

**Uma abordagem à incorporação de
lenhinosulfonatos e materiais reciclados em
misturas de SBR para produção sustentável
de solas**

Ana Cristina Fernandes Figueiredo

Dissertação realizada no âmbito do Mestrado em Engenharia Química
Ramo Otimização Energética na Indústria Química

Realizado em



Outubro 2014

Uma abordagem à incorporação de lenhinosulfonatos e materiais reciclados em misturas de SBR para produção sustentável de solas

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ramo Otimização Energética na Indústria Química

Orientadora na empresa: Doutora Eng.^a Luísa Sousa

Orientadora no ISEP: Doutora Manuela Garrido

Co - Orientador no ISEP: Prof. Doutor Eng.^o António Crispim

Sumário

A sustentabilidade dos processos industriais é uma preocupação premente que tem levado à procura de matéria-prima oriunda de fontes renováveis.

A indústria requer constante aperfeiçoamento do produto no que diz respeito a alternativas que melhorem o seu desempenho, que reduzam custos de produção, gerem poupanças energéticas e que causem menor prejuízo ao meio ambiente. Paralelamente, a sustentabilidade do processo produtivo pode tornar-se um fator de diferenciação e argumento de marketing para um consumidor cada vez mais atento a estas questões.

O intuito deste estudo foi abordar a incorporação industrial de materiais reciclados ou subprodutos oriundos de indústrias como a do papel, pneus e borracha, elegíveis como uma alternativa interessante a materiais de origem fóssil ou mineral empregues nos processos de produção de placas de borracha para solas de calçado, em misturas de borracha de base resina de estireno-butadieno (SBR), atuando primariamente como cargas.

Foi investigada a influência da incorporação de diferentes concentrações dos vários resíduos no processo de reticulação polimérica que ocorre na vulcanização das placas de SBR e o seu efeito sobre as propriedades mecânicas relevantes, a resistência à abrasão, a resistência à flexão, a dureza, densidade e abrasão.

Adicionalmente realizou-se uma análise de custos e comparações de impacte económico relativamente à utilização dos diferentes materiais nesse produto e processo produtivo concreto, além de apontar sugestões de desenvolvimento.

A incorporação de dois lenhinosulfonatos, subprodutos da indústria da celulose, não teve resultados interessantes nas circunstâncias testadas. O material aparenta decompor-se nas condições térmicas necessárias à vulcanização, resultando na formação de gases que produzem cavidades e deformação da matriz polimérica impedindo a moldagem.

Relativamente aos resíduos das indústrias de pneus e de borracha testados, os resultados mostraram que aumentando o teor de resíduo de pó de pneus ou pó de solas na formulação base ocorre simultaneamente um aumento na viscosidade. Verificou-se que o maior tamanho de partícula do resíduo de pó de pneus ou solas incorporado acentuou esta tendência. Verificou-se, ainda, uma diminuição do desempenho mecânico no que respeita à tensão à rutura, alongamento, resistência à abrasão, rasgamento e flexão, o que se atribuí à redução do número de ligações cruzadas na reticulação polimérica destas misturas. Já o aumento na dureza e

densidade pode atribuir-se à redução na mobilidade entre as cadeias poliméricas provocado pelo acréscimo de resíduo, o que diminui a flexibilidade da matriz polimérica.

Assim, baseado no desempenho mecânico das composições estudadas e considerando os requisitos do mercado do calçado, alguns dos materiais desenvolvidos permitiram resultados interessantes, provando-se viável, nestes casos, a incorporação de resíduos na matriz base de SBR, como cargas de enchimento,

Relativamente à análise comparativa de custos associados a estes materiais, concluiu-se que é vantajosa a incorporação de resíduo de pó desvulcanizado de pneus por comparação com as duas formulações base consideradas, formulação *S394.02* e formulação *C121.02*, sendo que nesta a redução de custo encorajou a realização de um ensaio à escala industrial. Ao invés, o desvulcanizado em manta *F28* e o pó desvulcanizado de solas, ambos referidos à formulação base *S394.02*, resultaram num agravamento de custos, não sendo por isso interessante a incorporação feita.

Concluiu-se que é viável a incorporação de resíduos provenientes da indústria de pneus e de borracha atuando como cargas em composições de SBR para fabrico de placas de borracha para solas, contribuindo para uma atividade mais sustentável, diminuindo o passivo ambiental criado por este setor industrial, e simultaneamente permitindo redução de custos e criação de novos produtos com interesse comercial.

Palavras-chave: SBR, lenhina, produtos reciclados, indústria da borracha, propriedades mecânicas, ambiente, marketing, custos

Abstract

The sustainability of industrial processes is a pressing concern that has led to the search of materials from renewable sources to raw materials.

The industry requires constant perfection of the product with respect to alternatives to improve its performance, to reduce costs, generate energy savings and cause less damage to the environment. In parallel, the sustainability of the production process can become a differentiating factor and marketing argument for an increasingly attentive consumer.

The aim of this study was to address the incorporation of recycled industrial materials or sub-products from industries such as paper, tyres and rubber, to be eligible as an interesting alternative to fossil materials or mineral sources used in the production process of rubber soles for footwear, in rubber blends for the base resin styrene-butadiene rubber (SBR), acting primarily as fillers.

The influence of the addition of different concentrations of the various cross-linking residues in the polymer process that occurs in the vulcanization of SBR plates and its effect on the relevant mechanical properties of abrasion resistance, flexural strength, hardness and density was investigated.

Additionally, we carried out a comparison of costs and economic impact on the use of different materials in a concrete product and production process analysis, while identifying development suggestions.

The incorporation of two lignosulphates, sub-product of the pulp industry, had no interesting results in the tested conditions. The material appears to decompose under the thermal conditions necessary for curing, resulting in the formation of gas producing cavities, and deformation of the polymer matrix molding.

Regarding the residues of the tyre and rubber industries tested the results show that raising the amount of tyre powder residue or sole powder residue in the base formula will simultaneously raise the viscosity. We verified that the bigger the tyre or sole powder residue particle, the more this was accentuated. We also verified a decrease in the mechanical performance with respect to breaks, stretching, abrasion resistance, tearing and bending, which can be attributed to the reduction of cross-links in these polymer mixtures. Now the rise in hardness and density can be attributed to the reduction of mobility in the polymer chains, provoking the growth of residue which will decrease the flexibility of the matrix polymer.

Therefore, based on the mechanical performance of the studied compositions and considering the footwear market requirements, some of the evolved materials show interesting results proving viable the incorporation of waste in the SBR matrix base as fillers.

In relation to the cost associated with the analysis of these materials, we can conclude that it is advantageous to incorporate devulcanized tyre powder residue for comparison with the two base formulas considered, formula *S394.02* and formula *C121.02* being that this reduction of cost encouraged an industrial scale test for the incorporation of this residue. Whereas the blanketed *F28* and devulcanized sole powder referred to in formula *S394.02* resulted in a worsening of costs, therefore not being of interest.

In conclusion the incorporation of the waste from the tyre and rubber industry is viable as fillers in SBR compositions for making rubber soles, contributing to a more sustainable activity, reducing the environmental burden created by the industry, and enabling cost reduction and creation of new products with commercial interests.

Keywords: SBR, lignin, recycled products, rubber industry, mechanical properties, environment, marketing, costs

Agradecimentos

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. Embora uma dissertação seja, pela sua finalidade académica, um trabalho individual, existem contributos de natureza diversa que não podem nem devem deixar de ser realçados. Por essa razão, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

- Aos responsáveis da Monteiro, Ribas pela oportunidade da realização deste estudo e pelos recursos disponibilizados.
- À Engenheira Luísa Sousa, minha orientadora na empresa, pela competência científica e acompanhamento do trabalho, pela disponibilidade e generosidade reveladas ao longo destes meses de estágio, assim como pelas correções e sugestões relevantes feitas durante a orientação.
- À Engenheira Dora Marques, pelo tempo dispensado com as minhas dúvidas e pela ajuda prestada e disponibilidade demonstrada.
- À Doutora Manuela Garrido, agradeço a disponibilidade, generosidade e todas as correções feitas no trabalho.
- Ao Doutor António Crispim por me ter proposto este trabalho e pelo empenho demonstrado durante a sua realização.
- Agradeço também a todos os colaboradores da Unidade K da empresa, especialmente à colega Mila, por todo o apoio prestado, pela amabilidade que demonstrou e por todas as dúvidas que me foi esclarecendo, contribuindo para um ambiente de trabalho agradável e equilibrado.
- À minha mãe e namorado, pelo apoio incondicional e incentivo ao longo de todo este período.

A todos, agradeço a oportunidade de aprender, crescer e contribuir.

Conteúdo

Capítulo 1	1
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e apresentação do projeto	1
1.2. A empresa	4
1.3. Estrutura da Dissertação	6
Capítulo 2	7
2. Conceitos fundamentais e revisão bibliográfica.....	7
2.1. A Borracha	7
2.2. Formulação de um composto com base em borracha	8
2.3. Processamento da mistura	18
2.4. A regeneração e desvulcanização da borracha	18
2.4.1. Processos Químicos.....	20
2.4.2. Processos Biológicos.....	21
2.4.3. Processos Físicos	21
Capítulo 3	23
3. Unidades de produção	23
3.1. Unidade K – Divisão de Borracha	25
3.1.1. Produção de placas de borracha	26
3.2. Controlo de qualidade de compostos de borracha	38
Capítulo 4	41
4. Desenvolvimento sustentável: Reciclagem como alternativa de preservação ambiental.....	41
4.1 Reciclagem	42
4.2. A reutilização dos resíduos sólidos	43
Capítulo 5	45
5. Materiais e Métodos.....	45
5.1. Motivação para o uso de produtos recicláveis/regenerados.....	45
5.2. Materiais utilizados	46
5.2.1. Resíduos provenientes da indústria de papel	47
5.2.2. Resíduos provenientes da indústria de pneus	51
5.2.3. Resíduo proveniente da indústria de borrachas para calçado (resíduos da produção de solas).....	53

5.2.4. Resíduo proveniente da indústria de borrachas para calçado (resíduo Airlite da produção de solas microporosas).....	54
5.3. Comportamento mecânico dos elastómeros.....	56
5.3.1. Fatores que influenciam as propriedades mecânicas	56
5.4. Métodos físico mecânicos.....	57
5.4.1. Tensão-Rutura e Alongamento.....	57
5.4.2. Dureza.....	62
5.4.3. Densidade	62
5.4.4. Resistência ao rasgamento.....	64
5.4.5. Resistência à flexão	64
5.4.6. Resistência à abrasão.....	67
5.4.4. Reometria: Vulcanização utilizando Reómetro de Disco Oscilante – ODR 68	
5.4.7. Misturador aberto piloto.....	71
Capítulo 6.....	73
6. Parte Experimental.....	73
6.4. Plano de trabalho	73
6.5. Formulações.....	74
6.6. Preparação das misturas.....	77
6.7. Resultados e discussão de resultados.....	78
6.7.7. Ensaio realizados com resíduos provenientes da indústria de papel ...	78
6.7.8. Ensaio realizados com resíduos provenientes da indústria de pneus ..	89
6.7.9. Ensaio realizados com resíduos provenientes da indústria de borrachas 130	
6.7.10. Ensaio realizados para desenvolvimento de novos produtos em que a mescla de reciclados é visível no artigo final.....	150
6.7.11. Considerações finais.....	155
Capítulo 7.....	159
7. Análise comparativa de custos.....	159
Capítulo 8.....	167
8. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	167
Capítulo 9.....	171
9. Bibliografia	171
Anexo A.....	177
A.1 Gráfico relativo ao reograma da formulação base S394.02	177
A.2 Gráfico relativo ao reograma da formulação base C121.02	178
Anexo B.....	179

B.1 Ficha técnica relativa ao leninhosulfonato de amónio/cálcio	179
B.2 Ficha técnica relativa ao Regenerado B52	180
B.3 Ficha técnica relativa ao Desvulcanizado <i>F28</i>	181

Lista de figuras

Figura 1: Instalações da empresa Monteiro,Ribas ^[1]	5
Figura 2: Unidade repetitiva da borracha SBR ^[2]	10
Figura 3: Formação da rede molecular reticulada ^[11]	12
Figura 4: Curva de tensão-deformação para borrachas vulcanizadas e não vulcanizadas ^[15]	13
Figura 5: Dissulfeto de tetrametiltiurano (TMTD) ^[16]	14
Figura 6: Dissulfeto de benzotiazila (MBTS) ^[16]	14
Figura 7: Estrutura molecular da borracha vulcanizada e desvulcanizada ^[19]	20
Figura 8: Embalagem flexível elaborada pela Monteiro, Ribas – Embalagens Flexíveis ^[1]	23
Figura 9: Produtos elaborados pela unidade CTB.....	24
Figura 10: Couros artificiais produzidos pela Monteiro, Ribas – Revestimentos ^[1]	25
Figura 11: Diagrama de fluxo da Unidade K	27
Figura 12: Zona de pesagem de matérias-primas.....	28
Figura 13: Parte superior do misturador interno	29
Figura 14: Misturador aberto Guix e “stock blender”	29
Figura 15: Misturador aberto “Bemfica”.....	30
Figura 16: Extrusora com calandra	31
Figura 17: Prensa de vulcanização aberta	34
Figura 18: Prensa de vulcanização fechada	35
Figura 19: Rebarbas provenientes das placas vulcanizadas.....	35
Figura 20: Mesas de arrefecimento.....	36
Figura 21: Processo de serragem e lixagem	37
Figura 22: Zona de pintura.....	38
Figura 23: Representação esquemática da estrutura parcial da celulose ^[11]	48
Figura 24: Representação dos açúcares da hemicelulose ^[11]	49
Figura 25: Modelo estrutural da lenhina ^[21]	50
Figura 26: Estrutura química do lenhinosulfonato ^[22]	51
Figura 27: Polimerização da EVA ^[36]	55
Figura 28: Dinamómetro	58
Figura 29: Provete de ensaio	59
Figura 30: Amostra para a tensão de rutura e alongamento	60
Figura 31: Amostras para ensaio	60
Figura 32: Resistência à tração (A) e alongamento (B).....	61
Figura 33: Comportamento tensão/deformação para polímeros ^[4]	61
Figura 34: Durómetro de mão “Shore A”	62
Figura 35: Densímetro	63
Figura 36: Cortante e provete para rasgamento.....	64
Figura 37: Flexómetro.....	65
Figura 38: Amostras para ensaio de flexão	66
Figura 39: Buril para realizar o corte na amostra	66
Figura 40: Abrasímetro	67
Figura 41: Reómetro do tipo ODR- Disco Oscilatório	69
Figura 42: Curva reométrica	70
Figura 43: Misturador aberto laboratorial	71
Figura 44: Diagrama relativo aos ensaios realizados	75

Figura 45: Lenhinosulfonato de amónio/cálcio	79
Figura 46: Placa A _{1,2} após vulcanização	81
Figura 47: Placa A _{1,3} após vulcanização	81
Figura 48: Lenhinosulfonato de magnésio	83
Figura 49: Placa B _{1,2} após vulcanização	85
Figura 50: Pó de couro	86
Figura 51: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio C1	87
Figura 52: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio C1	88
Figura 53: Placa C _{1,4} após vulcanização	88
Figura 54: Desvulcanizado de pneu da <i>Rogitex</i>	90
Figura 55: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio D1	91
Figura 56: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio D1	92
Figura 57: Resultados da dureza do ensaio D1	94
Figura 58: Resultados da abrasão do ensaio D1	95
Figura 59: Resultados da tensão rutura do ensaio D1	96
Figura 60: Resultados do alongamento à rutura do ensaio D1.....	97
Figura 61: Resultados do rasgamento do ensaio D1.....	98
Figura 62: Resultados da flexão do ensaio D1.....	99
Figura 63: Desvulcanizado de pneu <i>F28</i>	100
Figura 64: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio F1	102
Figura 65: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio E1	103
Figura 66: Resultados da dureza do ensaio E1.....	105
Figura 67: Resultados da abrasão do ensaio E1.....	106
Figura 68: Resultados da tensão rutura do ensaio E1.....	107
Figura 69: Resultados do alongamento à rutura do ensaio E1	108
Figura 70: Resultados do rasgamento do ensaio E1	109
Figura 71: Resultados da flexão do ensaio E1	110
Figura 72: Frequência por tamanho de partícula de pó desvulcanizado de pneus	112
Figura 73: Pó desvulcanizado de pneu	113
Figura 74: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio F1	115
Figura 75: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio F1	116
Figura 76: Resultados da dureza do ensaio F1.....	118
Figura 77: Resultados da abrasão do ensaio F1	119
Figura 78: Resultados da tensão rutura do ensaio F1.....	120
Figura 79: Resultados do alongamento à rutura do ensaio F1	121
Figura 80: Resultados do rasgamento do ensaio F1	122
Figura 81: Resultados da flexão do ensaio F1	123
Figura 82: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio F2	125
Figura 83: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio F2	126
Figura 84: Resultados da dureza do ensaio F2.....	128
Figura 85: Resultados da abrasão do ensaio F2.....	129
Figura 86: Comparação do ensaio padrão <i>C121.02</i> com o ensaio industrial <i>C121.02</i> realizado com resíduo de pó de pneus	130

Figura 87: Frequência por tamanho de partícula de pó desvulcanizado de solas	132
Figura 88: Pó desvulcanizado preto de solas.....	133
Figura 89: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio G1	134
Figura 90: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio G1	135
Figura 91: Resultados da dureza do ensaio G1	138
Figura 92: Resultados da abrasão do ensaio G1	139
Figura 93: Resultados de tensão rutura do ensaio G1	140
Figura 94: Resultados de alongamento à rutura do ensaio G1	141
Figura 95: Resultados do rasgamento do ensaio G1	142
Figura 96: Resultados de flexão do ensaio G1.....	143
Figura 97: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio G2.....	145
Figura 98: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio G2	146
Figura 99: Resultados da dureza do ensaio G2	148
Figura 100: Resultados da abrasão do ensaio G2	149
Figura 101: Granulado de Airlite	151
Figura 102: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio com Airlite	152
Figura 103: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio com Airlite.....	153
Figura 104: Placas 1 e 4 após vulcanização e lixagem	154
Figura 105: Placas 5 e 6 após vulcanização	154
Figura 106: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base S394.02 e com a substituição do regenerado pelo desvulcanizado <i>F28</i> em manta	161
Figura 107: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base S394.02 e com a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de pneus	162
Figura 108: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base C121.02 e com a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de pneus	163
Figura 109: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base S394.02 e com a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de solas	164
Figura 110: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base C121.02 e com a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de solas	165

Lista de tabelas

Tabela 1: Agentes aceleradores ^[17]	15
Tabela 2: Fontes de materiais lenho celulósicos que contêm lenhina ^[17]	47
Tabela 3: Composição de alguns materiais lenho celulósicos ^[17]	48
Tabela 4: Propriedades Físico-químicas da lenhina ^[17,20]	49
Tabela 5: Resumo dos ensaios e respetivos parâmetros	72
Tabela 6: Formulações e respetivos materiais adicionados	76
Tabela 7: Ensaio A1	80
Tabela 8: Resultados do reograma do ensaio A _{1,2}	80
Tabela 9: Ensaio B1	83
Tabela 10: Resultados do reograma do ensaio B _{1,2}	84
Tabela 11: Ensaio C1	86
Tabela 12: Resultados do reograma do ensaio C ₁	87
Tabela 13: Ensaio D1	90
Tabela 14: Resultados do reograma do ensaio D1	91
Tabela 15: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio D1	93
Tabela 16: Ensaio E1	100
Tabela 17: Resultados do reograma do ensaio E1	101
Tabela 18: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio E1	104
Tabela 19: Tamanhos de partículas do resíduo do pó desvulcanizado de pneus (ensaio 1)	112
Tabela 20: Tamanhos de partículas do resíduo do pó desvulcanizado de pneus (ensaio 2)	112
Tabela 21: Ensaio F1	114
Tabela 22: Resultados do reograma do ensaio F1	114
Tabela 23: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio F1	117
Tabela 24: Ensaio F2	124
Tabela 25: Resultados do reograma do ensaio F2	124
Tabela 26: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio F2	127
Tabela 27: Tamanhos de partículas do resíduo do pó desvulcanizado de solas (ensaio 1)	131
Tabela 28: Tamanhos de partículas do resíduo do pó desvulcanizado de solas (ensaio 2)	131
Tabela 29: Ensaio G1	133
Tabela 30: Resultados do reograma do ensaio G1	134
Tabela 31: Resultados do reograma dos novos ensaios G1	136
Tabela 32: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio G1	137
Tabela 33: Ensaio G2	144
Tabela 34: Resultados do reograma do ensaio G2	144
Tabela 35: Resultados dos ensaios físicos mecânicos do ensaio G2	147
Tabela 36: Ensaio com Airlite	151
Tabela 37: Resultados do reograma do ensaio com Airlite	152
Tabela 38: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio com Airlite	155
Tabela 39: Resumo dos resultados viáveis	156

Abreviaturas e símbolos.

EVA Etil-Vinil-Acetano

ISEP Instituto Superior de Engenharia do Porto

ISO International Standards Organization (Organização Internacional Standard)

LS Lenhinosulfonatos

MB Masterbatch

MH Torque máximo

ML Torque mínimo

OMG Organização Mundial Governamental

PESGRI Plano Estratégico dos Resíduos Industriais

Phr partes por cem de borracha

POV Pigmento orgânico vermelho

SBR Borracha de Estireno Butadieno

Sh A Shore A - Unidade de dureza

T₉₀ Tempo ótimo de vulcanização

Ts₂ Tempo de pré vulcanização

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Enquadramento e apresentação do projeto

A presente Dissertação foi elaborada no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio no ano letivo de 2013/2014, pertencente ao Mestrado em Engenharia Química – Otimização Energética na Indústria Química lecionado no Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

O trabalho desenvolvido decorreu em ambiente industrial, nomeadamente na Unidade K- Produção de Placas de Borracha pertencente à empresa Monteiro, Ribas-Indústrias S.A., sediada no Porto.

A empresa atua no ramo de calçado fabricando placas de borracha para solas e este trabalho insere-se na sua estratégia de procurar soluções para a reutilização dos seus próprios resíduos bem como de resíduos provenientes de indústrias como a do papel, pneus e borracha. As soluções devem responder às exigências produtivas e de mercado, procurando desenvolver novas tecnologias de reutilização e associando a isso vários benefícios como economia de energia e de recursos naturais. De contrário, os resíduos rejeitados representam prejuízos por via da matéria-prima desperdiçada nas etapas de produção, pelos custos de deposição e pelo impacto ambiental. Paralelamente justifica-se a escolha do tema pela importância do setor de calçado nacional que produz uma quantidade apreciável de resíduos sólidos que importa reduzir pela via da reciclagem, associada a um mercado muito competitivo e, do ponto de vista legal, pela necessidade premente das empresas se adequarem ao PESGRI (Plano Estratégico dos Resíduos Industriais).

O conceito de desenvolvimento sustentável foi trazido para o discurso público pela primeira vez em 1987 pela Comissão Brundtland da ONU, definindo-o como “O desenvolvimento que encontra as necessidades atuais sem comprometer a habilidade das futuras gerações de atender suas próprias necessidades.”

A concretização dum desenvolvimento sustentável passa por ações que contemplam o processo de gestão dos recursos naturais visando a otimização, a reutilização de materiais e o menor impacto no meio ambiente. A complexidade e a premência decorrentes dos fenómenos associados ao aquecimento global e produção

de resíduos, pressionam as organizações a adotarem práticas de gestão com atuação dinâmica e uso de mecanismos adequados ao contexto ambiental, inserindo de forma inovadora o conceito de reutilização e/ou reciclagem.

O termo sustentabilidade vem sendo aplicado com o propósito de promover desenvolvimento socioeconómico e a conservação do meio ambiente, com ênfase na preservação dos ecossistemas naturais e na biodiversidade.

A relação harmónica entre meio ambiente e desenvolvimento sustentável representa grandes mudanças e quebra de paradigmas para as empresas, o que resulta em novas práticas de gestão da produção, onde a organização deve ser concebida como um sistema que observa e interpreta de forma integrada o ambiente no qual está inserida, ajustando-se ao contexto ambiental em toda a sua complexidade para obter resultados sustentáveis, no sentido de atender às exigências ambientais e ao mesmo tempo proporcionar maior valor agregado no processo de produção.

A abordagem à redução dos resíduos rejeitados passa a ter um valor económico importante, decorrendo de reduções do consumo de matéria-prima e minimização de custos de eliminação ou deposição. Em razão da necessidade de compreensão do tema e de sensibilização dos diferentes intervenientes que enquadram a atividade, espera-se com este estudo apontar pistas viáveis envolvendo processos de reaproveitamento que conduzam a vantagens económicas e ambientais significativas.

No que diz respeito à indústria da borracha, a reutilização dos resíduos, em particular do copolímero aleatório poli (estireno-co-butadieno) – SBR, é uma solução perfeitamente viável e que constitui um destino adequado dos resíduos. Com os mais diversos tipos e aplicações, a borracha é um polímero com propriedades expressivas que a difere dos outros. É devido às suas características que a borracha é largamente aplicada em setores como o automóvel, pneus, calçado, construção civil, plásticos, materiais hospitalares, entre outros, tornando-se um material indispensável para o mundo moderno.

De uma maneira geral, um compósito polimérico pode ser definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com as suas características individuais numa estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas ^[1]. Essas cargas, tanto na forma de partículas como na forma de fibras, são introduzidas numa grande variedade de polímeros para diminuir os custos e/ou modificar as suas propriedades mecânicas, conferindo-lhe então nova aplicação ou valor comercial. Constituem-se de materiais sólidos, não solúveis, podendo ser orgânicas ou inorgânicas, de origem natural ou sintética e mais ou menos biodegradáveis.

O mesmo princípio de incorporação de cargas iniciado com os polímeros petroquímicos, hoje tem sido utilizado com polímeros biodegradáveis pelos mesmos motivos, diminuição de custo e melhoria na performance do material.

Artefactos e resíduos de borracha, devido à sua estrutura altamente reticulada, e também à presença de agentes anti degradantes, dificilmente são degradados na natureza. Até hoje o seu tempo de decomposição não foi determinado com exatidão, mas fontes estimam este tempo em 600 anos. Logo, o destino final de objetos inservíveis e resíduos de borracha deve ser cauteloso. Os resíduos de pneus já possuem regulamentação específica para destino: segundo o Decreto-Lei n.º 43/2004, de 2 de Março, os princípios e as normas aplicáveis à gestão de pneus e pneus usados, tem como objetivos a prevenção da produção destes resíduos, a recauchutagem, a reciclagem e outras formas de valorização, de forma a reduzir a quantidade de resíduos a eliminar, bem como a melhoria do desempenho ambiental de todos os intervenientes durante o ciclo de vida dos pneus. Já resíduos de outros tipos de artefactos de borracha não possuem regulamentação específica para descarte final.

Na indústria do calçado, a incorporação de borracha reciclada sob a forma de pó na produção de novas solas e componentes de calçado é uma prática que começa a difundir-se. O pó de borracha é obtido através da moagem de peças de borracha inutilizadas ou de aparas rejeitadas nos processos produtivos, que podem representar perdas de 10% da massa de borracha consumida. No entanto, há um limite técnico à incorporação do pó de borracha moída, já que este atua essencialmente como uma carga e não como um polímero virgem, com consequências no nível de resistência do composto resultante. Isto é, é necessário encontrar o compromisso entre o nível de incorporação de reciclado e uma redução das propriedades mecânicas aceitável.

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

Uma outra solução será incorporar borracha reciclada de pneus de forma a compatibilizar os materiais, promovendo a homogeneidade da mistura e conseqüentemente um material com boas propriedades mecânicas e com bom aspeto superficial. Desta mistura obtêm-se produtos com composição de borracha de pneu

usado com uma matriz polimérica, recorrendo a aditivos para melhorar as propriedades finais do compósito. O custo é primordial para competir com produtos feitos de matérias virgens e como tal, este processo visa reduzir o custo do produto bem como a quantidade relativa da matéria virgem utilizada e o reaproveitamento da borracha.

Neste trabalho, para além de se considerar a incorporação de reciclados de borracha, será feita uma abordagem à incorporação de lenhinosulfonatos e materiais reciclados de outras indústrias. Em particular os lenhinosulfonatos têm atraído a atenção como componentes de reforço, em misturas de SBR para uma produção mais sustentável. A escolha desses componentes como cargas, baseia-se na biodegradabilidade, no facto de serem oriundos de fontes renováveis, por contribuírem para a preservação do ecossistema, o seu baixo custo e a alta performance desses materiais tornando-os economicamente interessantes para aplicações comerciais. Será feito um estudo comparativo das propriedades mecânicas, físicas e reológicas de diferentes composições de borracha destinadas ao fabrico de solas contendo diferentes materiais reciclados (pó de solas, lenhinosulfonato de sódio e amónia, pó de pneu, granulado reciclado de EVA, desvulcanizado de pneu e de solas, pó de couro lixado) em relação a composições em uso corrente industrial.

Com base no exposto acima, os objetivos específicos deste trabalho foram: desenvolver um produto industrial incorporando matéria-prima alternativa de origem reciclada, avaliar a relação custo benefício tendo em conta a performance, e avaliar os desenvolvimentos num quadro de sustentabilidade ambiental.

Em suma, a inovação exposta assenta num duplo benefício, por um lado, de natureza económica e por outro de diminuição do impacte ambiental.

1.2. A empresa

A empresa Monteiro, Ribas – Indústrias, SA pertence a um grupo empresarial que opera em diversos setores da indústria, nomeadamente embalagens flexíveis, couro artificial, borracha e energia, encontrando-se, atualmente, sediada na cidade do Porto (figura 1).

Nos dias de hoje, a Monteiro Ribas está estruturada segundo um modelo de corporação industrial, em que a gestão operacional de cada negócio se desenvolve de forma autónoma e como empresa independente. Emprega cerca de 350 trabalhadores, possui uma área total na ordem dos 41 000 m² e a atividade dos seus negócios, está fortemente direcionada para o mercado de exportação ^[1].

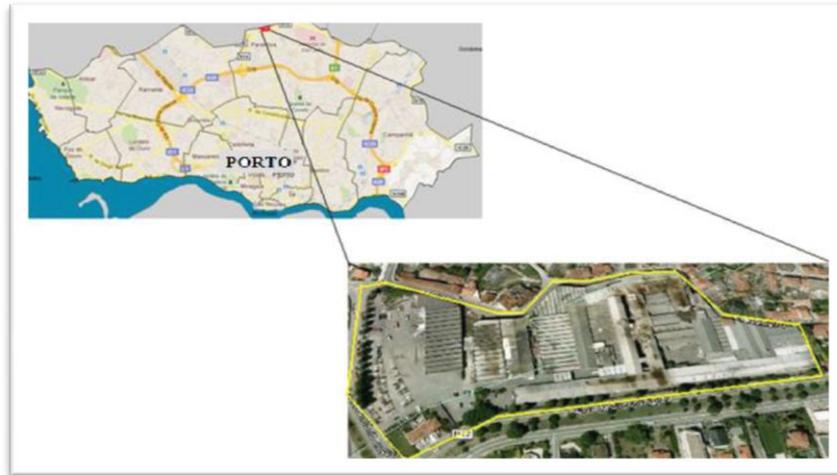


Figura 1: Instalações da empresa Monteiro, Ribas ^[1]

Desde cedo, o grupo evidenciou-se pela liderança do mercado no setor dos curtumes. No início dos anos 60, a empresa tinha como principal propósito servir a indústria de calçado, mas ao longo desta década iniciou-se uma política de diversificação, a qual teve como principal consequência a expansão do seu mercado.

A empresa começou o fabrico de artigos de borracha para as indústrias de calçado, automóvel, construção civil e ferroviária, o que permitiu alcançar rapidamente o nível de maior fabricante nacional.

A área de atividade da empresa foi ainda alargada, em 1966, à produção de couros artificiais destinados a vestuário, estofos, marroquinaria e calçado. Ainda na mesma década e na perspetiva de diversificação e crescimento da empresa, foi instalado um setor com o objetivo de produzir, para a indústria alimentar, embalagens flexíveis. No ano de 1996, é criada a unidade de componentes técnicos de borracha, resultante do setor da unidade de produção de placas de borracha.

Além das áreas de atividade já exploradas, a Monteiro, Ribas concluiu, em junho de 1992, a instalação de um sistema de cogeração, investimento de cerca de 3 milhões de euros, que trouxe significativas poupanças de energia para a empresa e para o País. Nessa época os excedentes produzidos eram absorvidos pela EDP, contudo na atualidade, esta entidade compra toda a energia produzida na empresa. Em 2005 a empresa encerrou uma das suas unidades, a de curtumes.

A necessidade de expansão e crescimento de negócio, obrigou a Monteiro, Ribas a olhar para os mercados externos, sobretudo os de países europeus, atingindo atualmente valores de exportação de mais de 70% do total da sua produção. A afirmação nesses mercados faz-se essencialmente pela superior qualidade do produto apresentado, com um preço mais acessível, quando comparada com a sua

concorrência mais direta, e também na capacidade de especialização e agilidade da capacidade produtiva. Será de realçar, desde já, uma certa peculiaridade desta indústria, pois, apesar de possuir as características próprias de uma indústria pesada de fabrico em série, a Monteiro, Ribas tem que se apresentar como empresa ágil e flexível, pois um dos ingredientes necessários para a sua afirmação no mercado, passa pela diversificação constante do seu produto, condicionada pelas tendências da moda (calçado e marroquinaria) e estofos, que assim o exigem ^[1].

1.3. Estrutura da Dissertação

Este trabalho está dividido em 8 capítulos de acordo com os vários temas abordados, de uma forma sequencial, até ao objetivo final.

O capítulo 1 serve de introdução ao trabalho desenvolvido.

O capítulo 2 aborda os conceitos fundamentais sobre a borracha e componentes utilizados na formulação de um composto de borracha. Será feita também uma breve explicação acerca da regeneração e desvulcanização da borracha e dos processos neles envolvidos.

O capítulo 3 descreve as várias unidades industriais da empresa, em especial a Unidade K, local onde se desenvolveu o trabalho. Neste capítulo é também explicado o processo utilizado para a produção de placas de borracha.

O capítulo 4 aborda a questão do desenvolvimento sustentável e da reciclagem.

O capítulo 5 incide sobre a caracterização dos materiais e métodos utilizados, descrevendo os métodos laboratoriais adotados para caracterizar os novos produtos desenvolvidos.

O capítulo 6 descreve o programa de ensaios experimentais realizado e apresenta os principais resultados obtidos nos testes físicos e mecânicos.

O capítulo 7 apresenta uma análise comparativa de custos relativa aos diferentes ensaios realizados.

O capítulo 8 incidirá sobre as conclusões que se podem tirar deste trabalho e o trabalho futuro a desenvolver.

Capítulo 2

2. Conceitos fundamentais e revisão bibliográfica

Nesta secção é feita uma breve descrição acerca da história da borracha, tanto da natural como da sintética, dando destaque à borracha SBR que será o alvo de estudo do trabalho. De seguida, faz-se uma introdução ao capítulo da formulação dos compostos de borracha, com a descrição dos agentes usados atualmente nesse sentido. Por fim, mas não menos importante, é explicado com mais algum pormenor a contribuição da vulcanização bem como das cargas ou reforços usados na indústria do calçado.

2.1. A Borracha

Os elastómeros ou borrachas são uma classe de materiais tal como os metais, as fibras, a madeira ou vidro, sem os quais não seria possível pensar do mesmo modo a tecnologia moderna ^[2]. Até 1930, a indústria da borracha tinha apenas disponível a borracha natural. No entanto, era possível fabricar produtos com uma vasta gama de propriedades devido à utilização de diversos aditivos. Com o advento das borrachas sintéticas surge uma maior possibilidade de adaptação das formulações às especificações dos produtos devido à existência de uma maior variedade de polímeros e aditivos disponíveis ^[3].

O consumo anual de borracha, que já ultrapassa os 15 milhões de toneladas, divide-se entre borracha natural e sintética. A borracha natural representa 35% do consumo global e a borracha sintética 65%. Do conjunto das borrachas sintéticas, a de SBR representa 18% da produção total. Os restantes 47% consistem em elastómeros de polibutadieno e uma série de polímeros especiais tais como uretanos, polímeros halogenados, silicones e acrilatos ^[4]. A borracha natural é maioritariamente produzida na Malásia e na Indonésia. A borracha sintética é de origem petroquímica e é produzida em vários países industrializados ^[5,6].

Mais de metade da produção mundial de borracha sintética e natural destina-se à utilização em pneus. A restante é utilizada numa grande variedade de produtos

industriais e de consumo que vão desde variadíssimas partes para automóveis a membranas para rins artificiais ^[6].

A estrutura das borrachas está baseada em cadeias moleculares longas, muito enroladas, ligadas entre si de modo a formarem uma rede tridimensional. Este tipo de material deve ser vulcanizado para se tornar num material elástico útil, estável numa gama razoável de temperaturas. O processo de vulcanização, ou cura, é efetuado sob pressão, em moldes metálicos, a temperaturas entre os 140 e os 180°C. O tempo de vulcanização pode variar desde alguns minutos até várias horas, dependendo do sistema utilizado e do tamanho do componente a produzir ^[2,5]. Dependendo da formulação utilizada num determinado composto e do grau de vulcanização, uma dada borracha pode originar produtos com propriedades consideravelmente diferentes no que diz respeito à dureza, à elasticidade ou à resistência à tração. No entanto, as propriedades típicas dessa borracha, nomeadamente as resistências ao óleo e ao envelhecimento, permanecem inalteradas nos diferentes produtos ^[7].

A propriedade predominante de um elastómero é a sua capacidade de recuperação após ter sido deformado devido a um esforço de compressão, à tração, etc. De uma forma geral, são materiais com densidades baixas, com excelentes propriedades de isolamento elétrico e com um elevado grau de resistência química. São resistentes ao choque e às vibrações, impedem a passagem de calor e de som, podem ser auto lubrificantes e possuem uma resistência à abrasão e ao desgaste bastante elevada. Podem ser transparentes, com boas propriedades óticas, e são facilmente pigmentadas ^[8]. As borrachas têm também a capacidade de aderir a fibras têxteis e a metais, o que lhes permite aumentar muito o seu campo de aplicações. No entanto, também apresentam algumas desvantagens. As suas propriedades são dependentes da temperatura e do tempo e podem degradar-se em determinados ambientes ^[8].

2.2. Formulação de um composto com base em borracha

Uma formulação que visa a obtenção de um certo composto consiste na combinação de elastómeros e aditivos para obter uma íntima mistura que proporcione as propriedades físico mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias ao produto final.

Na estrutura de uma formulação, a quantidade de cada ingrediente é expressa em phr (parts for hundred of rubber – partes por cem de borracha). Isto significa que todos os ingredientes são medidos em relação à quantidade (massa) de borracha na composição. Recomenda-se também que a ordem de apresentação dos constituintes

da formulação seja igual à ordem de mistura dos componentes no processo de produção.

Os objetivos da formulação são: assegurar ao produto final as propriedades requeridas para que satisfaça as exigências de uso, alcançar as características necessárias para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis e obter as propriedades e processabilidade desejáveis ao mais baixo custo possível.

A elaboração de uma composição de borracha exige um perfeito conhecimento de todos os tipos de borrachas e dos mais variados ingredientes de mistura disponíveis no mercado, os quais, devidamente formulados, permitem obter composições facilmente processáveis, cujos vulcanizados possuem as propriedades desejadas, possuem um bom desempenho e apresentam uma durabilidade adequada ao seu custo de produção.

Na formulação de um composto de borracha utilizam-se vários ingredientes. Cada um deles tem função específica e correspondente impacto nas propriedades, processabilidade e no preço do composto. Centenas de ingredientes estão hoje disponíveis. Para desenvolver o composto mais barato apropriado para cada aplicação é indispensável o conhecimento das funções e da eficácia dos ingredientes da composição, de forma que o composto resultante responda a todos os requisitos de processamento (durante as fases de transformação) e requisitos de produto final vulcanizado, quando em serviço.

As funções de cada matéria-prima e os seus efeitos nos produtos serão abordados com mais detalhe seguidamente.

Elastómero base

Elastómero base é o composto principal de cada formulação, e deve ser escolhido de acordo com a aplicação final da peça produzida.

Uma das borrachas sintéticas mais utilizadas é a que tem como base o copolímero de estireno (entre 23 a 40% em massa) e de butadieno, designadas por isso de SBR (Stirene and Butadiene Rubber). A sua fórmula estrutural é a seguinte [2,8,9].

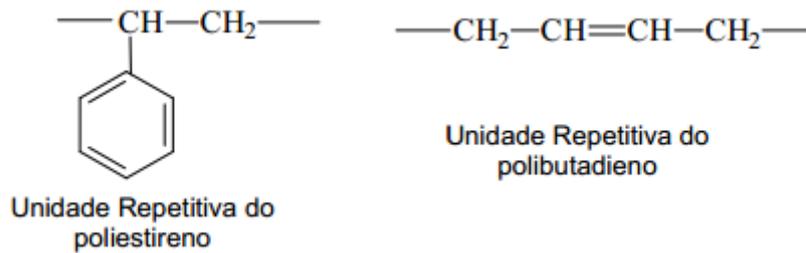


Figura 2: Unidade repetitiva da borracha SBR ^[2]

A borracha de SBR tem um custo relativamente baixo ^[9] e quando comparada com a borracha natural, apresenta melhor resistência à abrasão e a variações climáticas. No entanto, a resistência ao rasgo é ligeiramente inferior. As propriedades físicas são boas e as suas propriedades mecânicas aumentam quando são usados reforços adequados (ver 2.2.4). A sua gama de temperaturas de serviço é, aproximadamente, dos - 45 aos 100°C ^[5].

A principal utilização da borracha SBR é na indústria dos pneus, sobretudo nos automóveis ligeiros. No entanto, a sua aplicação verifica-se também em muitas outras áreas: calçado, fios elétricos, mangueiras, produtos farmacêuticos, cirúrgicos e sanitários.

Para além da borracha de estireno-butadieno – SBR usada nesta empresa existe igualmente uma grande variedade de polímeros sintéticos que podem também ser utilizados no fabrico de componentes para calçado. Esses polímeros podem ser:

- Borracha de Poliisopreno (IR);
- Borracha de Polibutadieno (BR);
- Borracha de Policloropreno (CR);
- Borracha de Acrilonitrilo Butadieno (NBR).

Nesta unidade industrial, a borracha de SBR será a mais indicada para o efeito pretendido.

Cargas

As cargas têm uma importância primordial no que diz respeito à obtenção das propriedades desejadas nos vulcanizados. As cargas, ou reforços (tais como os negros de fumo, os caulinos e as sílicas) são adicionados às formulações de borracha para se atingirem determinados objetivos no nível de desempenho, por exemplo, de

resistência à tração, ao corte e à abrasão, aumento da elasticidade e redução do custo da formulação.

Como reforço entende-se a capacidade das cargas para aumentar a rigidez dos compostos não vulcanizados e melhorar algumas propriedades dos vulcanizados, como as referidas atrás ^[2,10]. O grau de reforço que uma determinada carga confere a um composto depende de vários aspetos, sendo o mais importante o tipo de interface desenvolvida entre o polímero e a carga ^[10]. O efeito de reforço evidencia-se, principalmente, na capacidade para alterar as propriedades de um composto à medida que aumenta a quantidade de carga. As cargas que originam apenas pequenos aumentos na viscosidade dos compostos e que, ao mesmo tempo, pioram as suas propriedades mecânicas não são reforçantes. São chamadas semi ativas ^[2].

As cargas reforçantes são então aquelas que comunicam melhores propriedades físico mecânicas como: rigidez, resistência à tração, deformação, rasgamento, atrás referidas. O grau de reforço aumenta com um decréscimo do tamanho da partícula da carga. As cargas inertes ou materiais de enchimento têm como função embaratecer o produto e conferir boas características de processamento. Entre as cargas de enchimento destacam-se o caulino e o carbonato de cálcio.

Peptizantes

Os peptizantes têm a função de catalisar a quebra das macro moléculas do elastómero durante a mistura com o intuito de reduzir a viscosidade do mesmo para facilitar a incorporação dos demais ingredientes e o processamento do composto.

Agentes de vulcanização

O processo de vulcanização, também chamado cura, consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas individuais, por meio das ligações cruzadas, visando a obtenção de uma rede tridimensional elástica que irá exibir as propriedades elastoméricas desejadas no produto final.

Os agentes de vulcanização são substâncias que promovem as ligações cruzadas (reticulações) entre as macro moléculas dos elastómeros. O enxofre é o agente de vulcanização mais comum empregue na vulcanização dos elastómeros.

A borracha não vulcanizada é muito pouco resistente, não mantém a sua forma depois de sujeita a uma deformação considerável e pode ser muito “pegajosa”, ou seja, pode ter aproximadamente a mesma consistência que uma pastilha elástica ^[11].

O primeiro método de vulcanização reconhecido comercialmente foi atribuído a Charles Goodyear ^[11]. O seu processo (aquecer borracha natural com enxofre) foi utilizado pela primeira vez em Springfield, Massachusetts, em 1841. Thomas Hancock utilizou praticamente o mesmo processo um ano mais tarde, em Inglaterra. Desde esses tempos primordiais, este processo tem sido continuamente desenvolvido e, conseqüentemente, melhorados os artigos em borracha ^[11].

O termo vulcanização é geralmente aplicado a materiais elastómeros, aumentando a força retrátil e reduzindo a deformação residual após a retirada do esforço imposto. Isto significa que a vulcanização aumenta a elasticidade ao diminuir a plasticidade destes materiais, o que se consegue através da formação da rede molecular reticulada, figura 3, como foi falado atrás.

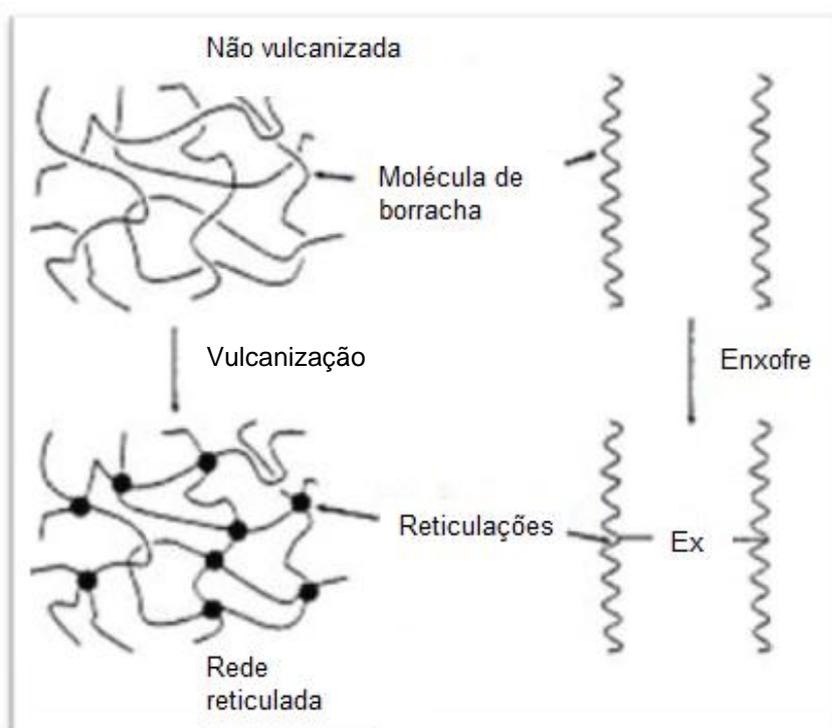


Figura 3: Formação da rede molecular reticulada ^[11]

De acordo com a teoria da elasticidade das borrachas ^[12], a força para resistir a uma deformação é proporcional ao número de cadeias de polímero por unidade de volume de elastómero. Na maioria dos casos, o agente de vulcanização é o enxofre.

A vulcanização dos elastómeros faz com que a resistência a tensões e deformações seja elevada. Estes valores são medidos através das curvas de tensão deformação (figura 4).

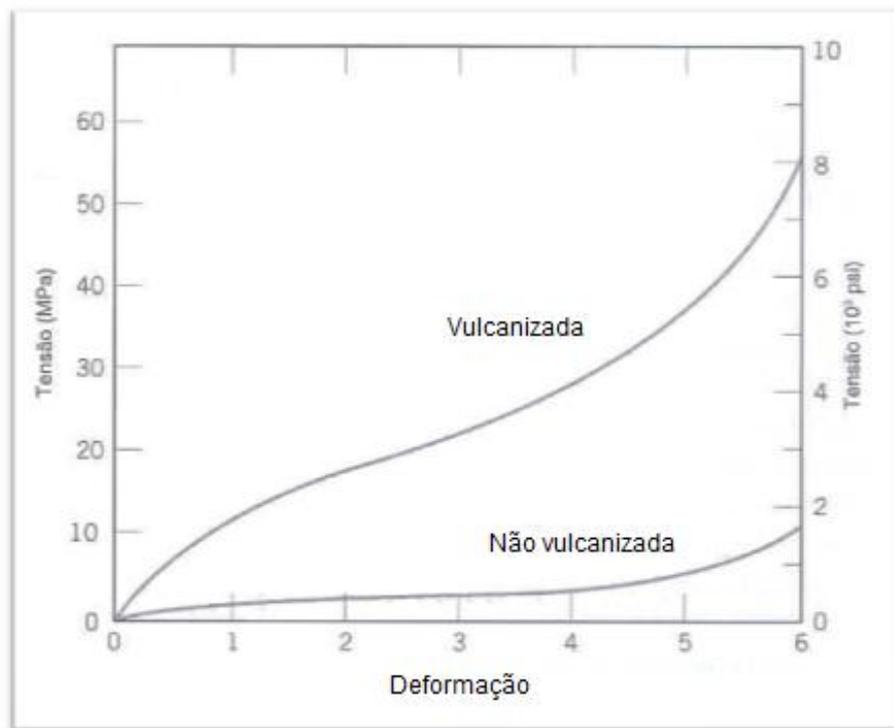


Figura 4: Curva de tensão-deformação para borrachas vulcanizadas e não vulcanizadas ^[15]

Tal como indicado na figura 4, enquanto o polímero não é vulcanizado, há apenas um fator que faz com que o material resista ao alongamento, o entrelaçamento entre as cadeias. Este entrelaçamento aumenta proporcionalmente com o aumento da massa molecular. Quando ocorre a vulcanização são formadas ligações químicas entre as cadeias de átomos de enxofre e do polímero, formando ligações carbono-carbono, átomos isolados de enxofre, radicais orgânicos polivalentes ou iões de metais polivalentes, e assim, aumenta-se a resistência mecânica do polímero ^[10, 12].

