseqüência, sugere-se uma menor densidade de ligações cruzadas. O torque mínimo dá uma estimativa da viscosidade da formulação. A redução da viscosidade aumenta a processabilidade do material, pois facilita o escoamento da massa elastomérica no molde.

Weber comprovou que o aumento do tempo de pré-cura e do tempo ótimo de vulcanização estão relacionados à energia de ativação. Como a energia de ativação está relacionada à mobilidade molecular, a mesma é maior para as composições com óleo em relação às sem óleo devido a maior mobilidade molecular dessas composições.⁽¹²⁾

5 CONCLUSÃO

A regeneração de borracha é uma técnica já utilizada, contudo pesquisas ainda devem ser realizadas a fim de obter um produto de boa qualidade. Esse trabalho propôs a avaliação de alguns parâmetros de processamento e foi verificado que em todas as propriedades reométricas avaliadas, o óleo de regeneração foi a variável relevante. A adição de óleo aumenta do tempo de pré-cura, conseqüentemente aumenta a segurança de processamento do material. Também reduz o torque mínimo que reflete a redução da viscosidade do elastômero. Isso



facilita o escoamento do material no molde. Pode-se controlar a rigidez do material a partir da otimização do teor de óleo na composição.

A rotação e o tempo de mistura não causam efeitos tão significativos nas propriedades reométricas quanto a adição de óleo de regeneração, mas pode-se verificar uma pequena interferência desses parâmetros nos resultados através da análise dos gráficos de superfície de resposta.

O planejamento estatístico fatorial completo foi uma importante ferramenta para a determinação da relevância dos parâmetros de processo de regeneração e melhoria da qualidade do material. Através do planejamento pode-se economizar tempo e energia durante o processamento desde que o teor de óleo seja otimizado.

Agradecimentos

As autoras agradecem ao André Cavalcante, a Rogéria Machado, ao Elvis Araújo e ao Jairo da Silva que colaboraram na execução da pesquisa; a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que financiou a mesma. Também agradecem pelo apoio das empresas Haztec Tecnologia e Planejamento Ambiental S.A., Koleta Ambiental S.A. e Centro de Reciclagem Rio (CRR).

REFERÊNCIAS

- 1 RESENDE, E. L.; **Canal de Distribuição Reverso na Reciclagem de Pneus:Estudo de Caso**. 2004, 51p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004. Orientador: Nélio Domingues Pizzolato.
- 2 GIACOBBE, S.; **Estudo do comportamento físico-mecânico do concreto de cimento Portland com adição de borracha de pneus**. 2008, 105 p.Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008. Orientador: Antonio Domingues de Figueiredo.
- 3 SCURACCHIO, C. H.; BRETAS, R. E. S. and ISAYEV, A. I. Blends of PS with SBR Devulcanized By Ultrasound: Rheology and Morphology. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 36, p. 45-75, 2004.
- 4 NETO, J. R. A.; Técnicas de regeneração de elastômeros vulcanizados.2004. 27 p. Seminário (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004. Orientador: Elen Beatriz A. V. Pacheco.
- 5 FISHER, J.F.; JURY, J.R.; BURGOYNE, M.D. (1999); “Process for regeneration of rubber”; **US 5883140**.
- 6 DINZBURG,B.; BERDICHEVSKY, A. (1999); “Method and apparatus for devulcanization of cross-linked elastomers”; **US 5955035**.
- 7 ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and Recycling of waste rubber **Progress in Polymer Science**, v.25, p.909-948, 2000.
- 8 GROSS, R.R.(1934); “Process for disintegrating and devulcanizing rubber scrap”; **US 1.963.943**.
- 9 BANDYOPADHYAY, S; AGRAWAL, S. L; AMETA, R; DASGUPTA, S; MUKHOPADHYAY, R; DEURI A. S; AMETA, S. C; AMETA, R. An Overview of Rubber Recycling **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v.24, n 2, p.73 - 112, 2008.
- 10 DE, D.; DAS, A.; DE, D.; DEY, B.; DEBNATH, S. C.; ROY, B. C. Reclaiming of ground rubber tire by a novel reclaiming agent. **European Polymer Journal**, v.42, p. 917-927, 2006.



- 11 RAJAN, V. V.; DIERKES, W. K.; JOSEPH, R.; NOORDERMER, J. W. M.; Recycling of NR based cured latex material reclaimed with 2,2-dibenzamidodiphenyldisulphide in a truck tire tread compound **Journal of Applied Polymer Science** v.102, p.4194-4206, 2006.
- 12 WEBER, T. **Revulcanização de rejeito industrial de copolímero de butadieno e estireno (SBR)**.2006.107p. Dissertação de Mestrado - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006. Orientador: Profa. Dra. Regina Célia Reis Nunes.