Os agentes de vulcanização são substâncias que promovem as ligações cruzadas entre as várias moléculas do elastómero, proporcionando assim uma melhor plasticidade ao produto. O agente de vulcanização é escolhido de acordo com o tipo de polímero utilizado ^[6,10]. Por meio do agente de vulcanização, o material elastomérico tem as suas propriedades modificadas e melhoradas, destacando-se a resistência a solventes e óleos minerais, resistência à temperatura, e boas propriedades mecânicas e térmicas. Quando o elastómero é vulcanizado, ele passa do estado plástico para o estado elástico, de solúvel para insolúvel.

De forma geral, os agentes de vulcanização podem ser de três grupos: enxofre, doadores de enxofre e agentes não sulfurosos ^[13].

- **Enxofre:** é o agente de vulcanização mais conhecido utilizado na cura de borrachas que possuem cadeias insaturadas. Na presença de calor, o enxofre reage com os polímeros insaturados para formar ligações cruzadas entre as cadeias macro molecular, melhorando a resistência do material. A reação que ocorre entre a borracha e o enxofre é muito lenta e, do ponto de vista económico, não é viável para a fabricação de artefactos de borracha. Para tornar esse processo economicamente viável, utilizam-se os aceleradores de vulcanização ou doadores de enxofre, conforme se observa na tabela 1.

- **Doadores de enxofre:** certos aceleradores contendo enxofre (por exemplo TMTD e MBTS, figuras 5 e 6 respetivamente) decompõe-se a determinadas temperaturas, libertando quantidades apreciáveis de enxofre. Quando são utilizados estes aceleradores, o enxofre elementar pode ser reduzido ao mínimo, ou mesmo eliminado, pois os grupos de enxofre libertados dos aceleradores promovem a reticulação do elastómero. Estes reagentes são usados para substituir parte ou todo o enxofre elementar e para produzir borrachas vulcanizadas com menos átomos de enxofre por ligação cruzada. Os doadores de enxofre podem agir também como aceleradores da vulcanização, além de promoverem aumento no nível de ligações monossulfídicas e dissulfídicas, aumento na resistência térmica e oxidativa além redução da quantidade de enxofre livre na formulação, como já foi referido.

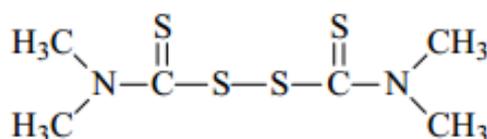


Figura 5: Dissulfeto de tetrametilurano (TMTD) ^[16]

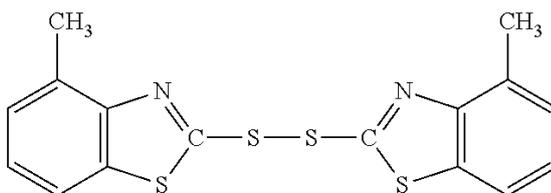
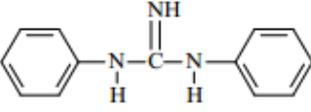
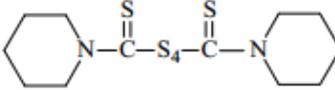
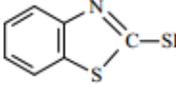
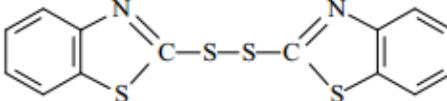
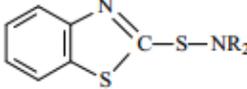
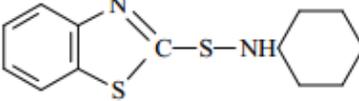


Figura 6: Dissulfeto de benzotiazila (MBTS) ^[16]

A tabela seguinte mostra a estrutura química de alguns aceleradores de acordo com a sua classe.

Tabela 1: Agentes aceleradores ^[17]

Classe	Estrutura Química	Sigla
Guanidinas		DPG
Sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico	$R_2-N-C(=S)-S^- NH_4^+$	ADADC
Sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico	$(R_2-N-C(=S)-S^-)_2 Zn^{2+}$	ZDADC
Sulfetos de tiuranos	$Me_2N-C(=S)-S-S-C(=S)-NMe_2$	TMTD
Sulfetos de tiuranos	$Me_2N-C(=S)-S-C(=S)-NMe_2$	TMTM
Sulfetos de tiuranos		DPMTT
Tiazóis		MBT
Tiazóis		MBTS
Tiazóis	$\left[\text{benzothiazole-C(=S)-S} \right]^-_2 Zn^{2+}$	ZMBT
Tiazóis		DABS
Sulfenamidas		CBS

As substâncias apresentadas, em combinação com o agente de vulcanização, reduzem o tempo de vulcanização, aumentando a taxa de vulcanização e melhorando as propriedades físicas.

- **Agentes não sulfurosos:** neste grupo os agentes de vulcanização são constituídos por óxidos metálicos como o óxido de zinco. Este agente de vulcanização tem como vantagem o fato de promover as ligações carbono-

carbono, que são mais estáveis que as ligações carbono-enxofre, como resultado obtêm-se melhor resistência ao envelhecimento pelo calor.

Todos os aceleradores referidos neste capítulo são substâncias que aceleram o processo de vulcanização, controlando o tempo e o grau de vulcanização, contribuindo para a obtenção de determinadas propriedades dos vulcanizados com vista a melhorar as características físicas do elastómero.

Ativadores

Estes compostos possuem a função de ativar os aceleradores, ou seja, promover a ação dos mesmos sobre o enxofre e a borracha, para uma rápida vulcanização.

O óxido de zinco é um dos ativadores mais conhecidos e utilizados no processo produtivo da borracha, pois aumenta a ação dos aceleradores orgânicos. Em virtude dessa função, é considerado imprescindível em composições elastoméricas. Durante o processamento da borracha, o óxido de zinco polimeriza o polímero com agente cloro e neutraliza o ácido HCL proveniente da degradação do polímero ativando o sistema de aceleração.

Plastificantes

Os plastificantes são utilizados para facilitar a incorporação dos demais aditivos e proporcionar menor desenvolvimento de calor durante a mistura. Há diversas famílias de plastificantes, isto é, substâncias que não agem quimicamente na borracha, mas modificam as características físicas tanto da composição base como dos vulcanizados. Os mais comuns são os óleos minerais (parafínicos, nafténicos e aromáticos), os ésteres e os plastificantes poliméricos.

Agentes de proteção

Quase todos os elastómeros são afetados pelo processo de envelhecimento natural, ou acelerado, com a ocorrência da rutura e outras alterações químicas nas cadeias poliméricas. Devem-se usar agentes de proteção que eliminem ou diminuam os efeitos dos agentes catalisadores do envelhecimento (O_2 , O_3 , calor, luz, flexão mecânica), prolongando a durabilidade do artefacto.

Tais agentes classificam-se em:

- **Físicos:** aqueles que têm a propriedade de migrar para a superfície, formando uma barreira física que protege o polímero da ação do oxigénio e do ozono;
- **Químicos:** são antioxidantes que reagem com o agente agressor (O_2 , O_3 , etc.), impedindo a ação deste sobre o polímero.

Embora as borrachas sintéticas já possuam antioxidantes que são incorporados durante o processo de fabricação, quando se está a processar essa borracha no processo de fabrico de solas para calçado ou para qualquer outro fim, deve-se acrescentar novamente uma certa quantidade de antioxidantes. Em função do processo de transformação da borracha sintética num outro produto, o antioxidante que é colocado pelo fabricante deste polímero pode sofrer alguma degradação, e assim, perder as suas propriedades ^[12, 18].

Agentes de expansão

Os agentes de expansão são produtos que, quando adicionados às composições de borracha, libertam gases a uma certa temperatura. Esses gases ficam aprisionados na matriz polimérica criando células ocas. Normalmente são utilizados para se obter artigos de borracha microporosos ou expandidos ^[12, 18].

Esse efeito que os agentes de expansão proporcionam aos materiais poliméricos traz inúmeros benefícios ao produto final, tais como: elevada capacidade de isolamento térmico e de amortecimento, menor densidade, maior rigidez específica, entre outras ^[18].

Pigmentos e corantes

Estes materiais são utilizados para se obter após a vulcanização, uma certa cor. Podem ser incorporados à mistura durante o processo de mastigação ou no momento em que são adicionados os agentes de vulcanização.

Quando se está a produzir borracha para solas de sapatos é recomendável usar de preferência pigmentos e não corantes. Isto porque, os corantes podem migrar ou reagir com os demais componentes do calçado.

2.3. Processamento da mistura

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

Usualmente é utilizado o seguinte sistema de mistura:

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

O tempo de cada etapa depende do tipo de elastómero que está a ser processado, da quantidade de óleos e cargas e da presença de auxiliares de processo.

2.4. A regeneração e desvulcanização da borracha

A regeneração de borracha é provavelmente a forma mais antiga de reciclado de borracha. Esta forma de reciclagem consiste em sujeitar a borracha vulcanizada a calor e mastigando-a, forçando a reversão das ligações de enxofre, até obter uma pasta plástica e processável que pode ser sujeita a vulcanização novamente; normalmente também se adicionam produtos químicos para acelerar, ou tentar controlar, o processo.

Depois de vulcanizada, a borracha não pode ser reprocessada para obter um produto com propriedades semelhantes ao seu estado anterior.

As principais diferenças entre o regenerado e o seu polímero de origem são:

- A distribuição das dimensões moleculares é deslocada para cadeias moleculares mais curtas, pois durante as várias fases de processamento, quer na fabricação quer na regeneração, há quebra de moléculas;
- A reversão das ligações de enxofre não é totalmente conseguida ficando sempre alguma por reverter;

- As ligações duplas utilizadas pelos átomos de enxofre para se ancorarem e estabelecerem as ligações entre moléculas não são refeitas;
- Os aditivos adicionados nos processamentos anteriores não são removidos na regeneração, muito deles sofreram alterações durante a vulcanização e a regeneração e constituem parte importante da massa de regenerado;
- Novas vulcanizações são conseguidas por rutura de outras ligações duplas, noutros pontos.

Os regenerados são essencialmente utilizados como plastificantes, para melhoria das condições de processamento.

Muitos investigadores têm estudado processos que permitam reverter as borrachas vulcanizadas ao seu estado antes da vulcanização. Este desígnio é atualmente impossível de atingir e, provavelmente, não será nunca atingível dada a enorme complexidade de materiais necessários à composição da borracha e de processos químicos por que passa ^[20].

Atualmente há cuidado na distinção entre desvulcanização e regeneração. Por desvulcanização entende-se o romper seletivamente as ligações de enxofre entre as macro moléculas de carbono-enxofre (C-S) e enxofre-enxofre (S-S). Como para romper esta ligação é necessária muita energia (entre 285 kJ/mol e 251 kJ/mol respetivamente) se esta não for aplicada de forma seletiva, as cadeias do polímero também se rompem. Deste modo, nos processos tradicionais em que a seletividade é muito baixa, podem até ocorrer as cisões de cadeias e nesse caso o produto obtido chama-se regenerado. Contudo, para reverter a borracha ao elastómero original, seria necessário que ocorresse a desvulcanização seletiva e se refizessem as ligações duplas que foram quebradas aquando da ancoragem aos átomos de enxofre.

Em alguns casos a borracha desvulcanizada pode servir como substituta da borracha virgem na formulação de um composto, relativamente às propriedades e custo de manufatura.

A estrutura molecular da borracha desvulcanizada é diferente da estrutura da borracha não vulcanizada (figura 7). Devido à elevada distribuição do peso molecular, o produto revulcanizado deverá ter propriedades mecânicas mais baixas em comparação com o produto de borracha virgem. Além disso, as condições de revulcanização devem também influenciar a mudança na massa molecular.

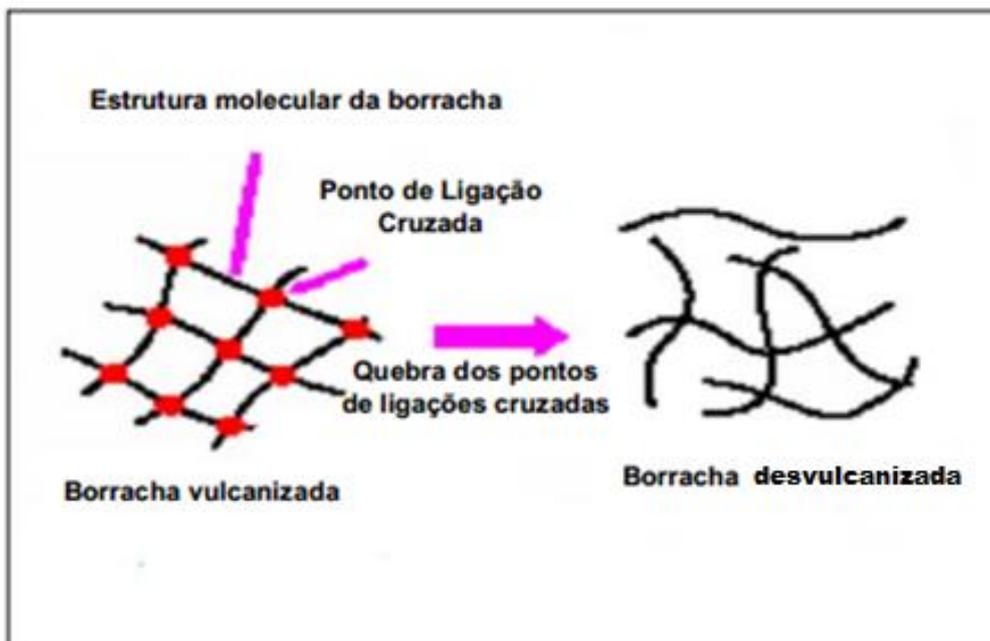


Figura 7: Estrutura molecular da borracha vulcanizada e desvulcanizada^[19]

No processo de recuperação, a cadeia macromolecular da borracha é transformada em pequenos fragmentos de baixa massa molecular, de maneira que ela possa ser facilmente misturada com a borracha virgem, na formação do composto.

Os métodos de recuperação/reciclagem e desvulcanização de borrachas podem ser classificados basicamente em três grupos: processos químicos, processos biológicos e processos físicos.

2.4.1. Processos Químicos

A utilização de produtos químicos na recuperação ou reciclagem de borrachas é feita, principalmente, com reatores de alta pressão, solventes específicos e altas temperaturas, que ativam a cinética das reações.

Atualmente, estes processos são realizados com a adição de ingredientes específicos, um segundo polímero e reações particulares, em cilindros abertos e baixas temperaturas, mas os resultados são muito variados.

A maioria das indústrias de recuperação de borracha usa agentes químicos de recuperação, mas estes são bastante tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente.

2.4.2. Processos Biológicos

A desvulcanização biológica geralmente é atrativa, por causa da sua alta seletividade. No entanto, é necessário muito esforço para encontrar um meio de cultura conveniente e obter-se um processo de alta conversão. Vários micro-organismos têm sido testados, indo a preferência para organismos cuja apetência pelo enxofre é já conhecida, tal como o *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus peramatobolis* ou *Pyrococcus furiosus*, em qualquer dos casos micro-organismos redutores de enxofre. Até ao momento, os processos, embora promissores, têm custos elevados e são difíceis de implementar, sobretudo devido à intoxicação dos micro-organismos por parte dos aditivos dos compostos de borracha. Nestes processos seletivos, as ligações químicas das borrachas vulcanizadas são quebradas e o enxofre removido por meio de biotratamento com bactérias, sem causar significativa degradação do hidrocarboneto polimérico. Em literatura, estes métodos são citados como desvulcanização de baixo rendimento, atacando somente a superfície das amostras e ainda estão longe de serem aplicados industrialmente.

Convém lembrar que a borracha dos pneus, por exemplo, é projetada para resistir na natureza e essa resistência inclui a proteção contra os processos naturais de degradação por micro-organismos ^[21,22] .

2.4.3. Processos Físicos

Nestes processos, a rede tridimensional do polímero reticulado rompe na presença de diferentes fontes de energia. A seguir, são citados os principais processos:

- **Desvulcanização por ultrassom:** consiste na produção de ondas sonoras transversais, longitudinais e superficiais, de frequências superiores a 20 kHz. Essas ondas são capazes de produzir vibrações nas moléculas da borracha, convertendo energia cinética em calor. O calor doseado adequadamente é capaz de promover a degradação controlada do elastómero ^[23];
- **Desvulcanização mecânica:** envolve a quebra das ligações químicas dos elastómeros através do corte intenso em moinhos, misturadores internos ou extrusoras. A borracha vulcanizada é degradada pela ação mecânica, que provoca o alongamento e a rutura das macro moléculas. Os materiais resultantes são

empregues apenas como carga inerte, apesar da boa miscibilidade com a borracha virgem;

- **Desvulcanização por micro-ondas:** este processo utiliza frequências de 915 a 2,450 MHz e a borracha é exposta à energia das micro-ondas sob condições controladas usando impulsos que podem romper ligações moleculares e atómicas produzindo borracha desvulcanizada ^[24].

No capítulo seguinte é feita referência às unidades de produção existentes na unidade industrial Monteiro,Ribas, dando destaque à Unidade K- Produção de placas de borracha que foi onde se centrou todo o estudo apresentado neste trabalho.

Capítulo 3

3. Unidades de produção

Atualmente a Monteiro, Ribas – Indústrias, S.A. tem em funcionamento as seguintes unidades de produção:

- **Monteiro, Ribas – Embalagens flexíveis**

Criada em 1965, destina-se à produção de embalagens flexíveis, com impressão em rotogravura e complexagem de filmes para as indústrias alimentar e química. Exporta mais de 50% da sua produção. Através da figura 8 é possível observar um dos produtos finais de impressão efetuado por esta unidade:



Figura 8: Embalagem flexível elaborada pela Monteiro, Ribas – Embalagens Flexíveis ^[1]

- **CTB – Componentes Técnicos em Borracha**

A sua atividade consiste na produção de componentes técnicos em borracha pelos processos de compressão, transferência e injeção, destinados aos setores automobilísticos e de eletrodomésticos.

A produção de peças de borracha inicia-se com a inspeção e controlo das matérias-primas. O material aprovado entra no processo produtivo enquanto o material reprovado é devolvido. Segue-se a vulcanização em que a matéria-prima (borracha) é injetada no molde e vulcaniza de forma rápida por ação do calor.

Por amostragem, faz-se uma inspeção visual do produto de forma a retirar eventuais peças defeituosas. As peças aprovadas são assim acondicionadas e embaladas ficando preparadas para expedição.

Pela figura 9 é possível observar um dos produtos finais desta unidade:



Figura 9: Produtos elaborados pela unidade CTB

- **Monteiro, Ribas – Produção e Distribuição de Energia, Lda. – PDE**

Tem como principal objetivo fornecer energia elétrica e térmica às unidades, colocando os excedentes da produção energética na rede elétrica nacional.

Dispõe de uma central de cogeração e a área desta instalação inclui a armazenagem de combustíveis líquidos – fuelóleo, gasóleo, óleo de lubrificação e rejeitados do processo.

Todo o circuito da central de cogeração é autónomo, estanque e não tem qualquer ligação ao exterior.

- **Unidade K – Divisão de Borracha - Monteiro, Ribas – Indústrias, S.A.**

Produz placas de borracha para solas, destinadas à indústria do calçado e ao mercado de reparação de calçado. No tópico seguinte é feita a descrição mais pormenorizada desta unidade, uma vez que todo o trabalho realizado centrou-se neste espaço.

- **MRR – Monteiro, Ribas - Revestimentos, Lda.**

Esta unidade dedica-se à produção de couros artificiais de qualidade, oferecendo uma ampla gama de produtos para as indústrias de estofos, calçado, marroquinaria e setor automóvel.

As instalações da MRR ocupam um espaço de cerca de 7.500 m², compostos por área de produção de produto, instalações de escritórios e laboratórios. A produção destina-se em cerca de 70% ao mercado de exportação, principalmente para a União Europeia.

Na figura 10 é possível observar couros artificiais produzidos por esta unidade fabril:



Figura 10: Couros artificiais produzidos pela Monteiro, Ribas – Revestimentos ^[1]

3.1. Unidade K – Divisão de Borracha

Na empresa em questão, a produção de placas de borracha destina-se a servir a indústria de calçado como componente integrante das solas. De forma a uma melhor compreensão do processo utilizado neste setor, pode-se dividir o mesmo em duas etapas:

1. Fabrico da placa de borracha;
2. Acabamento superficial da placa de borracha.

3.1.1. Produção de placas de borracha

O setor referido denomina-se Unidade K – Produção de placas de borracha, e é o único produtor nacional que se dedica à fabricação de placas de borracha vulcanizadas para a indústria do calçado, oferecendo uma vasta gama de placas com diferentes áreas, espessuras, cores, acabamentos e especificações técnicas, em resposta às necessidades criativas e produtivas do mercado de calçado. O seu nome provém da palavra alemã “Kautscuk” que significa borracha ^[1].

O seu processo produtivo emprega cerca de 40 colaboradores, e cerca de 30% da sua produção destina-se ao mercado externo, nomeadamente, Espanha, Marrocos, Polónia e Itália.

Esta unidade utiliza como principais matérias-primas produtos sólidos, incluindo produtos em pó e prédispersos e dispõe de uma capacidade produtiva de 90 mil placas por mês (450 toneladas/mês) ^[1].

No processo produtivo, a cada tipo de placa de borracha produzido correspondem instruções de trabalho próprias que decorrem das especificações técnicas pretendidas e que definem, entre outros aspectos, quais as matérias-primas de que se compõe.

As diversas fases de fabrico na produção das placas de borracha seguem, de uma forma geral, as etapas apresentadas a seguir:

- Pesagem das matérias-primas;
- Mistura;
- Provetagem;
- Vulcanização;
- Serragem;
- Lixagem;
- Acabamento/ Pintura;
- Armazenamento.

Na figura 11, está representado o diagrama de fluxo representativo desta unidade:

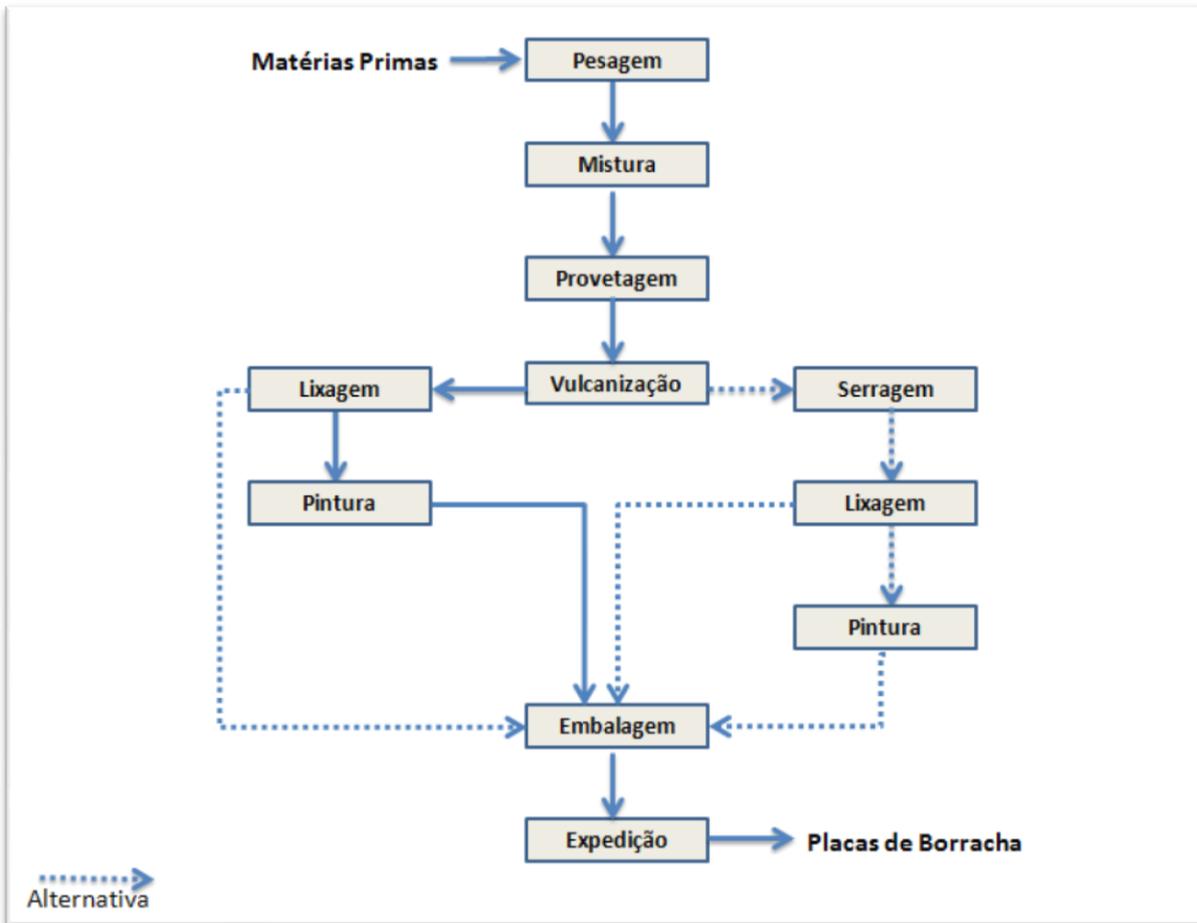


Figura 11: Diagrama de fluxo da Unidade K

De acordo com o tipo de placas de borracha que se irá produzir, utilizam-se distintas matérias-primas, como se refere no ponto 2.2, em diferentes quantidades. Assim sendo, a formulação pode ser constituída por uma série de matérias-primas, tais como elastómeros sintéticos¹, ativadores, cargas² de reforço e resinas, sistemas de aceleração, agentes de vulcanização e materiais especiais^[4].

Cada um dos materiais referidos deve ter uma ficha de segurança e ficha técnica onde se deverá reconhecer a composição química e todos os valores das propriedades consideradas importantes para a qualidade final do produto^[4].

Apresenta-se de seguida a descrição do processo de produção usado nesta unidade:

¹ Borracha originária do petróleo utilizada como matéria-prima pelas indústrias de fabricação de artefatos. Até 2005, 60% da borracha consumida em todo o mundo pelas indústrias tem origem no petróleo.

² Matérias-primas utilizadas em composições com a borracha natural ou sintética para dar maior volume e reduzir os custos dos artefatos. Podem ser de origem mineral ou vegetal.

- **Pesagem**

Nesta operação são pesadas as matérias-primas necessárias às distintas formulações, de acordo com a placa de borracha que se quer produzir, figura 12. Após a pesagem, as matérias-primas são identificadas com a referência da mistura de borracha a que se destinam.



Figura 12: Zona de pesagem de matérias-primas

- **Mistura**

Esta é uma das operações mais importantes da indústria da borracha. Sem uma mistura adequada não se obtém um produto final de qualidade. Neste setor os aspetos mais importantes dizem respeito à qualidade (boa dispersão com regularidade máxima) e à quantidade (associada a um menor custo).

A mistura é a operação que se destina a realizar uma incorporação completa e dispersão uniforme, de todos os ingredientes da formulação no elastómero. Esta operação deve seguir alguns requisitos como tempo, temperatura e ordem de incorporação de materiais. Caso não se obtenha uma boa dispersão, pode ocorrer a formação de grãos ou grumos ou ainda porosidade no composto, interferindo assim nas propriedades finais do artefacto ^[4].

No processo de fabricação de um artefacto de borracha, o elastómero é preparado ou “mastigado”, ficando apto a receber os ingredientes (as matérias-primas previamente pesadas) que fazem parte da formulação.

A fim de se obter uma melhor homogeneização, os produtos são então misturados nos seguintes equipamentos: misturador interno e “Stock Blender”.

É feita de seguida a descrição dos mesmos:

➤ Misturador interno

A parte superior do misturador interno é apresentada na figura 13. Esta máquina apresenta dois rotores que giram em sentidos opostos no interior de uma câmara fechada. Esta câmara possui uma abertura na parte central superior para que seja possível a introdução da borracha sintética e dos respetivos componentes da mistura.



Figura 13: Parte superior do misturador interno

Durante a mastigação, toda a matéria introduzida é pressionada por um pistão e no fim do ciclo de mistura é descarregada por uma abertura inferior como se observa na figura 14.



Figura 14: Misturador aberto Guix e "stock blender"

As paredes da câmara e os cilindros são arrefecidos com água de modo a se obter uma melhor taxa de corte, e controlar a subida de temperatura.

Uma outra característica importante nestes misturadores prende-se com o facto de a energia ser aplicada de uma forma mais intensa e eficaz, o que possibilita a redução substancial da duração do ciclo da mistura.

Um ciclo de mistura típico neste equipamento descreve-se do modo seguinte:

- No início de cada formulação seleciona-se a temperatura máxima de descarga (aproximadamente 116°C) e o tempo de mistura (normalmente 3 minutos). Introduzem-se as matérias-primas, previamente pesadas, e que estão indicadas no plano diário de trabalho e que corresponde à formulação desejada. Assim que se atinge a temperatura máxima, a carga é descarregada e aguarda-se até se iniciar nova carga.

➤ *Stock Blender*

Este equipamento, figura 15, é constituído por cilindros que rodam em sentidos opostos para o seu interior provocando tensões de atrito adicionais de forma a obter uma dispersão fina e mais completa da mistura, simultaneamente promovendo o arrefecimento da mistura.



Figura 15: Misturador aberto “Bemfica”

O princípio de funcionamento do equipamento em questão é o seguinte:

- Ajusta-se primeiramente a distância entre os cilindros. De seguida, a carga proveniente do misturador interno faz-se passar pelos cilindros para que a sua temperatura seja reduzida, formando-se então uma banda que com a ajuda do operador é levada para novos cilindros (cilindros do Stockblender), para que se promova a homogeneização.

No misturador aberto Bemfica procede-se à nova mistura e arrefecimento e prepara-se a forma da banda resultante de modo a facilitar as operações subsequentes.

No fim desta operação, a borracha ainda quente e na forma de banda, dirige-se através de um transportador para a etapa seguinte, a provetagem.

- **Provetagem**

Nesta operação, a banda, ainda de material não vulcanizado, é configurada de modo a obter-se um perfil próximo do produto final, isto é, uma placa. Para isso é utilizado um equipamento específico: extrusora com calandra e batch-Off ou “Roller Head”.

- Extrusora com calandra “Roller Head”

Este equipamento, figura 16, oferece dois benefícios importantes, como sejam uma excelente homogeneidade e um perfeito perfil de acordo com o formato da fileira da extrusora, garantindo a não inclusão de ar.



Figura 16: Extrusora com calandra

A extrusão é um processo contínuo onde na primeira fase, a mistura de borracha é homogeneizada e forçada a “escoar” por um local que molda o material, a fim de produzir as peças com o perfil desejado. Para isso, são utilizadas facas para alterar a largura, os rolos da calandra para obter uma determinada espessura, que posteriormente irá ser convertida no peso desejado e por fim um antiaderente de modo a evitar a adesão entre as placas de borracha não vulcanizadas e os rolos da calandra, e que também irá funcionar como arrefecimento.

De todos os componentes da extrusora, o parafuso é aquele que tem especial atenção devido ao fato de transportar e fundir ou amolecer o polímero. É devido ao movimento e conseqüente corte sobre a mistura que o parafuso gera a energia térmica e mecânica necessária para trabalhar os polímeros.

Como a temperatura a que a placa homogeneizada se encontra é elevada, é necessário promover o seu arrefecimento através dos cilindros (permutadores de calor). As placas são depois direcionadas para a guilhotina onde irão ser cortadas de modo a adquirirem o comprimento requerido. Nesta fase é importante que a velocidade do tapete da guilhotina seja igual à velocidade dos cilindros de arrefecimento, controlando-a através do variador instalado no equipamento. O operador presente na guilhotina pesa todas as placas numa balança apropriada e compara esses valores com o peso pretendido. Se o peso estiver na gama de valores desejado (1ª tolerância) a placa segue para a etapa seguinte. Se o peso estiver fora do valor pretendido, mas tem mais ou menos 200 gramas do que a 1ª tolerância, designa-se por 2ª tolerância. Corrige-se imediatamente os valores e a placa está apta a seguir para a etapa subsequente. Se o peso estiver fora da 2ª tolerância, rejeita-se a placa.

Uma vez terminadas as duas operações, mistura e provetagem, é necessário proceder a um controlo de todas as misturas efetuadas. Esse controlo é realizado da seguinte forma:

- Por cada palete é retirada uma amostra devidamente identificada, para o operador de máquina efetuar a curva reométrica³. Posteriormente, no laboratório, são realizados os ensaios de dureza e densidade.

O ensaio reométrico consiste em colocar uma amostra da formulação a vulcanizar numa câmara, sobre um rotor cónico, a uma temperatura que ronda os

³ A força (torque) necessária para oscilar o rotor depende da rigidez da borracha a qual é alterada durante a vulcanização. Esta força é medida e registada em função do tempo, obtendo-se assim a curva reométrica.

175°C. Após o fecho da câmara, a amostra circunda totalmente o rotor e inicia-se a oscilação com uma determinada amplitude de rotação e frequência.

O operador, através da análise do tempo necessário para que o torque alcance o valor correspondente ao valor mínimo de torque da amostra não vulcanizada (mais duas unidades T_{s2} ; valor mínimo de viscosidade), verifica se a paleta está entre a gama de valores pretendidos. Caso esse valor não se encontre entre os desejados, a paleta será corrigida.

No laboratório deve ser determinada a dureza e a densidade da amostra, através do auxílio de um durómetro de mão e de um densímetro, respetivamente. Todos os dados correspondentes às amostras que chegam ao laboratório, são registados. Se por alguma eventualidade, os valores da densidade e da dureza não estiverem entre a gama pretendida e as paletas ainda não tiverem sido vulcanizadas, estas são trabalhadas de modo a obterem as características finais desejadas. Por outro lado, se os valores dos parâmetros não estiverem no intervalo pretendido mas as paletas já tiverem sido vulcanizadas, dá-se-lhes algum destino que não seja o inicialmente solicitado.

É também aconselhável, para controlo do processo, fazer determinações de outras propriedades físicas, tais como resistência à abrasão, tensão de rutura e alongamento, resistência à flexão e também rasgamento. Mais à frente irá ser explicado como se procede para realizar os ensaios físicos mencionados.

- **Vulcanização**

Relembrando o que foi referido no capítulo 2.2.4, para melhorar a qualidade da borracha e deixá-la propícia para ser usada industrialmente para as mais diversas finalidades, ela precisa passar pelo processo de vulcanização, que consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas individuais, sob a adição de enxofre, aquecimento e na presença de catalisadores, por meio das ligações cruzadas, visando a obtenção de uma rede tridimensional elástica que irá exibir as propriedades elastoméricas desejadas no produto final.

As placas de borracha, conforme as suas dimensões, são submetidas ao processo de vulcanização, ou seja, a mistura de borracha é conduzida a um estado onde são conferidas ou melhoradas as propriedades elásticas. A determinação do método e das condições de vulcanização deve ser feita tendo em vista a composição empregue, as dimensões do artefacto a ser fabricado e a sua posterior aplicação.

As principais técnicas de moldagem empregues neste processo são compressão, transferência e injeção. No caso concreto desta indústria, é usado o

processo de moldagem por compressão, onde são usadas as prensas hidráulicas (figura 17 e 18) que são aquecidas através de vapor de água. Os pratos que estão presentes neste equipamento são de aço, com superfícies retas e lisas. As placas de borracha são comprimidas e aquecidas nas prensas, na presença de agentes de vulcanização (enxofre e óxido de zinco) e de agentes aceleradores (TMTD e CBS), de modo a que a estrutura química da borracha seja alterada pela conversão das moléculas do polímero numa rede tridimensional onde as mesmas ficam ligadas entre si.

Com a introdução das placas de borracha na cavidade do molde metálico quente, que tem a forma da peça final desejada, a mistura, ainda no estado plástico⁴ adota as dimensões do molde e neste estado é vulcanizada pela ação do calor transmitido pelo molde.



Figura 17: Prensa de vulcanização aberta

A prensa é aquecida com o vapor proveniente da caldeira e vulcaniza as placas de borracha a 200 kgf com uma temperatura entre 155 a 160°C. O tempo de vulcanização depende dos moldes, contudo espessuras até 8 mm demoram cerca de 6 minutos, ver figura 18. Para placas de borracha com espessura superior, aumenta-se o tempo de vulcanização até que esta fique com as características finais desejadas.

⁴ Grande maleabilidade; apresenta a propriedade de adaptar-se em distintas formas.



Figura 18: Prensa de vulcanização fechada

Antes do processo de prensagem, no início do ciclo de vulcanização, poderá ser necessário a aplicação de silicone para facilitar a desmoldagem das placas (retirada da placa do molde). Concluído todo este processo, as placas de borrachas vulcanizadas possuem rebarbas, que em função do sistema de vulcanização ou do molde, apresentam maior ou menor dificuldade em serem retiradas, por isso, o operador com o auxílio de uma faca, apara o contorno da placa retirando assim as rebarbas. As aparas são separadas por cores e compactadas, a fim de serem vendidas para reciclagem, figura 19. A reciclagem consiste na sua trituração, sendo transformadas em pó para serem incorporadas noutras circunstâncias, nomeadamente na fase de mistura.



Figura 19: Rebarbas provenientes das placas vulcanizadas

Seguidamente promove-se o arrefecimento das placas, uma vez que estas estão a uma temperatura elevada devido à vulcanização. Colocam-se as mesmas em cima das mesas de arrefecimento, figura 20, uma por cada prato durante alguns minutos. No interior dos pratos de arrefecimento circula água fria.



Figura 20: Mesas de arrefecimento

- **Serragem**

Nesta etapa, serragem, procede-se à regularização da placa para adquirir a espessura desejada no produto final. A divisão é feita com o auxílio de uma lâmina e rolos alimentadores. Geralmente é verificada a espessura inicial com um medidor de espessura, e faz-se a comparação com a espessura final, também medida com o mesmo aparelho.

- **Lixagem**

Consiste na ação mecânica de uma ou várias lixas, que vão acuar sobre as placas para lhes conferir um aspeto característico ou preparar as mesmas para o setor de acabamento. Esta operação tem como finalidade a uniformidade de toda a placa em termos de espessura e permitir melhorar a aderência de colagem da sola à parte inferior da gáspea de calçado.

Antes de se iniciar esta operação o operador certifica-se que a abertura dos rolos permite obter a espessura desejada. Se a espessura estiver correta a operação poderá dar início, caso contrário, será necessário redimensionar a abertura dos rolos. O operador introduz a placa em cima do tapete e estas seguem para a lixa. Quando a placa passa pelo primeiro rolo é introduzida a placa seguinte e assim sucessivamente

até ao final da paleta. As placas lixadas vão sendo retiradas pelo operador e colocadas em paletes. No final faz-se a contagem e é retirada a paleta para a área de *stock* – armazém.

É de referir que, o pó resultante da lixagem recolhido pelo sistema de aspiração do equipamento é separado por cores e armazenado, constituindo também um resíduo que é reincorporado na fase de mistura tal como se encontra.

As placas de borracha que precisem de acabamento seguem para o setor seguinte, pintura.

A figura seguinte ilustra simultaneamente as etapas de serragem e lixagem:



Figura 21: Processo de serragem e lixagem

- **Acabamento / Pintura**

Esta etapa tem como principal função embelezar e proteger a placa de borracha, aplicando um ou mais filmes de resinas de acabamentos, conferindo efeitos de cor, brilho, *design* e proteção adicional.

A figura 22 apresentada de seguida ilustra a zona de pintura das placas de borracha.



Figura 22: Zona de pintura

- **Armazenamento**

Depois de todo o processo estar concluído, as placas são colocadas no armazenamento prontas a serem expedidas para o consumidor final, fabricante de componentes ou agentes de distribuição.

3.2. Controlo de qualidade de compostos de borracha

Após a definição da formulação, mistura e provetagem, e precedendo a vulcanização, são retiradas amostras de cada carga que são encaminhadas para o laboratório físico para determinação das propriedades reológicas e dureza e de acordo com estas, fica ou não aprovada a produção e a respetiva partida.

Devido à grande variedade de peças e compostos produzidos na empresa, a estrutura física do laboratório faz ensaios de tração, alongamento, rasgamento, abrasão e resistência à flexão, além de testes de dureza, densidade e ensaios reológicos. Para a realização destes testes utilizam-se aparelhos como o reómetro, durómetro, dinamómetro, prensa hidráulica e abrasímetro.

A existência de um controlo de qualidade numa fábrica de produção de artefactos de borracha é cada vez mais, um dos importantes meios de gestão. Mais do que nunca é importante produzir sem defeitos e para que esta meta ambiciosa possa ser atingida é necessário saber-se qual a percentagem das unidades produzidas com defeito e qual a incidência de cada um dos vários defeitos ocorridos no total. Só assim, conhecendo a realidade ao pormenor, será possível efetuar os estudos e correções necessárias para que se fique cada vez mais perto de produzir com a qualidade necessária, o mais possível, ao melhor preço e com zero defeitos.

Através do controlo de qualidade consegue-se, normalmente, numa diminuição do número de artigos defeituosos produzidos e determina forçosamente a possibilidade de fornecer mercados cada vez mais exigentes, abrindo novas portas às empresas que o possuem e tornando-as, por consequência, mais competitivas.

Mais à frente será apresentada a descrição dos testes mecânicos que foram realizados.

Capítulo 4

4. Desenvolvimento sustentável: Reciclagem como alternativa de preservação ambiental

A indústria é a principal fonte de emissão de substâncias nocivas, e por muito tempo, o avanço tecnológico manteve o seu foco no melhoramento de processos e produtos com vista a uma maior competitividade.

A partir da década de 80 no século XX houve uma crescente consciencialização para procurar um desenvolvimento sustentável. Esta procura intensificada pelo escassear de alguns recursos naturais conduziu à criação de leis e certificações que estimulam consumidores e empresários a mudarem de postura. Neste contexto, destaca-se a ampla discussão sobre controlo dos gastos energéticos, emissões atmosféricas, economia de água, separação ou disposição de resíduos, e outras questões ambientais que teve grande impacto nas atividades administrativas ^[29].

A “educação ambiental” passou a ter uma dimensão cada vez mais importante para a formação de cidadãos com conhecimento do ambiente, preocupados com os problemas associados a esse espaço e com atitudes, motivações, envolvimento e habilidades para trabalhar, individual e coletivamente, na procura de soluções. Para resolver as dificuldades atuais e prevenir os futuros desajustes relacionados com a sustentabilidade, procurou-se então formas de gerir e melhorar as relações entre a sociedade humana e o ambiente, de modo integrado e sustentável.

Atualmente, em termos gerais, os agentes económicos precisam de se relacionar com a sociedade e de se voltar também para as questões ambiente, para que possam agregar valores aos produtos: valores éticos e morais, para que possam maximizar os seus lucros. Assim, no momento em que se expandem os movimentos sociais baseados na preocupação com o meio ambiente, passou-se a tratar “desenvolvimento sustentável” como uma harmonização entre crescimento económico e conservação da natureza.

Uma produção mais limpa visa melhorar a eficiência, a lucratividade e a competitividade das empresas, enquanto protege o ambiente, o consumidor e o trabalhador. É um conceito de melhoria contínua que tem por consequência tornar o processo produtivo cada vez menos agressivo ao homem e ao meio ambiente. A implementação de uma produção mais limpa resulta numa redução significativa dos

resíduos, emissões e custos. Cada ação no sentido de reduzir o uso de matérias-primas e energia, prevenir ou reduzir a produção de resíduos, pode aumentar a produtividade e trazer benefícios económicos para a empresa ^[30].

Conforme se deduz, uma produção controlada é a aplicação de uma estratégia técnica, económica e ambiental integrada aos processos e produtos, a fim de aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água e energia, através da não geração, minimização ou reciclagem dos resíduos e emissões geradas, com benefícios ambientais, de saúde ocupacional e económica. A adequação de medidas para as empresas, traz vantagens ambientais e económicas devido à preocupação de não causar mais resíduos e emissões que afetem o meio ambiente, e como consequência reduz gastos desnecessários e contribui para a imagem da empresa. Adicionalmente, ao reduzir os resíduos lançados ao meio ambiente e adotar métodos de controlo da poluição, as empresas poderão ter diversos benefícios financeiros, como menor custo com disposição de resíduos, energia e matéria-prima, baixo custo de operação e manutenção, redução ou até mesmo a eliminação de custos futuros, vantagem considerável pelo não pagamento de multas ambientais e menores riscos (atuais e futuros) com a sociedade, meio ambiente e funcionários ^[31].

As vantagens económicas de uma produção sustentável são aparentes a longo prazo, pois no início do projeto é investido capital na adoção de novas tecnologias e modificações de processos existentes. Essas vantagens incluem aumento na eficiência do processo dando redução permanente de custos totais através do uso eficiente de matérias-primas, água e energia, e da redução de resíduos e emissões gerados além de boas práticas operacionais.

Portanto conclui-se que é necessário implementar a produção sustentada na reciclagem de produtos no processo interno de produção, levando a vantagens quer económicas quer ambientais.

4.1 Reciclagem

A humanidade tem observado a existência de limites do meio ambiente, no que se refere à capacidade de absorver e reciclar matéria ou resíduos. Consequentemente conviver com os altos níveis de poluição do meio ambiente e seus recursos, leva à deterioração da qualidade de vida ^[32].

Dessa forma, o crescimento populacional contínuo torna-se incompatível com o ambiente exaurido, cujos recursos e capacidade de absorção e reciclagem dos resíduos são limitados. Portanto, é imperativo que se altere o modelo de

desenvolvimento e consumo da sociedade, caso contrário, "estaremos a caminhar a passos largos para o colapso do planeta, com perspectivas nefastas para a sobrevivência do homem" ^[32].

Reciclagem, termo diretamente relacionado com as questões ambientais, é definida como "Processo de reaproveitamento de materiais descartados de forma a reduzir a quantidade de lixo produzido. Esse processo é realizado a partir de materiais que demoram a decompor-se e a reintegrar-se no meio ambiente. De entre os materiais que demoram a realizar tal procedimento podem ser citados os derivados da borracha, materiais orgânicos, derivados de metal, papel, plástico e vidro." ^[33]

Além de considerar as características do produto a ser reciclado, é necessário também, que seja considerado todo o trabalho que envolve a atividade de desmontagem, e segregação dos materiais que o compõe, de maneira a facilitar a sua reciclagem ^[34].

4.2. A reutilização dos resíduos sólidos

Sendo a reutilização um dos objetivos a ser alcançado pela empresa, há que se ter presente que o desenvolvimento de atividades que requerem o uso dos resíduos sólidos só se realizará quando este processo se mostrar economicamente interessante, sem acréscimo dos custos de produção.

Nesse contexto, as alternativas de reaproveitamento dos resíduos, no processo produtivo da própria atividade ou de outras, dependerão de incentivos económicos que viabilizem a sua valorização, por exemplo, como matéria-prima. Esse é um ponto crítico quando se atenta na indústria da borracha, pois na maioria dos casos, o custo para reutilização interna dos resíduos vulcanizados, que depende de um processo de moagem, muitas vezes é superior ao custo para disposição final em aterros ou centrais de resíduos sólidos industriais. De qualquer modo esta análise é fortemente influenciada pela flutuação do preço do SBR virgem, pelo que deve ser avaliada.

Esta realidade vai de encontro à valorização do resíduo, que exige que o proveito económico seja maior do que os custos do processo de reaproveitamento e tem que ser menor do que os custos da eliminação. Este raciocínio económico é a fórmula mágica da valorização dos resíduos ^[35].

Assim, os resíduos sólidos de borracha vulcanizada somente serão efetivamente valorizados, quando adotados incentivos económicos. Esses, podem-se traduzir numa política fiscal que beneficie o processo de redução do tamanho das rebarbas de

borracha (moagem), seja pelos próprios produtores destes resíduos ou por terceiros, prestadores de serviços.

Capítulo 5

5. Materiais e Métodos

5.1. Motivação para o uso de produtos recicláveis/regenerados

A procura de soluções sustentáveis leva a repensar as operações industriais nas estratégias de produção. As questões sociais e ambientais estão a aumentar a procura de produtos que reduzam os impactos ambientais e, também a preocupação com a escassez de recursos não renováveis. Como resultado, os compostos elastoméricos que empregam matérias-primas renováveis são cada vez mais utilizados para a produção de materiais ecológicos.

Além da preservação dos recursos naturais, o processo de reciclagem também contribui para a redução da produção de lixo que, como exposto anteriormente, também é um grave problema ambiental. O processo de reciclagem tem trazido não só vantagens ao meio ambiente, como também vantagens sociais e económicas, por isso a sua prática deve ser estimulada.

Algumas empresas passaram a utilizar material reciclado como matéria-prima para a fabricação dos seus produtos.

Neste estudo, avaliou-se a possibilidade de substituir o regenerado proveniente da indústria de pneus, B52, usualmente usado nas formulações com base no composto elastomérico de SBR, por resíduos sólidos provenientes de várias indústrias e previamente reciclados ou regenerados. Estes resíduos serão destinados como agentes de reforço ou enchimento numa formulação típica para a produção de placas de borracha. O grande foco está em testar estes materiais reciclados, de maneira a que confirmem as mesmas propriedades, ou até melhores, ao composto final, tendo por base o reaproveitamento de produtos abundantes no mercado, sendo por isso económicos e muito importante, benéficos para o meio ambiente.

Os agentes de reforço mais comumente utilizados nesta indústria são o negro de fumo e a sílica. Outros agentes de enchimento incluem por exemplo carbonato de cálcio, caulino, pó moído e pó de lixa moído. Estas cargas não afetam as propriedades mecânicas do material e são utilizadas principalmente para reduzir os custos e para conferir características de processamento superiores. No entanto, essas cargas são relativamente caras. Portanto, a substituição total ou parcial desses enchimentos

tradicionais com enchimentos obtidos a partir de fontes renováveis, que afetam ou não as propriedades do material estará sob investigação.

Os compostos elastoméricos desenvolvidos foram caracterizados para utilização na indústria do calçado, estudando as suas propriedades físicas e mecânicas, após o processo de vulcanização.

5.2. Materiais utilizados

O aumento vertiginoso na produção de resíduos sólidos é uma grande preocupação na sociedade moderna, como já foi dito. Entre estes resíduos, estão os pneus inservíveis, que devido à significativa quantidade existente no mundo transformaram-se num sério problema ambiental.

Sendo assim, com a necessidade de reduzir o passivo ambiental representado pelo *stock* de pneus descartados que hoje existe, torna-se inadiável que se criem soluções para minimizar ou reaproveitar estes materiais. Para isso, a criação de novas tecnologias e processos que possam ser usados como alternativas de reciclagem dos pneumáticos inservíveis é, de todo, uma solução ambiental e economicamente interessante.

Dentro do mesmo contexto, a produção de grandes quantidades de resíduos provenientes dos processos de produção do setor do calçado, deve ser minimizada ou, quanto muito, promover o reaproveitamento desses mesmos resíduos. A maioria dos resíduos produzidos são sólidos de materiais poliméricos, têxteis e couro. Desse montante, pouco se aproveita no mesmo processo. A maioria necessita de reprocessamento para serem novamente utilizados.

Uma alternativa para as empresas produtoras de resíduos elastoméricos é a incorporação dos mesmos nas suas formulações. Uma forma de reutilização desses resíduos, após transformá-los em pó ou manta, é como carga em novas formulações. Este procedimento traz como vantagem o baixo custo. No caso de resíduos produzidos pela própria indústria, cuja origem e formulação é conhecida, a incorporação dos mesmos em borrachas virgens torna-se atraente no desenvolvimento de composições com propriedades de interesse tecnológico, que acarretam também vantagens económicas para a empresa.

Este trabalho, como já se disse, teve como objetivo preparar compósitos a partir da incorporação de resíduos industriais de materiais reciclados/reaproveitados provenientes das indústrias de papel, pneus e borracha, em formulações específicas.

5.2.1. Resíduos provenientes da indústria de papel

A produção da madeira tem tido um importante papel na atividade humana, desde que há memória.

A madeira é uma matéria-prima utilizada mundialmente por causa das suas propriedades únicas e da sua utilidade. É um material reciclável, renovável e biodegradável, apresentando ainda características ótimas para o meio ambiente.

Este material possui estruturas e composições extremamente complexas, sendo necessário realizar análises bastante elaboradas, para a caracterização e quantificação dos seus principais componentes, que são a celulose, hemicelulose e lenhina.

Os materiais lenho celulósicos são dos recursos renováveis mais abundantes existentes no nosso planeta. Ao longo dos anos, têm vindo a ser efetuadas pesquisas, no sentido de superar as dificuldades existentes no uso eficiente deste tipo de materiais, nomeadamente devido a limitações técnicas e a problemas económicos e ambientais.

O material lenho celulósico representa cerca de 50% da biomassa lenho celulósica global, tem uma produção anual estimada de 10-50 mil milhões de toneladas e é predominantemente originada pelos resíduos agrícolas e florestais ^[14].

Nos últimos anos estes resíduos têm recebido um interesse crescente por duas razões principais: grande quantidade produzida anualmente e elevado poder de bio conversão ^[15].

Os resíduos destes materiais provenientes da madeira, floresta, agricultura, indústria e resíduos sólidos urbanos (tabela 2) são particularmente abundantes, e têm vindo a acumular-se em grandes quantidades, eventualmente diminuindo a qualidade ambiental ^[16].

Tabela 2: Fontes de materiais lenho celulósicos que contêm lenhina ^[17]

Lenhina nativa	Lenhina existente em águas residuais	Lenhina em resíduos sólidos
Madeira, algodão, vegetais, plantas de cereais, talos de milho	Águas residuais despendidas no processo Kraft, no processo ao sulfito e na polpa dos caules de milho	Urbanos, estrume de ruminantes, cascas e folhas provenientes da indústria de celulose

O material lenho celulósico é o principal constituinte da biomassa vegetal, produzido por fotossíntese e representa o recurso biológico do solo renovável mais abundante ^[18] (tabela 3). É composto por três tipos de polímeros: a celulose, a hemicelulose e a lenhina ^[19].

Tabela 3: Composição de alguns materiais lenho celulósicos ^[17]

Composição aproximada (% peso seco)			
	Celulose	Hemicelulose	Lenhina
Madeira	40-50	20-40	15-35
Algodão	94	2	0
Bagaço da cana-de-açúcar	40	30	20
Cascas de nozes	25-30	25-30	30-40
Espigas de milho	45	35	15
Talos de milho	35	25	35
Palha de trigo	30	50	15
Papel	85-99	0	0-15
Papel para impressão	50	20	30

O maior componente do material lenho celulósico é geralmente a celulose (38-48%), seguida da hemicelulose (24-40%) e lenhina (18-35%) ^[19]. A celulose (figura 23) e a hemicelulose (figura 24) são macro moléculas constituídas por diferentes açúcares, enquanto a lenhina é um polímero aromático sintetizado por precursores fenilpropanóides ^[18].

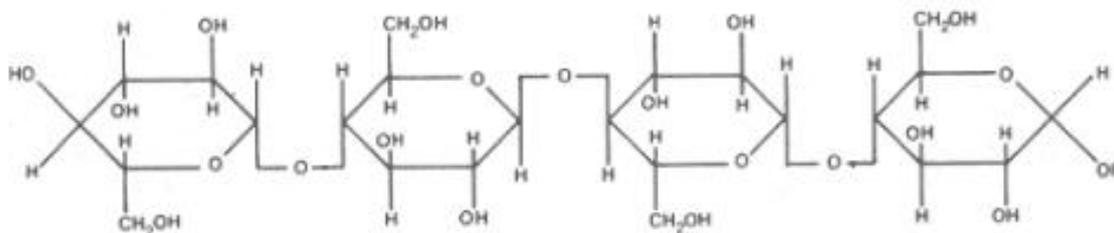


Figura 23: Representação esquemática da estrutura parcial da celulose ^[11]

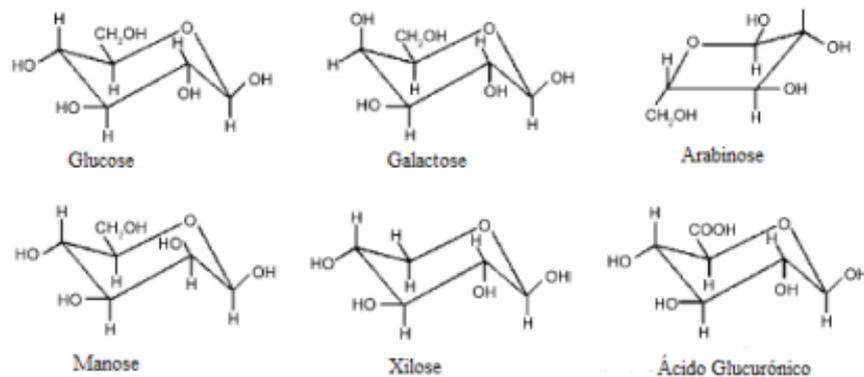


Figura 24: Representação dos açúcares da hemicelulose ^[11]

A lenhina é um dos componentes mais importantes e abundantes do reino vegetal. Este composto encontra-se nas paredes vegetais das células e consiste num heteropolímero aromático amorfo, não solúvel em água e de difícil degradação (tabela 4).

Tabela 4: Propriedades Físico-químicas da lenhina ^[17,20]

Propriedades Físico-químicas da Lenhina
Polímero amorfo
Sem cristalinidade
Opticamente inativa
Peso molecular entre 8000 e 11000 Da ⁵
Resistência ao ataque microbiano
pH fisiológico
Oxidável pelo ar
Insolúvel em água

Atualmente, a utilização de lenhinas tem atraído a atenção mundial na tentativa de encontrar alternativas para materiais petroquímicos. Tradicionalmente, as lenhinas têm sido incorporadas em vários materiais poliméricos como uma carga de baixo custo. A sua utilização e a dos seus derivados têm-se estendido à produção de resinas fenólicas, adesivos, estabilizante para plásticos e borrachas e agentes de compatibilização em compósitos.

Sendo a lenhina insolúvel em água no seu estado natural, a maioria dos produtos à base deste composto é derivada de lenhinosulfonatos produzidos pelos processos de sulfito e Kraft, sendo que cada um desses gera um tipo diferente de lenhinosulfonatos, que são solúveis em água ^[22].

⁵ Unidade de massa atómica ou dalton

A figura 25 seguinte representa um modelo estrutural da lenhina e a figura 26 representa a sua estrutura química:

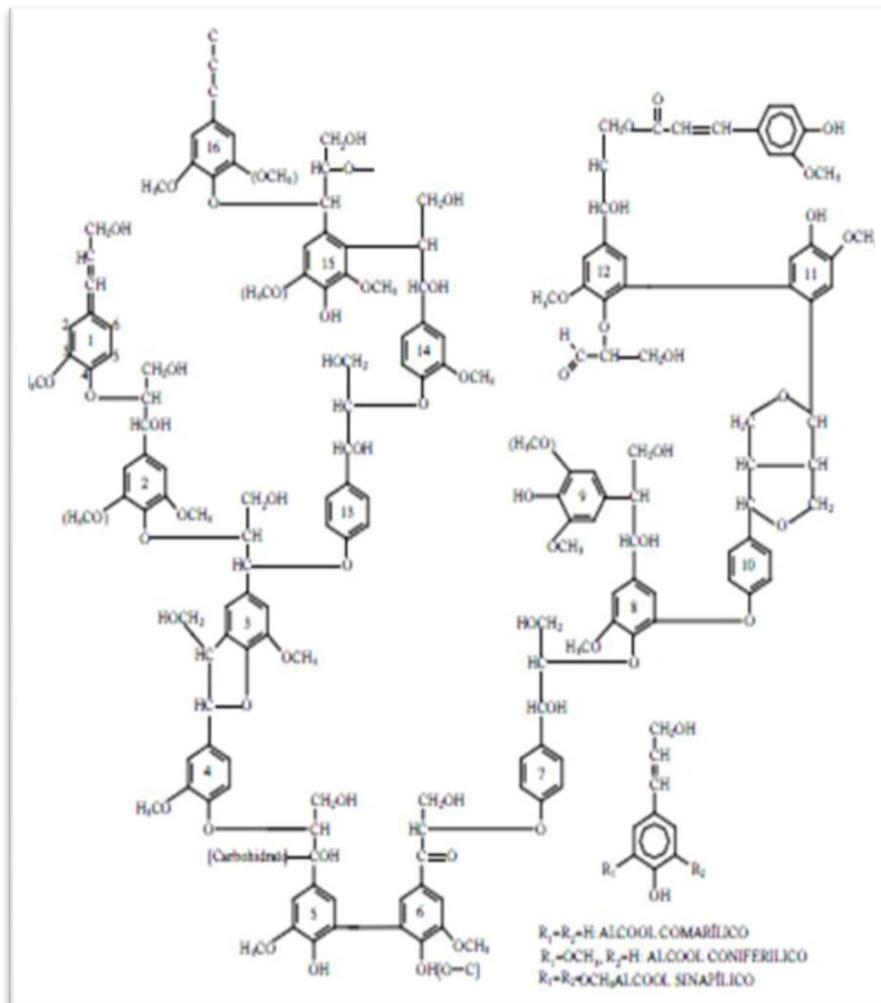


Figura 25: Modelo estrutural da lenhina [21]

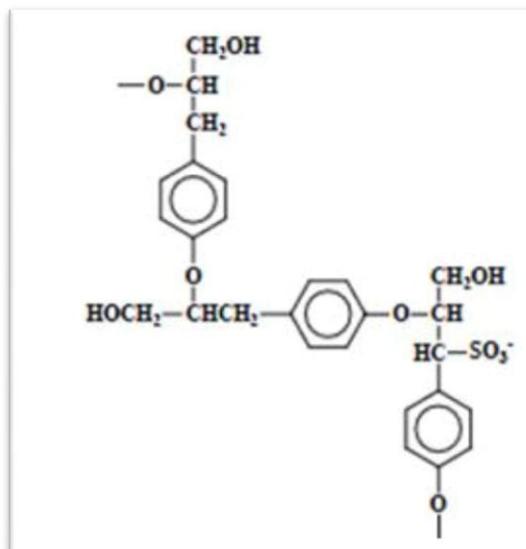


Figura 26: Estrutura química do lenhinosulfonato ^[22]

Os lenhinosulfonatos possuem uma estrutura esférica muito compacta de superfície carregada negativamente, isto porque os ácidos sulfónicos estão posicionados, principalmente, na superfície enquanto os hidrocarbonetos hidrofóbicos estão posicionados no interior da partícula ^[22].

Os lenhinosulfonatos são utilizados principalmente como dispersantes, estabilizantes, plastificantes e na produção de resinas fenólicas. A adição do lenhinosulfonato como carga tem como objetivo a melhoria das propriedades das borrachas produzidas com negro de fumo. A melhoria das propriedades pode ser atribuída, principalmente, à existência de estruturas reticuladas formadas com a adição do lenhinosulfonato ^[22].

5.2.2. Resíduos provenientes da indústria de pneus

O grande desafio da humanidade neste início de século é, sem dúvida, garantir o desenvolvimento tecnológico e humano com responsabilidade, permitindo que os recursos naturais sejam explorados sem prejudicar a sua utilização pelas gerações futuras, que é o próprio conceito de desenvolvimento sustentável. No entanto, esse desafio torna-se ainda maior quando associado ao elevado consumo da sociedade contemporânea, cujos resíduos produzidos têm sido motivo de muita discussão pelo mundo.

Dentre muitos materiais que são descartados diariamente, aqueles constituídos por materiais poliméricos e, em especial as borrachas, são os que têm chamado a

atenção das autoridades e das organizações não-governamentais (ONGs), pois de maneira geral são difíceis de serem decompostos.

Um grupo especial de artefactos constituídos por borrachas é o pneu, cujo destino pós uso tem sido motivo de muita discussão relativamente a aspetos ambientais e sanitários.

Uma das alternativas possíveis para absorver parte da grande quantidade de resíduos de pneus produzidos anualmente, e aplicá-los como carga de composições para borrachas ou misturas poliméricas. A reutilização de borrachas vulcanizadas é, atualmente, um dos principais problemas na área da reciclagem, por serem termorrígidas, como consequência das ligações químicas cruzadas entre as cadeias do polímero, que impedem a fusão e o reprocessamento. Dentro das alternativas para o reaproveitamento destes materiais estão a queima e a sua utilização como fonte de energia e combustíveis, o uso como cargas em materiais para construção civil e a produção de novos materiais de borracha para as indústrias de pneus ou calçado. Neste último caso há necessidade de receber algum tipo de tratamento específico que permita a sua remoldagem. Dentro destes tratamentos encontra-se, por exemplo, a quebra destas ligações cruzadas por processos químicos e/ou físicos. Esta técnica é chamada de desvulcanização (ver ponto 2.3).

Ao contrário do que o nome pode sugerir, a desvulcanização de uma borracha não é simplesmente a reversão do processo de vulcanização, responsável pela formação das ligações cruzadas. Durante a desvulcanização, uma série de modificações é imposta ao material, o que lhe confere propriedades únicas, diferentes da composição de borracha antes da vulcanização. Dentro destas modificações pode-se citar a quebra das ligações cruzadas, normalmente formadas por átomos de enxofre, a quebra de ligações C-C e C=C da cadeia principal do polímero, a formação de estruturas secundárias na cadeia do polímero, devido à quebra de ligações químicas que pode levar ao aparecimento de radicais livres, e posterior formação de ramificações com consequente diminuição da massa molar do polímero.

As modificações na estrutura polimérica dos elastómeros têm um reflexo direto nas propriedades mecânicas e reológicas do material reciclado e ocorrem em maior ou menor grau dependendo do processo de desvulcanização utilizado ^[16].

O processo de desvulcanização é um método potencial de reciclagem de borracha e o material resultante pode ser revulcanizado ou transformado em produtos úteis. O recuperado, sob certos aspetos, tem propriedades semelhantes à da borracha vulcanizada, porém, como não vulcaniza novamente, não pode ser utilizado como substituto da borracha crua na produção de artefactos.

Relativamente à reutilização de pneus, esta inicia-se com a separação dos seus componentes (borracha, aço, náilon ou poliéster) seguida de trituração e desvulcanização. Para entender melhor como ocorre a regeneração da borracha de pneus, abaixo estão relacionadas as fases que envolvem este processo:

- O pneu é picado em pedaços;
- Os pedaços são colocados num tanque com solvente para que inche a borracha e se torne quebradiça;
- Os pedaços de borracha são pressionados para que se desprendam da malha de aço e do tecido de náilon;
- Um sistema de eletroímã separa a borracha, o aço e o náilon;
- A borracha é então moída e separada por um sistema de peneiras e bombas de alta pressão;
- Passam para um reator ou autoclave onde ocorre a desvulcanização da borracha, recuperando cerca de 75% de suas propriedades originais;
- Esta borracha vai para um tanque de secagem para recuperação do solvente que retorna ao processo.

A desvulcanização ou regeneração da borracha modifica os resíduos, tornando-os mais plásticos e prontos para receber um novo processo de vulcanização. Mesmo assim, eles não ficam com as mesmas propriedades da borracha crua, por isso são misturados na borracha na confeção de novos artefactos – indústria de estofos, etc.

Com a nova tecnologia, a borracha desvulcanizada poderá substituir a borracha natural em processos industriais, com redução no custo que pode chegar a cerca de 50%. O impacto nos custos de produção varia dependendo do segmento industrial. Além de ser uma solução ambiental, a reciclagem da borracha é considerada estratégica para as empresas do setor.

5.2.3. Resíduo proveniente da indústria de borrachas para calçado (resíduos da produção de solas)

A indústria da borracha classifica-se como uma indústria de transformação, uma vez que utiliza várias matérias-primas que, submetidas a processos industriais de mistura e vulcanização, transformam-se em artefactos de borracha.

A produção desses artefactos resulta na produção de rebarbas de borracha e peças com defeitos. Além disso, os próprios artefactos, uma vez esgotado o seu tempo de vida útil, passam a ser resíduos.

É de extrema importância considerar que a borracha vulcanizada se torne termorrígida, e a reutilização das rebarbas ou das peças defeituosas exige operações adicionais de tratamento, a fim de reduzir o seu tamanho. Pela sua característica termorrígida, advém a problemática da gestão dos resíduos e a importância do tratamento em questão, uma vez que não é conhecido o tempo da sua degradação.

Durante o processo de fabricação de placas para calçados, são gerados dois tipos de resíduos. Os primeiros são as inevitáveis sobras das placas expandidas oriundas do processo de obtenção das placas de borracha. O segundo é o pó oriundo do lixar das placas na fase de acabamento.

Esse pó é relativamente fácil de processar. Mas os resíduos das sobras das placas expandidas são de difícil e lento reaproveitamento. Este volume de resíduos excedentes tem-se mostrado um grande problema ambiental nas regiões que possuem pólos industriais de calçados, pois a deposição desses em aterros sanitários representa sérias implicações causadas pela baixa velocidade de degradação (produto não-biodegradável) e a contaminação do meio ambiente. Além disso, a incineração desses resíduos também não é recomendada devido à libertação de gases tóxicos. A solução presentemente adotada pela empresa envolve a subcontratação do serviço de moagem destas aparas, numa unidade localizada em Espanha, para posterior reincorporação.

5.2.4. Resíduo proveniente da indústria de borrachas para calçado (resíduo Airlite da produção de solas microporosas)

A placa de borracha microporosa, através de modificações químicas como maximizando a concentração de borracha e o controlo da vulcanização, é uma excelente alternativa para aqueles que desejam um produto com mais qualidade. A grande diferença destas placas para as habituais, além da concentração de borracha, é a espessura, pois estas placas têm espessura que variam entre 6 e 8 mm, apresentando maior maciez, conforto e aspecto do produto.

Como exposto no ponto anterior, a indústria de borracha para calçado gera resíduos durante o processo de fabrico das placas microporosas. Os resíduos produzidos durante o fabrico das placas são em forma de aparas, que surgem após o processo de expansão dessas, e em forma de pó, que aparece durante a lixagem das

mesmas. Esses últimos resíduos são os mais facilmente aproveitados pelas indústrias de borrachas e podem servir como cargas de volta ao processo de fabrico.

Esse pó também é relativamente fácil de processar. Os resíduos das sobras das placas microporosas que surgem do processo de corte no fabrico de solas de calçado, são os de maior volume e o mecanismo de reaproveitamento exige alguns cuidados especiais, tais como: evitar retalhos que tenham excesso de silicone e eliminar todo o gás existente no material a ser recuperado. Além disto, este processo de reciclagem é lento e exige limitação técnica, quanto à quantidade de resíduos que se pode incorporar ao processo, sem comprometer a qualidade do produto. Portanto o volume de resíduo reaproveitado na própria indústria é bem menor (não mais que 40%) do que o volume por ela produzido.

O resíduo *Airlite*, oriundo de retalhos provenientes de placas microporosas produzidas nesta unidade industrial, irá ser utilizado também neste estudo, na tentativa de fabrico e implementação de um produto diferenciado capaz de satisfazer alguns requisitos de clientes mais idealistas. Além do Etil-Vinil-Acetato (EVA), o resíduo mencionado, contém na sua mistura sobras moídas de SBR, para além dos seguintes tipos de aditivos: agente expensor, ativadores, cargas e pigmentos.

A EVA é um polímero com parte termofixo e parte termoplástico, sendo, portanto, de difícil reprocessamento. É um co polímero que é produzido a partir dos monómeros etileno e acetato de vinilo.

A copolimerização da EVA, cuja sintetização a nível industrial se iniciou há cerca de 50 anos é então conseguida através da reação entre os referidos monómeros, a alta pressão ^[36]. Estes monómeros dispõem-se aleatoriamente na cadeia e as propriedades da EVA resultante irão depender maioritariamente do conteúdo de acetato de vinil nela presente ^[36]. A figura 27 apresenta a reação de formação da EVA ^[36].

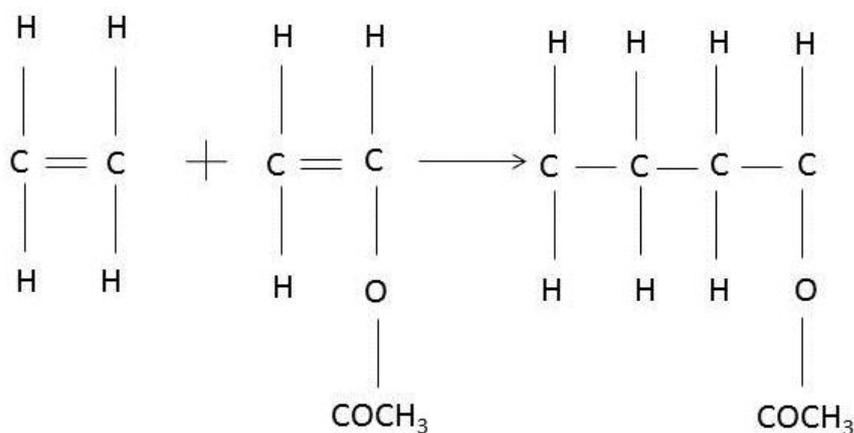


Figura 27: Polimerização da EVA ^[36]

Na atualidade, na indústria do calçado, verifica-se uma crescente procura de novos produtos ou uma combinação dos já existentes (compósitos) com outros que apresentem uma baixa densidade. Tem-se então observado uma vasta utilização de EVA (em solas, palmilhas), sendo comercializado na forma de espuma. A EVA surgiu neste setor em substituição da borracha microporosa já que apresenta boas propriedades mecânicas aliadas a uma baixa densidade bem como resistência à abrasão. Possibilita ainda vários tipos de coloração o que alarga a gama de produtos que podem ser criados ^[36].

5.3. Comportamento mecânico dos elastómeros

As propriedades mecânicas compreendem a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. Essas características dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam dependências tensão/deformação, que todavia são insuficientes para descrever a nível molecular os materiais elastómeros.

Assim, as características dos elastómeros, que se refletem nas suas propriedades mecânicas, podem ser quantificadas através de métodos cujo empirismo é contrabalançado pelo rigor das condições estabelecidas nas normas técnicas. As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde existem grandes distensões moleculares.

A natureza das respostas dadas pelos materiais depende muito da estrutura química, da temperatura, do tempo e história (condições) de processamento do polímero, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, bem como da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais são influenciados mutuamente de modo substancial.

5.3.1. Fatores que influenciam as propriedades mecânicas

São inúmeros os fatores que podem influenciar o desempenho mecânico dos materiais poliméricos, por exemplo, o efeito da temperatura e da taxa de deformação sobre o comportamento tensão/deformação. O aumento da temperatura ou a

diminuição da taxa de deformação leva a uma diminuição do módulo de tração, uma redução do limite de resistência à tração e a uma melhoria da ductilidade⁶.

Além dos fatores já citados, também existem os fatores estruturais e de processamento que podem influenciar muito o comportamento mecânico dos materiais poliméricos.

Sempre que qualquer restrição é imposta ao processo, ocorre um aumento na resistência do material polimérico que está a ser processado. Por exemplo, o excesso de nós na cadeia ou um grau significativo de ligações intermoleculares inibe os movimentos relativos da cadeia.

5.4. Métodos físico mecânicos

O controlo de qualidade deve começar pela matéria-prima e deve acompanhar todo o processo de produção, incluindo a inspeção e os ensaios finais nos produtos acabados.

Os ensaios mecânicos dos materiais são procedimentos padronizados que compreendem testes, cálculos, gráficos e consultas a tabelas, tudo isso em conformidade com normas técnicas. Realizar um ensaio consiste em submeter um objeto já fabricado ou um material que vai ser processado industrialmente a situações que simulam os esforços que eles vão sofrer nas condições reais de uso, chegando a limites extremos de solicitação. É por meio dos ensaios que se verifica se os materiais apresentam as propriedades que os tornarão adequados ao seu uso.

Será feita de seguida uma breve discussão acerca dos tipos de ensaios mecânicos realizados.

5.4.1. Tensão-Rutura e Alongamento

Quando se submete um determinado material a uma força de tração de valor crescente, o material aumenta progressivamente de comprimento e aumentará tanto mais, quanto menor for o seu módulo de elasticidade. Em determinado momento, o material parte. A força correspondente a esse momento é a chamada força de rutura. Se dividir essa força pela área da secção submetida à tração (secção inicial), obtém-se a chamada tensão de rutura.

⁶ Propriedade que representa o grau de deformação que um material suporta até ao momento da sua fratura.

Por outro lado, no momento em que o material partiu, ele apresentava uma determinada deformação máxima ou alongamento máximo. Esta deformação máxima é chamada “deformação na rutura” ou, mais vulgarmente, “alongamento na rutura”.

Este ensaio fornece a impressão digital de uma composição de borracha. Indica, por exemplo, se os ingredientes da composição foram incorporados na borracha na quantidade adequada, se as condições de vulcanização estão corretas e se a composição é a mais adequada.

De acordo com a norma ISO 22654 (2002) – *the International Organization for Standardization*, mede-se a resistência à tração com o auxílio de um dinamómetro Gibitre (figura 28), em cujas garras são presas ambas as extremidades do provete.



Figura 28: Dinamómetro

A velocidade de afastamento das garras e a temperatura da sala de teste devem ser bem definidas e conhecidas. À medida que se aumenta o afastamento dos pontos de referência no provete (inicialmente estão a 25 mm), mede-se a distância entre eles para determinar o alongamento. Os provetes foram condicionados por 24 horas antes de serem testados e as propriedades mecânicas medidas quer ao longo da direção do correr do grão (direção do fluxo da mistura) quer na direção oposta. As dimensões foram medidas com o auxílio de um paquímetro. O resultado dos ensaios foi expresso como a média de seis provetes testados para cada composição.

As condições de ensaio estão apresentadas abaixo:

- Garra: manual
- Velocidade de separação das garras: 500 mm/min

- Velocidade de registo: 5 cm/min
- Temperatura média: 25°C
- Distância entre as marcas: 25 mm

O provete de ensaio é uma porção do material a ensaiar que possui, normalmente, a forma de um haltere, tal como mostra a figura 29.

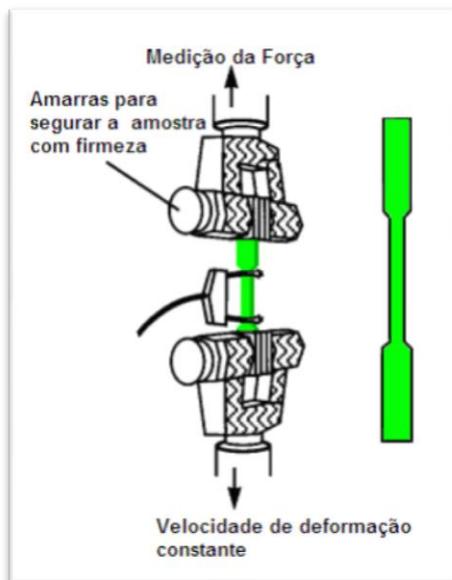


Figura 29: Provete de ensaio

Este é obtido em laboratório por corte, com um cortante⁷ adequado (figura 30), a partir de placas de borracha, de determinada espessura (2 mm), obtidas também em laboratório, em condições devidamente especificadas.

⁷ É muito importante a conservação das arestas cortantes do cortante, uma vez que estas em mau estado poderão dar origem a pequenas fissuras que poderão influenciar os resultados dos ensaios.



Figura 30: Amostra para a tensão de rutura e alongamento

A orientação molecular tem um efeito significativo nos valores obtidos de resistência à tração. Uma solicitação de tensão aplicada paralelamente à direção da orientação molecular (31a) permite maiores valores de resistência do que se aplicada perpendicularmente à direção dessa orientação (31b). Através das propriedades de tração pode-se observar a qualidade da dispersão. A tensão de rutura pode ser afetada pela porosidade durante a vulcanização devido à alta volatilidade de algum dos ingredientes ou por baixa pressão de vulcanização.

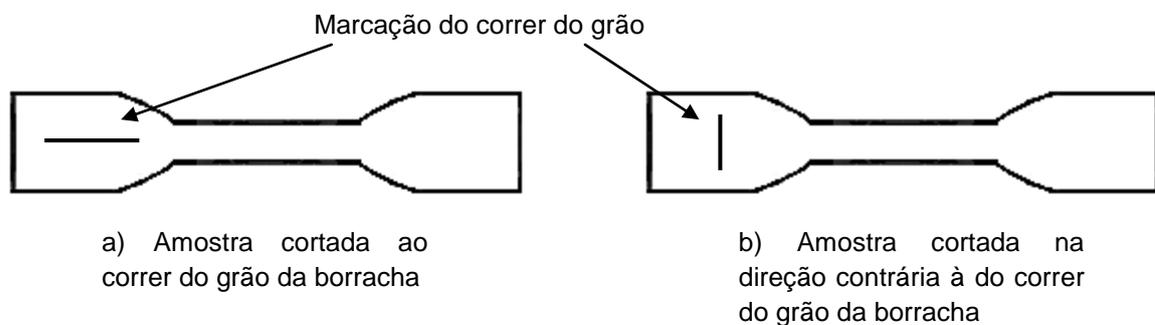


Figura 31: Amostras para ensaio

As propriedades elásticas são características importantes da resistência dos materiais. O provete é estendido a uma força e velocidade padrão constante ($F=500$ kgf e velocidade 500 mm/min) até à sua rutura.

A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da rutura (figura 32 A). O alongamento representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da rutura (figura 32 B).

A resistência à tração e o alongamento na rutura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Materiais com grande teor de ligações cruzadas, são fortes e duros, porém quebradiços, e os elastómeros tem alongamento na rutura muito maior.

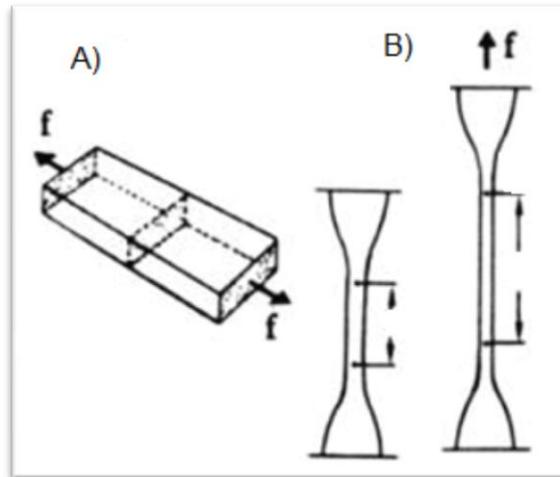


Figura 32: Resistência à tração (A) e alongamento (B)

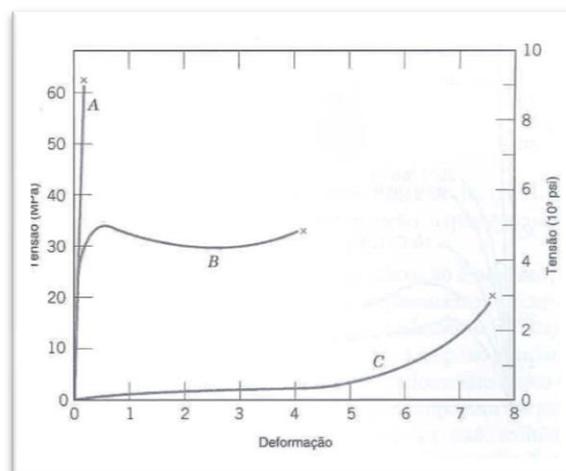


Figura 33: Comportamento tensão/deformação para polímeros ^[4]

A imagem anterior, figura 33, ilustra o comportamento de um material polimérico frágil (A), mostrando que este sofre uma fratura enquanto se deforma elasticamente. Na curva B o comportamento refere-se ao de um material plástico, que inicialmente tem uma deformação elástica e depois tem comportamento plástico, isto é, a tensão não é mais proporcional à deformação ocorrendo então a deformação não recuperável e permanente. O comportamento da curva C é de um material totalmente elástico. Essa elasticidade é típica de materiais como a borracha, ou seja, grandes deformações recuperáveis produzidas mesmo sob pequenos níveis de tensão.

5.4.2. Dureza

Este ensaio tem como finalidade a determinação da dureza de uma formulação, através da utilização de um durómetro do modelo “Shore A” (figura 34), de acordo com a norma ISO 868 – *the International Organization for Standardization*.



Figura 34: Durómetro de mão “Shore A”

O valor da dureza assim medido é função da propriedade viscoelástica do material ensaiado. A dureza medida em Shore é definida como a resistência à penetração de um corpo de uma forma específica aplicado com uma determinada força. O recuo resultante é convertido num valor de dureza por meio de um calibrador. Os valores de dureza variam de 0 (para a penetração completa) e 100 (para nenhuma penetração).

Este método é amplamente utilizado na indústria de borracha. A avaliação da dureza de um material permite verificar a sua aptidão para um uso específico, como também controlar a uniformidade de um processo de produção.

A dureza deve ser medida em amostras com as seguintes características: amostras lisas, isentas de qualquer irregularidade, com espessura mínima de 6 mm, e diâmetro mínimo de 18 mm. A superfície da amostra deve permitir, o contacto total entre o calcador do durómetro e a área onde se realiza a medição.

5.4.3. Densidade

Este ensaio tem como objetivo determinar o peso específico do material, como medida preventiva de um possível desvio da composição na formulação. A densidade é uma propriedade que pode ser medida para identificar um material, determinar mudanças físicas, identificar o grau de uniformidade entre várias unidades da amostra ou dos provetes.

Densidade é uma propriedade importante da borracha. Quando a comercialização da borracha ou dos seus artefactos se faz numa base de peso, a densidade é muito importante para o cliente. Como o que lhe interessa, é um volume de material, quanto mais leve este for, pior para a empresa que vende. Em determinados produtos, a densidade (ou o peso específico) tem um papel determinante. No caso de componentes para calçado (solas), a leveza do produto final (sapato) é uma característica importante.

O procedimento de análise segue a norma técnica na qual se mede a densidade com o auxílio de um densímetro Gibitre.

Na realização deste ensaio, utilizou-se uma balança semi-analítica, um gobelé de 500 ml, uma haste para fixar o provete e água destilada, figura 35.



Figura 35: Densímetro

Apesar do equipamento indicar imediatamente o resultado da densidade, a equação 1 demonstra como se pode calcular analiticamente esse valor.

$$d = \left(\frac{m_{amostra}}{m_{amostra} - m_{líquido deslocado}} \right) \times d_{líquido} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

d- densidade
m- massa

5.4.4. Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento é a energia necessária para se romper ou rasgar uma amostra cortada que possui uma geometria padrão (figura 36).

A resistência à rutura possui grande influência sobre a determinação da aplicação de cada material. A habilidade de resistir à rutura é uma propriedade importante para alguns materiais poliméricos, especialmente aqueles que irão ser utilizados em situações de elevado esforço.

De acordo com a norma ISO 20872 – *the International Organization for Standardization*, mede-se a resistência ao rasgamento com o auxílio de um dinamómetro Gibitre. O equipamento usado para este ensaio foi o mesmo adotado para a determinação da resistência à tração, nas mesmas condições de operação. As espessuras foram medidas com o auxílio de um paquímetro. Também aqui os provetes foram condicionados por 24 horas antes de serem testados e as propriedades mecânicas medidas ao longo das duas direções do grão. O resultado dos ensaios foi expresso como a média de seis corpos de prova testados para cada composição. O provete é estendido a uma força e velocidade padrão constante ($F=500$ kgf e velocidade 100 mm/min) até à sua rutura.



Figura 36: Cortante e provete para rasgamento

5.4.5. Resistência à flexão

Muitos artefactos de borracha quando em serviço, estão sujeitos a ações repetidas, de maior ou menor frequência. O artefacto pode falhar por fadiga, após ter sido solicitado durante um certo número de ciclos. A resistência à flexão mostra o quanto o material pode ser flexionado sem apresentar nenhuma alteração. Este

parâmetro é muito utilizado para materiais que sofrerão grandes esforços de flexão. É de suma importância que um calçado seja flexível para proporcionar mais conforto e mobilidade no caminhar. Calçados que possuem solas rígidas, podem causar sérios danos à saúde das pessoas, principalmente quando utilizados com muita frequência.

Neste ensaio, que se realiza de acordo com a norma ISO 22288 – *the International Organization for Standardization*, mede-se a resistência à flexão com o auxílio de um flexómetro (figura 37). Consiste essencialmente em determinar a resistência de um material à propagação de um corte quando submetido ao efeito de flexão, a uma determinada temperatura (-5°C). Cada amostra é fletida com uma velocidade de 60 ± 5 ciclos por minuto sobre um mandril, realizando um ângulo de 90 ± 2 entre a posição horizontal e a posição vertical.



Figura 37: Flexómetro

A preparação das amostras realiza-se da seguinte forma:

- Reduzir a espessura da placa de 6 mm para uma espessura uniforme de 3 mm. A redução de espessura pode ser realizada serrando as placas;
- Cortar seis amostras com o cortante adequado (três na direção do correr do grão e três na transversal à direção do correr do grão, figura 38). A identificação das amostras deve ser escrita na superfície que fica voltada para cima e colocada no lado de fora do flexómetro, para melhor visualização;

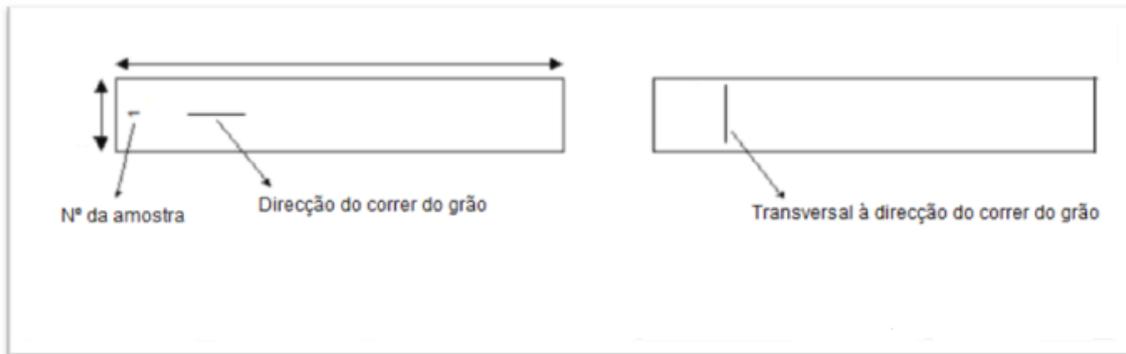
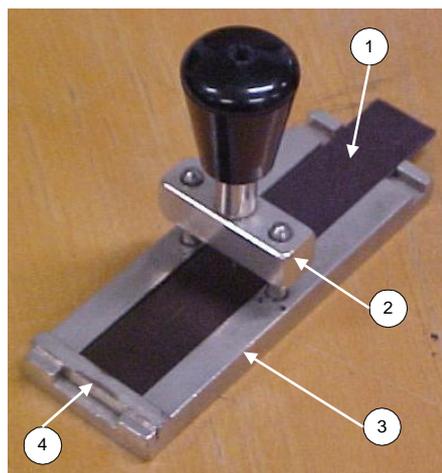


Figura 38: Amostras para ensaio de flexão

- Em cada uma das amostras fazer um corte paralelo à largura da amostra, utilizando um buril (figura 39) com 2.0 ± 0.1 mm de aresta de corte do seguinte modo:
 - a) Colocar a barra de posição (figura 39 nº4) na posição marcada;
 - b) Colocar a amostra (figura 39, nº 1), de modo que a extremidade que contém a identificação fique do lado de fora da ferramenta e a outra extremidade encostada à barra de posição. A identificação deverá ficar voltada para cima.
 - c) Fazer o corte na amostra, pressionando o buril de modo que a barra de suporte (figura 39, nº 2) fique encostada à base (figura 39, nº 3).
- Após o equipamento ter atingido a temperatura requerida, colocar as amostras no flexómetro e iniciar o ensaio.



Legenda:

1. Amostra
2. Barra de suporte
3. Base
4. Barra de posição

Figura 39: Buril para realizar o corte na amostra

5.4.6. Resistência à abrasão

Em muitas aplicações, o produto de borracha está em fricção com as superfícies em contacto, o que lhe provoca desgaste. O maior ou menor grau de resistência da borracha à desagregação provocada pelos mais variados tipos de materiais com que está em contacto, é a chamada resistência à abrasão.

Existem diversos tipos de aparelhos para medir a resistência à abrasão, mas a correlação entre os valores obtidos nestes ensaios e o comportamento que se observa em serviço nem sempre é a melhor. Isto porque os mecanismos de desgaste dominantes nas condições reais de serviço e nas condições de ensaio laboratorial podem divergir amplamente. No laboratório desta empresa é utilizado um abrasímetro Pegosal, de acordo com a norma ISO 20871 – *the International Organization for Standardization*, como o apresentado na figura 40.

Devem ser tomados especiais cuidados na transposição do significado desses valores para as situações reais. Os resultados dos ensaios de abrasão devem ser considerados apenas “indicativos” e nunca medidas absolutas de comportamento em situações reais.



Figura 40: Abrasímetro

O ensaio, que segue a norma técnica, consiste em obrigar uma amostra de borracha a percorrer uma distância de 40 ± 0.2 mm, sobre uma folha abrasiva (lixa) colada a um cilindro com um diâmetro de 150 ± 0.2 mm, com uma rotação de 40 ± 1 rpm, de tal forma que a força aplicada sobre a amostra seja de 10 Newton.

Para realizar o ensaio deve-se proceder do seguinte modo:

- Limpar e aquecer a lixa com a borracha padrão efetuando 3 percursos completos no abrasímetro;
- Proceder à calibração da lixa com borracha padrão:
 - a) Pesar a borracha padrão e apontar massa inicial;
 - b) Efetuar um percurso completo no abrasímetro;
 - c) Pesar a massa final;
 - d) Repetir este procedimento por três vezes;
 - e) No final, calcular a perda de massa. Se esta se situar entre 0,180 g e 0,220 g continuar o ensaio, caso contrário, substituir a lixa se o valor for inferior a 0,180 g ou desgastar a lixa se o valor for superior a 0,220 g.
 - f) No final de efetuar o teste com a borracha padrão, escovar levemente a lixa;
 - Para se iniciar o ensaio, pesar e registar o valor da amostra;
 - Colocar a amostra a percorrer o abrasímetro;
 - a) Determinar a perda de massa da amostra e registar os valores;
 - b) Calcular a perda de massa em g.
 - Repetir o procedimento para cada uma das amostras;
 - No fim do ensaio, calcular a resistência à abrasão em cada determinação de acordo com a equação 2:

$$A (mm^3) = \left(\frac{0,200 (g)}{C_n (g)} \right) \times \left(\frac{T_n (g) \times 1000}{\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)} \right) \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

- A - resistência à abrasão
 C_n - perda de massa da borracha padrão
 T_n - perda de massa da amostra
 ρ – massa específica da amostra

A resistência à abrasão é dada pela média aritmética dos ensaios efetuados.

5.4.4. Reometria: Vulcanização utilizando Reómetro de Disco Oscilante – ODR

Quando prontos, os compostos de borrachas são destinados ao laboratório e a primeira atitude é avaliar a dureza e as propriedades reológicas de cada composto.

Isto faz-se com o auxílio de um reómetro de disco oscilante e o procedimento técnico é indicado como referência para a sua realização. Este método é usado para determinar as características de vulcanização de compostos de borracha. Pode ser usado tanto para controlo de qualidade em processos de manufatura como para pesquisas e desenvolvimentos de matérias-primas usadas na preparação de compostos de borracha.

A determinação exata das condições de vulcanização (tempo/temperatura/pressão) deverá ser feita não só tendo em vista a composição empregue, como também as dimensões do artefacto a ser fabricado e o fim a que este se destina.

No caso desta empresa, é utilizado o reómetro de disco oscilatório (ODR) Gibitre, figura 41.

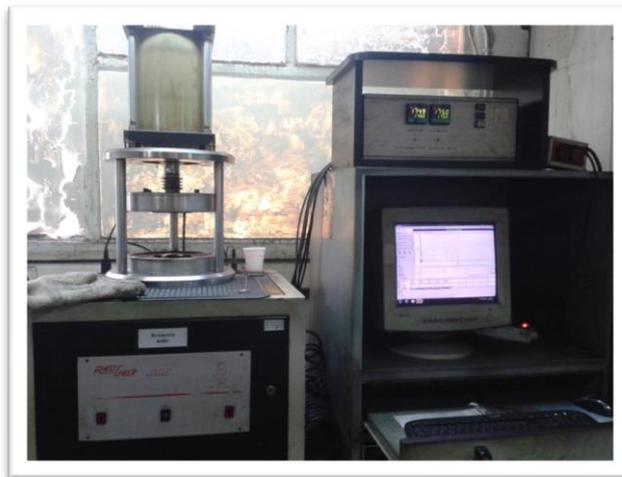


Figura 41: Reómetro do tipo ODR- Disco Oscilatório

Este aparelho consiste essencialmente em dois pratos, que são aquecidos e de um registador de torque versus tempo. A amostra é colocada numa cavidade termicamente regulada, à temperatura de vulcanização escolhida (normalmente 175°C) e a resistência oferecida (torque) pelo composto de borracha é medida em função do tempo.

O provete de ensaio, à temperatura ambiente, é colocado na semi-câmara inferior do aparelho. Após o encerramento da câmara e o início da sua oscilação, a temperatura de borracha aumenta até à temperatura de ensaio (175°C), pelo que a sua viscosidade diminui. Por este motivo o binário diminui do seu valor inicial até um valor mínimo (ML), que é característico da composição de borracha em ensaio.

O reómetro é o aparelho mais sofisticado para determinar curvas reométricas (figura 42), onde se consegue ter uma curva por meio da qual obtém-se uma série de

informações desde a viscosidade do material, o tempo de vulcanização, o tempo de pré vulcanização, o controle de qualidade dos produtos usados como agentes de vulcanização, influências de cargas, plastificantes e tipos de elastómeros sobre um determinado sistema de vulcanização.

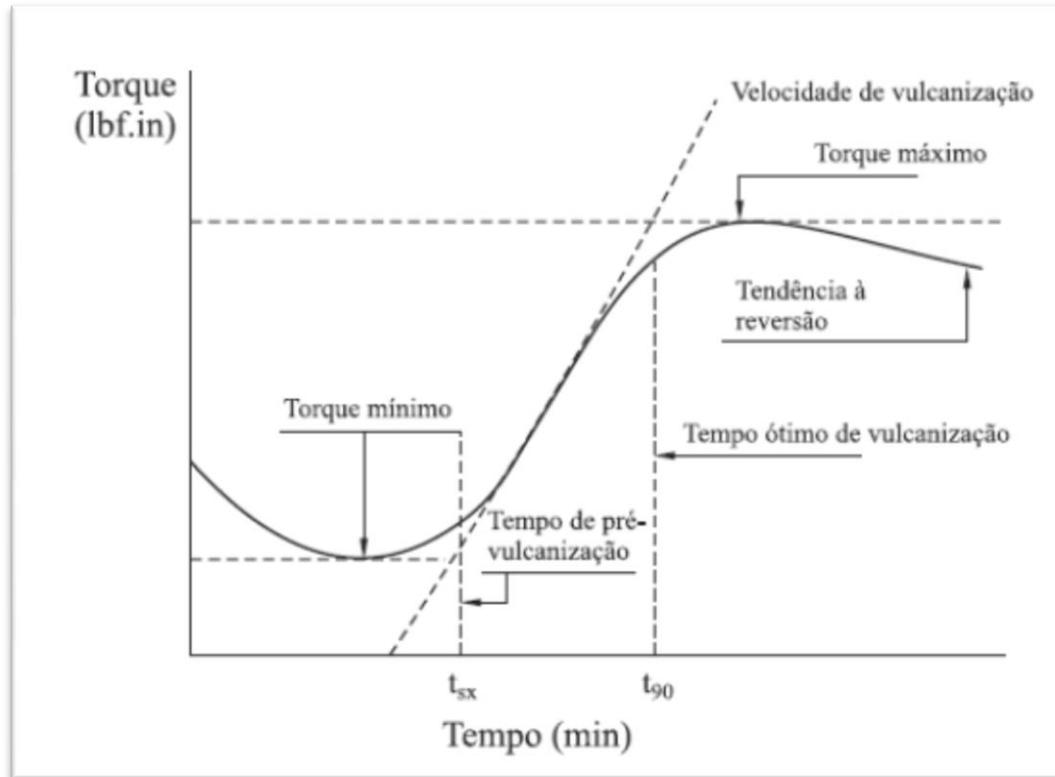


Figura 42: Curva reométrica

Considera-se então que os parâmetros mais relevantes nestas curvas são os seguintes:

- **Torque mínimo (ML):** reflete razoavelmente a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada;
- **Tempo de pré vulcanização (T_{s_x}):** representa o início da vulcanização; é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 Nm (corresponde ao T_{s_2});
- **Torque máximo (MH):** reflete razoavelmente o módulo do vulcanizado;
- **T_{90} :** também chamado de tempo ótimo de vulcanização, é o tempo necessário para se atingir 90% do grau de vulcanização

A força requerida para oscilar o disco na sua amplitude máxima é continuamente registada em função do tempo, sendo que a força é proporcional à rigidez da amostra de teste. O primeiro decréscimo da rigidez deve-se ao aquecimento da amostra. Nessa altura começa a vulcanização e verifica-se o aumento da rigidez. O teste dá-se por terminado quando o torque registado atinge um equilíbrio, um valor máximo, ou um tempo predeterminado. O tempo requerido para obter uma curva de vulcanização é também função das características do composto de borracha e da temperatura de teste.

5.4.7. Misturador aberto piloto

Cada um dos ensaios anteriormente descritos teve como objetivo a caracterização físico mecânica dos diferentes materiais em estudo.

A mistura das matérias-primas foi feita num misturador de rolos, ou cilindros ou aberto piloto (figura 43). O funcionamento genérico deste equipamento prevê um aquecimento prévio durante algum tempo de modo a estabilizar a temperatura para se iniciar o trabalho. Com este equipamento, é possível causar a incorporação dos agentes de vulcanização e dispersão das cargas na matriz. Este processo, no caso da utilização do misturador aberto piloto, consiste em forçar o material a atravessar os dois rolos de metal concêntricos com velocidades de rotação diferentes, promovendo a sua homogeneização.



Figura 43: Misturador aberto laboratorial

Para cada ensaio efetuou-se o mesmo procedimento de maneira a evitar qualquer tipo de variações.

Após a confeção no misturador aberto piloto e antes de serem entregues para uso, as placas de borracha devem ser devidamente analisadas, carga por carga, para ser assegurada a sua qualidade. Os ensaios para controlo de qualidade em compostos de borracha estão relacionados com as suas características reológicas, ou seja, a reação destes materiais às forças impostas durante as operações que compõem o processo. É necessária a realização de inúmeros ensaios, de forma a assegurar a uniformidade, a vulcanização perfeita e todas as propriedades que são exigidas no produto final.

Na tabela 5 são apresentados os ensaios realizados bem como outras informações relevantes para o estudo.

Tabela 5: Resumo dos ensaios e respetivos parâmetros

Ensaio	Unidades	Tamanho da amostra	Norma técnica	Formulações	
				Limites/ Parâmetros S394.02	Limites/ Parâmetros C121.02
Dureza	Shore A	1 Amostra (botão)	ISO 868	94 ± 2	95 ± 2
Densidade	g/cm ³	1 Amostra (botão)	1,30 ± 0,02	1,13 ± 0,02
Rasgamento	Kgf/cm	6 Amostras de placa com 2 mm	ISO 20872	> 7
Tensão de rutura	MPa	6 Amostras de placa com 2 mm	ISO 22654	≥ 65	≥ 65
Flexão	mm/Kciclos	6 Amostras de placa com 3 mm	ISO 22288	≤ 0,1
Abrasão	mm ³	3 Botões com diâmetro de 16 ± 2 mm	ISO 20871	≤ 400	≤ 150
Reometria	1 Amostra (botão)
Alongamento à rutura	%	6 Amostras de placa com 2 mm	ISO 22654	≥ 200	≤ 200

De acordo com o objetivo do trabalho, serão apresentados os ensaios de reometria, dureza e densidade, resistência à abrasão, resistência à flexão e ao rasgamento e por fim os ensaios de tensão rutura e alongamento dos compostos.

Capítulo 6

6. Parte Experimental

O enquadramento experimental do trabalho consiste no desenvolvimento e caracterização de formulações de compostos de base borracha SBR incorporando cargas de natureza reciclada de proveniências diversas e em quantidades variáveis. Este capítulo descreve o plano de trabalho adotado, quais os procedimentos experimentais, quais os resultados obtidos e a respetiva discussão.

6.4. Plano de trabalho

O projeto baseou-se num protocolo de experiências primeiramente definidas e que incluiu três fases:

- A.** Contacto e familiarização com a unidade, através do estudo do processo de fabrico de placas de borracha;
- B.** Planeamento de experiências, com a recolha dos materiais a testar e realização das mesmas;
- C.** Análise de resultados e conclusões.

O início do projeto (fase A) incluiu o contacto com os trabalhadores da fábrica, recolhendo a informação necessária sobre os processos utilizados. Nesta fase foram estudados os parâmetros de qualidade que os produtos devem cumprir, assim como as condições de aplicação na fase experimental. Após a verificação dos requisitos aplicáveis ao produto e a sua conformidade com as normas técnicas, seguiu-se para a parte experimental através da caracterização dos produtos e pelo planeamento dos ensaios a realizar (fase B). Esta fase do projeto consistiu em realizar os ensaios preliminares/piloto, que consistem na aplicação de cada produto a testar a fim de se ajustar os parâmetros do processo e fazer uma análise prévia dos resultados obtidos. No final destes ensaios foi feita uma avaliação, segundo os parâmetros definidos, como aspetos a melhorar relativamente ao produto atual. Os produtos referentes à

aplicação dos materiais teste com melhor resultado seguem para a etapa seguinte, ou seja, testes laboratoriais de controlo de qualidade.

A análise dos resultados e respetivas conclusões (fase C) foi feita em paralelo com as outras duas fases, tendo como objetivo a elaboração de formulações que tenham na sua constituição materiais recicláveis ou de baixo custo que possam ser usados de forma a haver uma otimização do processo industrial da produção das placas de borracha.

6.5. Formulações

A formulação de compostos para produzir placas de borracha para solas e capas de calçado possui certa complexidade com grande número de componentes, como os referidos no capítulo 2.

Iniciou-se este estudo com uma formulação usada para produção de placas destinadas a solas para sapatos, atualmente em produção na fábrica. A formulação padrão escolhida é designada por S394.02 tipicamente usada para solas de sapato, como já referido, na qual os componentes e as quantidades em phr's não são apresentados por questões de sigilo industrial. Esta foi uma das duas formulações primeiramente escolhidas uma vez que 80% da produção da fábrica usa esta composição de base para a produção das placas de borracha. Desta forma, melhorias verificadas nos testes poderiam ser aplicadas nas linhas de produção.

Para além da anterior, escolheu-se uma outra formulação para testar. Designa-se C121.02 tipicamente usada para capas de sapatos, na qual os componentes e quantidades em phr's não são também apresentados por questões de sigilo industrial. Esta formulação confere alta resistência à abrasão mas tem um custo elevado, o que condiciona a sua comercialização. Neste caso, o objetivo de embaratecer a formulação ganha especial importância.

Numa formulação para produzir determinada placa de borracha, todos os componentes estão separados e alinhados pela ordem a que devem ser misturados. Primeiramente aparecem o polímero sintético base e a resina SB80 que serve para dar dureza à placa. Seguidamente surgem as cargas usualmente empregues assim como a resina de hidrocarbonetos, componente que é usado como um agente de pegajosidade, uma vez que torna a mistura mais pegajosa e mais ligada. Por último, é adicionado o sistema de aceleração da vulcanização, normalmente em quantidades menores.

É importante referir que todas estas matérias-primas são passíveis de sofrerem alterações nas quantidades definidas na formulação, mediante os objetivos específicos.

O objetivo deste estudo foi abordar a incorporação de alguns materiais reciclados, atuando como cargas de enchimento em formulações com polímero de base de estireno-butadieno (SBR). Neste sentido fez-se um estudo uni variante da adição/substituição de cada um dos resíduos estudados, ao invés do regenerado habitualmente usado nas formulações respetivamente de solas para calçado e de capas para calçado. Assim, variou-se a quantidade em phr's do material reciclado usado de acordo com o apresentado no diagrama da figura 44 e na tabela 6.

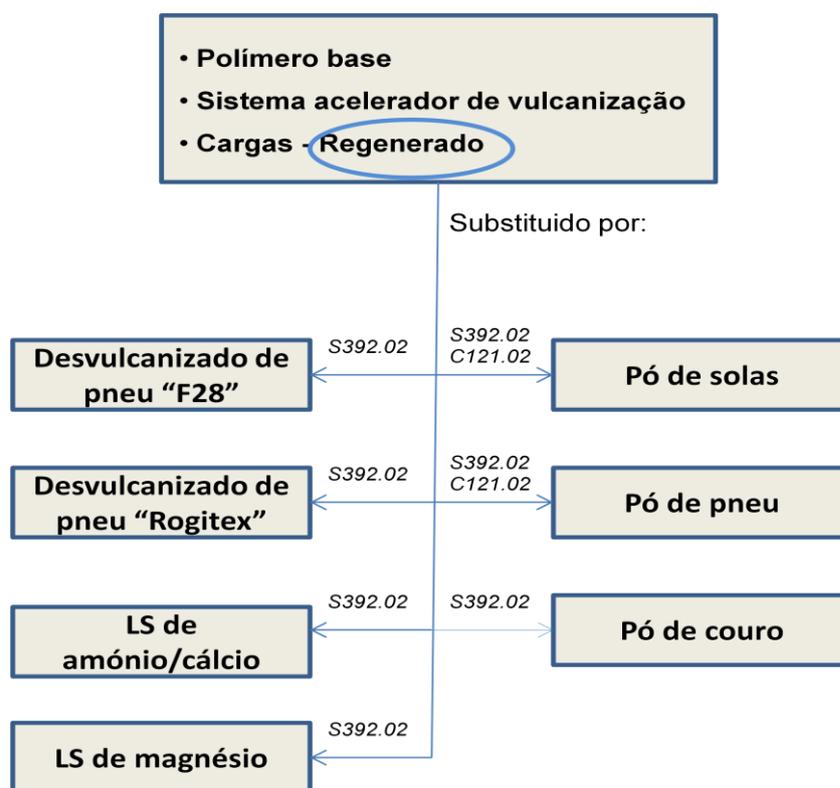


Figura 44: Diagrama relativo aos ensaios realizados

A escolha do regenerado B52 para substituição prende-se com o facto de este ser também um material reaproveitado da indústria de pneus, não fazendo muito sentido estar a aplicar um resíduo reciclado sobre outro com a mesma origem. Para além disso, se a implementação dos novos produtos der resultados satisfatórios, não é necessário estar a pesar outra matéria-prima com a mesma função, para não haver gastos de tempo desnecessários.

Foram usadas várias quantidades dos diferentes resíduos a fim de investigar a influência dessas variações nas propriedades dos produtos.

Para uma melhor compreensão do que foi feito experimentalmente, dividiram-se as formulações em padrão S394.02 e em padrão C121.02 e por materiais adicionados em cada uma delas conforme se pode observar na tabela seguinte:

Tabela 6: Formulações e respetivos materiais adicionados

Materiais usados	Ensaio	Formulação base padrão	
		S394.02 (1)	C121.02 (2)
Lenhinosulfonato de amónio/cálcio proveniente da indústria de papel	A	X	
Lenhinosulfonato de magnésio proveniente da indústria de papel	B	X	
Pó de couro proveniente da indústria de curtumes	C	X	
Manta desvulcanizada da “Rogitex” proveniente da indústria de pneus	D	X	
Desvulcanizado “F28” proveniente da indústria de pneus	E	X	
Pó preto de pneu “Bolflex” proveniente da indústria de pneus	F	X	X
Pó preto de solas “Bolflex” proveniente da indústria da borracha	G	X	X

De modo a simplificar a identificação dos ensaios, adotou-se a nomenclatura acima indicada. Assim sendo, à formulação padrão S394.02 chamou-se (1) e à C121.02 (2). Os diferentes materiais utilizados no trabalho, foram organizados em ordem alfabética (de A a G).

Após isto, teve início o processo de pesagem e mistura dos componentes com vista a alcançar os objetivos finais.

6.6. Preparação das misturas

A preparação das composições foi realizada na empresa, que possui a infraestrutura necessária para a realização das misturas.

A fim de eliminar variações de matéria-prima, todas as pesagens de ingredientes foram feitas garantindo os mesmos lotes de matérias-primas e a dosagem correta, ou seja, conforme especificação.

Cada um dos ensaios programados teve como objetivo a utilização dos diferentes materiais em estudo. Para todos eles, e de acordo com a formulação padrão, foi feita a pesagem e consequente mistura das matérias-primas mencionadas.

Essas misturas foram realizadas no misturador aberto piloto. Para cada ensaio efetuou-se o seguinte procedimento:

- Introduziram-se no misturador aberto o polímero de elastómero e resina SB80, onde se ajustou a distância entre cilindros de forma à borracha ficar com uma espessura razoável após várias passagens. Entende-se por uma passagem, como o próprio nome indica, a passagem de todo o plástico no cilindro, cuja massa é formada pela compressão nos cilindros e vai sendo enrolada;
- Estando a resina completamente integrada na borracha, são misturadas de seguida as cargas. Vai-se variando a abertura dos rolos dos cilindros de forma a haver uma boa homogeneização;
- Formar uma banda com a carga e cortar parcialmente a banda, começando por um dos extremos e prolongando o corte até pelo menos dois terços da largura da banda;
- Por último, introduzir o sistema acelerador de vulcanização, realizando também aqui uma serie de passagens. É importante que todos os ingredientes da mistura estejam bem incorporados, para não haver alteração dos resultados nos ensaios mecânicos;

Para cada passagem teve-se o cuidado de anotar observações relativas à mistura das várias cargas na borracha. Sendo assim, aquando da 1^o fase de mistura foi possível observar que apenas quase no final das passagens se verificou a máxima homogeneidade da massa. Nas primeiras passagens, o material assemelha-se a uma espécie de papel fraco que se rasga facilmente.

Após isto, e tendo uma mistura base já preparada, deu-se início aos ensaios programados com vista a alcançar o objetivo principal: realizar e avaliar os resultados obtidos com os testes físico mecânicos.

6.7. Resultados e discussão de resultados

A influência das diferentes cargas e dos seus diferentes teores foi avaliada através dos ensaios reológicos (curva reométrica), físicos (densidade absoluta) e mecânicos (dureza ShA, resistência à tração, resistência ao rasgamento, abrasão e flexão).

O regenerado B52 empregue nas formulações e que será o produto a ser substituído total ou parcialmente, foi fornecido na cor preta, na forma de manta pela empresa *Rubber Resources*. Este produto é obtido pela regeneração de restos de pneus inservíveis, tal como já se descreveu no ponto 5.2.2. As principais características deste material estão apresentadas no anexo B.2.

Em anexo encontram-se também representados os gráficos reométricos padrão relativos às bases das duas formulações que irão ser usadas neste estudo, como sejam, *S394.02* e *C121.02*. O aspeto dos gráficos bem como os valores obtidos nos parâmetros, servem de apoio na decisão de avançar ou não para o processo de vulcanização, uma vez que estes indicam a homogeneização da mistura, como explicado atrás (ver 5.3.6).

Inicie-se a discussão dos resultados obtidos usando o padrão *S394.02*, uma vez que esta é a formulação mais procurada pelos clientes da empresa, e aquela com a qual se iniciaram os testes para os diferentes produtos.

6.7.7. Ensaio realizados com resíduos provenientes da indústria de papel

O intuito inicial deste estudo era abordar a incorporação industrial de lenhinosulfonatos, derivados da lenhina, como sendo uma alternativa interessante a materiais de origem fóssil ou mineral empregues no processo de produção de placas de borracha para calçado, em misturas de borracha de base resina de estireno-butadieno (SBR).

Neste sentido, os primeiros ensaios foram direcionados na tentativa de incluir o pó de lenhinosulfonato na mistura padrão base S394.02 atuando primariamente como carga de enchimento.

6.7.7.1. Ensaio com pó de lenhinosulfonato de amónio/cálcio e formulação S394.02

O primeiro produto a testar foi o lenhinosulfonato de amónio e cálcio, com o nome comercial de *Arbo C12*, fornecido em pó (figura 45) pela empresa *Tembec*.

Este produto apresentava uma cor alaranjada, com um cheiro característico de madeira e o pó apresentava-se bastante moído. A ficha técnica relativa a este material encontra-se no anexo B.1.



Figura 45: Lenhinosulfonato de amónio/cálcio

Tendo a mistura preparada, deu-se início aos ensaios programados com este produto de forma a alcançar o objetivo principal: realizar e avaliar os resultados obtidos com os testes físico mecânicos.

Dividiu-se a base de 2500 g de forma a obterem-se quatro partes com 600 g cada. O principal objetivo com esta divisão era ensaiar diferentes cenários. O primeiro ensaio a que se chamou $A_{1.1}$, apenas consistia na mistura base, ou seja, não se acrescentou o pó de lenhinosulfonato. O segundo ensaio, denominado $A_{1.2}$, continha a mistura base à qual se adicionou pó de lenhinosulfonato numa quantidade equivalente a 5% da base, ou seja, 30 g. Relativamente ao terceiro ensaio, $A_{1.3}$, à mistura base foi adicionado o pó de lenhinosulfonato na percentagem de 10% da base, 60 g. Por fim, no quarto ensaio, $A_{1.4}$, à mistura base adicionou-se 20% de pó de lenhinosulfonato, 120 g. Na tabela seguinte encontram-se resumidos os quatro ensaios:

Tabela 7: Ensaio A1

	Amostras			
	A _{1.1}	A _{1.2}	A _{1.3}	A _{1.4}
Base com regenerado (g)	600	600	600	600
Arbo C12 (g)	30,0	60,0	120,0

Após a divisão da base e pesagem do Arbo C12, o passo seguinte passou por fazer as misturas do material nas diferentes quantidades indicadas. Este processo foi realizado no misturador aberto, onde os componentes foram misturados e incorporados, obtendo-se uma massa para cada amostra.

Teve-se o cuidado de anotar observações relativas à mistura das várias cargas na borracha. Sendo assim, foi possível observar que aquando da introdução do pó de lenhinosulfonato houve dificuldade a efetuar a mistura e verificou-se também um aumento da pegajosidade. Estas situações podem derivar do facto de o material ser oriundo da indústria do papel e por isso ter algum tipo de resinas que dificultem o processo.

Pelo método do reómetro, consegue-se avaliar os parâmetros ideais de vulcanização, através do traçado da curva reológica de cada uma das amostras. De acordo com os resultados observados, decide-se avançar ou não para a vulcanização e consequentes ensaios.

Optou-se por realizar o reograma relativo à amostra A_{1.2}, aquela que continha a menor percentagem de pó incorporada. Obteve-se, para este caso, os seguintes valores para os parâmetros:

Tabela 8: Resultados do reograma do ensaio A_{1.2}

	Amostra
Reometria (175°C 6 min)	A_{1.2}
ML (dN*m)	17,74
MH (dN*m)	41,91
TS₂ (min)	1,53
T90 (min)	3,98

Como aparentemente os resultados não sugeriam que os valores estivessem fora da gama pretendida, deu-se continuidade ao ensaio executando de seguida a vulcanização laboratorial desta amostra.

O processo de vulcanização foi realizado na prensa laboratorial nas seguintes condições: tempo de 8 minutos e temperatura de 175°C.

A figura 46 indica o aspeto da placa A_{1,2} após vulcanização:



Figura 46: Placa A_{1,2} após vulcanização

Conforme se faz notar na figura anterior, a vulcanização não surtiu o efeito desejado. A placa A_{1,2}, que continha apenas 30 g de LS numa base de 600 g, apresentou bolhas muito irregulares e porosidade conferindo uma densidade inferior (placa A_{1,1}: 1,25 g/cm³; placa A_{1,2}: 0,89 g/cm³). Outro aspeto observado durante a vulcanização é a expansão da placa devido provavelmente à libertação de gás.

Testou-se vulcanizar a terceira amostra, placa A_{1,3}, e o resultado foi que a expansão revelou-se mais intensa com 120 g de LS, conforme figura 47.

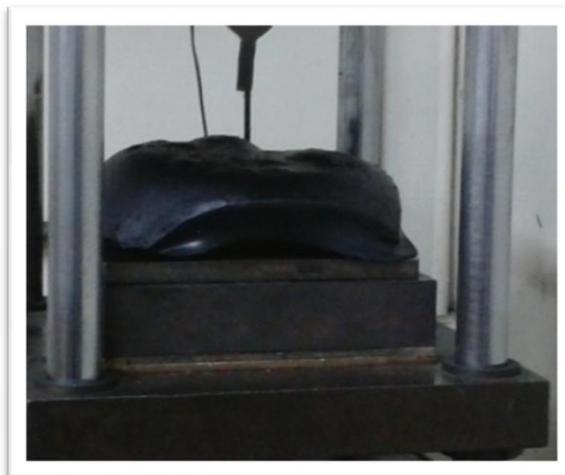


Figura 47: Placa A_{1,3} após vulcanização

Os gases formados durante o processo de vulcanização poderão ser devidos a diversos fatores, como por exemplo:

- Formação de CO_2 por ocorrer caramelização do LS, já que tem uma composição próxima dos polissacáridos e está exposto a temperaturas muito altas por períodos de tempo longos podendo decompor-se em CO_2 e água;
- Formação de amoníaco decorrente da composição do LS (3% azoto amoniacal em peso).

Outra das razões que possam ter levado a estes resultados advém do facto de não se ter diminuído ou retirado totalmente algumas das cargas presentes na formulação, havendo excessiva matéria-prima na mistura. O processo de vulcanização une quimicamente as cadeias poliméricas individuais, por meio das ligações cruzadas, havendo a formação de uma rede tridimensional que irá exibir as propriedades elastoméricas desejadas no produto final. As substâncias que promovem essas ligações cruzadas (reticulações) entre as macromoléculas do elastómero e das matérias-primas, se não forem aplicadas de forma seletiva, faz com as cadeias do polímero no momento da formação das ligações entre as macromoléculas rompam, e por isso o excedente de material que não formou a ligação com o polímero acabará por ter de se libertar de algum modo. Pensa-se que esse modo será a expansão brutal da placa.

Neste processo pode-se ainda destacar o cheiro de caramelização agradável que se sobrepõe ao cheiro da borracha. Após a vulcanização das amostras, o aspeto final das placas foi sempre como o apresentado anteriormente, o que, logicamente, não era o pretendido. Deu-se por terminado o estudo com este material, não sendo feito qualquer um dos ensaios mecânicos, devido às razões já expostas.

Entretanto como este material não serviu para responder aos objetivos iniciais, conseguiu-se por parte de outro fornecedor um outro tipo de lenhinosulfonato, desta vez de magnésio e sem componente de composto amoniacal.

Posto isto, os ensaios doravante são relativos ao novo lenhinosulfonato usando como base a mesma formulação padrão, para existir assim um termo de comparação.

6.7.7.2. Ensaio com pó de lenhinosulfonato de magnésio e formulação S394.02

O lenhinosulfonato de magnésio foi fornecido em pó (figura 48) por atomização do respetivo licor que constitui um subproduto da produção de celulose da empresa portuguesa Caima S.A. que utiliza o processo ao sulfito ácido. Também este produto apresentava uma cor alaranjada, um cheiro característico de madeira e o pó estava bastante moído.



Figura 48: Lenhinosulfonato de magnésio

Para testar a utilidade deste novo material, garantiu-se a equidade das condições destes ensaios com os que se efetuaram anteriormente.

O ensaio B_{1,1} consistia na mistura base com regenerado, à qual não se acrescentou pó de lenhinosulfonato. O segundo ensaio, B_{1,2}, continha a mistura base à qual se adicionou pó de lenhinosulfonato numa quantidade equivalente a 10% da base, ou seja, 60 g. Relativamente ao terceiro ensaio, B_{1,3}, este foi feito com diferentes condições de vulcanização. Aqui, as condições impostas foram: temperatura 120°C e tempo 20 minutos. Também neste caso a percentagem do pó de LS aplicado à mistura, corresponde na mesma a 10% da base. Na tabela seguinte encontram-se resumidos os ensaios:

Tabela 9: Ensaio B1

	Amostras		
	B _{1,1}	B _{1,2}	B _{1,3}
Base com regenerado (g)	600	600	450
LS de magnésio (g)	60,0	45,0

O passo seguinte passou por se realizar as misturas do material nas diferentes quantidades indicadas na tabela acima.

Teve-se o cuidado de observar novamente as alterações à mistura das várias cargas na borracha. Também neste caso, observou-se que com a introdução do pó de lenhinosulfonato houve dificuldade a efetuar a mistura e verificou-se também um aumento da pegajosidade. Do mesmo modo que o material usado anteriormente, na sua constituição, eventualmente pode ter resinas que dificultem o processo de mistura que justifica os resultados observados.

Pelo método do reómetro, consegue-se avaliar os parâmetros ideais de vulcanização, através do traçado da curva reológica de cada uma das amostras. De acordo com os resultados observados, decide-se avançar ou não para a vulcanização e consequentes ensaios. Realizou-se o reograma da amostra B_{1,2} que continha a menor percentagem de pó incorporada.

Os valores obtidos foram os seguintes:

Tabela 10: Resultados do reograma do ensaio B_{1,2}

	Amostra
Reometria (175°C 6 min)	B_{1,2}
ML (dN*m)	21,61
MH (dN*m)	44,47
TS₂ (min)	1,46
T90 (min)	3,31

Os resultados anteriores estavam dentro da gama pretendida, logo deu-se continuidade ao ensaio fazendo de seguida a vulcanização laboratorial desta amostra.

O processo de vulcanização foi realizado na prensa nas seguintes condições: tempo de 8 minutos e temperatura de 175°C. A figura 49 indica o aspeto da placa B_{1,2} após vulcanização:



Figura 49: Placa B_{1.2} após vulcanização

Conforme se observa pela figura, mais uma vez a vulcanização não surtiu o efeito desejado. A placa B_{1.2}, que continha 60 g de LS de magnésio numa base de 600 g, expandiu durante a vulcanização, apresentando também bolhas muito irregulares e porosidade, como no ensaio de LS de amónio e cálcio. A expansão da placa foi devida provavelmente à libertação de gás formado também com este material.

Estes gases, formados durante o processo de vulcanização, poderão ser devidos à formação de CO₂ devido à caramelização do LS já que tem uma composição próxima dos polissacáridos e está exposto a temperaturas muito altas por períodos de tempo longos podendo decompor-se em CO₂ e água. O que se observou é devido a este facto e não à libertação de gases de NH₃, como no caso anterior.

Também com este produto destaca-se um cheiro de caramelização agradável.

Todavia, e no sentido de encontrar alternativas para o sucedido, optou-se por testar novo ensaio desta vez aplicando diferentes condições de vulcanização. Após secar uma porção deste pó na estufa (para eliminar parte dos compostos passíveis de volatilização), fez-se a mistura padrão normal mas usando desta vez o pó “seco”. A vulcanização na prensa laboratorial foi feita a baixa temperatura (120°C) e durante um período de tempo de 30 minutos. O resultado obtido nestas circunstâncias foi o esperado. Não houve formação de gases, nem qualquer tipo de expansão da placa. No entanto, o resultado reométrico não foi favorável pois indicava não vulcanização da amostra.

Conclui-se portanto que o resíduo de lenhinosulfonato de magnésio também não é de utilidade nas condições e para a aplicação em estudo.

Seguidamente irá descrever-se a aplicação de um outro resíduo e qual o impacto que terá nas propriedades mecânicas das composições.

6.7.7.3. *Ensaio com pó de couro proveniente da indústria de curtumes e formulação S394.02*

O pó de couro utilizado neste ensaio provém da indústria de curtumes e resulta da lixagem de couro curtido ao crómio acabado, neste caso era de cor preta e foi fornecido pela empresa Novapeltéci (figura 50).



Figura 50: Pó de couro

Este ensaio teve como objetivo incorporar um material rejeitado pela indústria de curtumes atuando como carga nas formulações de borracha. Este material é constituído essencialmente por fibras proteicas reticuladas com crómio e outros agentes curtentes e poderá ter até 12% de humidade intersticial.

Tal como nos ensaios realizados com os lenhinosulfonatos, e para garantir as mesmas condições de operação, optou-se neste estudo, por utilizar as mesmas percentagens de pó de couro para haver no final algum termo de comparação.

Posto isto, resume-se na tabela seguinte os ensaios programados e as respetivas quantidades usadas:

Tabela 11: Ensaio C1

	Amostras			
	C _{1.1}	C _{1.2}	C _{1.3}	C _{1.4}
Base com regenerado (g)	600	600	600	600
Pó de couro (g)	30,0	60,0	120,0

O passo seguinte foi realizar as misturas do material nas diferentes quantidades indicadas, novamente no misturador aberto. Os componentes foram então incorporados e misturados, obtendo-se uma massa para cada amostra.

Anotou-se as observações relativas à mistura das várias amostras. Sendo assim, foi possível observar que aquando da introdução do pó de couro houve alguma dificuldade inicial na incorporação deste na mistura, ficando totalmente misturado após várias passagens pelos rolos do misturador.

Avaliaram-se os parâmetros ideais de vulcanização, através do traçado da curva reológica de cada uma das amostras. De acordo com os resultados observados, decide-se avançar ou não para a vulcanização e consequentes ensaios.

Os valores obtidos foram os seguintes:

Tabela 12: Resultados do reograma do ensaio C₁

Reometria (175°C 6 min)	Amostras			
	C _{1.1}	C _{1.2}	C _{1.3}	C _{1.4}
ML (dN*m)	18,51	19,73	21,27	21,80
MH (dN*m)	58,72	58,07	55,02	47,55
TS₂ (min)	1,82	1,67	1,58	1,47
T90 (min)	3,58	3,63	3,50	3,49

Os valores dos parâmetros obtidos nestas condições estão apresentados nos gráficos seguintes:

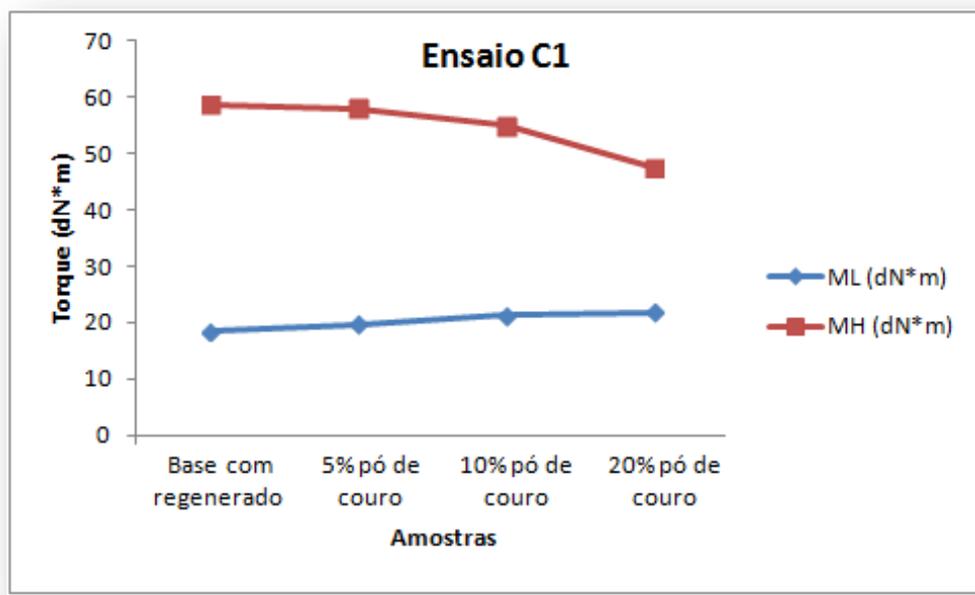


Figura 51: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio C1

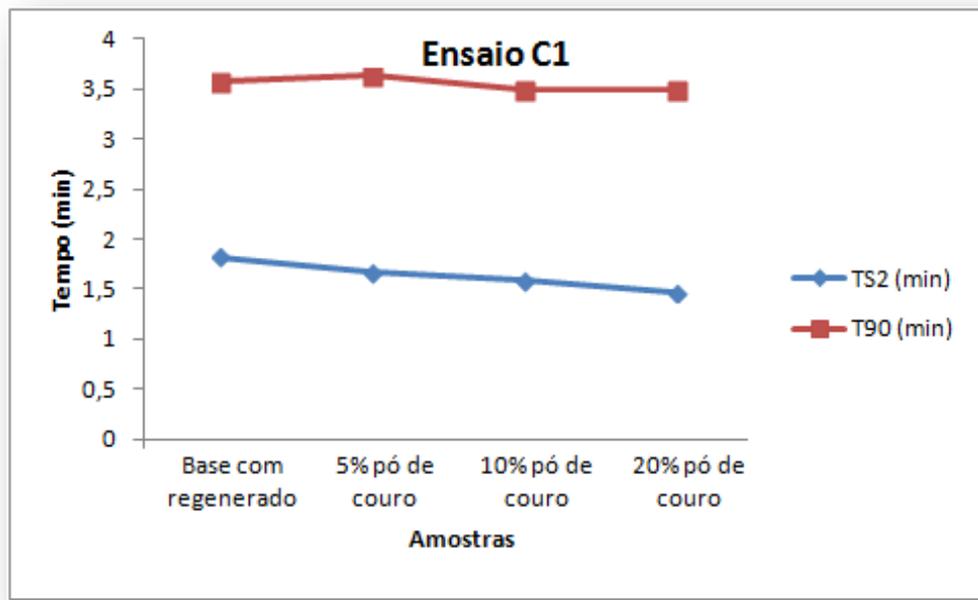


Figura 52: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio C1

Decidiu-se realizar após o ensaio reométrico, a vulcanização da placa correspondente a 20% de pó de couro.

O processo de vulcanização foi realizado na prensa laboratorial impondo um tempo de 8 minutos e temperatura de 175°C.

A figura 53 ilustra o aspeto da placa com a maior percentagem de pó de couro, após vulcanização:



Figura 53: Placa C_{1,4} após vulcanização

Tal como é observado na figura, a vulcanização não teve o efeito desejado. A placa que continha 120 g de pó de couro numa base de 600 g apresentou bolhas bastante irregulares e muita porosidade conferindo uma densidade inferior (placa C_{1.1}: 1,26 g/cm³; placa C_{1.4}: 1,20 g/cm³). Outro aspeto observado durante a vulcanização desta placa, é que ocorre expansão devido à libertação de gás. Talvez este facto possa ser devido à dificuldade na homogeneização verificada inicialmente. Apenas se testou com esta quantidade de pó de couro uma vez que era a mais interessante para aplicação na empresa.

Conclui-se portanto que o resíduo de pó de couro, nestas condições, não é de utilidade para a aplicação em estudo.

Seguidamente irá descrever-se a aplicação de um outro resíduo e qual o impacto que terá nas propriedades mecânicas das composições.

6.7.8. Ensaios realizados com resíduos provenientes da indústria de pneus

A reciclagem de resíduos industriais constitui uma via para a preservação do meio ambiente, redução do custo e consumo de energia na produção de componentes para calçado. A grande quantidade produzida anualmente, aliada ao acumular de pneus inservíveis, causam sérios problemas ambientais, sociais e económicos. Nesse sentido, é interessante estudar a aplicação do uso de resíduos de pneus reciclados, esclarecendo se estes permitem características interessantes em novas composições.

Seguidamente descrevem-se os vários resíduos provenientes desta indústria, bem como os resultados obtidos nos ensaios e a discussão dos mesmos.

6.7.8.1. Ensaio com desvulcanizado de pneu “Rogitex” em manta e formulação S394.02

O desvulcanizado de pneu usado nesta experiência foi fornecido em forma de manta pela empresa *Rogitex* (figura 54).



Figura 54: Desvulcanizado de pneu da Rogitex

Após executar a mistura da respetiva formulação padrão, na qual resultou uma massa com aproximadamente 2500 g, procedeu-se à realização do ensaio. O primeiro ensaio a que se chamou $D_{1,1}$, consistiu na mistura base (sem regenerado). O segundo ensaio, $D_{1,2}$, continha a mistura base ao qual se adicionou o regenerado B52 na quantidade habitual, isto é, 38,4 g. Relativamente ao terceiro ensaio, $D_{1,3}$, à mistura base foi adicionado o desvulcanizado Rogitex na quantidade habitual do regenerado, 38,4 g, resultando no total em 6%. Por fim, no quarto ensaio, $D_{1,4}$, a mistura base e o desvulcanizado foram misturados na mesma proporção. Na tabela seguinte encontram-se resumidos os quatro ensaios:

Tabela 13: Ensaio D1

	Amostras			
	$D_{1,1}$	$D_{1,2}$	$D_{1,3}$	$D_{1,4}$
Base sem regenerado (g)	600	600	600	300
Regenerado B52 (g)	38,4
Desvulcanizado (g)	38,4	300

Após a divisão da base e pesagem do novo componente, o passo seguinte era fazer a integração desse material nas novas misturas (base mais regenerado ou base mais desvulcanizado).

Seguidamente determinou-se a curva reológica de cada uma das placas, e avaliou-se os parâmetros ideais de vulcanização, decidindo avançar ou não para a vulcanização e consequentes ensaios.

Os valores obtidos para estes parâmetros foram:

Tabela 14: Resultados do reograma do ensaio D1

Reometria (175°C 6 min)	Amostras			
	D _{1.1}	D _{1.2}	D _{1.3}	D _{1.4}
ML (dN*m)	21,88	20,87	20,82	19,74
MH (dN*m)	60,95	58,61	58,12	39,83
TS ₂ (min)	2,07	2,06	2,02	1,84
T90 (min)	4,01	3,94	3,86	3,82

Traçou-se um gráfico com os valores obtidos (figura 55) com o objetivo de seguir as tendências observadas. Nota-se que o aumento no teor de desvulcanizado, em substituição ao regenerado B52, (ensaio D_{1.3} e D_{1.4}), provoca uma diminuição no valor do torque mínimo (ML). Este resultado é interessante do ponto de vista do processamento, já que é mais fácil moldar a borracha quando aquecida no formato do molde ao qual o composto será destinado.

Já o MH seguiu a mesma tendência. Para todas as amostras do ensaio D1, houve uma diminuição do torque máximo. Este valor está associado à rigidez do material, e indica que a substituição do regenerado pelo desvulcanizado nas mesmas percentagens, prejudica a rigidez do material, diminuindo-a, tendendo a piorar conforme se observa no D_{1.4}.

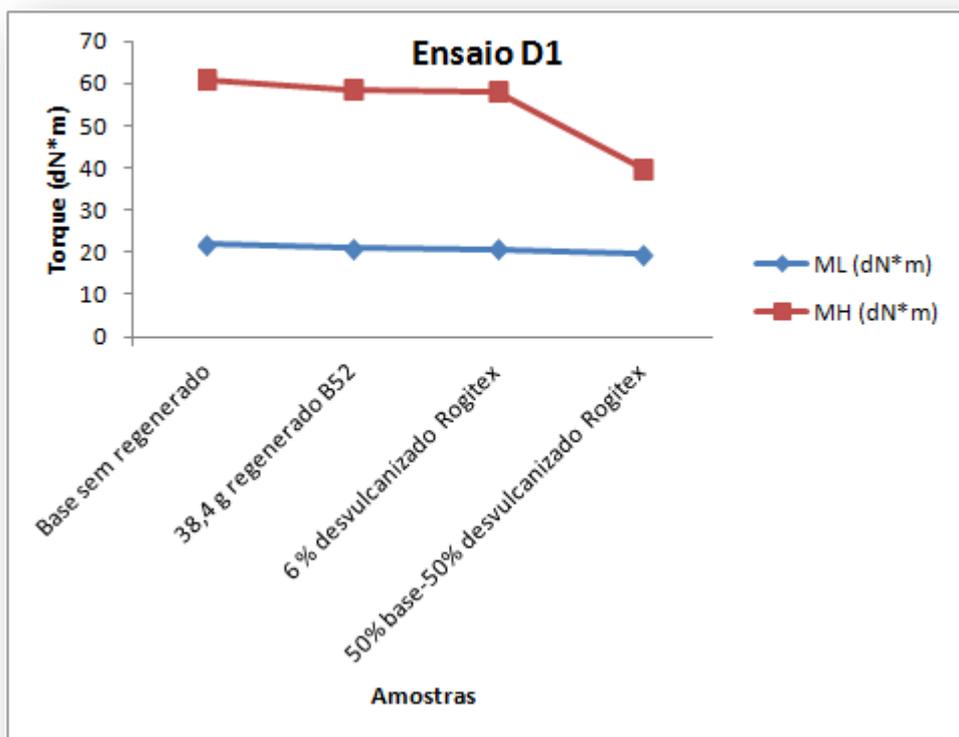


Figura 55: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio D1

O tempo de pré vulcanização e a vulcanização tornam-se menos acelerados com o aumento da percentagem de desvulcanizado na base. Estes resultados levam, do ponto de vista do processamento, a um maior tempo de vulcanização do composto, levando à diminuição da eficiência da produtividade.

A utilização do desvulcanizado *Rogitex* como substituição do regenerado B52 é favorável para uma percentagem de 6% de desvulcanizado (ensaio D_{1,3}), no entanto quando se testa nas mesmas proporções (base e desvulcanizado), os resultados não são os pretendidos. A figura seguinte ilustra isso mesmo.

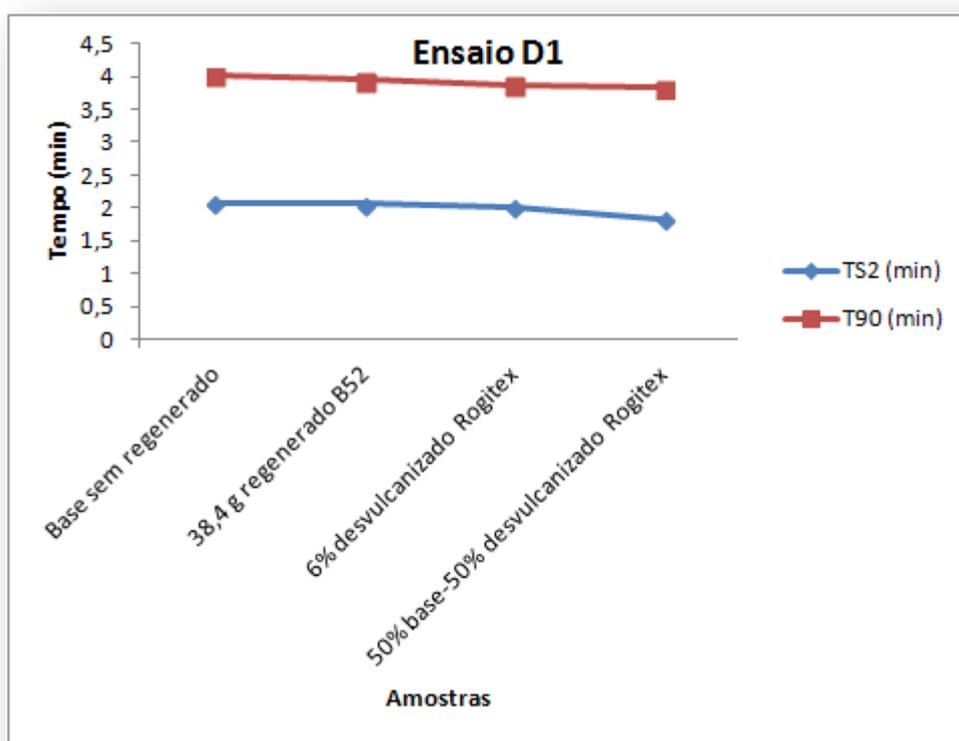


Figura 56: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio D1

Após análise do reograma, e uma vez que os valores se encontravam dentro dos parâmetros normais, partiu-se para a vulcanização de todas as amostras, para haver um termo de comparação entre as mesmas. A vulcanização foi feita na prensa laboratorial nas seguintes condições: tempo de 8 minutos e temperatura de 175°C.

Foram seguidamente removidas as rebarbas e as amostras foram encaminhadas para os ensaios.

Propriedades físicas e mecânicas

A norma técnica especifica que, para utilização em solas, a densidade da borracha seja no máximo $1,30 \text{ g/cm}^3$ o que corresponde às características da formulação *standard* base usada S394.02.

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 14. Como se pode observar para as amostras $D_{1.1}$ e $D_{1.2}$, respetivamente, base sem regenerado e base com regenerado, a densidade manteve-se constante, $1,27 \text{ g/cm}^3$ assim como na amostra $D_{1.3}$ não houve alteração significativa no valor da densidade. A diminuição de densidade para a amostra $D_{1.4}$, $1,19 \text{ g/cm}^3$, usando a mesma proporção de desvulcanizado e de mistura base (50%-50%), pode ser explicado pelo baixo poder reforçante deste material, ou seja as cadeias poliméricas do desvulcanizado possuem maior liberdade e o composto rígido obtido apresenta um valor de densidade mais baixo. A presença de humidade no produto também pode ter contribuído para estes resultados.

Todos os outros resultados estão resumidos na tabela 14.

Tabela 15: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio D1

	Placas			
	$D_{1.1}$	$D_{1.2}$	$D_{1.3}$	$D_{1.4}$
Dureza (ShA)	94	93	93	73
Densidade (g/cm^3)	1,27	1,27	1,26	1,19
Abrasão (mm^3)	364	346	339	278
Tensão Rutura (Kgf/cm^2)	83	75	76	48
Alongamento à rutura (%)	452	452	453	620
Rasgamento (Kgf/cm)	12,8	12,8	13,8	12,5
Flexão (mm/Kciclo)	0,04	0,02	0,02	0,003

Relativamente aos ensaios mecânicos, traçaram-se gráficos com os valores obtidos com o objetivo de seguir as tendências observadas.

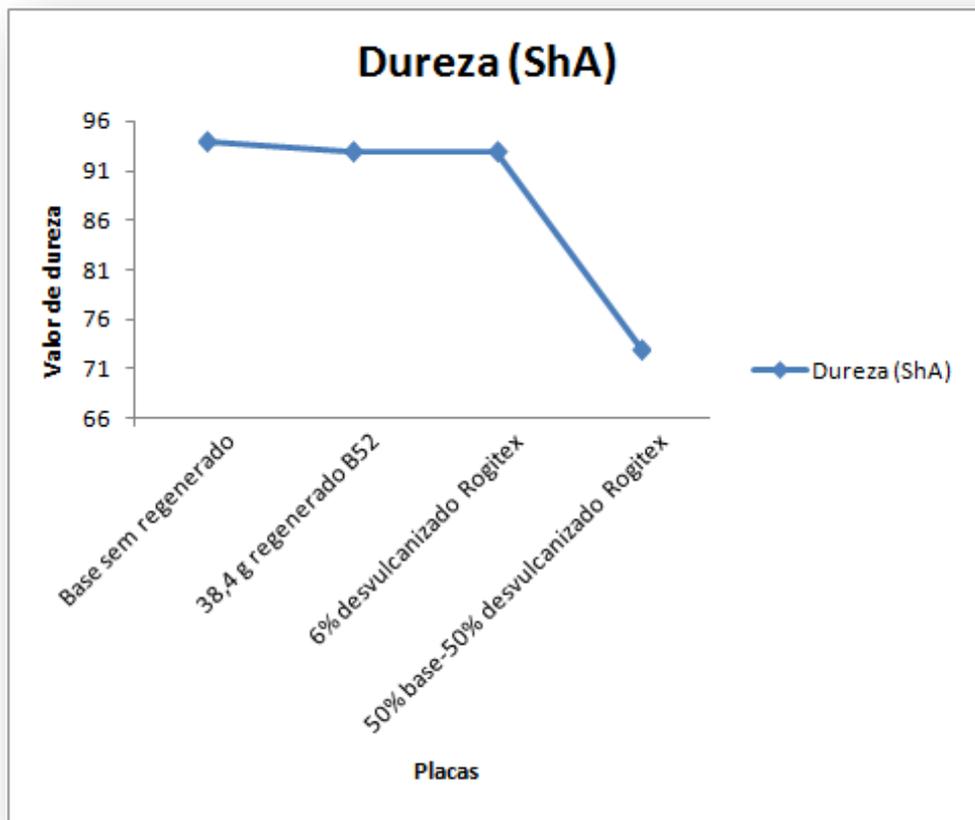


Figura 57: Resultados da dureza do ensaio D1

Pelo gráfico anterior, onde são apresentados os resultados da dureza das amostras na escala Shore A, observa-se que nas três primeiras amostras praticamente não houve alteração do valor, sendo que na amostra $D_{1,4}$, a dureza do composto diminuiu. A combinação do desvulcanizado *Rogitex* e da base numa quantidade correspondente a 6% de resíduo apresenta bons resultados. Já a combinação em igual percentagem do material e da base, prejudica a dureza.

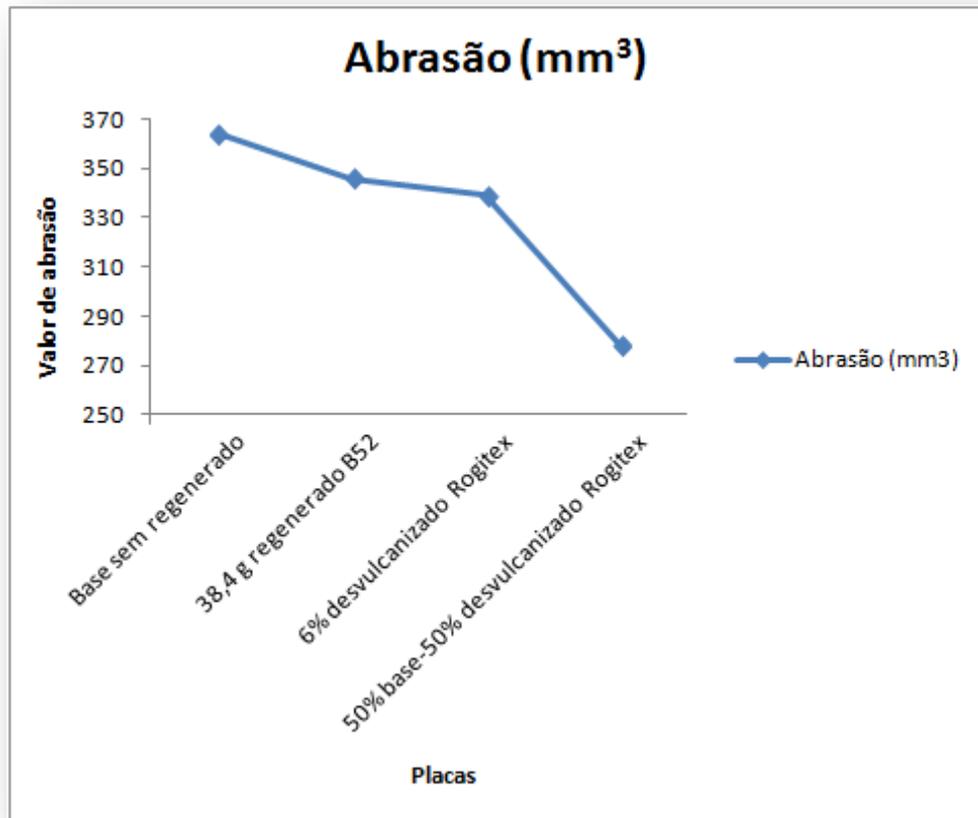


Figura 58: Resultados da abrasão do ensaio D1

Resultados do ensaio de abrasão mostraram que foi melhorada com o aumento gradual do teor de desvulcanizado.

Pode-se concluir pela observação do gráfico anterior que, pelo menos nestas circunstâncias, quanto menor é a dureza, menor será o resultado da abrasão, isto é, maior resistência da borracha quando sujeita a esta ação mecânica. Há uma melhor interação entre a matriz e a carga que facilita a reticulação permitindo maior movimentação entre moléculas, tornando a borracha menos rígida.

Em relação às amostras submetidas ao ensaio mecânico de tração, demonstra-se no gráfico seguinte as tendências:

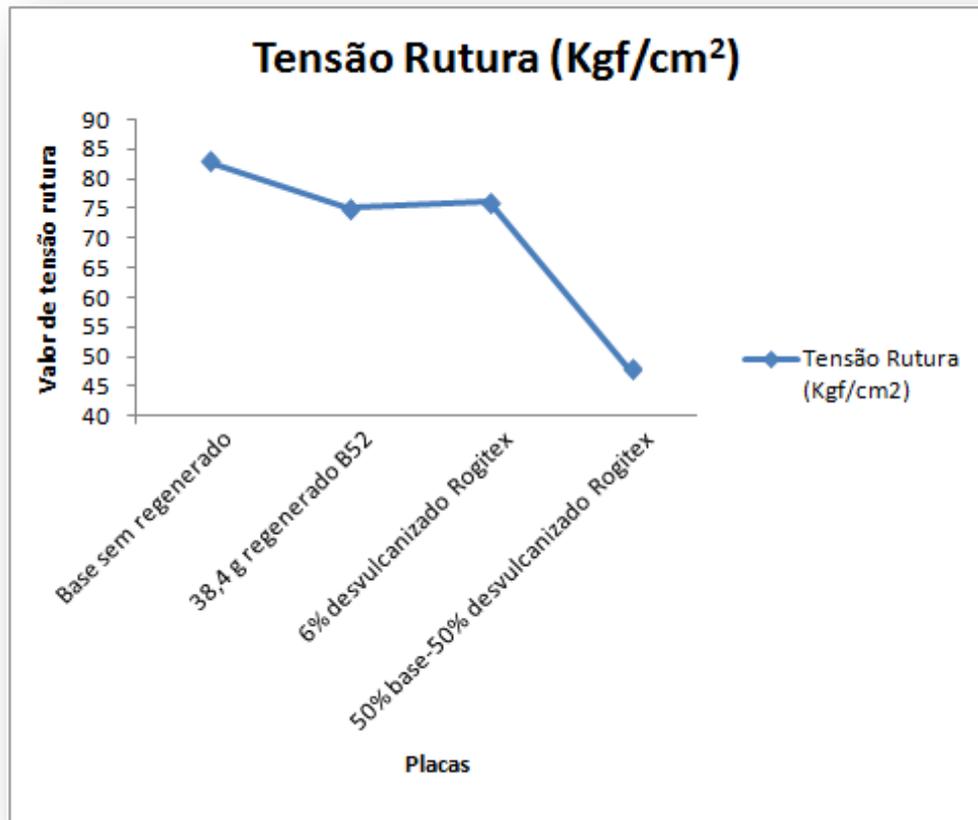


Figura 59: Resultados da tensão rutura do ensaio D1

Observa-se a evidência do baixo poder reforçante do desvulcanizado *Rogitex* em relação ao regenerado B52. O valor de tensão de rutura do composto em estudo cai praticamente para metade quando o desvulcanizado é utilizado em proporções iguais.

O comportamento da queda da tensão de rutura também pode ser atribuído à dificuldade de dispersão do desvulcanizado, que se encontra em manta e não em pó moído, já reticulado na matriz polimérica, ocasionando uma perda nesta propriedade à medida que se eleva o seu teor na mistura.

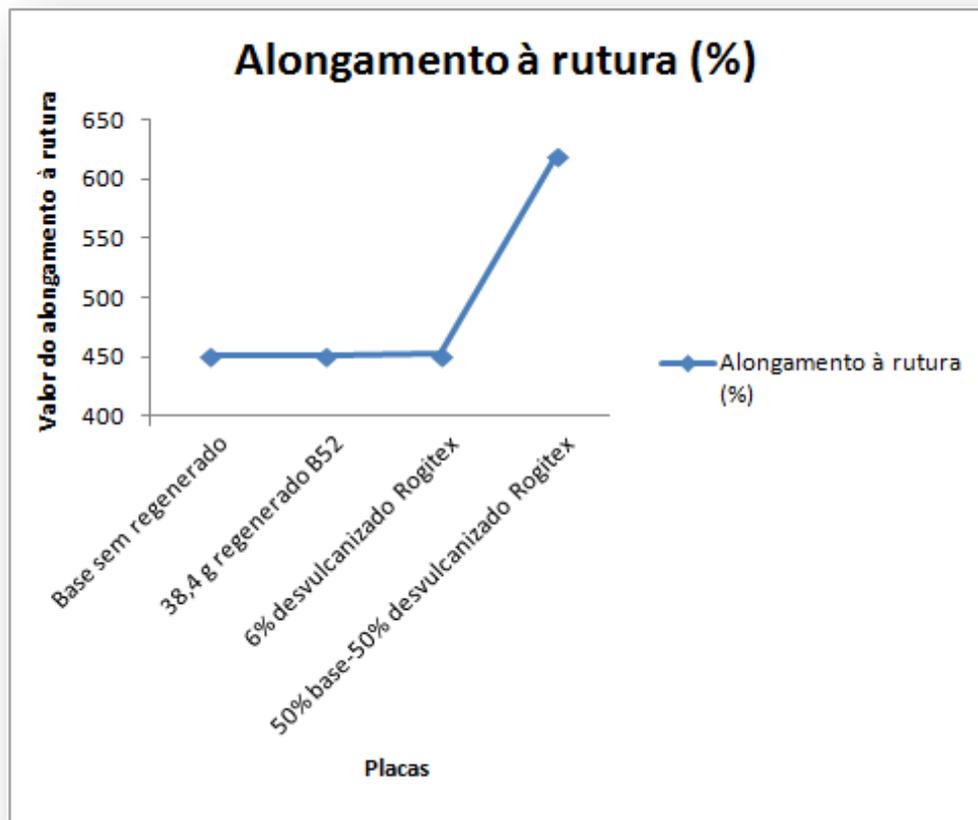


Figura 60: Resultados do alongamento à rutura do ensaio D1

Já o alongamento na rutura apresenta o comportamento inverso, devido a um menor esforço exercido pelas cargas nos compostos. As amostras D_{1,1} e D_{1,2} tiveram um menor alongamento na rutura.

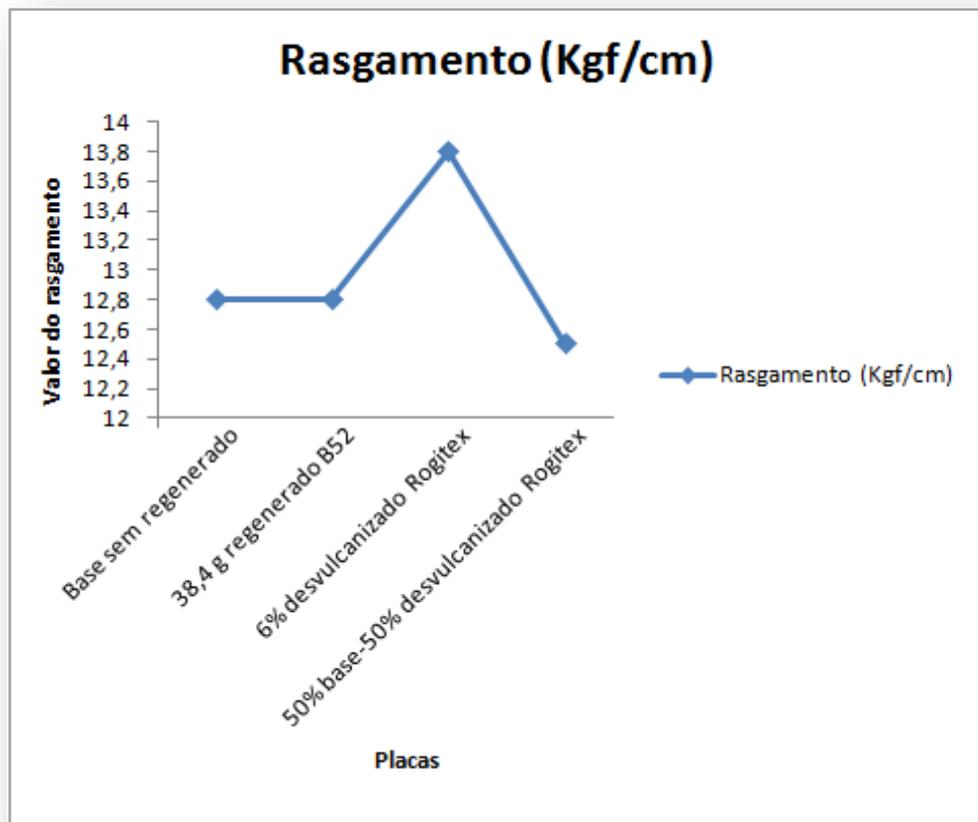


Figura 61: Resultados do rasgamento do ensaio D1

Em relação à resistência ao rasgamento esta decai com a gradual substituição dos compostos, seguindo a mesma tendência da tensão de rutura.

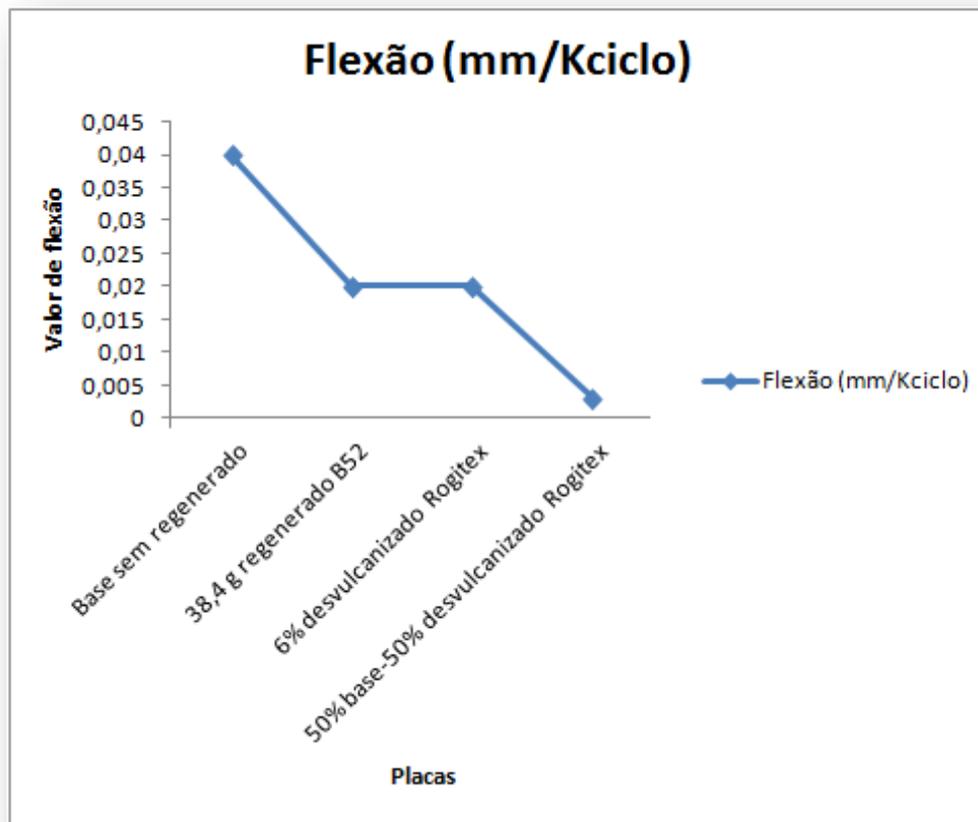


Figura 62: Resultados da flexão do ensaio D1

Observa-se pelo gráfico anterior que há uma sucessiva diminuição da resistência à flexão, isto é, a abertura do furo inicial no provete aumenta, na medida em que o teor de resíduo também aumenta. Este comportamento pode dever-se à má dispersão do resíduo na composição, não tendo sido a mais eficaz.

Como conclusão dos ensaios realizados com este material e analisando os resultados obtidos com os pressupostos aplicados, o que seria eventualmente mais viável em relação ao processo industrial era o ensaio D_{1,3}, uma vez que este é o que apresenta melhores resultados nos testes laboratoriais. Contudo, era essencial ter-se realizado uma análise de custos relativamente à aplicação deste resíduo, mas tal não foi possível uma vez que as informações técnicas relativas a este desvulcanizado eram nulas.

Para prosseguir com o trabalho, e no sentido de se testar a aplicação de um outro tipo de resíduo de restos de pneus, desta feita, usou-se uma manta de cor preta previamente desvulcanizada, aplicando-o à mesma formulação padrão, S394.02 e que poderá vir a ser de grande interesse para a empresa na otimização dos custos de produção.

6.7.8.2. Ensaio com desvulcanizado de pneu "F28" e formulação S394.02

O desvulcanizado *F28*, proveniente da indústria de pneus, foi fornecido em manta pela empresa *Saptec*, conforme se pode observar pela figura 63. A ficha técnica relativa a este material encontra-se no anexo B.3.



Figura 63: Desvulcanizado de pneu *F28*

Este ensaio teve como objetivo incorporar um material reaproveitado da indústria de pneus, passando por um processo chamado desvulcanização (ver 2.3) de maneira a poder ser usado como matéria-prima para adicionar nas formulações. O resíduo proposto pode ser utilizado como polímero ou como carga nas indústrias de borracha para calçado, sendo este o caso.

O modo de preparação das diferentes bases tomou como exemplo os métodos dos ensaios anteriores. Posto isto, encontram-se resumidos na tabela seguinte os ensaios efetuados:

Tabela 16: Ensaio E1

	Amostras			
	E _{1.1}	E _{1.2}	E _{1.3}	E _{1.4}
Base sem regenerado (g)	600	600	600	300
Regenerado B52 (g)	38,4
Desvulcanizado F28 (g)	38,4	300

O passo seguinte foi fazer a integração do material (desvulcanizado *F28*) nas novas misturas. Este processo, feito no misturador do laboratório, teve como objetivo a

incorporação do produto novo nos componentes usuais, obtendo-se assim uma massa para cada amostra.

Mais uma vez o passo seguinte foi traçar a curva reológica de cada uma das amostras ensaiadas para se decidir avançar ou não para a vulcanização e consequentes ensaios. Os valores obtidos nos reogramas foram:

Tabela 17: Resultados do reograma do ensaio E1

Reometria (175°C 6 min)	Amostras			
	E _{1.1}	E _{1.2}	E _{1.3}	E _{1.4}
ML (dN*m)	20,98	19,52	18,31	8,69
MH (dN*m)	63,30	61,41	58,13	24,91
TS₂ (min)	1,84	1,75	1,90	2,12
T90 (min)	3,57	3,69	3,92	4,67

Para uma melhor visualização, na figura 64 nota-se que o aumento no teor de desvulcanizado *F28*, em substituição ao regenerado, provoca uma diminuição no valor de ML, sendo bastante acentuada para o ensaio E_{1.4}, onde se usam proporções iguais de base e desvulcanizado *F28*. Este resultado é interessante em termos de processamento, porque torna mais fácil moldar a borracha quando aquecida no formato do molde ao qual o composto é destinado.

Já o MH seguiu a mesma tendência. Para todas as amostras do ensaio E1, houve uma diminuição deste parâmetro. Este valor está associado à rigidez do material, e indica que a substituição do regenerado pelo desvulcanizado *F28* nas mesmas percentagens, prejudica a rigidez do material, diminuindo-a, tendendo a piorar bastante conforme se observa no E_{1.4}.

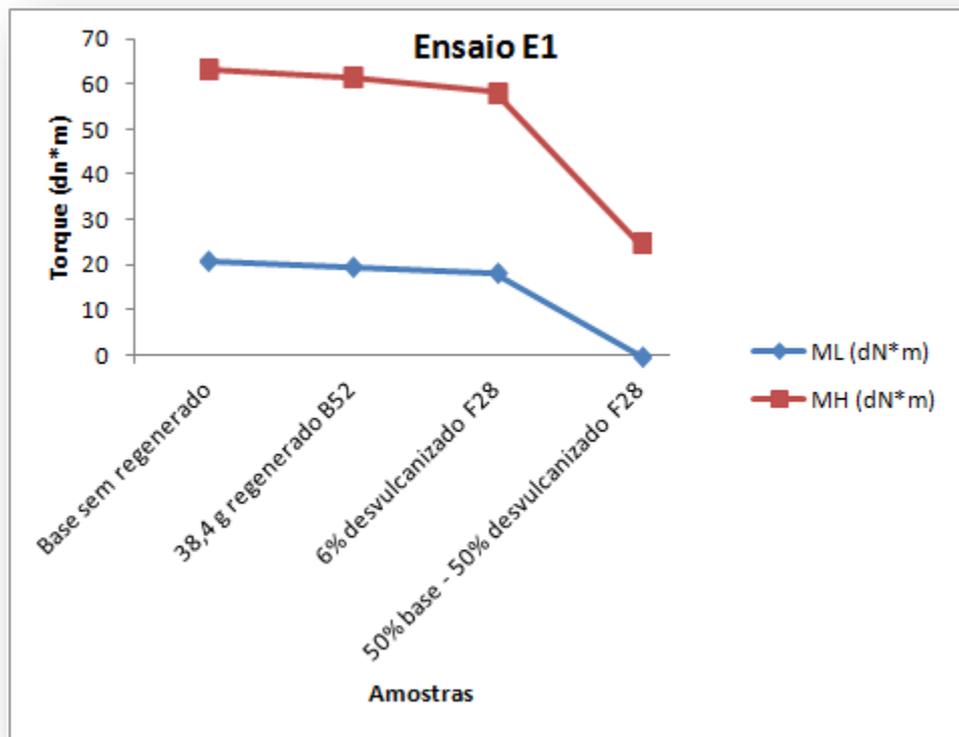


Figura 64: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio F1

Já o TS_2 e o T_{90} , tempo de pré vulcanização e de vulcanização respetivamente, tornam-se menos acelerados com o aumento da percentagem de desvulcanizado *F28*, figura 65. Do ponto de vista do processo, este resultado não é interessante, pois representa um tempo maior de vulcanização do composto, acarretando diminuição de produtividade.

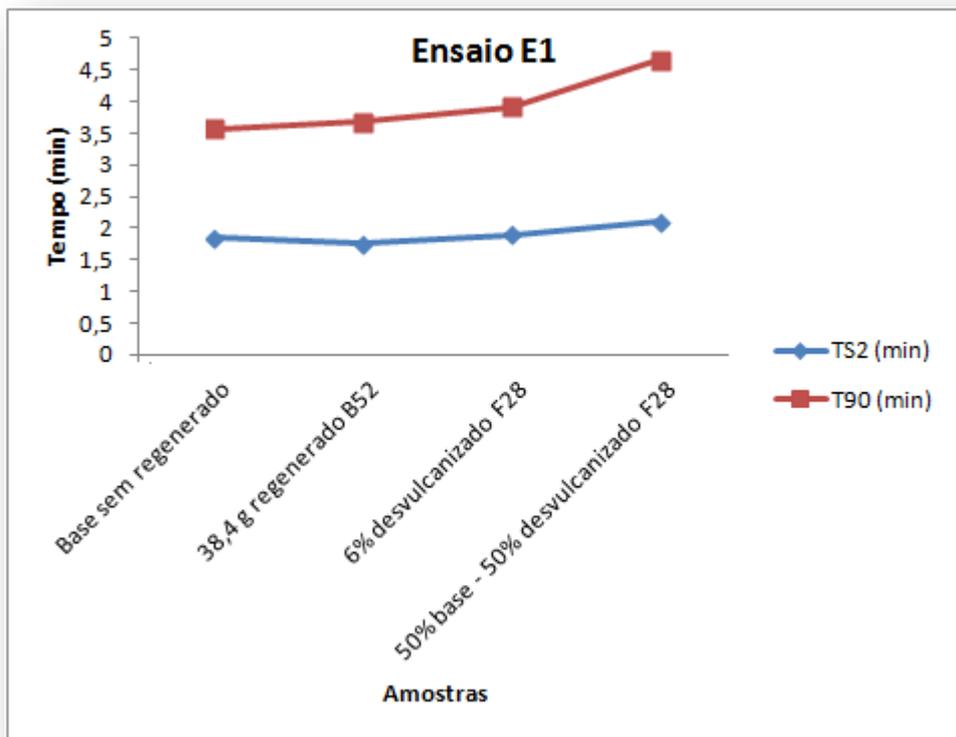


Figura 65: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio E1

Após ensaio reométrico, observou-se que a curva respeitante à amostra que continha 50% de base mais 50% de desvulcanizado F28, E_{1.4}, indicava uma curva muito baixa e pouco acentuada, característica da não-vulcanização. Pode-se afirmar que a quantidade de aceleração adicionada na base e com as condições definidas neste ensaio, não foram suficientes. Repetiu-se o ensaio, misturando novamente, mas agora colocando o dobro da aceleração inicialmente presente. Este novo ensaio, E_{1.5}, teve como propósito otimizar o grau de vulcanização desta mistura, até então não vulcanizada nas perfeitas condições. No que concerne a este resultado, pode-se afirmar que a adoção de uma quantidade de aceleração dobro da inicial é favorável à vulcanização. A curva torna-se mais acentuada, porém mantém-se um pouco baixa (baixa resistência ao torque, logo a borracha não tinha dureza suficiente). Não obstante da dureza ser relativamente baixa, decidiu-se continuar a trabalhar com este produto até à obtenção dos valores dentro da normalidade para esta formulação.

Optou-se então por aumentar a dureza através da diminuição da percentagem em phr do polímero (40%) e conseqüente aumento da percentagem em phr de resina SB80 (60%).

Realizou-se mais uma vez nova mistura, desta feita com vista a alcançar o ensaio E_{1.6}, e depois disso, novo reograma para verificar a forma da curva e também a

dureza. O valor obtido foi de 80 Sh A, valor este que continua baixo para os padrões comumente usados. Posto isto, e com o reograma do último ensaio mantendo a curva muito baixa, pouca resistência ao torque logo viscosidade baixa, decidiu-se acertar este parâmetro, retirando toda a resina de hidrocarbonetos presente na formulação uma vez que esta tem influência direta na viscosidade da mistura (aumentando ou diminuindo) e usar apenas resina SB80 (100%), de maneira a subir a curva reométrica. Fez-se também novo acerto de dureza. O resultado obtido, $E_{1.7}$, para a dureza, com estas modificações, já se encontrava dentro da gama permitida, dando assim por concluído o acerto da mesma. Já em relação ao tipo de curva obtido, esta subiu ligeiramente os seus valores, no entanto por questões técnicas, fez-se novo acerto, $E_{1.8}$, usando 85% de resina SB80 e 15% de polímero base, dando depois como concluídos os ensaios físico mecânicos.

Propriedades físicas e mecânicas

Relativamente às propriedades físicas e mecânicas das diferentes amostras ensaiadas, obtiveram-se valores um pouco díspares, todos eles estão resumidos na tabela 17.

Tabela 18: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio E1

	Placas							
	$E_{1.1}$	$E_{1.2}$	$E_{1.3}$	$E_{1.4}$	$E_{1.5}$	$E_{1.6}$	$E_{1.7}$	$E_{1.8}$
Dureza (ShA)	91	91	90	70	80	94	97
Densidade (g/cm³)	1,27	1,27	1,27	1,21	1,21	1,23	1,25
Abrasão (mm³)	382	401	385	389	488	462
Tensão Rutura (Kgf/cm²)	76	71	75	84	82
Alongamento à rutura (%)	467	467	515	505	195
Rasgamento (Kgf/cm)	11,8	12,6	13,4	5,4	5,4
Flexão (mm/Kciclo)	0,03	0,012	0,012	0,009	0,116	Partiu

A densidade dos compostos manteve-se constante nas amostras $E_{1.1}$, $E_{1.2}$ e $E_{1.3}$ 1,27g/cm³, tendo uma diminuição de valor nas amostras $E_{1.5}$ e $E_{1.6}$, passando para 1,21 g/cm³. A diminuição de densidade, mesmo com o aumento na quantidade de desvulcanizado F28, pode ser devido ao baixo poder reforçante deste material. As cadeias poliméricas possuem maior liberdade e o composto não assume um comportamento mais rígido. A presença de humidade no resíduo, mesmo em baixas concentrações, pode também ter contribuído para estes resultados.

São apresentados de seguida os gráficos relativos aos ensaios realizados para uma melhor compreensão dos resultados.

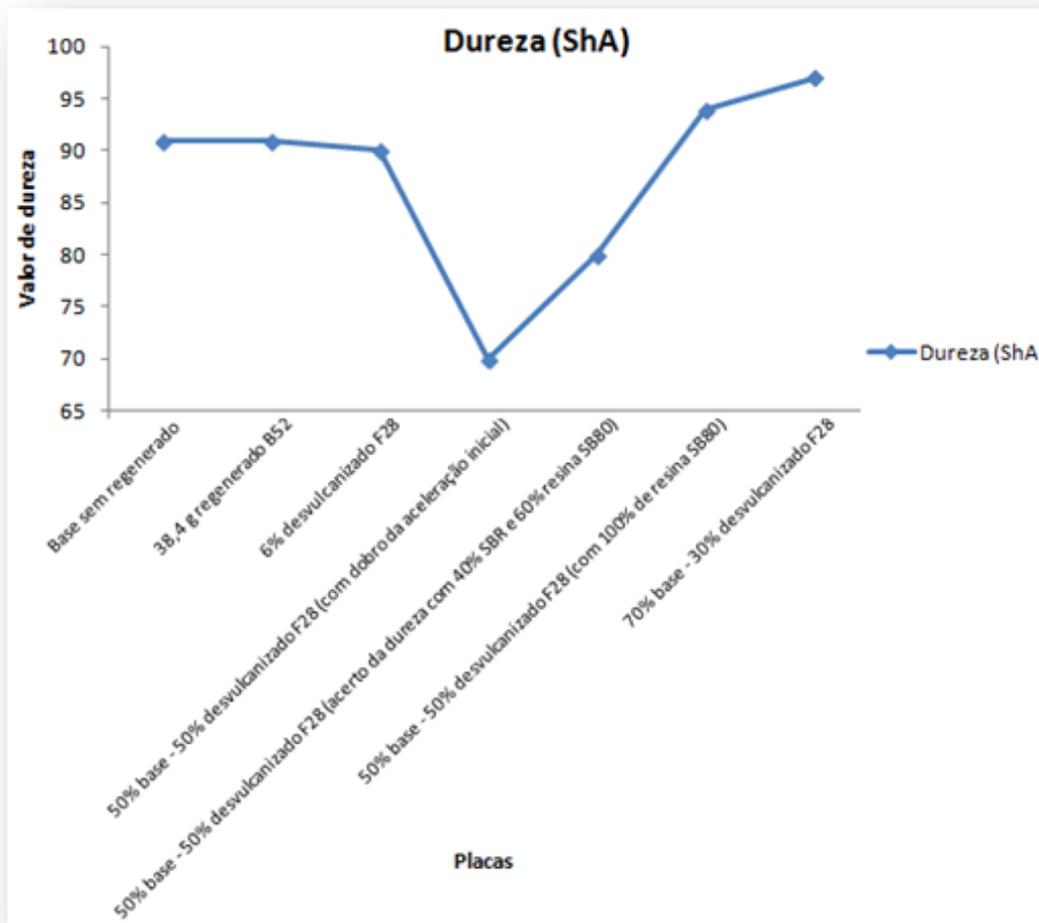


Figura 66: Resultados da dureza do ensaio E1

Pelo gráfico anterior, concluiu-se que nas três primeiras amostras praticamente não houve alteração do valor de dureza, sendo que ocorre uma diminuição brusca do valor no ensaio E_{1.4} quando são usadas iguais percentagens de base e de resíduo desvulcanizado F28. Conforme se vê, a combinação deste resíduo em pequenas quantidades apresenta bons resultados, já a adição de quantidades maiores do material prejudica a dureza. No entanto, para as restantes amostras, fez-se o ajuste da propriedade dureza, através da diminuição da percentagem do polímero presente e consequente aumento da percentagem de resina SB80, tendo-se obtido resultados satisfatórios com esta mudança como se verifica pelo gráfico.

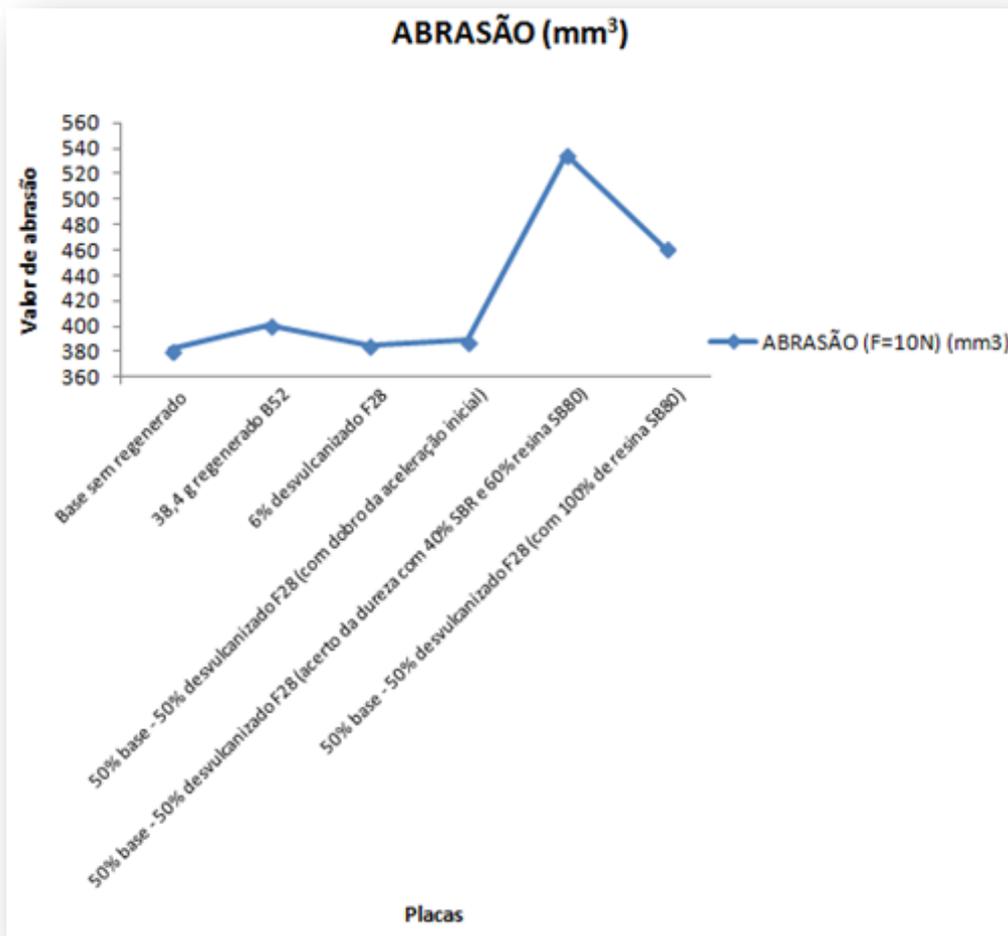


Figura 67: Resultados da abrasão do ensaio E1

Resultados do ensaio de abrasão mostram que esta resistência apresenta pior resultado com a utilização do desvulcanizado *F28* na percentagem habitual do regenerado, isto é, 38,4 g e, o aumento gradual do teor de resíduo na base provoca uma subida do valor desta propriedade. Este resultado não é todo interessante, uma vez que de acordo com a norma, o valor não deve ultrapassar os 400 mm³.

Para os dois últimos ensaios, este valor subiu abruptamente, devido ao facto de se ter aumentado a percentagem de resina no composto. Esta resina leva a um aumento da dureza e consequentemente a resistência à abrasão é menor, havendo um desgaste maior da borracha.

Os restantes ensaios encontram-se seguidamente, também em forma de gráficos, para melhor visualização das tendências obtidas.

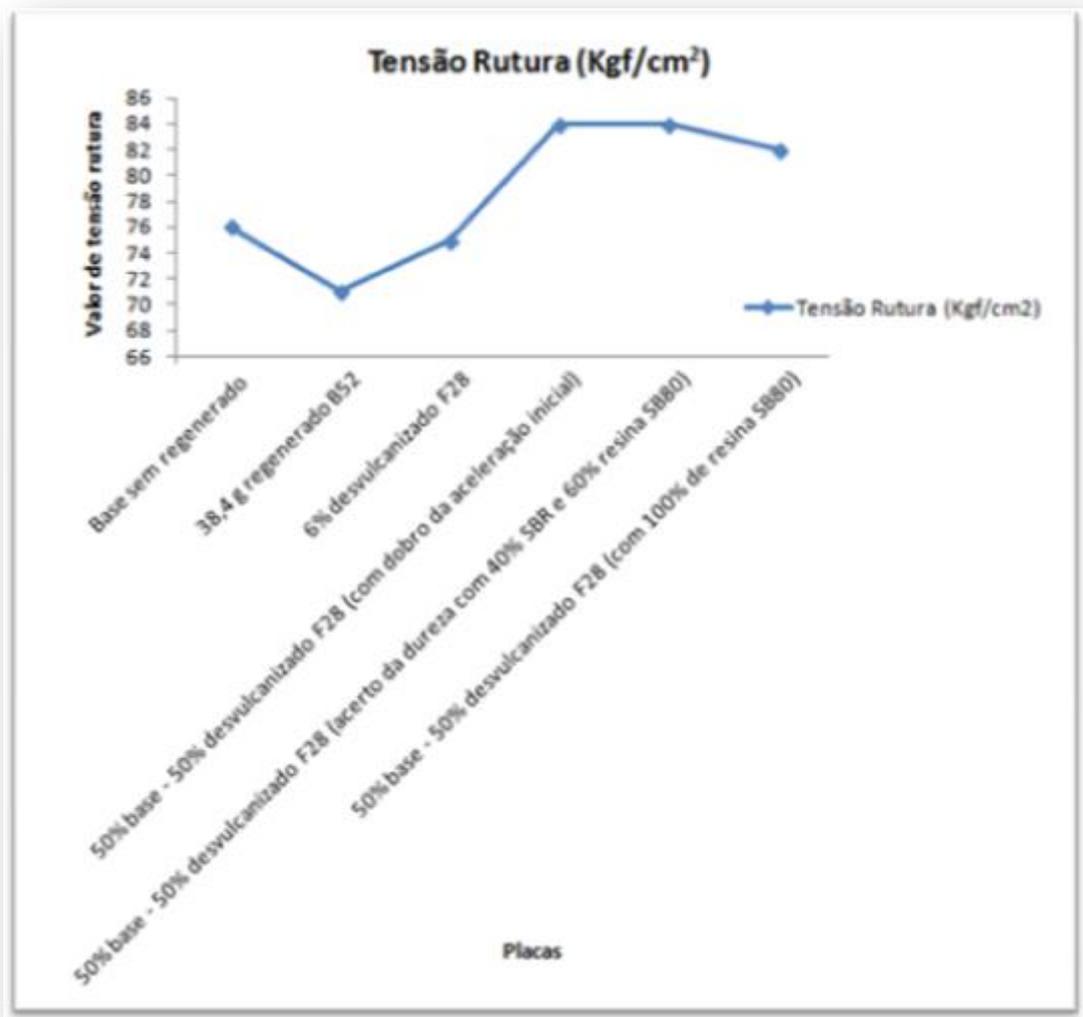


Figura 68: Resultados da tensão rutura do ensaio E1

Em relação às amostras submetidas ao ensaio mecânico de tração, observa-se a evidência do alto poder reforçante do resíduo de desvulcanizado *F28* em relação ao regenerado habitualmente usado. O valor de tensão de rutura do composto em estudo aumenta significativamente quando o desvulcanizado *F28* é utilizado em proporções iguais ou superiores ao regenerado B52.

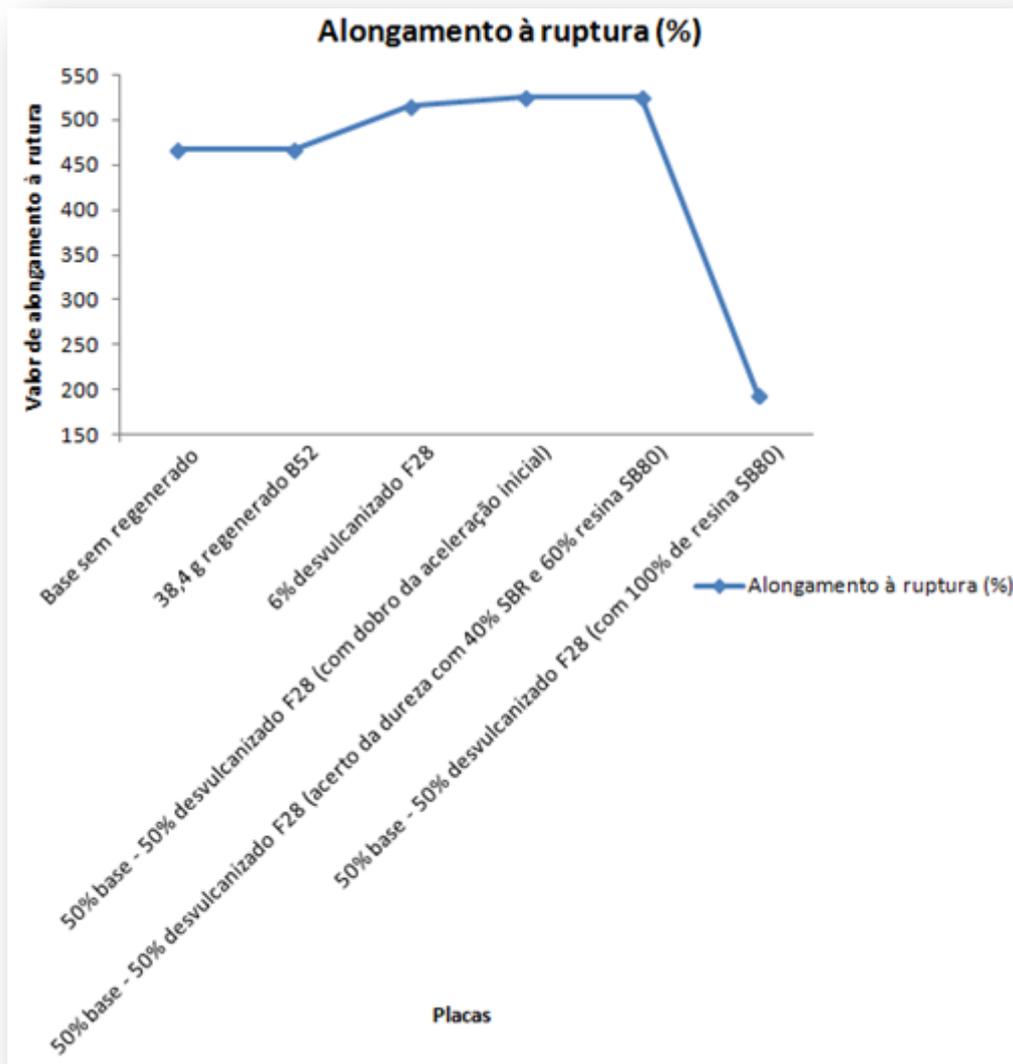


Figura 69: Resultados do alongamento à rutura do ensaio E1

Já o alongamento na rutura apresenta o mesmo comportamento, devido a um maior esforço exercido pelas cargas nos compostos.

O último ensaio tem uma quebra muito grande neste valor provavelmente devido à má dispersão da carga (resíduo desvulcanizado *F28*) na matriz polimérica, devido ao facto deste produto se apresentar na forma de manta e não em pó moído.

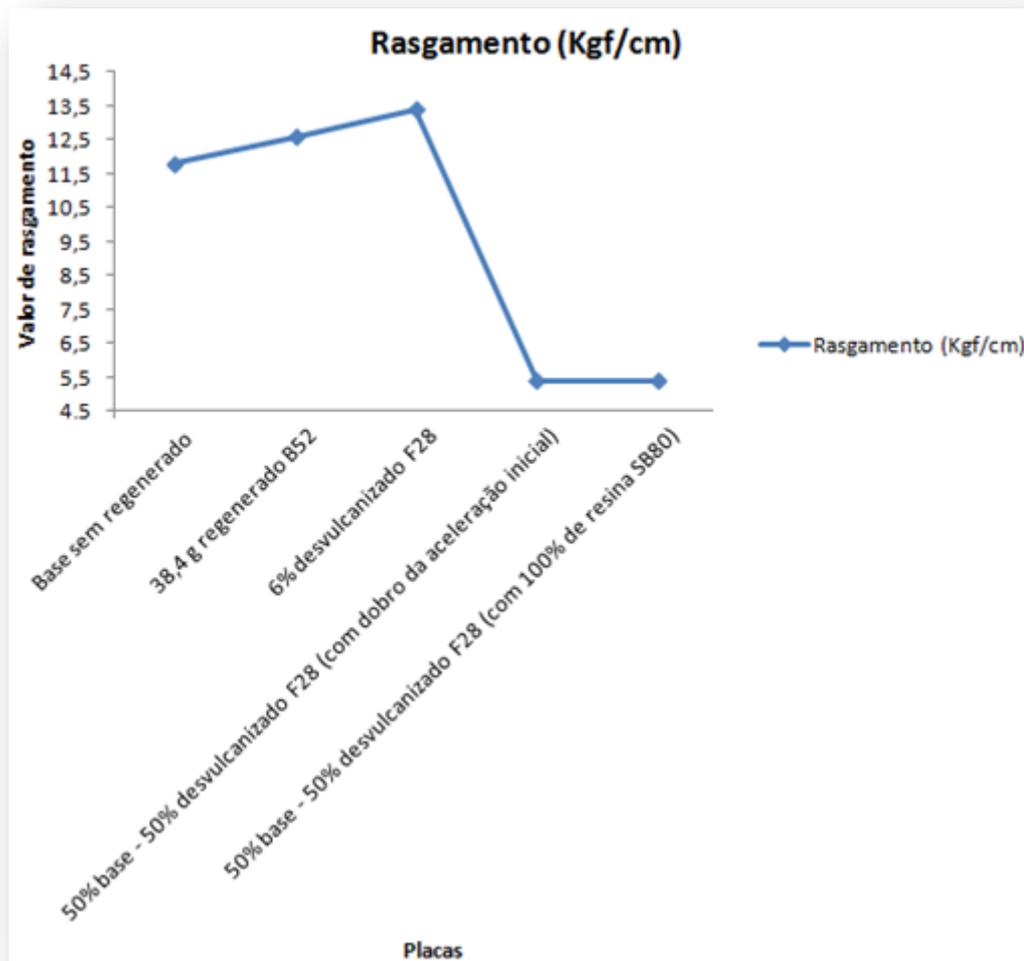


Figura 70: Resultados do rasgamento do ensaio E1

A resistência ao rasgamento é favorável com a utilização do resíduo em baixas quantidades, tendo sofrido uma queda abrupta de valor quando são usadas idênticas percentagens de base e resíduo.

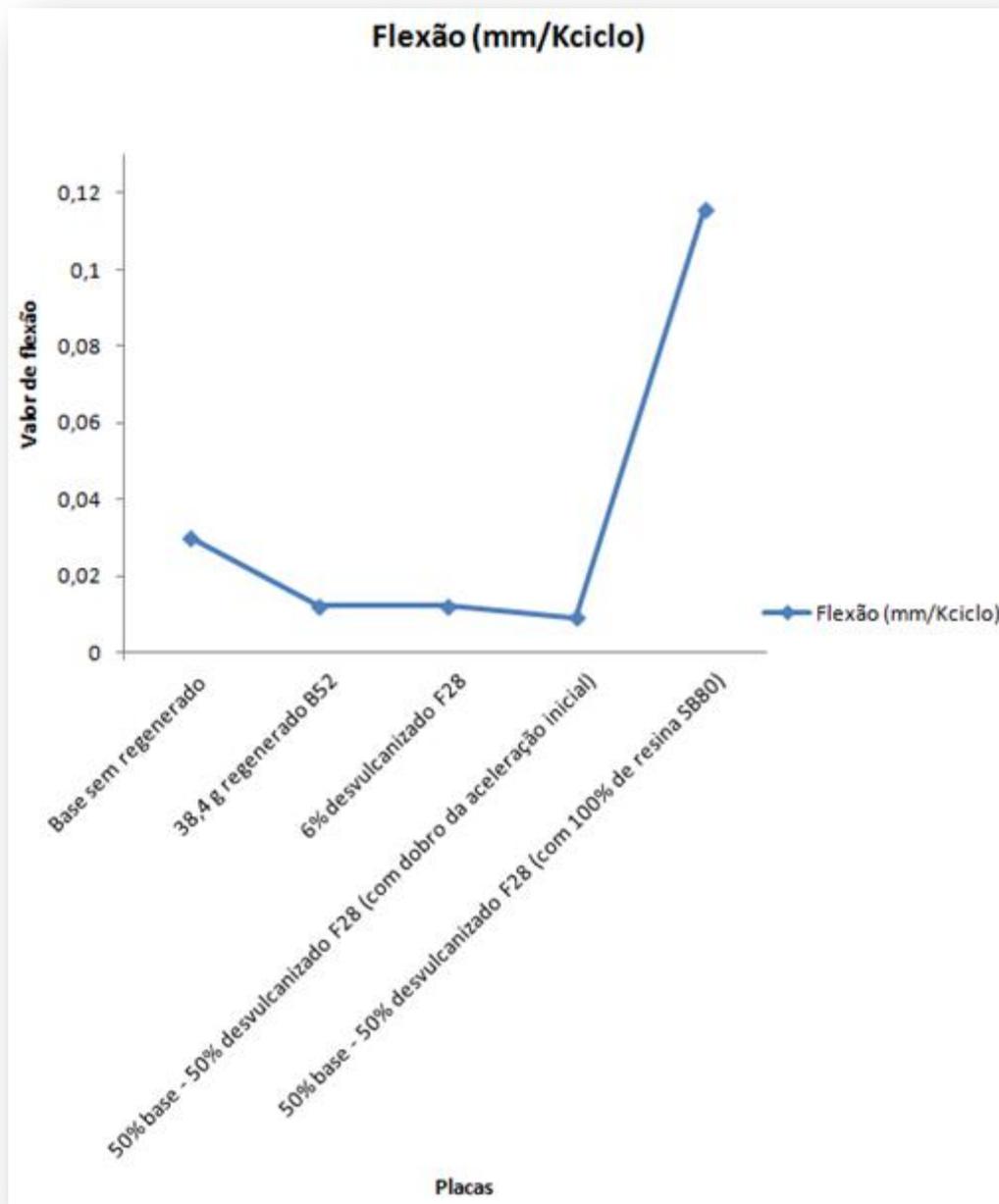


Figura 71: Resultados da flexão do ensaio E1

Observa-se pelo gráfico anterior que ocorre uma diminuição acentuada da resistência à flexão com o uso em partes iguais do resíduo e da base, isto é, a abertura do furo inicial no provete aumenta muito, à medida que o teor de resíduo na matriz também aumenta. Este comportamento pode dever-se à má dispersão do resíduo na composição polimérica, não tendo sido a mais eficaz. Os valores obtidos nos dois últimos ensaios tornam a utilização com estas condições, inviável.

Como conclusão do uso deste resíduo e analisando os resultados obtidos nesta conjectura, o que seria mais viável em relação ao processo industrial era o ensaio E_{1.3}, uma vez que este apresenta melhores resultados nos testes físico mecânicos.

Fez-se igualmente uma análise de custos relativamente à aplicação deste resíduo. Mais à frente será analisado com mais detalhe esta situação relativamente aos custos inerentes a este material.

No ensaio seguinte e para comprovar se a forma física do resíduo influenciava a incorporação deste produto na formulação base, testou-se a aplicação de um outro tipo de resíduo de restos de pneus, desta feita, um pó preto previamente desvulcanizado e moído, aplicou-se o mesmo à formulação padrão S394.02, realizaram-se os ensaios laboratoriais e ponderou-se o caso deste vir a ser de grande interesse para a empresa na otimização dos custos de produção.

6.7.8.3. Ensaio com pó desvulcanizado preto de pneu e formulação S394.02

Antes de se proceder à descrição do procedimento experimental e análise dos resultados obtidos, e uma vez que não se tinha qualquer tipo de informação relativamente a este material, achou-se por bem verificar as características granulométricas que este pó manifestava, uma vez que poderia ser determinante para os resultados os tamanhos apresentados pelos grãos da mistura.

Descreve-se de seguida o método usado para conhecer a composição em tamanho de grão da mistura.

Características granulométricas do pó de pneus

O resíduo de pó de pneus foi caracterizado quanto ao tamanho de partículas presentes na mistura. Nesta etapa analisou-se a mistura, utilizando peneiros para avaliar a distribuição de tamanho do pó ao longo do processamento.

Os peneiros foram colocados, uns sobre os outros, na ordem decrescente de abertura das malhas, e abaixo do último peneiro foi colocada uma base para recolher as partículas que não ficaram retidas. O conjunto de peneiros foi agitado mecanicamente e no final do ensaio a massa da amostra retida em cada peneiro e na base do fundo foi pesada numa balança analítica.

A granulometria do pó desvulcanizado preto de pneus, bem como a sua concentração na amostra (expressa em % retida) são apresentados nas tabelas 18 e 19 de acordo com o tamanho de grão utilizado em cada um dos ensaios (dois no total) com os peneiros.

Tabela 19: Tamanhos de partículas do resíduo do pó desvulcanizado de pneus (ensaio 1)

Peneiro	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Peso amostra (g)	% Retida
Base	336,1	336,5	0,4	0,7
1 mm	338,9	395	56,1	93,5
0,710 mm	294,5	297,4	2,9	4,8
0,600 mm	434,3	434,9	0,6	1
0,500 mm	266	266	0	0
		Total	60	100

Tabela 20: Tamanhos de partículas do resíduo do pó desvulcanizado de pneus (ensaio 2)

Peneiro	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Peso amostra (g)	% Retida
Base	336,1	337	0,9	1,5
1 mm	338,9	390,8	51,9	86,5
0,710 mm	294,5	299,5	5	8,3
0,600 mm	434,3	435,9	1,6	2,7
0,500 mm	266	266,6	0,6	1
		Total	60	100

A figura 72 traduz em gráfico os resultados anteriormente apresentados e é relativo à classificação granulométrica do pó desvulcanizado de pneus, empregue nos ensaios de agora em diante realizados com este resíduo e é expresso em % de material retido por peneiro.

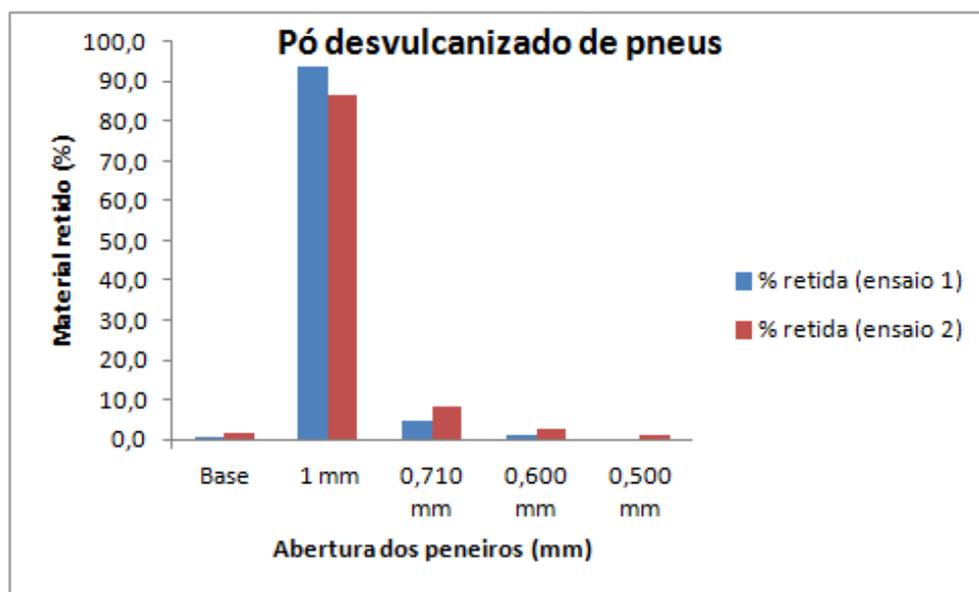


Figura 72: Frequência por tamanho de partícula de pó desvulcanizado de pneus

Em relação à caracterização granulométrica do resíduo do pó de pneus, quanto à concentração de material retido no peneiro, mostra que aproximadamente:

- 90% do resíduo de pó de solas caracterizado com tamanho de partícula menor que 1 mm, continham tamanhos superiores a essa grandeza (1 mm);
- 7% do resíduo de pó de solas continha um tamanho de partícula compreendido entre 1 e 0,710 mm;
- 1% do resíduo de pó de solas continha um tamanho de partículas compreendido entre 0,710 e 0,6 mm;
- 0,5% do resíduo de pó de solas continha um tamanho de partículas compreendido entre 0,6 e 0,5 mm;
- 1% do resíduo de pó de solas continha um tamanho de partículas inferior a 0,5 mm.

Estes resultados poderão ser interessantes do ponto de vista da análise dos resultados, na medida em que o tamanho do grão poderá afetar positiva ou negativamente a interação entre as ligações do polímero de SBR e a nova carga.

Após esta caracterização procedeu-se à execução dos ensaios programados com o pó de pneus.

O pó desvulcanizado de pneus utilizado neste ensaio foi fornecido em pó de cor preto pela empresa *Bolflex* (figura 73).



Figura 73: Pó desvulcanizado de pneu

O aspeto visual indicava que esta fração de material tinha na sua constituição partes de borracha branca e a moagem não era muito fina. Relativamente ao cheiro,

este era característico de alcatrão, talvez pelo facto de este produto ser oriundo de restos de pneus.

O uso deste material para incorporar nas formulações é considerado um aspeto bastante positivo, visando incorporar um material desvulcanizado de restos de pneus como matéria-prima de enchimento nas formulações.

O procedimento utilizado foi de encontro ao que já se tinha feito nos ensaios anteriores. Na tabela seguinte encontram-se resumidos os ensaios:

Tabela 21: Ensaio F1

Amostras							
	F_{1.1}	F_{1.2}	F_{1.3}	F_{1.4}	F_{1.5}	F_{1.6}	F_{1.7}
Base sem regenerado (g)	600	600	300	300	300	420
Pó desvulcanizado preto de pneus (g)	38,4	300	300	300	180

Excetuando o ensaio F_{1.1}, base, que já havido sido feito e do ensaio relativo ao uso de 38,4 g de pó desvulcanizado preto na base, todos os outros passaram pelo ensaio reométrico para avaliar os parâmetros ideais de vulcanização.

Os valores obtidos para estes parâmetros foram:

Tabela 22: Resultados do reograma do ensaio F1

Placas							
Reometria (175°C 6 min)	F_{1.1}	F_{1.2}	F_{1.3}	F_{1.4}	F_{1.5}	F_{1.6}	F_{1.7}
ML (dN*m)	22,35	20,51	16,75	21,51	23,03
MH (dN*m)	58,86	36,46	61,41	60,36	61,25
TS₂ (min)	1,83	1,75	1,58	1,33	1,58
T90 (min)	4,01	4,08	3,15	3,04	3,63

Traçou-se um gráfico com os valores obtidos (figura 74), e pode-se notar que o aumento no teor de pó de pneus, em substituição ao regenerado provoca uma diminuição no valor do torque mínimo. Este comportamento é indicativo do excesso de resíduo na composição, e, indica, do ponto de vista do processamento, que fica mais dificultada a dispersão da borracha quando aquecida no formato do molde ao qual o composto será destinado.

O torque máximo MH está relacionado à formação de ligações cruzadas. Os resultados lidos na tabela para esse parâmetro indicam um decréscimo de MH com o aumento de resíduo, relacionado à diminuição do teor da borracha virgem onde as

ligações cruzadas estão a ser formadas. Pode-se do mesmo modo observar pelo gráfico que houve uma diminuição acentuada deste valor no ensaio $F_{1,4}$. Este valor está associado à rigidez do material, pressupondo-se por isso que a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de pneus com as condições primeiramente expostas diminui fortemente a rigidez do material.

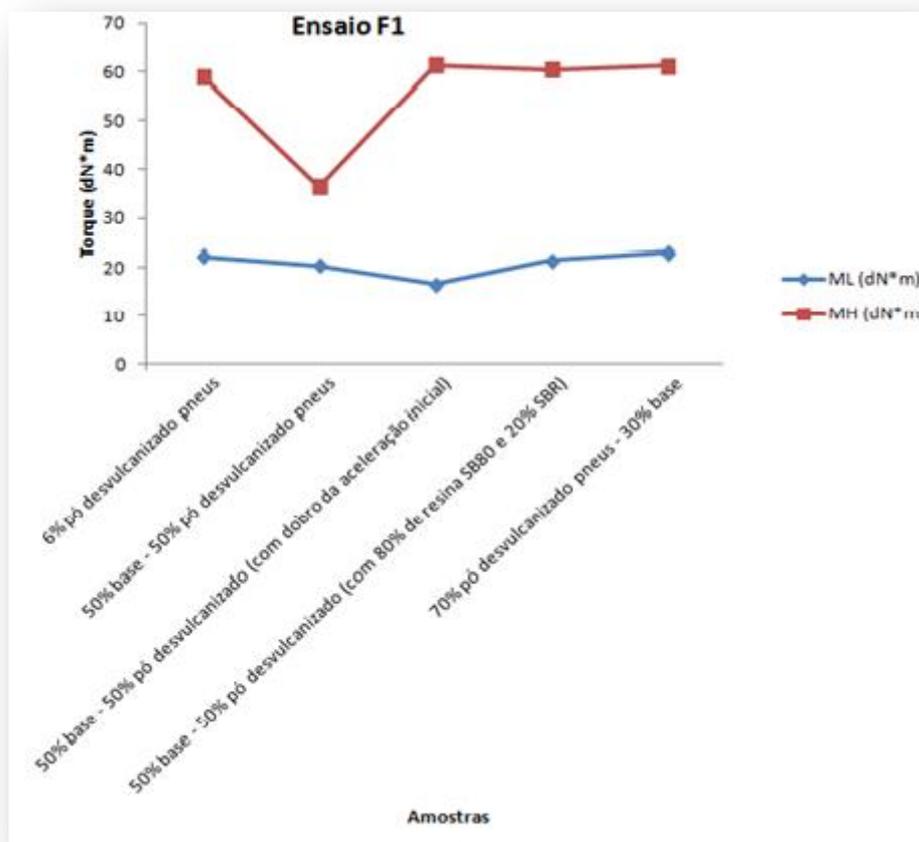


Figura 74: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio F1

Os resultados obtidos dos tempos de pré vulcanização, que asseguram o tempo de segurança de processo, isto é, o tempo limite para o início da formação de ligações cruzadas, são os esperados uma vez que no resíduo há a presença do sistema de aceleração residual. Esses resultados permitem que os artefactos sejam obtidos em menos tempo, quando a comparação é feita com as formulações sem resíduo, levando dessa forma a uma economia no processo. A vulcanização torna-se ligeiramente menos acelerada com o aumento da percentagem de pó desvulcanizado de pneus, ensaio $F_{1,4}$. Este resultado não é de todo benéfico, pois assim é despendido um maior tempo para vulcanizar o composto, o que do ponto de vista industrial, diminui a produtividade.

Para uma melhor visualização dos resultados, apresenta-se de seguida a figura 75:

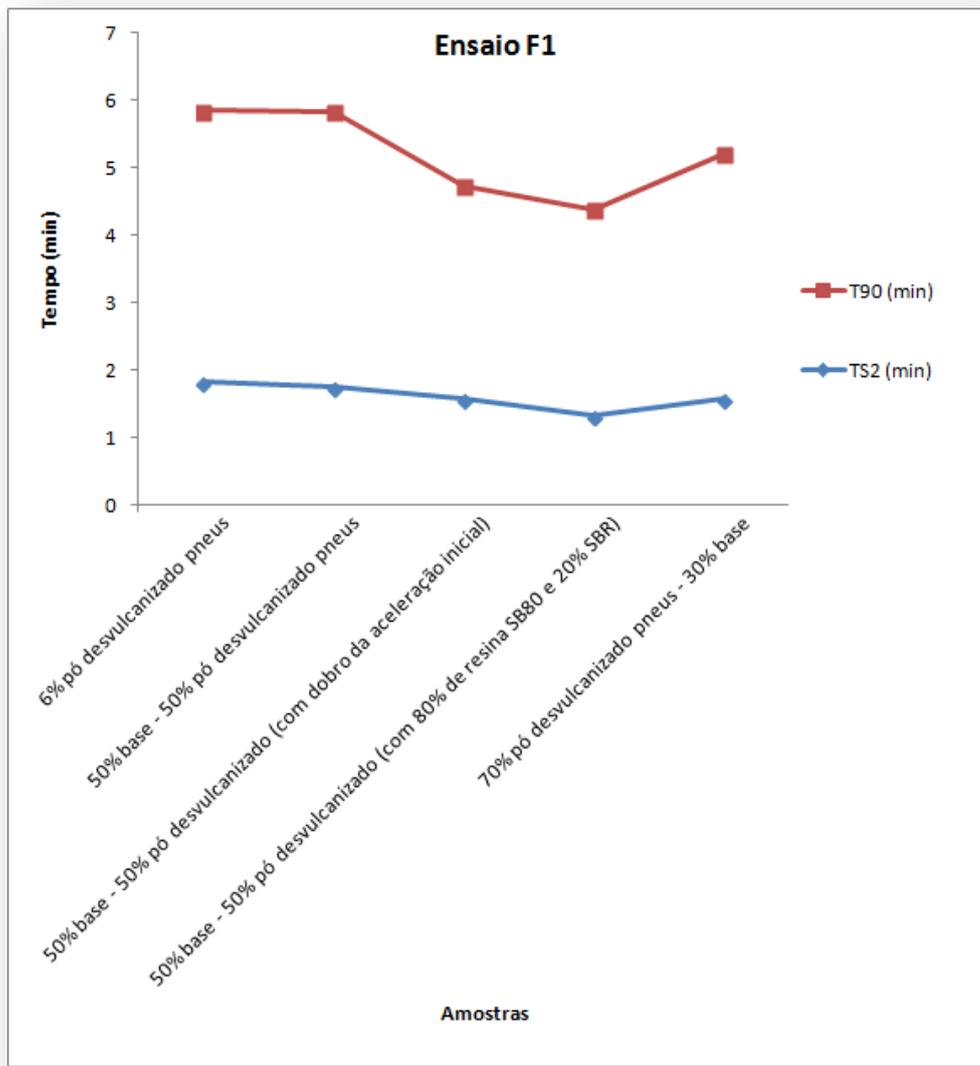


Figura 75: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio F1

Após o ensaio reométrico, observou-se que a curva relativa ao ensaio $F_{1,4}$, estava muito baixa, indicando uma viscosidade baixa, logo era imperativo que os resultados do torque máximo da curva reométrica aumentassem. Repetiu-se então o ensaio adicionando o dobro da aceleração, com vista a otimizar os resultados da vulcanização.

Seguindo o mesmo procedimento que anteriormente realizou-se nova mistura e respetivo reograma para verificar se as novas condições impostas iriam de encontro ao esperado. No que respeita aos resultados, a adição do dobro da quantidade de

aceleração é favorável à vulcanização. A curva torna-se mais acentuada com os valores considerados dentro da normalidade.

Apesar de aparentemente ser possível avançar para a realização dos ensaios, é essencial fazer a medição da dureza de modo a verificar-se se é necessário acertar ou não este valor. A medição da dureza no caso do ensaio F_{1.4}, mostra que esta apresentou um valor bastante baixo, 60 Sh A, valor fora da gama aceitável de trabalho (conforme tabela 5). Decidiu-se por isso alterar parte da resina de hidrocarbonetos presente na formulação uma vez que esta influencia a viscosidade da mistura e compensar o restante com o polímero base. Por fim, para haver mais um termo comparativo, fez-se um ensaio usando 70% de mistura base e apenas 30% de pó de pneus.

O desafio constante é pois favorecer as propriedades que apresentam pior desempenho, ao mesmo tempo em que se procura preservar aquelas que estão dentro dos limites aceitáveis.

Todas as outras propriedades estão resumidas na tabela que se apresenta de seguida:

Propriedades físicas e mecânicas

Estes resultados estão resumidos na tabela 22.

Tabela 23: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio F1

	Placas						
	F _{1.1}	F _{1.2}	F _{1.3}	F _{1.4}	F _{1.5}	F _{1.6}	F _{1.7}
Dureza (ShA)	95	93	60	75	93	96
Densidade (g/cm³)	1,28	1,25	1,05	1,19	1,19	1,22
Abrasão (F=10N) (mm³)	342	357	296	339	366
Tensão Rutura (Kgf/cm²)	82	73	71	55	67
Alongamento à rutura (%)	408	395	442	272	338
Rasgamento (Kgf/cm)	11,8	13,4	6,4	7,7	9,9
Flexão (mm/Kciclo)	0,06	0,04	0,004	0,141	0,16

A densidade dos compostos diminui quando se utilizam idênticas percentagens de mistura base e resíduo de pó desvulcanizado de pneu. A diminuição de densidade, mesmo com o aumento na quantidade de pó de pneu usado, pode ser explicado devido a este material ter um baixo poder reforçante, dando uma maior liberdade às

cadeias poliméricas, não conseguindo o composto assumir um comportamento mais rígido. Considera-se que a presença de humidade no produto pode também ter contribuído para tais resultados.

Em relação à dureza, nos primeiros ensaios houve uma ligeira alteração do valor, diminuindo-o ao adicionar quantidades maiores do material. Comprova-se que as tentativas de aumentar a dureza do composto revelaram-se ser as mais adequadas.

Demonstra-se imediatamente a seguir os gráficos relativos aos ensaios, começando pelo gráfico relativo à dureza.

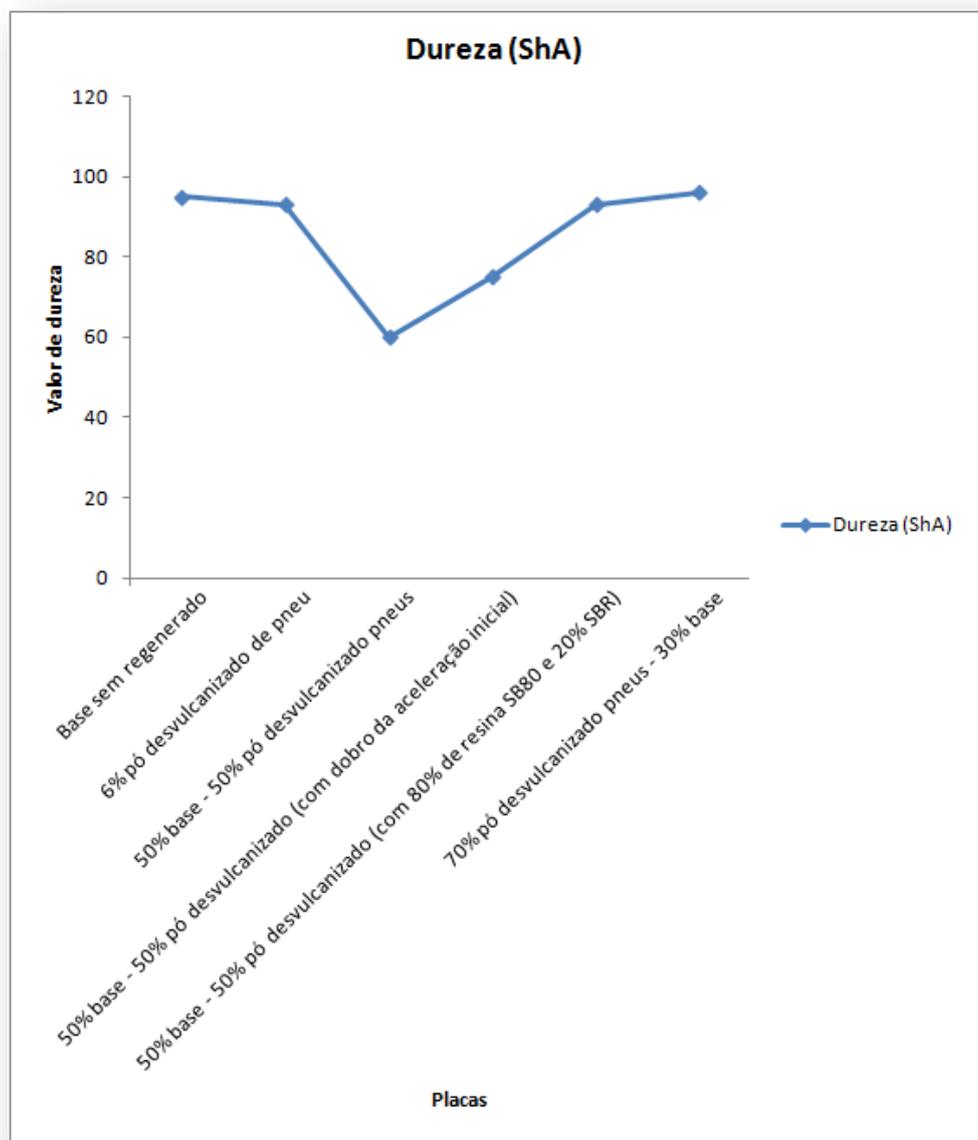


Figura 76: Resultados da dureza do ensaio F1

A dureza do composto diminui significativamente, conforme se observa, tendo depois um acréscimo nos valores devido à otimização feita, como explicado atrás.

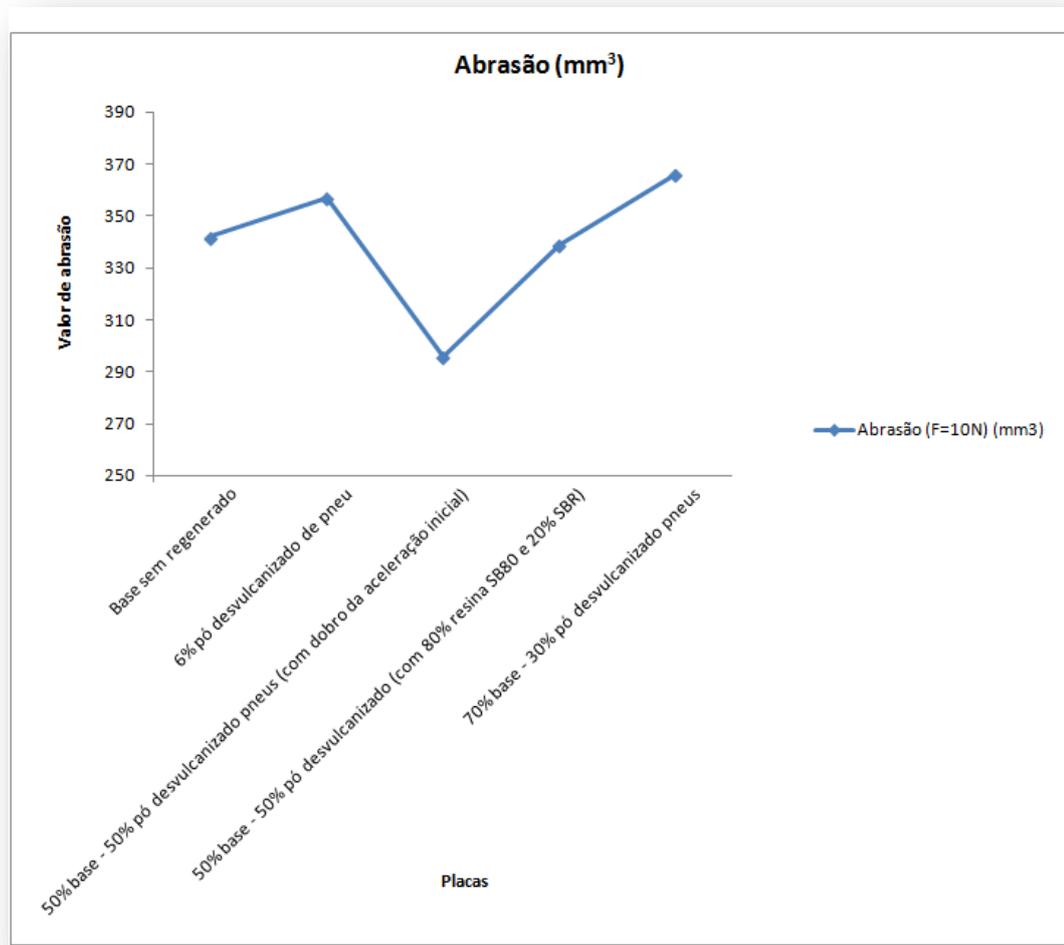


Figura 77: Resultados da abrasão do ensaio F1

Os ensaios de abrasão mostram que a resistência dos compostos melhorou com o aumento do teor de resíduo de pó de pneus na base. Houve uma melhoria no resultado desta variável, mostrando que existe uma boa interação entre a matriz polimérica e o resíduo de pó de pneus.

Os gráficos seguintes dizem respeito aos ensaios de tensão rutura e alongamento na rutura, respetivamente.

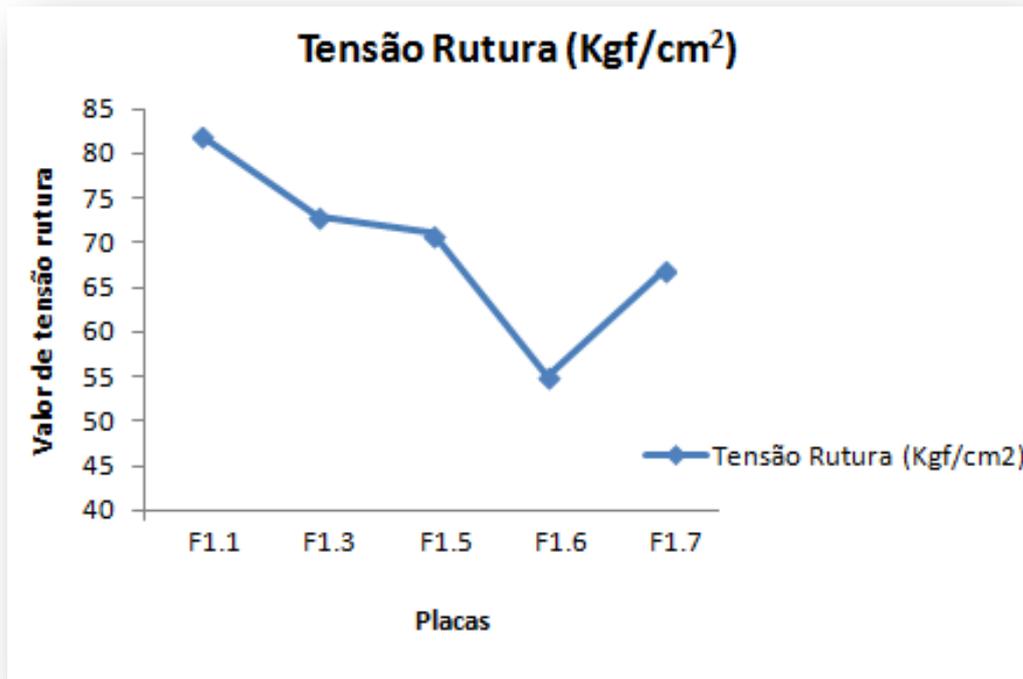


Figura 78: Resultados da tensão rutura do ensaio F1

(F_{1.1}: base sem regenerado; F_{1.3}: base com 6% de pó desvulcanizado de pneu; F_{1.5}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com dobro da aceleração inicial; F_{1.6}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e acerto de dureza com 20% de SBR e 80% de resina SB80; F_{1.7}: Mistura de 70% de base com 30% pó desvulcanizado de pneus)

Em relação às amostras submetidas ao ensaio mecânico de tração, pode-se dizer que este resíduo tem um baixo poder reforçante quando comparado com o uso de regenerado B52. As ligações cruzadas não se terão reticulado eficazmente provocando uma rutura rápida ao composto quando submetido a esta força.

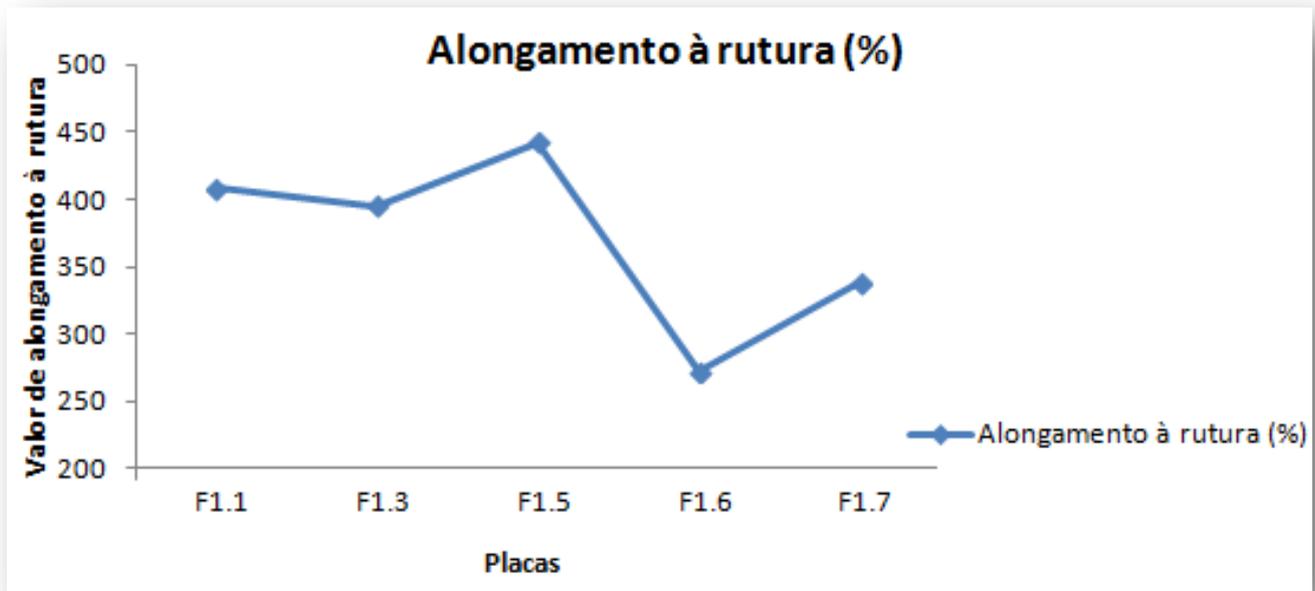


Figura 79: Resultados do alongamento à rutura do ensaio F1
(F_{1.1}: base sem regenerado; F_{1.3}: base com 6% de pó desvulcanizado de pneu; F_{1.5}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com dobro da aceleração inicial; F_{1.6}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e acerto de dureza com 20% de SBR e 80% de resina SB80; F_{1.7}: Mistura de 70% de base com 30% pó desvulcanizado de pneus)

O comportamento do alongamento à rutura é favorável indicando que pode ter havido boa dispersão do resíduo do pó de pneu na matriz polimérica.

Seguidamente apresenta-se os gráficos relativos ao rasgamento e flexão deste ensaio:

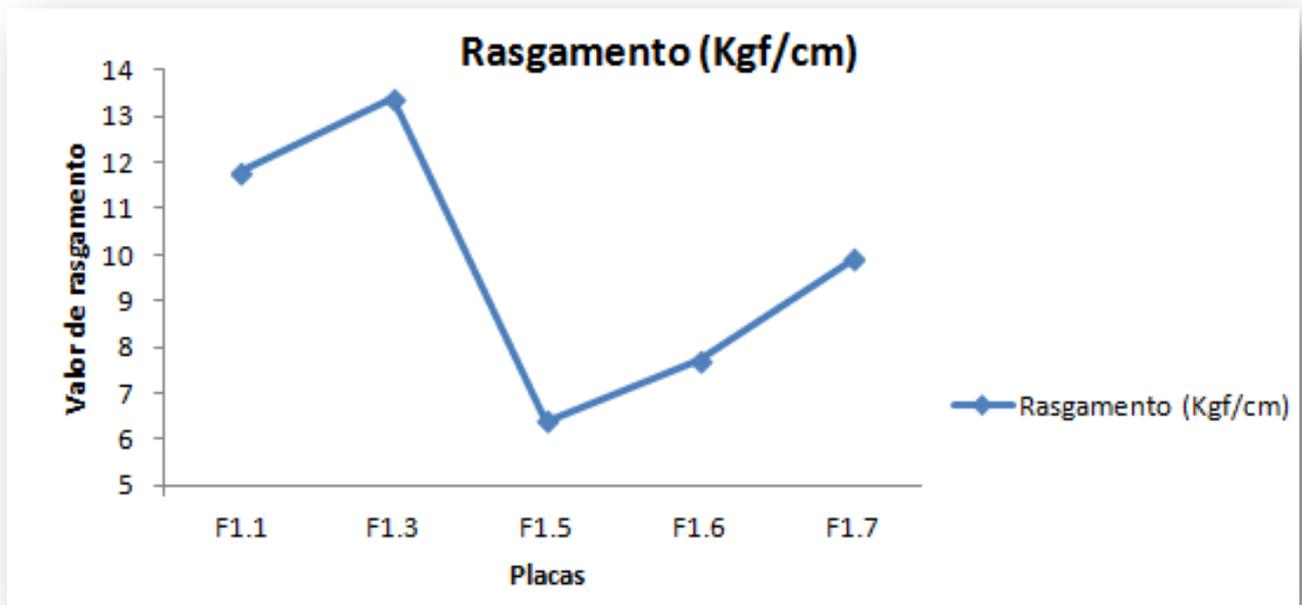


Figura 80: Resultados do rasgamento do ensaio F1
(F_{1.1}: base sem regenerado; F_{1.3}: base com 6% de pó desvulcanizado de pneu; F_{1.5}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com dobro da aceleração inicial; F_{1.6}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e acerto de dureza com 20% de SBR e 80% de resina SB80; F_{1.7}: Mistura de 70% de base com 30% pó desvulcanizado de pneus)

Relativamente à resistência ao rasgamento, com a utilização dos compostos na mesma proporção, os valores tiveram uma queda nos três últimos ensaios apesar de ainda se encontrarem dentro dos limites estabelecidos, tornando a utilização nestas condições viável.

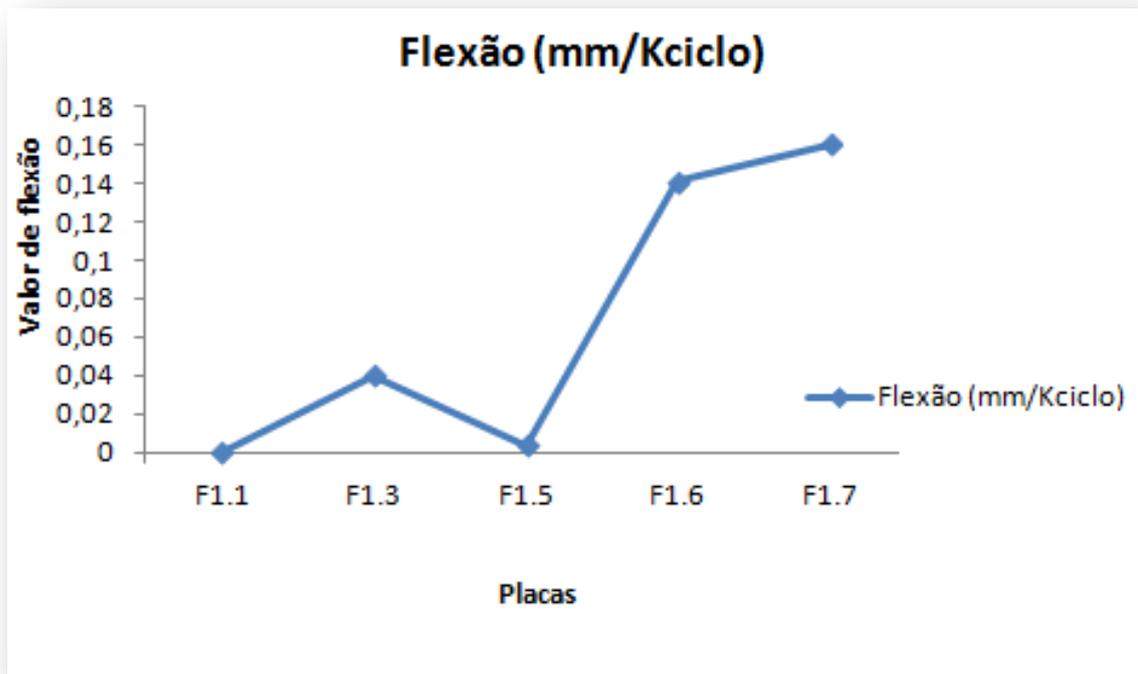


Figura 81: Resultados da flexão do ensaio F1

(F_{1.1}: base sem regenerado; F_{1.3}: base com 6% de pó desvulcanizado de pneu; F_{1.5}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com dobro da aceleração inicial; F_{1.6}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e acerto de dureza com 20% de SBR e 80% de resina SB80; F_{1.7}: Mistura de 70% de base com 30% pó desvulcanizado de pneus)

A diferença no comportamento descrito pelo gráfico anterior pode dever-se à má dispersão do resíduo na composição. No entanto, quando se alteram as condições da mistura, os valores para a flexão crescem subitamente. Este comportamento, nestes ensaios, pode ser atribuído a ter havido uma melhor dispersão do resíduo na matriz polimérica.

Concluindo o estudo com este resíduo, e analisando os resultados dos ensaios físico mecânicos, o ensaio que seria mais viável em termos do processo industrial era o ensaio F_{1.6}, usando 50% de resíduo e 50% de mistura base, uma vez que este é o que apresenta, em termos globais, melhores resultados nos testes efetuados.

Foi também feita uma análise de custos relativamente à aplicação deste resíduo, e mais à frente, noutro ponto, será analisado com mais detalhe esta situação relativamente aos custos associados a este material.

Para dar continuidade ao trabalho, decidiu-se estudar a aplicação deste mesmo resíduo de pó de pneus, mas desta feita aplicando-o à outra formulação padrão, C121.02 para se ter um termo comparativo das propriedades gerais.

6.7.8.4. Ensaio com pó desvulcanizado preto de pneu e formulação C121.02

O pó desvulcanizado de pneus utilizado neste ensaio foi exatamente o mesmo utilizado no ensaio com a formulação S394.02.

O procedimento utilizado foi de encontro ao que já se tinha feito nos ensaios anteriores. Na tabela seguinte encontram-se resumidos os ensaios:

Tabela 24: Ensaio F2

Amostras							
	F _{2.1}	F _{2.2}	F _{2.3}	F _{2.4}	F _{2.5}	F _{2.7}	F _{2.8}
Base sem regenerado (g)	600	300	300	300	300	300	420
Pó desvulcanizado preto de pneus (g)	300	300	300	300	300	180

Realizou-se, como nos casos anteriores, o ensaio reométrico de cada uma das amostras, para avaliar os parâmetros ideais de vulcanização.

Os valores obtidos para estes parâmetros foram:

Tabela 25: Resultados do reograma do ensaio F2

Placas							
Reometria (175°C 6 min)	F _{2.1}	F _{2.2}	F _{2.3}	F _{2.4}	F _{2.5}	F _{2.6}	F _{2.7}
ML (dN*m)	16,48	17,73	15,28	13,86	18,84	23,23	25,13
MH (dN*m)	75,79	44,76	61,59	62,14	66,65	66,47	73,03
TS ₂ (min)	2,32	1,66	1,47	1,61	1,95	1,53	2,20
T90 (min)	3,57	3,11	2,99	3,1	3,45	3,51	4,32

Para melhor visualização, traçou-se um gráfico com os valores obtidos (figura 82), e pode-se notar que o aumento no teor de pó de pneus, em substituição ao regenerado B52 provoca um aumento no valor do ML (torque mínimo). Este comportamento indica que a dispersão da borracha está mais facilitada, quando aquecida no formato do molde laboratorial.

Os resultados do torque máximo expostos na tabela indicam um decréscimo de MH com o aumento da percentagem de resíduo na base, relacionado à diminuição do teor da borracha virgem onde as ligações cruzadas estão a ser formadas.

Pode-se do mesmo modo, observar pelo gráfico seguinte que houve uma diminuição acentuada deste valor no ensaio F_{2.2}. Este valor está associado à rigidez do material, pressupondo-se por isso que a substituição do regenerado B52 pelo pó

desvulcanizado de pneus com as condições primeiramente expostas, diminui fortemente a rigidez do material. Para além disso, pode-se afirmar pelo valor obtido, que praticamente não ocorreu vulcanização da amostra F_{2.2}.

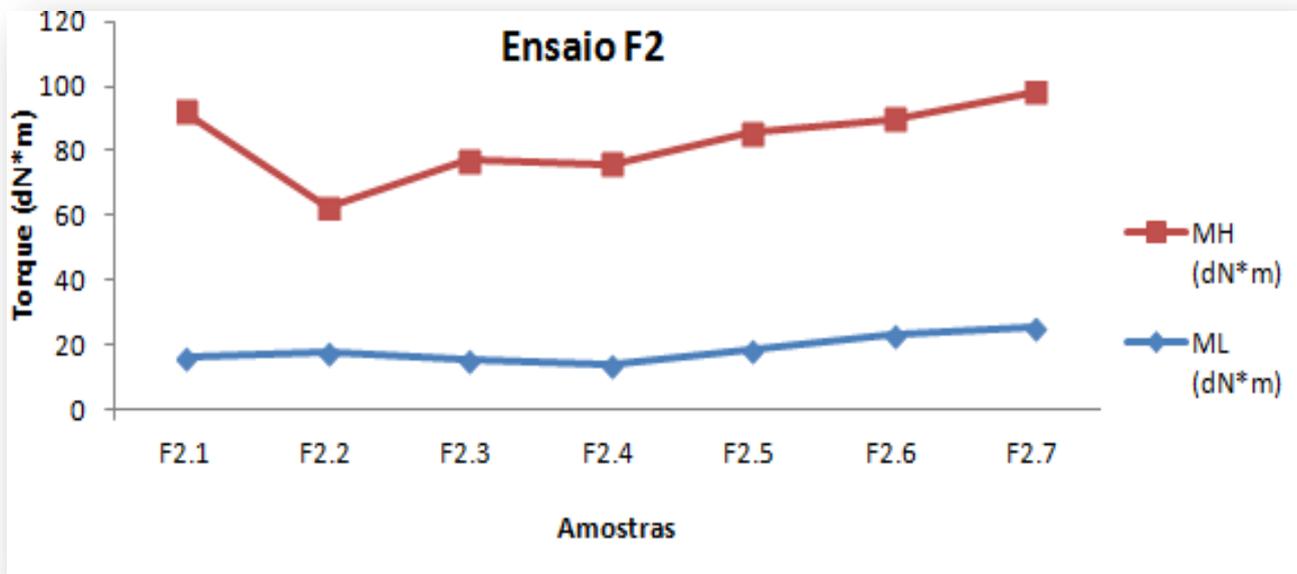


Figura 82: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio F2
(F_{2.1}: base sem regenerado; F_{2.2}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus; F_{2.3}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e com dobro do enxofre inicial; F_{2.4}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com dobro da aceleração inicial; F_{2.5}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e com 50% de resina SB80, 40% de polímero e 10% de MB; F_{2.6}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com 60% de resina SB80, 30% de polímero e 10% de MB; F_{2.7}: Mistura de 70% de base com 30% pó desvulcanizado de pneus)

Os resultados obtidos dos tempos de pré vulcanização, que indicam o tempo limite para o início da formação de ligações cruzadas, são de esperar já que os resíduos apresentam sistema de aceleração residual. Esses resultados permitem que os objetos sejam obtidos em menos tempo, comparando com as formulações que não usam resíduo de qualquer espécie, acarretando por isso em economia no processo.

Para uma melhor visualização dos resultados dos tempos de pré-vulcanização e de vulcanização, apresenta-se de seguida a figura 83:

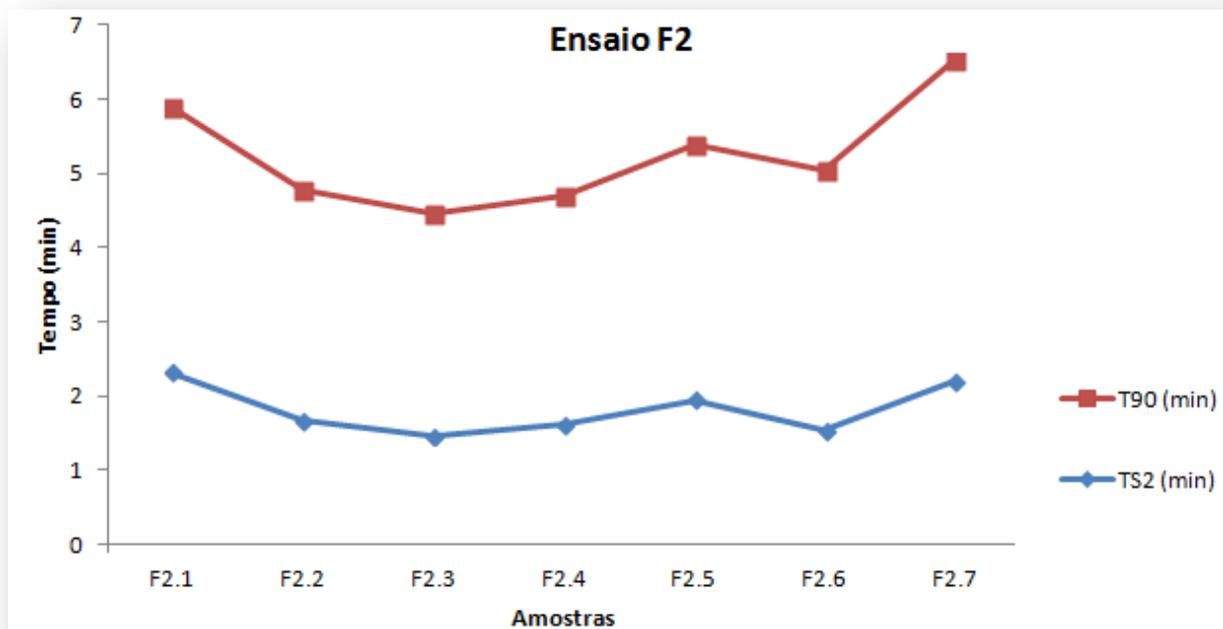


Figura 83: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio F2
(F_{2.1}: base sem regenerado; F_{2.2}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus;
F_{2.3}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e com dobro do enxofre inicial;
F_{2.4}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com dobro da aceleração
inicial; F_{2.5}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e com 50% de resina
SB80, 40% de polímero e 10% de MB; F_{2.6}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de
pneus com 60% de resina SB80, 30% de polímero e 10% de MB; F_{2.7}: Mistura de 70% de base com
30% pó desvulcanizado de pneus)

Foram feitos todos os ajustes necessários à mistura (dureza, aceleração) para favorecer as propriedades que apresentariam pior desempenho, ao mesmo tempo em que se procura preservar aquelas que estariam dentro dos limites *standard*.

Segue-se a visualização dos resultados obtidos com os ensaios mecânicos.

Propriedades físicas e mecânicas

Estes resultados estão resumidos na tabela 25.

Tabela 26: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio F2

Placas							
	F_{2.1}	F_{2.2}	F_{2.3}	F_{2.4}	F_{2.5}	F_{2.6}	F_{2.7}
Dureza (ShA)	90	76	89	95	94
Densidade (g/cm³)	1,13	1,13	1,14	1,13	1,12
Abrasão (F=10N) (mm³)	140	155	165	201	180
Tensão Rutura (Kgf/cm²)	100	92
Alongamento à rutura(%)	782	343
Rasgamento (Kgf/cm)
Flexão (mm/Kciclo)	9,7

Em relação aos ensaios mecânicos de tração, alongamento na rutura, rasgamento e flexão, não foram realizados.

A densidade dos compostos praticamente mantém-se constante independentemente da percentagem de mistura base e pó desvulcanizado de pneu usadas.

A dureza do composto aumenta significativamente, conforme se observa pelo gráfico, devido às alterações na composição feitas nesse sentido. Para se conseguirem melhores resultados, otimizou-se os valores desta propriedade diminuindo a percentagem em phr's do polímero e aumentou-se a quantidade de resina SB80, conferindo uma dureza maior.

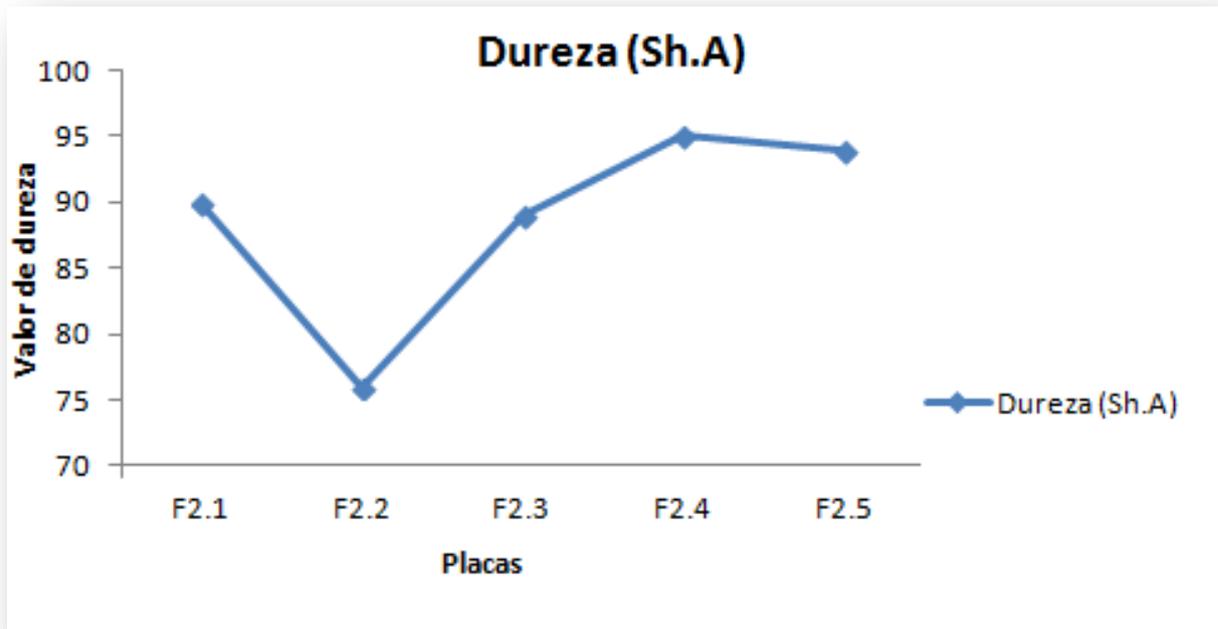


Figura 84: Resultados da dureza do ensaio F2

(F_{2.1}: base sem regenerado; F_{2.2}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com dobro da aceleração inicial; F_{2.5}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e com 50% de resina SB80, 40% de polímero e 10% de MB; F_{2.4}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com 60% de resina SB80, 30% de polímero e 10% de MB; F_{2.5}: Mistura de 70% de base com 30% pó desvulcanizado de pneus)

Os ensaios de abrasão mostraram que esta resistência foi sucessivamente piorando à medida que se aumentava a percentagem de resíduo na composição. A exceção acontece quando se usa 70% de base e apenas 30% de resíduo voltando esta propriedade a diminuir. Quanto mais baixo for o valor da resistência, melhor será a borracha.

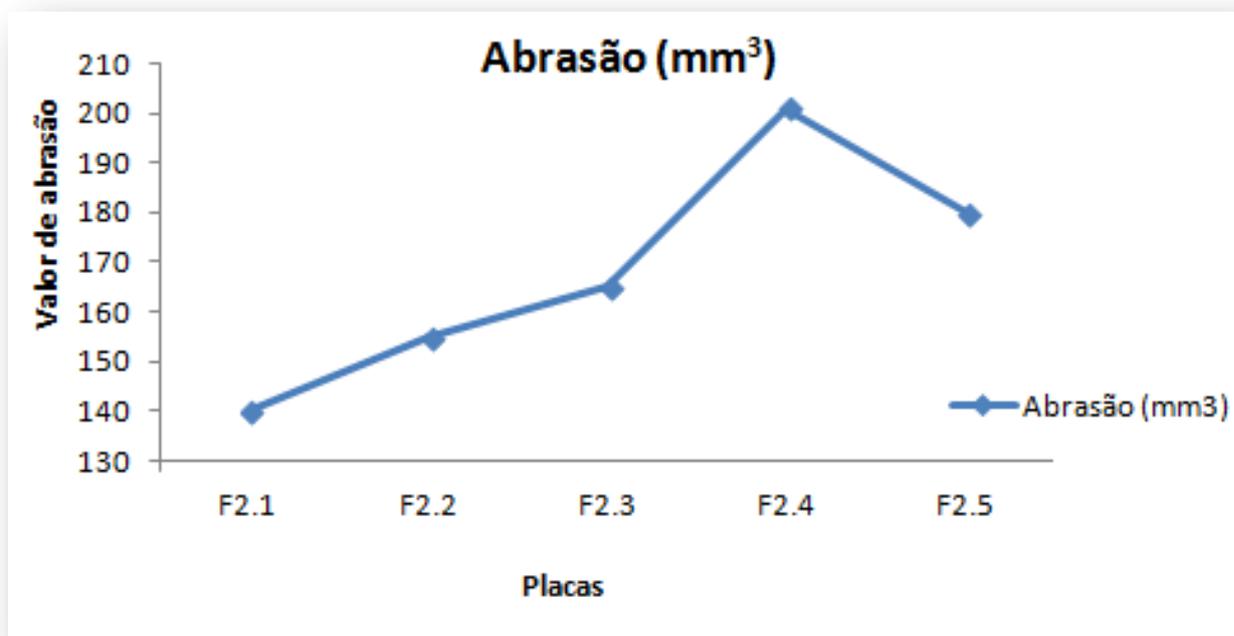


Figura 85: Resultados da abrasão do ensaio F2

(F_{2.1}: base sem regenerado; F_{2.2}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com dobro da aceleração inicial; F_{2.5}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus e com 50% de resina SB80, 40% de polímero e 10% de MB; F_{2.4}: Mistura de 50% de base com 50% pó desvulcanizado de pneus com 60% de resina SB80, 30% de polímero e 10% de MB; F_{2.5}: Mistura de 70% de base com 30% pó desvulcanizado de pneus)

Esta formulação, C121.02, tinha grande interesse por parte da empresa, na medida em que é uma das que confere alta resistência à abrasão contudo, tem um custo elevado, condicionando a sua comercialização. Neste caso, o objetivo de embaratecer a formulação ganhou especial importância, como já foi dito atrás, e por conseguinte, testou-se em ambiente fabril, a aplicação deste resíduo no formato habitualmente usado no processo. Assim, eventualmente e mediante os resultados obtidos, poder-se-ia começar a utilizar este pó desvulcanizado como carga de substituição parcial ou total do regenerado B52.

Definiu-se uma quantidade base das matérias-primas e do pó desvulcanizado de solas a aplicar na mistura, e seguidamente, passou-se ao misturador interno, como é habitual.

As condições de mistura usadas foram:

- Mistura durante 4 minutos;
- Descarga do misturador a 110°C.

Após isto, observou-se que a manta saída do misturador aberto Guix tinha um aspeto rugoso e pouco brilhante. Constatou-se também, que o cheiro era diferente da formulação base padrão. Para piorar a situação, aquando da provetagem verificou-se que os todos provetes apresentavam em média mais 800 g do que é habitual.

A figura seguinte mostra a comparação em termos visuais, da placa habitualmente fabricada no processo industrial com o ensaio realizado.



Figura 86: Comparação do ensaio padrão C121.02 com o ensaio industrial C121.02 realizado com resíduo de pó de pneus

Foram realizados ensaios de abrasão (190 mm^3), tensão (89 kgf/cm^2) e alongamento na rutura (330%) e rasgamento ($13,9 \text{ kgf/mm}$) obtendo-se valores bastante aceitáveis. Apesar disso, o objetivo não foi atingido, na medida em que como se pode ver na figura existe grande diferença em termos de aspeto das placas. O que é pretendido é uma placa limpa, brilhante e isenta de rugosidade, coisa que não se conseguiu.

6.7.9. Ensaios realizados com resíduos provenientes da indústria de borrachas

Antes de se proceder à descrição do procedimento experimental e análise dos resultados obtidos com estes ensaios, e como não se tinha qualquer informação relativamente a este material, achou-se essencial verificar as características

granulométricas que este pó manifestava, uma vez que poderia ser determinante para os resultados os tamanhos apresentados pelos grãos da mistura.

Descreve-se de seguida o método usado para conhecer a composição em termos de tamanho de grão da mistura.

Características granulométricas do pó de solas

Nesta etapa foi possível analisar a mistura, utilizando peneiros para avaliar a distribuição de tamanho do pó de solas ao longo do processamento.

A granulometria do pó desvulcanizado preto de solas, bem como a sua concentração na amostra (expressa em % retida) são apresentados nas tabelas 26 e 27 de acordo com o tamanho de grão utilizado em cada um dos ensaios (dois no total) com os peneiros.

Tabela 27: Tamanhos de partículas do resíduo do pó desvulcanizado de solas (ensaio 1)

Peneiro	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Peso amostra (g)	% Retida
Base	336,1	336,2	0,1	0,2
1 mm	338,9	373,5	34,6	57,7
0,710 mm	294,5	314,6	20,1	33,5
0,600 mm	434,3	439,4	5,1	8,5
0,500 mm	266	266,1	0,1	0,2
		Total	60	100

Tabela 28: Tamanhos de partículas do resíduo do pó desvulcanizado de solas (ensaio 2)

Peneiro	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Peso amostra (g)	% Retida
Base	336,1	336,3	0,2	0,3
1 mm	338,9	376,8	37,9	63,2
0,710 mm	294,5	312,2	17,7	29,5
0,600 mm	434,3	438,4	4,1	6,8
0,500 mm	266	266,1	0,1	0,2
		Total	60	100

A figura 87 traduz em gráfico os resultados anteriormente apresentados e é relativo à classificação granulométrica do pó desvulcanizado de solas, empregue nos ensaios de agora em diante realizados com este resíduo e é expresso em % de material retido por peneiro.

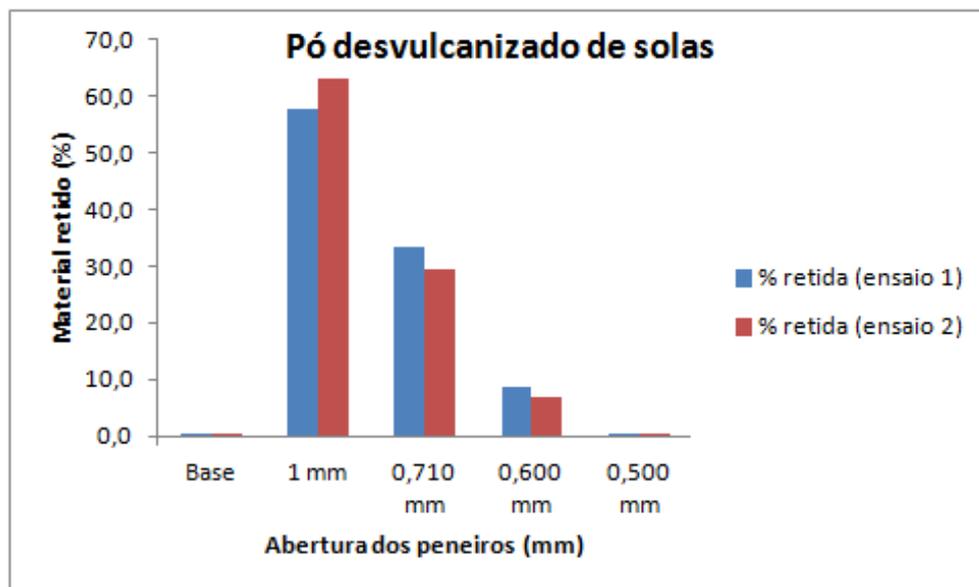


Figura 87: Frequência por tamanho de partícula de pó desvulcanizado de solas

A caracterização granulométrica do resíduo de pó de solas, quanto à concentração de material retido no peneiro, mostra que aproximadamente:

- 60% do resíduo de pó de solas caracterizado com tamanho de partícula menor que 1 mm, continham tamanhos superiores a essa grandeza (1 mm);
- 31% do resíduo de pó de solas continha um tamanho de partícula compreendido entre 1 e 0,710 mm;
- 8% do resíduo de pó de solas continha um tamanho de partículas compreendido entre 0,710 e 0,6 mm;
- 0,2% do resíduo de pó de solas continha um tamanho de partículas compreendido entre 0,6 e 0,5 mm;
- 0,3% do resíduo de pó de solas continha um tamanho de partículas inferior a 0,5 mm.

Estes resultados poderão ser interessantes do ponto de vista da análise dos resultados, na medida em que o tamanho do grão poderá afetar positiva ou negativamente a interação entre as ligações do polímero de SBR e a nova carga.

Após esta caracterização procedeu-se à execução dos ensaios programados com este material.

6.7.9.1. Ensaio com pó desvulcanizado preto de solas e formulação S394.02

O pó desvulcanizado de solas utilizado foi fornecido pela empresa *Bolflex* (figura 88).



Figura 88: Pó desvulcanizado preto de solas

Este material, depois de desvulcanizado, poderá ter uma utilidade bastante interessante do ponto de vista da reutilização/reaproveitamento, uma vez que a valorização dos resíduos de solas permite a sua utilização como matéria-prima de novos processos industriais, podendo ser usado como carga de enchimento nas formulações.

Tomando como exemplo todos os procedimentos anteriores, procedeu-se à prossecução do ensaio, respeitando de novo as condições inicialmente definidas. O regenerado usado como carga foi substituído em várias percentagens pelo resíduo de pó de solas. Assim sendo, o primeiro ensaio consistiu na mistura base, sem regenerado. O ensaio denominado $G_{1,2}$, continha a mistura base juntamente com pó desvulcanizado de solas na percentagem habitual do regenerado, 38,4 % e por fim no terceiro ensaio, $G_{1,3}$, a mistura base e o pó de solas foram misturados na mesma proporção.

Na tabela seguinte encontram-se resumidos os ensaios:

Tabela 29: Ensaio G1

	Amostras		
	$G_{1,1}$	$G_{1,2}$	$G_{1,3}$
Base sem regenerado (g)	600	600	300
Pó desvulcanizado preto de solas (g)	38,4	300

Após a divisão da base, pesagem do pó de solas e integração desse material nas novas misturas, realizou-se o ensaio reométrico de cada uma das amostras.

Os valores obtidos para estes parâmetros foram:

Tabela 30: Resultados do reograma do ensaio G1

Reometria (175°C 6 min)	Amostras		
	G _{1.1}	G _{1.2}	G _{1.3}
ML (dN*m)	23,12	21,83	17,69
MH (dN*m)	61,90	57,73	54,92
TS ₂ (min)	1,91	1,91	1,72
T90 (min)	3,92	4,11	2,98

Seguidamente traçou-se um gráfico com os valores obtidos (figura 89), e nota-se que o aumento no teor de resíduo de pó de solas, em substituição ao regenerado B52, provoca uma ligeira diminuição no valor do torque mínimo. Este resultado é interessante para o processamento, já que fica mais fácil moldar a borracha quando aquecida no molde de destino.

O MH como está associado à rigidez do material, pressupõe-se que a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de solas nas mesmas percentagens, prejudica a rigidez do material, diminuindo-a, tendendo a piorar conforme se observa no G_{1.3}.

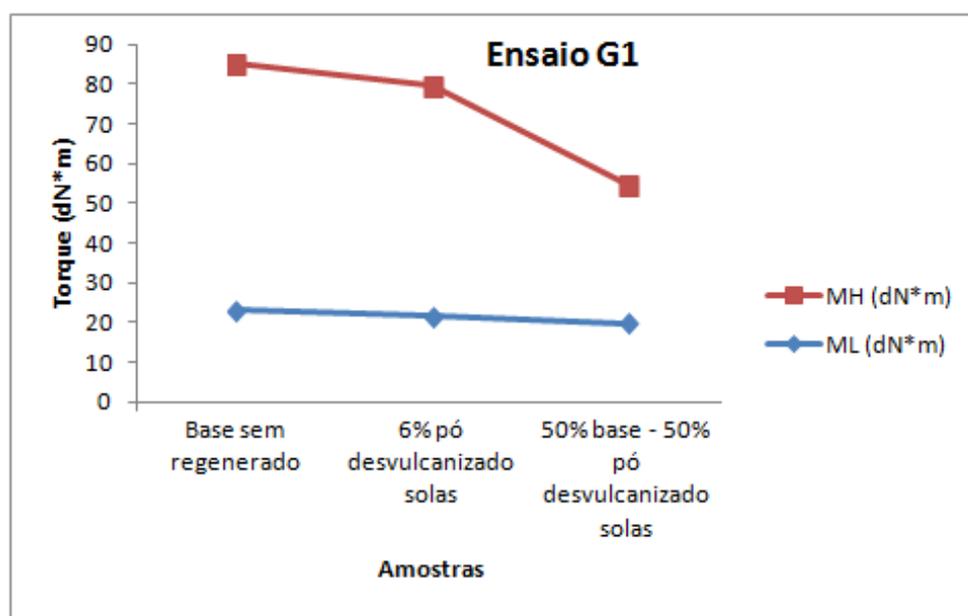


Figura 89: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio G1

O tempo de pré vulcanização mantém-se praticamente constante enquanto a vulcanização torna-se menos acelerada com o aumento da percentagem de pó de solas, figura 90. Do ponto de vista de processamento, este resultado não é de todo interessante, pois representa um maior tempo de vulcanização do composto, o que do ponto de vista industrial, diminui a produtividade.

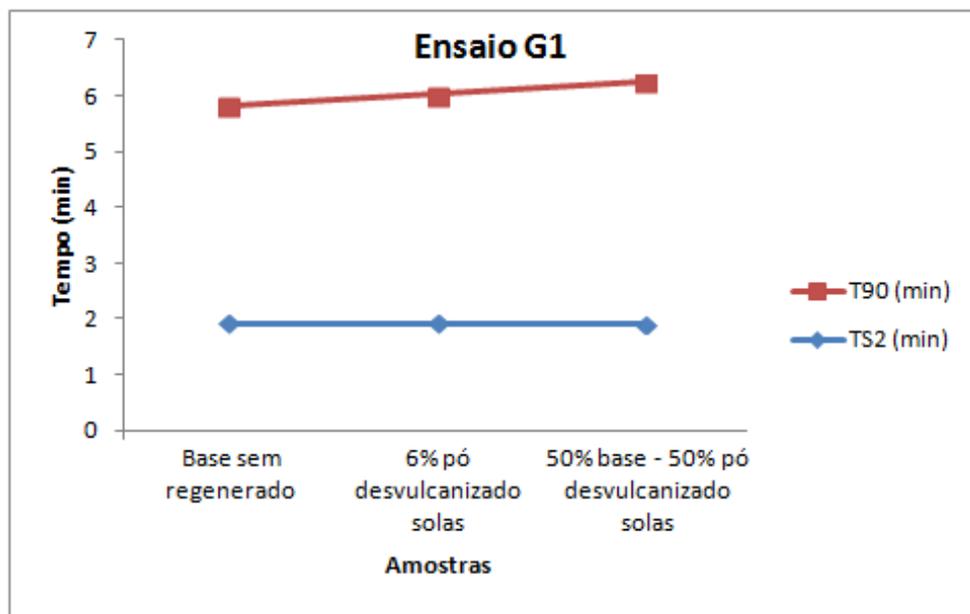


Figura 90: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio G1

Após realizado o ensaio reométrico das amostras anteriores, observou-se que a curva respeitante ao ensaio $G_{1,3}$, indicava que não ocorreu vulcanização. A aceleração adicionada na base e com as condições definidas neste ensaio, não foi suficiente. Repetiu-se o ensaio, desta vez adicionando o dobro da aceleração inicialmente presente para otimizar a vulcanização.

Seguindo os mesmos passos que anteriormente realizou-se a nova mistura e fez-se o reograma para verificar se as novas condições impostas iriam de encontro ao previsto. No que concerne ao resultado do ensaio, pode-se afirmar que a adoção de uma quantidade de aceleração dobro da inicial é favorável à vulcanização.

A medição da dureza após reograma, mostra que esta apresentou um valor muito baixa no ensaio $G_{1,3}$ (70 Sh A), valor este que não está dentro da gama aceitável (ver tabela 5). Paralelamente a isso, a curva reométrica também estava muito baixa (baixa resistência ao torque). Sendo assim, a partir daqui, os ensaios realizados tiveram em vista o acerto da dureza, procedendo do seguinte modo:

Para se conseguirem melhores resultados, decidiu-se otimizar os valores de dureza até estes estarem dentro da gama normal para esta formulação. A dureza foi aumentada através da diminuição da percentagem em phr's do polímero e consequente aumento da percentagem em resina SB80.

Fez-se nova mistura, desta feita com vista a obter o ensaio $G_{1,4}$, e depois disso, novo reograma para verificar a forma da curva e também a dureza. O valor obtido foi de 76 Sh A, valor que continua a ser insuficiente para os padrões comumente usados. Posto isto, e com o reograma $G_{1,4}$ mantendo a curva muito baixa, decidiu-se aumentar parte da resina de hidrocarbonetos presente na formulação uma vez que esta influencia a viscosidade da mistura (aumentando ou diminuindo) e compensar o restante com o polímero, de modo a subir a curva reométrica. Neste sentido, surgiu então o ensaio $G_{1,5}$.

O resultado obtido para a dureza, com estas modificações, ainda não se encontrava dentro da gama pretendida, o que levou novamente ao acerto da mesma (ensaio $G_{1,6}$). Desta feita, a dureza já tinha um valor aceitável, o que permitiu prosseguir com o resto do trabalho.

Assim que os valores registados pelos reogramas se encontrassem dentro dos parâmetros padrão, seguiu-se para o processo de vulcanização das amostras realizado na prensa laboratorial. Os valores obtidos para estes parâmetros foram:

Tabela 31: Resultados do reograma dos novos ensaios G1

Reometria (175°C 6 min)	Amostras		
	$G_{1,4}$	$G_{1,5}$	$G_{1,6}$
ML (dN*m)	17,69	18,99	21,33
MH (dN*m)	54,92	51,00	53,27
TS ₂ (min)	1,72	1,75	1,61
T90 (min)	2,98	3,17	3,92

Após a vulcanização e respetivos reogramas foram removidas as rebarbas e as amostras foram encaminhadas para os respetivos ensaios.

Propriedades físicas e mecânicas

As propriedades físicas e mecânicas dos diferentes ensaios para este material, estão condensadas na tabela 31.

Tabela 32: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio G1

	Placas					
	G_{1.1}	G_{1.2}	G_{1.3}	G_{1.4}	G_{1.5}	G_{1.6}
Dureza (ShA)	95	92	70	76	88	92
Densidade (g/cm³)	1,28	1,26	1,19	1,19	1,19
Abrasão (mm³)	342	349	301	339	383
Tensão Rutura (Kgf/cm²)	82	74	74	65	54
Alongamento à rutura (%)	408	455	590	422	303
Rasgamento (Kgf/cm)	11,8	12,9	7,4	9,2	8,9
Flexão (mm/Kciclo)	0,06	0,03	0,002	0,02	0,13 e 2 partidas

A densidade teve tendência a decrescer à medida que o pó desvulcanizado de solas era adicionado em maiores quantidades. A diminuição de densidade, mesmo com o aumento na quantidade de pó de solas usado, pode ser explicado devido a este material ser de baixo poder reforçante, deixando as cadeias poliméricas mais libertas não permitindo que o composto tenha um comportamento mais rígido. A presença de humidade no produto pode também ser um fator determinante para estes resultados.

São apresentados de seguida os gráficos relativos aos ensaios realizados para uma melhor compreensão dos resultados.

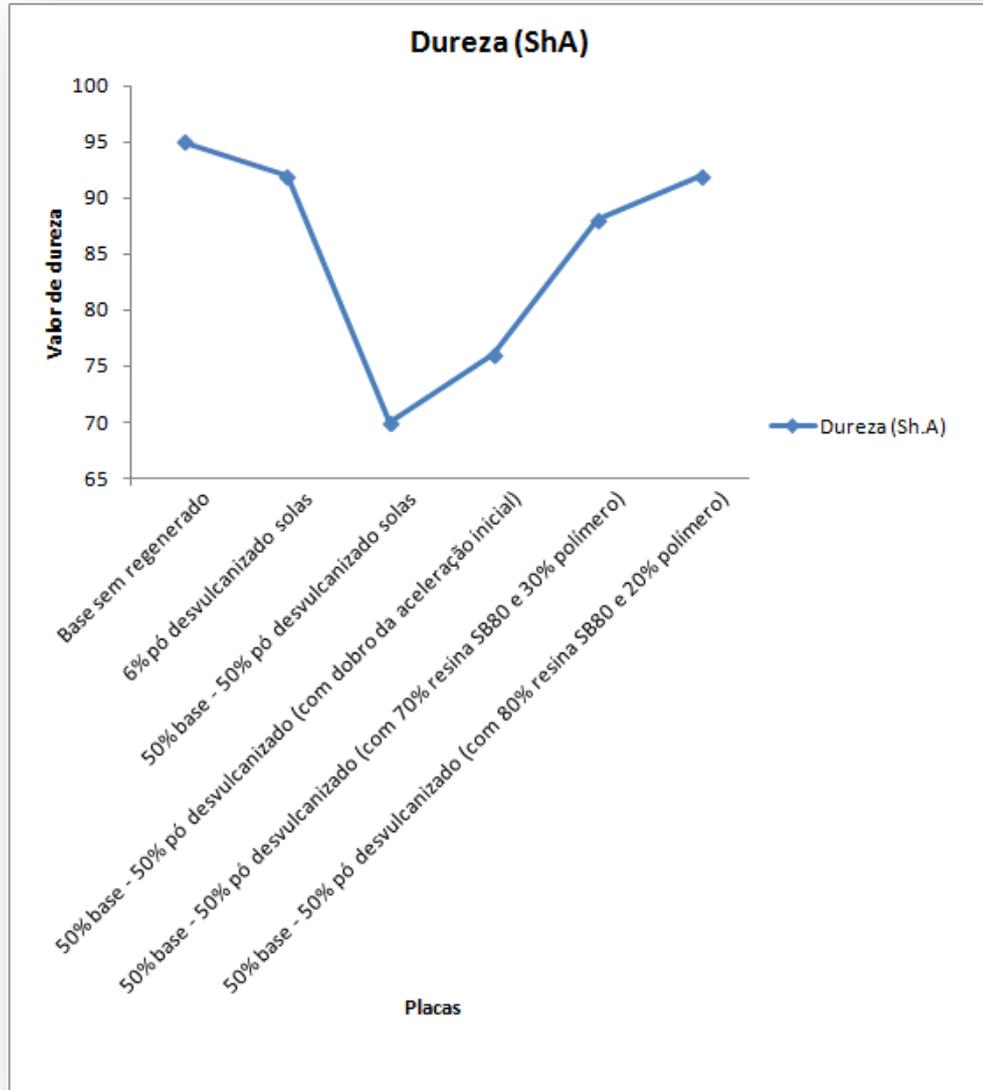


Figura 91: Resultados da dureza do ensaio G1

Relativamente aos resultados da dureza das amostras, observa-se que nos primeiros ensaios houve uma ligeira alteração do valor, diminuindo-o, sendo que no ensaio G_{1.3}, a dureza do composto diminuiu bruscamente. Aqui, a proporção usada foi 50%-50%, sendo que a adição de quantidades maiores do material prejudica a dureza, enquanto a combinação do pó de solas em pequenas quantidades apresenta bons resultados. Verifica-se também e indo de encontro ao que foi relatado no texto, que a partir do ensaio G_{1.3} foram registadas tentativas de aumentar sucessivamente a dureza do composto chegando a um valor final aceitável.

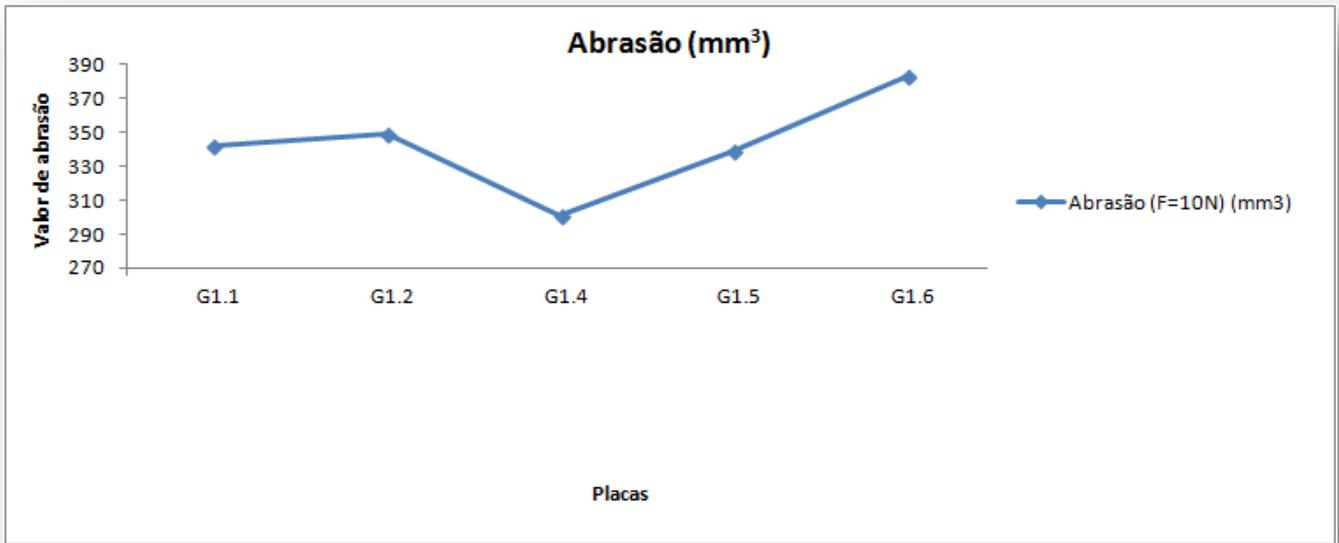


Figura 92: Resultados da abrasão do ensaio G1

(G_{1.1}: base sem regenerado; G_{1.2}: base com 6% de pó desvulcanizado de solas; G_{1.4}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com o dobro da aceleração inicial; G_{1.5}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 70% resina SB80 e 30% de polímero; G_{1.6}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 80% resina SB80 e 20% de polímero)

Os ensaios de abrasão mostraram que esta resistência foi melhorada com o aumento do teor de pó de solas. Para os três primeiros casos, houve uma melhoria no resultado desta variável, mostrando existir uma boa interação entre a matriz polimérica e o resíduo de pó de solas. Já para os últimos ensaios, o valor aumenta bruscamente devido provavelmente a uma interação pouco eficaz entre matriz e carga.

Os gráficos seguintes dizem respeito aos ensaios de tensão rutura e alongamento na rutura.

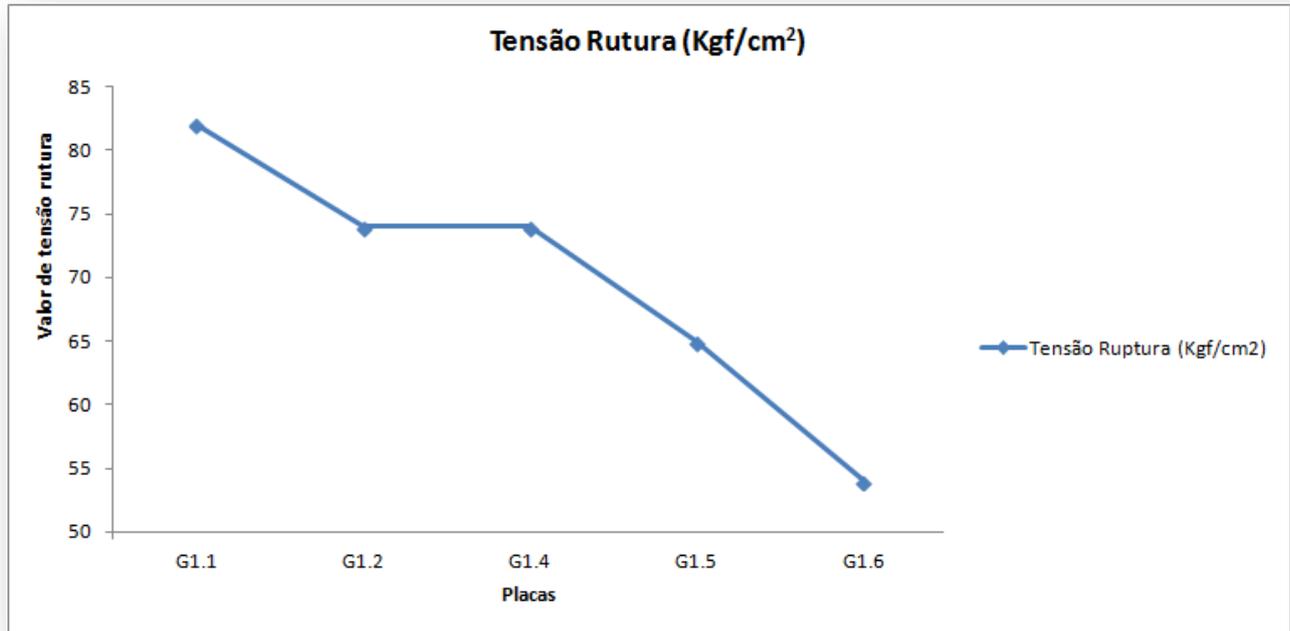


Figura 93: Resultados de tensão rutura do ensaio G1

(G_{1.1}: base sem regenerado; G_{1.2}: base com 6% de pó desvulcanizado de solas; G_{1.4}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com o dobro da aceleração inicial; G_{1.5}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 70% resina SB80 e 30% de polímero; G_{1.6}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 80% resina SB80 e 20% de polímero)

Em relação às amostras submetidas ao ensaio mecânico de tração, observa-se a evidência do baixo poder reforçante do pó de solas. O valor de tensão de rutura do composto em estudo diminui significativamente quando o pó desvulcanizado de solas é utilizado em proporções iguais.

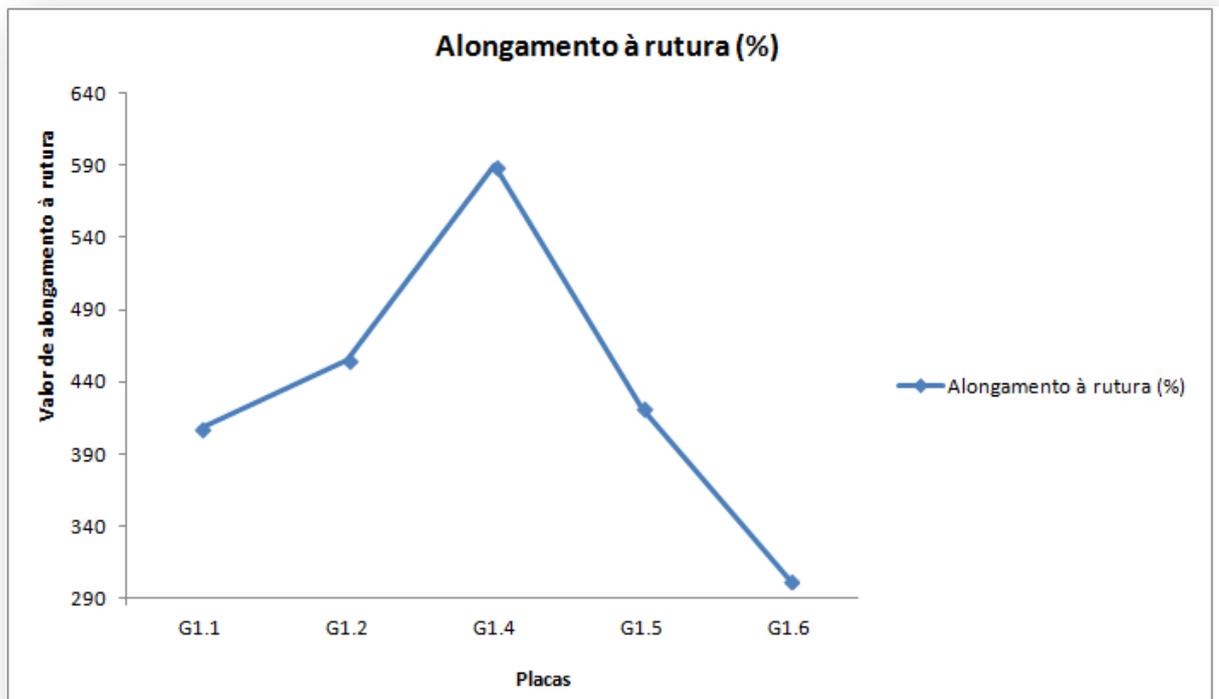


Figura 94: Resultados de alongamento à rutura do ensaio G1

(G_{1.1}: base sem regenerado; G_{1.2}: base com 6% de pó desvulcanizado de solas; G_{1.4}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com o dobro da aceleração inicial; G_{1.5}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 70% resina SB80 e 30% de polímero; G_{1.6}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 80% resina SB80 e 20% de polímero)

O alongamento na rutura apresenta o mesmo comportamento, devido a um maior esforço exercido pelas cargas nos compostos.

O comportamento da queda da tensão de rutura e alongamento pode ser atribuído à dificuldade de dispersar o resíduo do pó de solas já reticulado na matriz polimérica, ocasionando uma perda nesta propriedade à medida que ocorre a elevação do seu teor na composição.

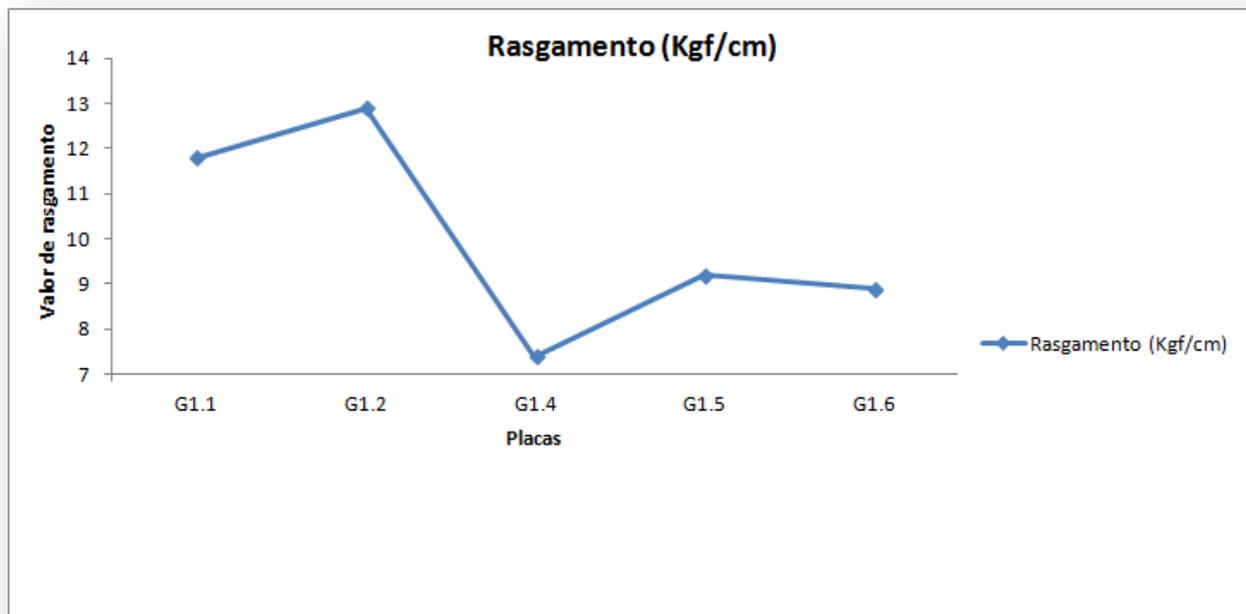


Figura 95: Resultados do rasgamento do ensaio G1

(G_{1.1}: base sem regenerado; G_{1.2}: base com 6% de pó desvulcanizado de solas; G_{1.4}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com o dobro da aceleração inicial; G_{1.5}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 70% resina SB80 e 30% de polímero; G_{1.6}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 80% resina SB80 e 20% de polímero)

Relativamente à resistência ao rasgamento, com a utilização dos compostos na mesma proporção, os valores obtidos nos três últimos ensaios tiveram uma queda acentuada apesar de ainda se encontrarem dentro dos limites estabelecidos.

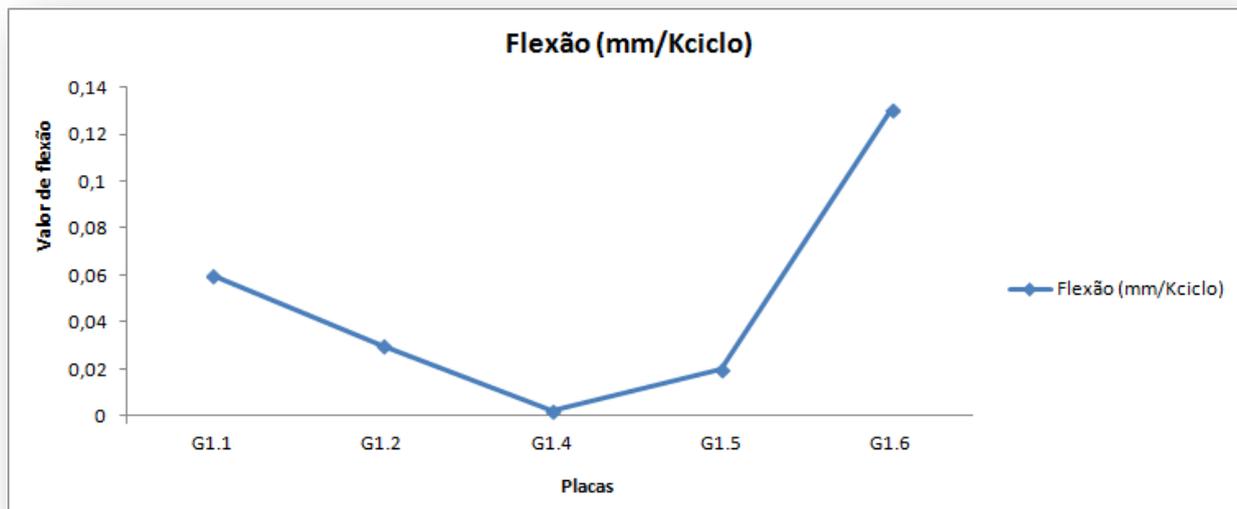


Figura 96: Resultados de flexão do ensaio G1

(G_{1.1}: base sem regenerado; G_{1.2}: base com 6% de pó desvulcanizado de solas; G_{1.4}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com o dobro da aceleração inicial; G_{1.5}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 70% resina SB80 e 30% de polímero; G_{1.6}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 80% resina SB80 e 20% de polímero)

Observa-se pelo gráfico que inicialmente há diminuição da resistência à flexão, ou seja, a abertura do furo inicial no provete é alterada, na medida em que o teor de resíduo de pó aumenta. A diferença no comportamento pode dever-se à dispersão do resíduo na composição, não tendo sido a mais eficaz. No entanto quando as condições da mistura são alteradas, os valores para a flexão crescem subitamente. Este comportamento pode ser atribuído a uma melhor dispersão do resíduo na matriz polimérica.

Em jeito de conclusão, e examinando todos os resultados físico mecânicos realizados, de todos os pressupostos aplicados, o que seria mais viável em termos do processo industrial era o ensaio G_{1.2}, uma vez que este é o que apresenta melhores resultados nestes testes.

No final do estudo com este resíduo, e com os resultados estruturados, foi também feita uma análise de custos relativamente à aplicação do resíduo. Mais à frente num outro ponto será analisado com mais detalhe esta situação relativamente aos custos associados a este material.

Para prosseguir o trabalho, analisou-se o mesmo pó de solas já aplicado à formulação S394.02 aplicando-o à outra formulação padrão, C121.02, também de grande interesse por parte da empresa.

6.7.9.2. Ensaio com pó desvulcanizado preto de solas e formulação C121.02

O pó desvulcanizado de solas usado para esta experiência, foi o mesmo usado com a formulação S394.02. Neste caso, variou-se a formulação padrão na tentativa de embaratecer o custo da formulação

Mais uma vez, fez-se a mistura da respetiva formulação padrão, desta feita com outros ingredientes, tendo como objetivo ensaiar os diferentes cenários.

Na tabela seguinte encontram-se resumidos os ensaios:

Tabela 33: Ensaio G2

	Amostras				
	G _{2.1}	G _{2.2}	G _{2.3}	G _{2.4}	G _{2.5}
Base sem regenerado (g)	600	600	300	300	300
Pó desvulcanizado preto de solas (g)	600	300	300	300

O passo seguinte foi fazer a integração do resíduo nas novas misturas. Este processo foi novamente realizado no misturador aberto.

De seguida, traçou-se a curva reológica de cada uma das amostras.

Os valores obtidos para estes parâmetros foram:

Tabela 34: Resultados do reograma do ensaio G2

Reometria (175°C 6 min)	Amostras				
	G _{2.1}	G _{2.2}	G _{2.3}	G _{2.4}	G _{2.5}
ML (dN*m)	16,48	17,5	18,08	16,98	22,49
MH (dN*m)	75,79	44,67	54,44	59,47	61,20
TS₂ (min)	2,32	1,93	1,54	1,65	1,75
T90 (min)	3,57	3,45	3,33	3,35	4,16

Traçou-se um gráfico com os valores obtidos (figura 97) com o objetivo de seguir as tendências observadas. Nota-se que o aumento no teor de pó desvulcanizado de solas em substituição ao regenerado B52 provoca uma diminuição no valor do torque mínimo (ML). Este resultado é interessante já que a borracha fica mais modelável ao formato final requerido. Este aumento na viscosidade será maior em função do resíduo de pó de solas ser um polímero já reticulado que resistirá a fluir durante o processo de vulcanização, interferindo assim no ML. Este efeito na viscosidade é mais pronunciado à medida que são adicionadas maiores quantidades de pó (partículas maiores

associadas), que por consequência terão mais dificuldade de serem dispersas na composição.

Já o MH, associado à rigidez do material, indica que a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de solas prejudica inicialmente a rigidez do material, diminuindo-a, sendo que depois foram tomadas medidas para contornar este problema.

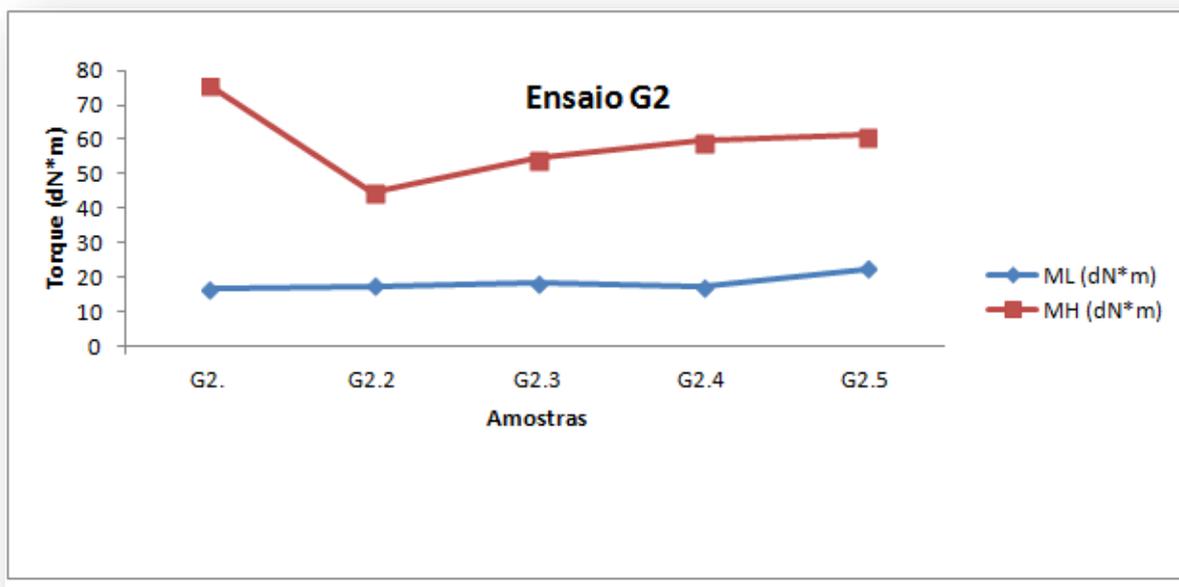


Figura 97: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio G2
(G_{2.1}: base sem regenerado; G_{2.2}: Mistura de 50% de base com 50% de pó desvulcanizado de solas; G_{2.3}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com o dobro do enxofre inicial; G_{2.4}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com dobro da aceleração inicial; G_{2.5}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 60% resinaSB80,30% de polímero e 10% de MB)

O tempo de pré vulcanização e a vulcanização, para o caso de substituição total do regenerado pelo desvulcanizado de solas, torna-se menos acelerada, com o aumento da percentagem de resíduo, levando a um maior tempo de vulcanização do composto.

A utilização deste pó desvulcanizado para substituição do regenerado é favorável em percentagens pequenas, no entanto quando se testa nas mesmas proporções (base e pó de solas), os resultados não são os pretendidos, não sendo por isso aceitável a sua utilização nestas condições.

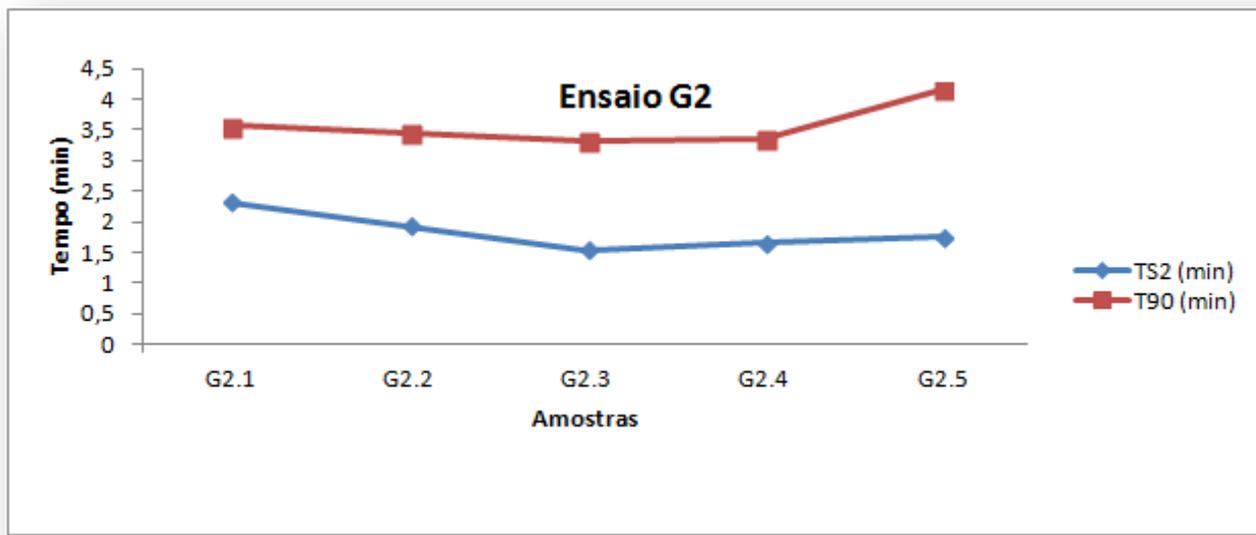


Figura 98: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio G2
(G_{2.1}: base sem regenerado; G_{2.2}: Mistura de 50% de base com 50% de pó desvulcanizado de solas;
G_{2.3}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com o dobro do enxofre inicial;
G_{2.4}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com dobro da aceleração
inicial; G_{2.5}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 60%
resinaSB80,30% de polímero e 10% de MB)

Realizado o ensaio reométrico, observou-se a curva respeitante à amostra que continha 50% de base mais 50% de pó desvulcanizado de solas, G_{2.2}, mostrava que não tinha ocorrido vulcanização, logo a quantidade de aceleração adicionada na base e com as condições definidas neste ensaio, não foi suficiente. Optou-se por colocar o dobro da aceleração ao realizar-se nova mistura, para garantir a vulcanização.

Uma vez que, após acerto da aceleração os valores dados pelos reogramas encontravam-se dentro dos parâmetros normais, prosseguiu-se para a realização da vulcanização das amostras, na prensa laboratorial nas seguintes condições: tempo de 8 minutos e temperatura de 175°C.

Após a vulcanização e o traçado dos respetivos reogramas foram removidas as rebarbas e as amostras foram encaminhadas para os respetivos ensaios físico mecânicos.

Propriedades físicas e mecânicas

A norma técnica especifica que, para utilização em capas, a densidade da borracha seja no máximo $1,13 \text{ g/cm}^3$, o que corresponde às características da formulação *standard* base usada C121.02.

Todos os resultados físico mecânicos estão resumidos na tabela 34.

Tabela 35: Resultados dos ensaios físicos mecânicos do ensaio G2

	Placas				
	G _{2.1}	G _{2.2}	G _{2.3}	G _{2.4}	G _{2.5}
Dureza (ShA)	90	75	70	80	97
Densidade (g/cm³)	1,13	1,12	1,12	1,11	1,14
Abrasão (mm³)	140	174	161	205
Tensão Rutura (Kgf/cm²)	91
Alongamento à rutura (%)	733
Rasgamento (Kgf/cm)	12,1
Flexão (mm/Kciclo)

As densidades dos compostos para os diferentes ensaios realizados mantiveram-se praticamente constantes, numa média de $1,12 \text{ g/cm}^3$, não havendo grandes alterações quando se substitui o regenerado pelo pó desvulcanizado de solas. Isto indica que, para esta formulação, o pó de solas apresenta um alto poder reforçante, fazendo com que as cadeias poliméricas tenham menor liberdade e o composto assumira um comportamento mais rígido. Também a diferença entre o torque máximo e o torque mínimo (MH – ML) é um indicativo da densidade de ligações cruzadas numa composição elastomérica. Neste estudo a diminuição desta diferença indica a ocorrência de redução na densidade de reticulações. Isto pode ser atribuído à menor presença de sítios passíveis de reticulação no resíduo de pó de solas por já ter sofrido reticulações. O aumento na densidade do composto no ensaio G_{2.5} com a adição do resíduo na formulação base, deve-se às ligações cruzadas que o deixa mais rígido que a matriz polimérica onde foi incorporado.

Relativamente às propriedades mecânicas, traçaram-se gráficos com os valores obtidos com o objetivo de seguir as tendências observadas.

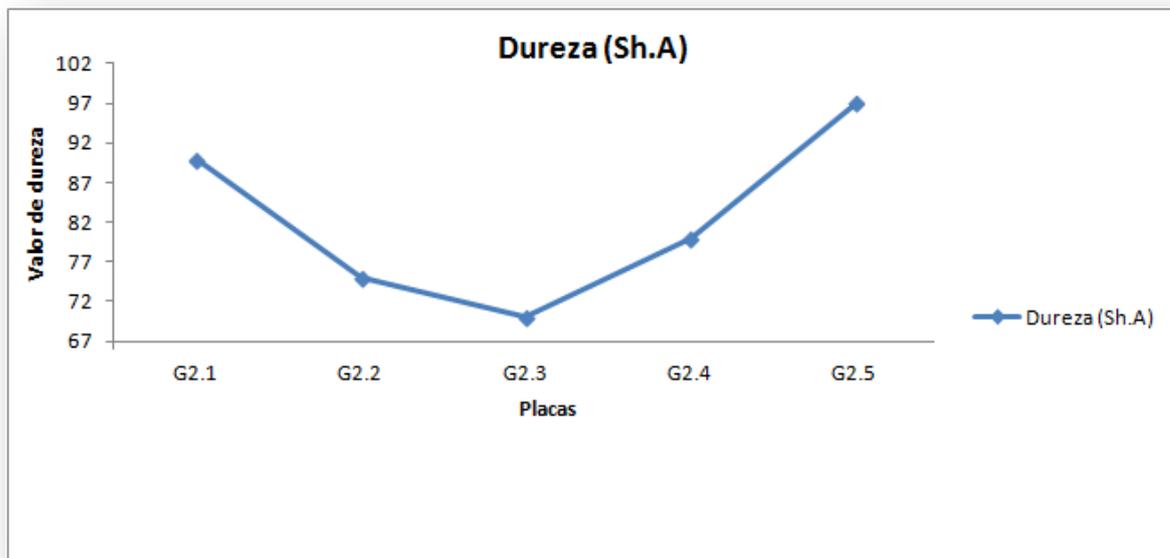


Figura 99: Resultados da dureza do ensaio G2
(G_{2.1}: base sem regenerado; G_{2.2}: Mistura de 50% de base com 50% de pó desvulcanizado de solas;
G_{2.3}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com o dobro do enxofre inicial;
G_{2.4}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com dobro da aceleração
inicial; G_{2.5}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 60%
resinaSB80,30% de polímero e 10% de MB)

Pelo gráfico onde são apresentados os resultados da dureza das amostras, observa-se uma diminuição acentuada desta nos três primeiros ensaios, sendo que de seguida há um aumento brusco do valor desta grandeza. Ao usar a proporção 50%-50%, constata-se que quantidades maiores do resíduo prejudicam a dureza. No entanto, a partir do ensaio G_{2.3} foram tomadas medidas na tentativa de aumentar a dureza do composto para se chegar a um valor final aceitável, como já descrito para os ensaios com a formulação S394.02.

Relativamente à abrasão observa-se o seguinte:

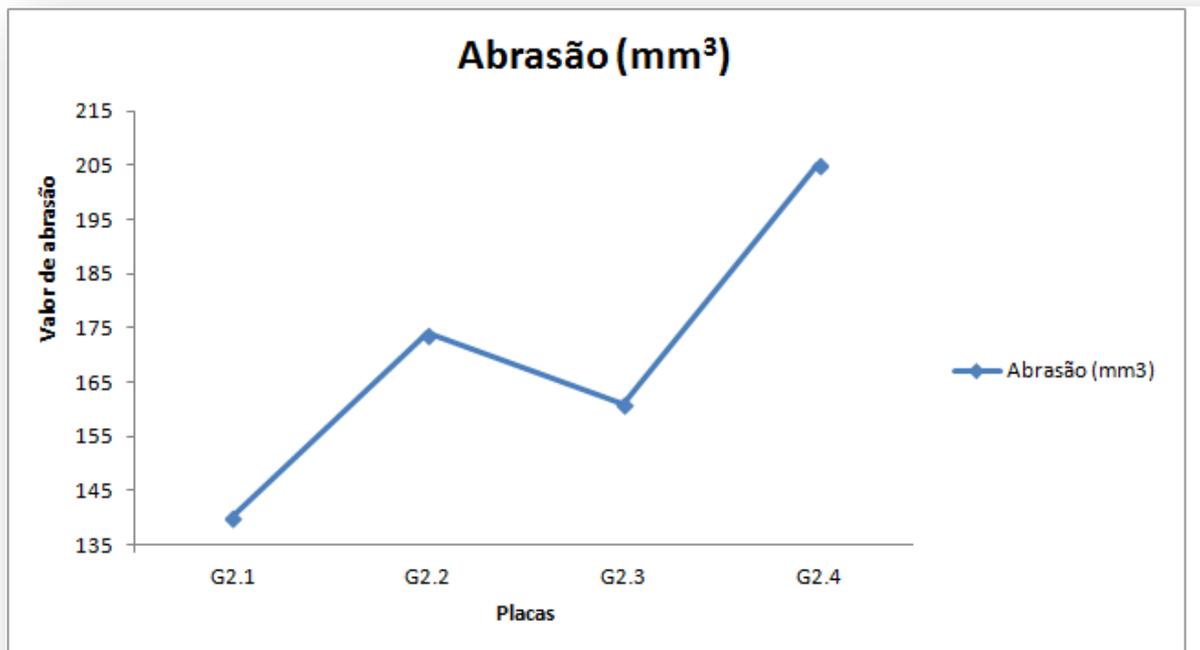


Figura 100: Resultados da abrasão do ensaio G2

(G_{2.1}: base sem regenerado; G_{2.2}: Mistura de 50% de base com 50% de pó desvulcanizado de solas; G_{2.3}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com o dobro do enxofre inicial; G_{2.4}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas com dobro da aceleração inicial; G_{2.5}: Mistura de 50% base com 50% de pó desvulcanizado de solas e com 60% resinaSB80,30% de polímero e 10% de MB)

Os ensaios de abrasão mostraram que esta resistência tornou-se pior com o aumento no teor de pó de solas utilizado, uma vez que os valores aumentaram sucessivamente. No caso do ensaio G_{2.3}, houve uma melhoria no resultado desta variável, mostrando que existiu uma boa interação entre a matriz polimérica e o resíduo de pó de solas. Mesmo assim, este resultado (161 mm³) está um pouco acima do limite permitido pela norma técnica (≤ 150 mm³).

Pode-se concluir pela observação dos gráficos anteriores que quanto maior é a dureza, maior será o resultado da abrasão, isto é, menor resistência a borracha irá apresentar quando sujeita a esta ação mecânica.

Em relação à amostra submetida ao ensaio mecânico de tração, observa-se a evidência do poder reforçante do resíduo em relação ao regenerado. O valor de tensão de rutura do composto em estudo está dentro e até acima do pretendido pela norma, indicando que este produto tem uma boa dispersão na matriz polimérica.

Já o alongamento na rutura apresenta o comportamento inverso, devido a um menor esforço exercido pelas cargas nos compostos.

Em relação à resistência ao rasgamento constata-se que o valor obtido é considerado razoável para esta formulação, não existindo nenhum entrave na utilização do pó de solas em substituição ao regenerado B52.

Sobre a resistência à flexão, não foi feito nenhum estudo.

Como conclusão, e explorando todos os resultados físico mecânicos realizados, o ensaio que seria eventualmente mais viável em termos do processo industrial era o G_{2.4}, uma vez que este é o que apresenta melhores resultados nestes testes.

No final do estudo com este produto na formulação escolhida, foi também feita uma análise de custos relativamente à aplicação do resíduo. Mais à frente num outro ponto será analisado com mais detalhe esta situação relativamente aos custos associados a este material.

No sentido de formular novos produtos, e para enriquecer o tema desta Dissertação, foram realizados outros ensaios utilizando igualmente reciclados de borracha, na expectativa de produzir solas com aspeto e cores diferentes do habitualmente fabricado na empresa, alargando a gama de produtos e usar argumentos de sustentabilidade na sua comercialização, tendo isto grande interesse por parte da empresa.

6.7.10. Ensaios realizados para desenvolvimento de novos produtos em que a mescla de reciclados é visível no artigo final

6.7.10.1. Ensaio realizado com Airlite

Este ensaio teve como objetivo incorporar um material reciclado microporoso de borracha de nome comercial Airlite (figura 101), numa mistura *standard*. Este material consiste numa mistura de SBR e EVA, na qual as sobras vulcanizadas destes são moídas sendo depois usadas como matéria-prima para adicionar nas formulações.

Este ensaio foi realizado utilizando reciclados de borracha com vista à criação de uma sola com aspeto assumidamente heterogéneo e de cor diferente do habitualmente fabricados na empresa, sendo claramente visíveis os materiais incorporados, o que permitirá alargar a gama de produtos e usar argumentos de sustentabilidade na sua comercialização.



Figura 101: Granulado de Airlite

Para este ensaio, a formulação padrão utilizada foi outra, uma vez que o objetivo seria obter uma placa simulando o aspeto irregular do couro natural.

Assim sendo, executou-se a mistura padrão que resultou numa base com aproximadamente 1500 g, e procedeu-se de seguida à divisão desta base de forma a obterem-se partes com 400 g.

Na tabela seguinte encontram-se resumidas as misturas efetuadas para este produto:

Tabela 36: Ensaio com Airlite

	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
Base (g)	400	400	400	400	400	400
Airlite (g)	40	400	100	200	200	200
MB 50/50 (g)	0,5	0,3
Pig. Orgânico Vermelho (g)	0,04	0,1	0,2

Após a divisão da base e pesagem do granulado de Airlite, o passo seguinte foi fazer as misturas do material nas diferentes quantidades indicadas. Este processo foi realizado, como sempre no misturador aberto laboratorial.

Pelos dados do reómetro, conseguem-se avaliar os parâmetros ideais de vulcanização, através do traçado da curva reológica de cada uma das amostras.

Os valores obtidos para estes parâmetros foram:

Tabela 37: Resultados do reograma do ensaio com Airlite

Reometria (175°C 6 min)	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
ML (dN*m)	17,68	26,61	18,58	20,35	20,62	20,68
MH (dN*m)	83,38	69,56	84,53	84,46	81,22	79,96
TS ₂ (min)	2,16	1,67	2,03	1,89	1,91	1,92
T90 (min)	3,75	3,68	3,56	3,48	3,70	3,64

Para uma melhor visualização, na figura 102 nota-se que o aumento no teor de Airlite, em substituição do regenerado B52, provoca um aumento no valor do torque mínimo. Este resultado indica que processualmente torna-se mais difícil moldar a borracha ao formato do molde.

Já o MH diminui o seu valor para grandes quantidades de Airlite. Para algumas das amostras houve uma diminuição do torque máximo. Este valor está associado à rigidez do material, e indica que a substituição do regenerado pelo granulado de Airlite, prejudica a rigidez do material, diminuindo-a, tendendo a piorar conforme se observa na amostra 2.

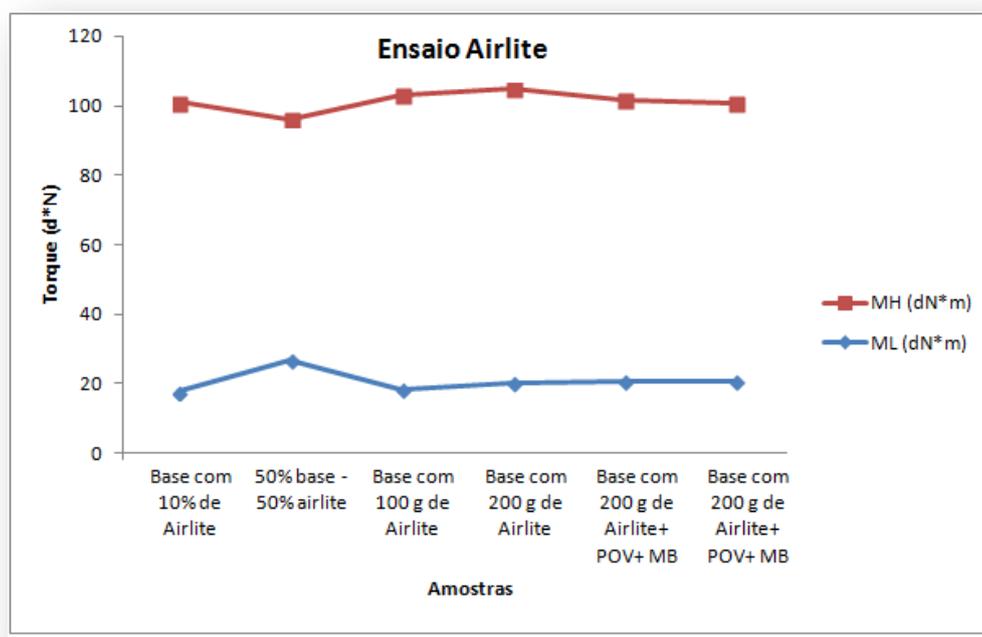


Figura 102: Comparação entre torques mínimo e máximo do ensaio com Airlite (1:com 10% de Airlite; 2:Mistura de 50% base com 50% de airlite; 3:base com 100 g de Airlite; 4:base com 200 g de Airlite+POV; 5:base com 200g de Airlite+POV+MB; 6:base com 200 g de Airlite+POV+MB)

O tempo de pré vulcanização e vulcanização tornam-se menos aceleradas com o aumento da percentagem de Airlite, figura 103. Tendo em atenção o processamento, este resultado representa um tempo maior de vulcanização do composto.

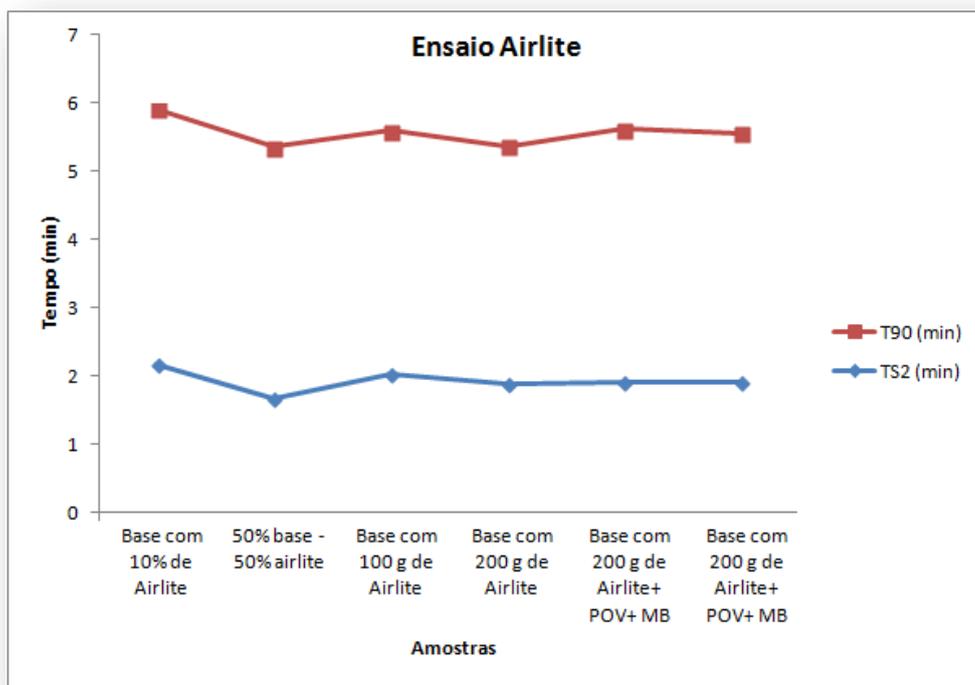


Figura 103: Tempos de pré vulcanização e tempo ótimo de vulcanização do ensaio com Airlite (1:com 10% de Airlite; 2:Mistura de 50% base com 50% de Airlite; 3:base com 100 g de Airlite; 4:base com 200 g de Airlite+POV; 5:base com 200g de Airlite+POV+MB; 6:base com 200 g de Airlite+POV+MB)

Uma vez que os valores dados pelos reogramas estavam dentro dos parâmetros *standards*, seguiu-se para o processo de vulcanização das amostras que foi realizado na prensa laboratorial nas seguintes condições: tempo de 8 minutos e temperatura de 175°C. As figuras 104 e 105 ilustram o aspeto das placas 1 e 4, ambas lixadas e 5 e 6 após vulcanização:

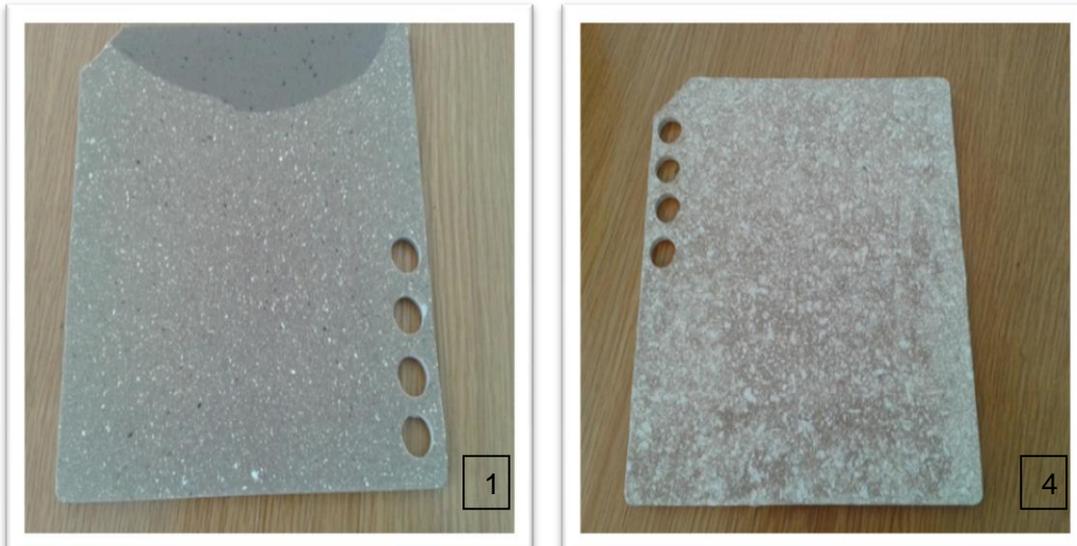


Figura 104: Placas 1 e 4 após vulcanização e lixagem



Figura 105: Placas 5 e 6 após vulcanização

Após a vulcanização, reogramas e removidas as rebarbas, as amostras foram encaminhadas para os respetivos ensaios.

Propriedades físicas e mecânicas

A densidade dos compostos manteve-se praticamente constante em todas as amostras.

Os resultados da dureza das amostras demonstram que o primeiro valor é baixo apresentando melhor dureza o ensaio 4. A dureza do composto é mais satisfatória para as quantidades mais altas adicionadas. Já com a adição de quantidades menores do material a dureza é prejudicada.

Resultados do ensaio de abrasão mostram que a resistência à abrasão é melhorada com pequenas quantidades no teor de Airlite.

Todos estes resultados estão resumidos na tabela 37.

Tabela 38: Resultados dos ensaios físico mecânicos do ensaio com Airlite

	Placas					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Dureza (ShA)	70	77	76	78	74	75
Densidade (g/cm³)	1,10	1,11	1,12	1,13	1,12	1,12
Abrasão (F=10N) (mm³)	179	225	185	193

O uso deste material, Airlite, na produção de placas com um aspeto diferente do habitual, revelou-se bastante interessante, conseguindo-se utilizar materiais reciclados de borracha ao mesmo tempo em que se alargou a gama de produtos que a empresa pode apresentar, podendo suportar a sua comercialização também em argumentos sustentabilidade.

6.7.11. Considerações finais

Dado por terminado todo o estudo com os vários materiais reciclados provenientes das diferentes indústrias, fez-se um apanhado geral dos ensaios que se mostraram viáveis para aplicação no processo industrial. Esse resumo está apresentado em forma de tabela:

Tabela 39: Resumo dos resultados viáveis

		Proveniência dos resíduos			
	Indústria de Papéis + Indústria de Curtumes	Indústria de Pneus		Indústria da Borracha	
		Mistura base S394.02	Mistura base C121.02	Mistura base S394.02	Mistura base C121.02
Ensaio viáveis para utilização industrial	Não se obtiveram resultados positivos com estes resíduos.	D_{1.2} (6% desvulcanizado em manta <i>Rogitex</i>)	F_{2.7} (70% base + 30% pó desvulcanizado de pneus base)	G_{1.2} (6% pó desvulcanizado de solas)	G_{2.4} (50% base + 50% pó desvulcanizado de solas)
		E_{1.3} (6% desvulcanizado em manta <i>F28</i>)			
		F_{1.6} (50% base + 50% pó desvulcanizado de pneu)			

Conclui-se portanto que:

- Em relação aos resíduos provenientes da indústria de papel, os lenhinosulfonatos, não se obtiveram resultados interessantes em nenhum dos dois produtos testados nas condições testadas. O aspeto mais desfavorável constitui a formação de gás no interior da matriz polimérica no decurso da vulcanização, possivelmente atribuíveis à decomposição em CO₂ e água do lenhinosulfonato devido à caramelização dos polissacáridos por ação térmica característica da vulcanização;

- No caso dos resíduos provenientes da indústria de pneus, testou-se a aplicação em duas formulações distintas. Na primeira, S394.02, constatou-se que os ensaios mais favoráveis em termos de propriedades físico mecânicas eram o D_{1.2}, em que se usava 6% do desvulcanizado de pneu da *Rogitex* em forma de manta com 600 g de base; o E_{1.3} testado com 6% de desvulcanizado de pneu *F28* também em forma de manta e por fim o F_{1.6} com 50% de base mais 50% de pó desvulcanizado de pneus.

No caso da formulação C121.02 o ensaio com melhores resultados foi o F_{2.7}. Aqui usou-se 70% de formulação base para 30% de pó desvulcanizado de pneus. Os resultados foram melhores usando esta proporção.

O resíduo em pó mostrou-se mais eficaz do que em manta quando usado em idênticas percentagens na formulação base S394.02 e quando se utiliza 70%

de base e 30% de pó de pneu na formulação *C121.02*, devido à melhor dispersão do pó no polímero.

- Relativamente aos resíduos da indústria de borracha, estes permitiram um efeito interessante no que respeita às propriedades mecânicas dos compostos. Para a formulação *S394.02* o melhor ensaio foi o $G_{1,2}$ com 6% de pó desvulcanizado de solas em 600 g de base e no caso da formulação *C121.02* o melhor foi o $G_{2,4}$ com 50% de base mais 50% de pó desvulcanizado de solas.

- O uso de Airlite na produção de placas com um aspeto diferente do habitual, revelou-se bastante interessante, conseguindo-se utilizar materiais reciclados de borracha ao mesmo tempo em que se alargou a gama de produtos que a empresa pode apresentar, podendo suportar a sua comercialização também em argumentos sustentabilidade.

De seguida é apresentada a análise de custos relativa aos processos até então relatados, mencionando as diferentes indústrias bem como as duas formulações utilizadas.

Capítulo 7

7. Análise comparativa de custos

Em virtude de não se reunirem todos os elementos necessários, não foi possível fazer uma análise de viabilidade económica comparativa dos processos industriais correspondentes às diferentes misturas ensaiadas. Contudo, foi possível fazer uma análise comparativa dos custos de matéria-prima associados às diferentes misturas ensaiadas, o que permite conclusões essenciais tendo em conta os objetivos deste trabalho.

Uma formulação para produção de placas em borracha implica o uso corrente de várias matérias-primas às quais estão associados os respetivos preços de compra. A maior parte das matérias-primas são “*commodities*” sujeitas às flutuações de preço ditadas pelo mercado global e influenciadas por fenómenos económicos como, por exemplo o comportamento dos mercados associados à produção petrolífera. É o caso do SBR que, entrando geralmente numa proporção alta nas formulações, torna o custo da formulação muito sensível ao seu preço de mercado. Formulações ricas em SBR são em geral consideradas caras.

Neste trabalho, um dos objetivos específicos propostos foi avaliar a relação custo benefício tendo em conta a performance dos produtos formulados aquando dos testes físico mecânicos. Para isso, após verificar quais os ensaios que poderiam ter viabilidade industrial, fez-se um cálculo do custo total em matérias-primas das formulações correspondentes a cada um dos ensaios.

O cálculo do custo de matéria-prima de cada uma das formulações base, S394.02 e C121.02 constitui a referência comparativa relativamente ao custo associado às formulações desenvolvidas integrando resíduos como cargas de substituição ao regenerado B52.

O custo de cada uma das matérias-primas e também o custo final das formulações não será divulgado por uma questão de sigilo industrial. A comparação será feita apenas em termos de percentagens de redução de custos ou agravamento de custos.

Para os resíduos da indústria de papel, nomeadamente os lenhinosulfonatos, todos os ensaios efetuados do sentido de substituir o regenerado B52 na formulação típica S394.02 não tiveram resultados positivos, portanto não era coerente estar a

realizar uma análise de custos para um produto que logo à partida não teve propriedades satisfatórias. Sabe-se no entanto que este produto é relativamente abundante na natureza, sendo o custo do seu processamento um pouco acima do previsto.

Relativamente ao uso dos resíduos provenientes da indústria de pneus, verificou-se o seguinte:

- Para o resíduo de pneu em manta proveniente da empresa *Rogitex*, não se fez a análise de custos por não se dispor do preço do material;
- O resíduo desvulcanizado *F28* em manta da empresa *Saptec* teve resultados satisfatórios com a aplicação na formulação *S394.02* e com a condicionante de se usar apenas 6% deste produto na base, ensaio $E_{1.3}$. Comparou-se o custo real da formulação base com o custo real das modificações feitas nas várias amostras. Considerou-se para efeitos de cálculo que o desvulcanizado *F28* custava 1,10 €/Kg e tinha uma densidade média de 1,12 g/cm³. Assim sendo, o novo preço em comparação com o preço de base, revelou que neste caso não haveria vantagem na sua implementação, isto é, o ensaio $E_{1.3}$ revelou ser bom nas propriedades mecânicas, no entanto, em termos económicos reflete-se num agravamento de custo em relação à formulação base. O gráfico seguinte ilustra isso mesmo.

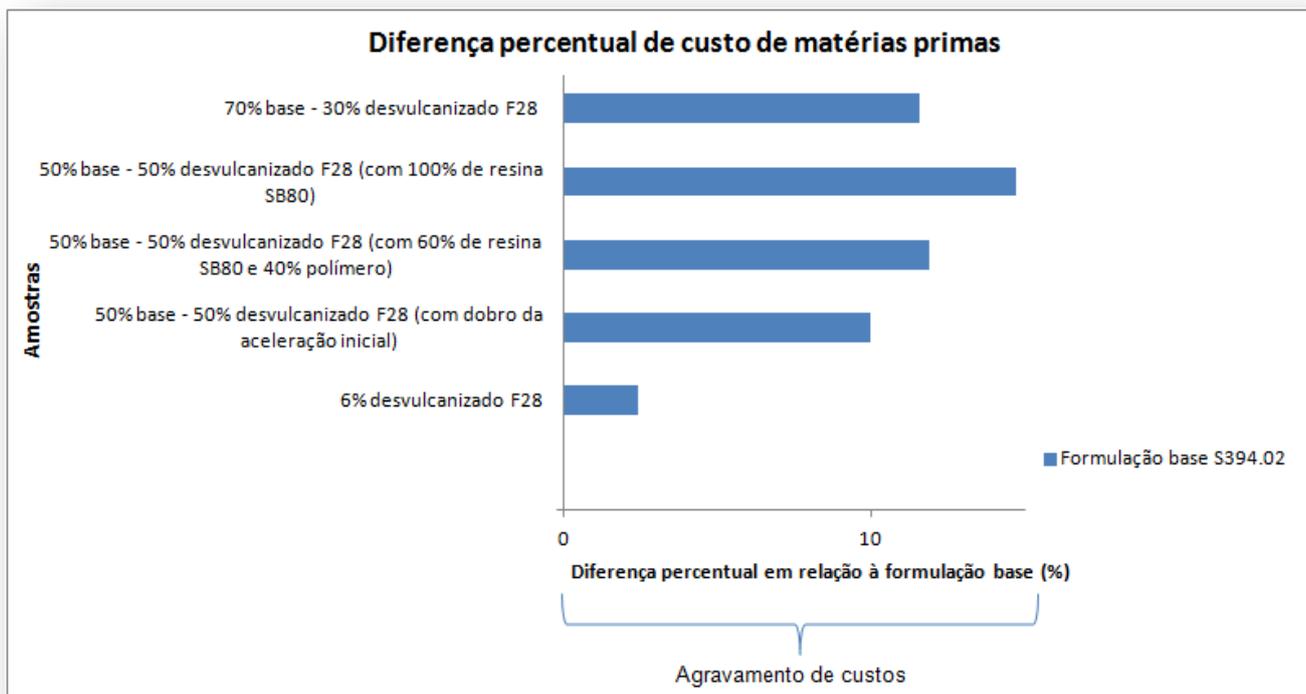


Figura 106: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base S394.02 e com a substituição do regenerado pelo desvulcanizado F28 em manta

Visualizando o gráfico anterior, pode dizer-se que houve um aumento na diferença percentual de custo em todas as amostras ensaiadas, concluiu-se que economicamente não é interessante, uma vez que não é proveitosa a substituição por um produto que traga aumento de custos.

- O resíduo desvulcanizado de pneus em pó da empresa *Bolflex* apresentou bons resultados com a aplicação na formulação S394.02 e C121.02. No primeiro caso, o melhor resultado nas propriedades evidenciou-se no ensaio F_{1.6} com 50% deste produto em 50% de mistura base. Comparou-se o custo da formulação base com o custo real das alterações feitas na mistura. Considerou-se para efeitos de cálculo que o pó custava 0,80 €/Kg e tinha uma densidade média de 1,12 g/cm³. Calculou-se o novo preço e comparando com o preço de base observou-se que haveria redução de custos com esta implementação com exceção do ensaio onde se usou 6% de pó. Todos os outros revelaram ser economicamente interessantes.

O gráfico seguinte ilustra isso mesmo.

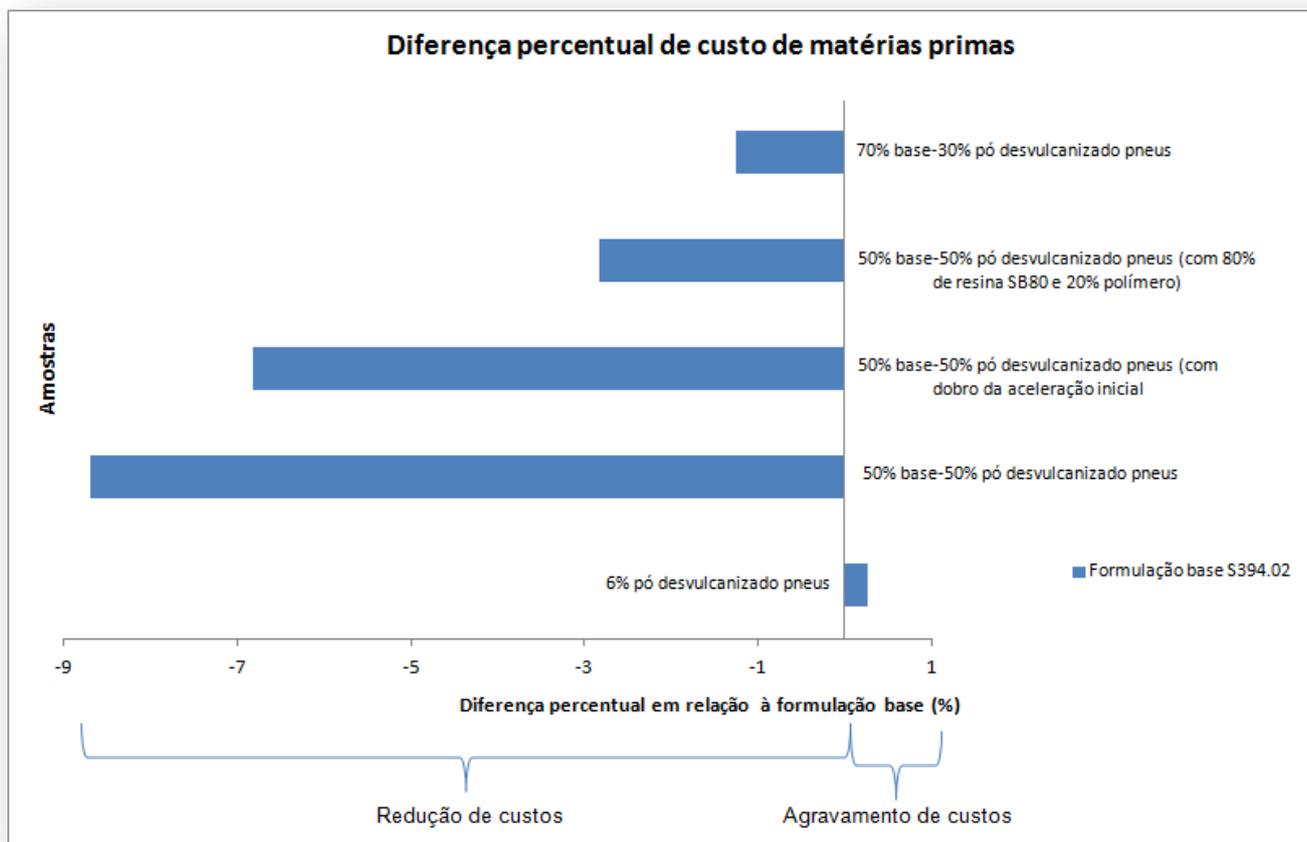


Figura 107: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base S394.02 e com a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de pneus

Pelo gráfico anterior, pode ver-se que houve uma diminuição na diferença percentual real, revelando que esta aplicação é economicamente interessante. Torna-se assim proveitoso substituir este produto, na formulação em causa.

Seguidamente irão ser mostrados os resultados relativos ao custo com o uso do mesmo pó mas agora na formulação *C121.02*.

- Para a formulação *C121.02*, o melhor resultado nas propriedades evidenciou-se no ensaio $F_{2.7}$ com 70% de pó de pneus e 30% de base. Contudo, em termos de custos, este ensaio não foi o mais interessante. Considerou-se que o pó custava 1,10 €/Kg e tinha uma densidade de 1,12 g/cm³. Fez-se o cálculo do preço e, comparando com o valor da base, observou-se que haveria redução de custos com esta implementação. Todos os ensaios revelaram ser

economicamente interessantes, sendo que aquele em que se obteve melhores resultados nos testes das propriedades é aquele que menos impacto tem na redução de custos.

O gráfico 108 ilustra isso mesmo.

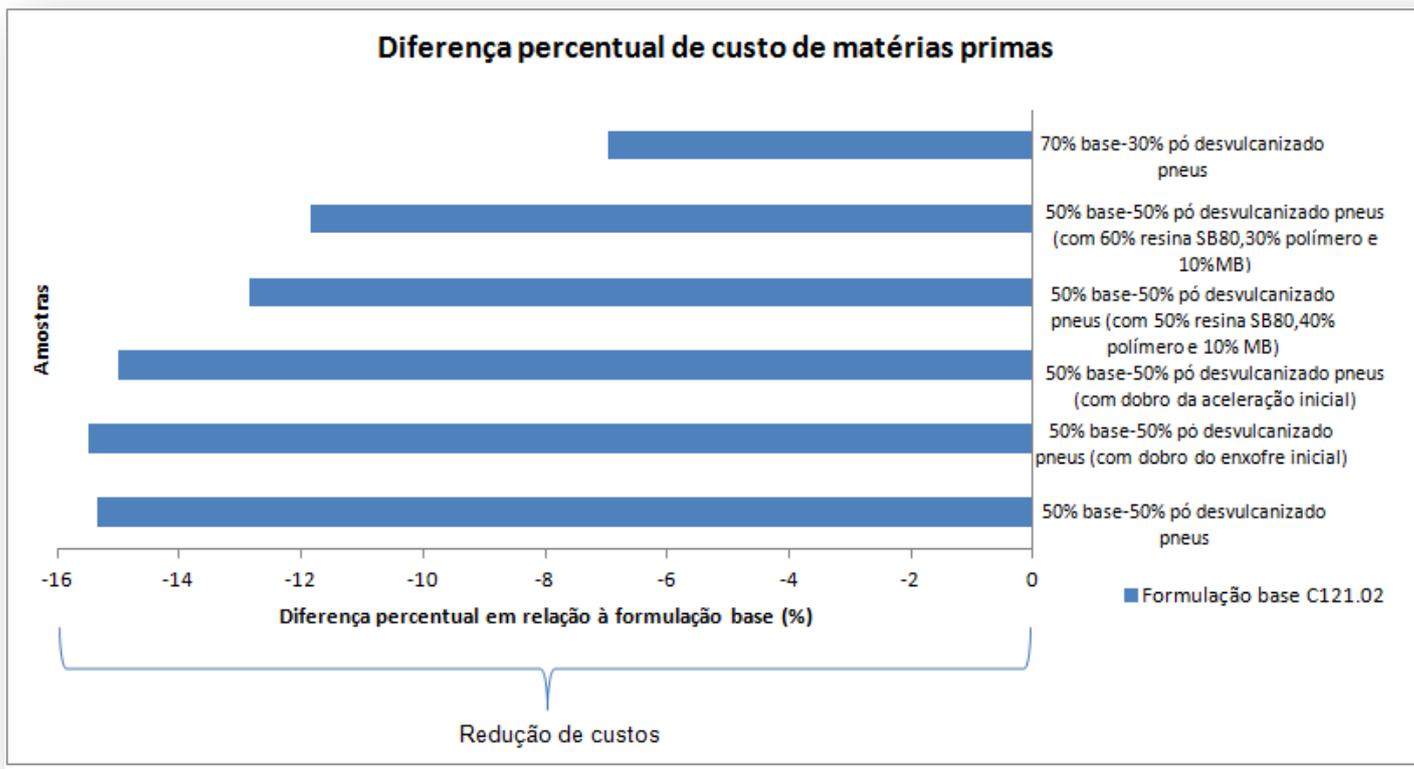


Figura 108: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base C121.02 e com a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de pneus

Pelo gráfico apresentado pode-se ver que houve uma diminuição acentuada na diferença percentual real até 16%, provando que a implementação deste resíduo nesta formulação é ainda mais interessante economicamente, do que com a formulação S394.02, cuja poupança atinge 9%. Torna-se vantajoso usar este produto como substituto do regenerado B52.

Relativamente ao uso dos resíduos provenientes da indústria de borrachas, verifica-se o seguinte:

- O resíduo do pó de solas proveniente da empresa *Bofflex* apresentou resultados satisfatórios com a aplicação na formulação *S394.02* e *C121.02*. No primeiro caso, o melhor resultado nas propriedades evidenciou-se no ensaio $G_{1,2}$ com 6% deste produto na base. Comparou-se o custo da formulação base com o custo real das alterações feitas na mistura. Considerou-se para efeitos de cálculo que o pó custava 1,10 €/Kg e tinha uma densidade média de 1,12 g/cm³. Calculou-se o novo preço e comparando com o preço de base concluiu-se que haveria agravamento de custos ao implementar este pó como substituto do regenerado. Demonstra-se no gráfico seguinte os resultados:

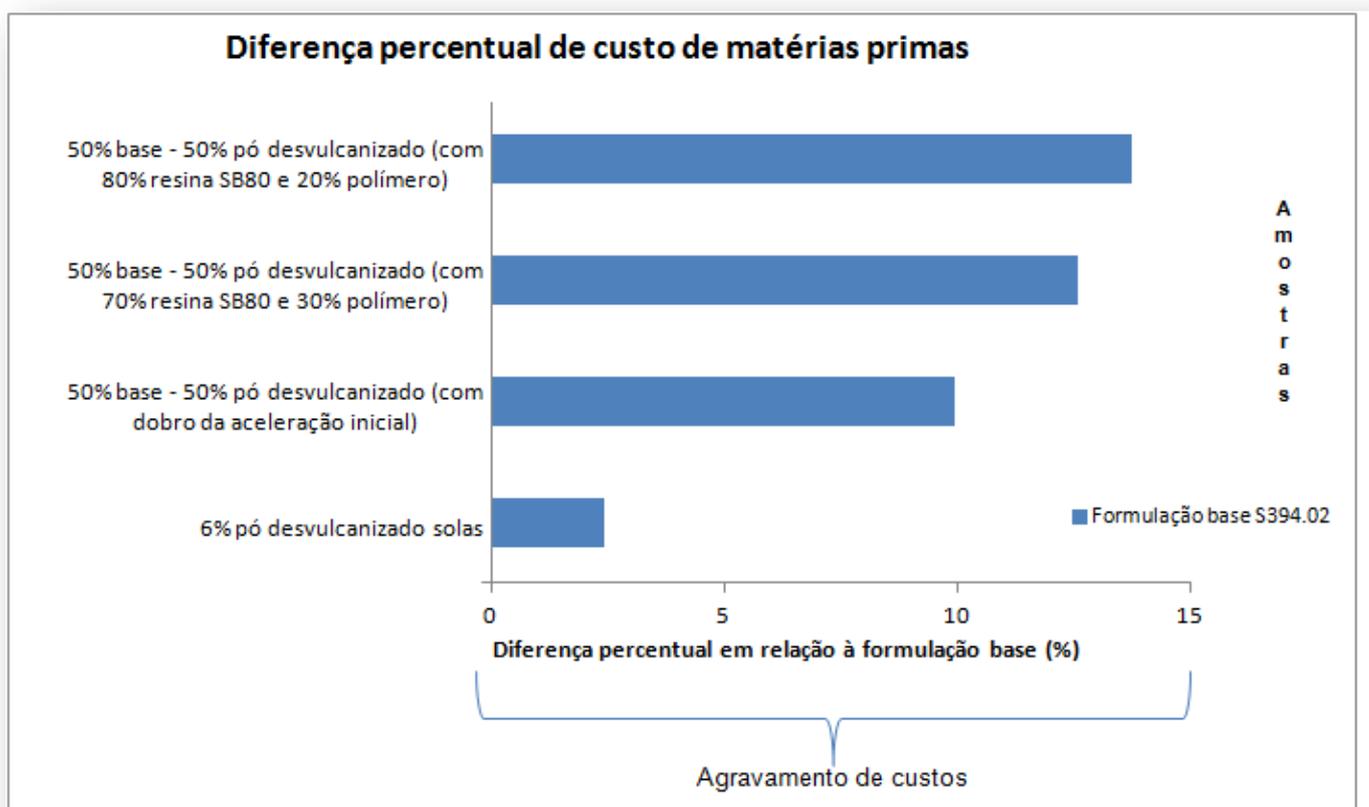


Figura 109: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base S394.02 e com a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de solas

Pelo gráfico apresentado pode-se ver que em relação à base houve um aumento acentuado na diferença percentual real até 14%, o que retira interesse de usar este produto como substituto do regenerado B52.

Seguidamente serão mostrados os resultados relativos ao custo com o uso do mesmo pó mas agora na formulação *C121.02*.

- Para a formulação C121.02, o melhor resultado nas propriedades evidenciou-se no ensaio G_{2.4} com 50% de base e 50% de pó de solas. Através da análise de custos, poderá verificar-se se há vantagem em usar este pó desvulcanizado na mistura sem regenerado. Considerou-se então que o pó tinha o preço de 1,10 €/Kg e uma densidade de 1,12 g/cm³. Fez-se o cálculo do preço e, comparando com o valor da base, verificou-se que haveria redução de custos com esta implementação. Todos os ensaios revelaram ser economicamente interessantes, sendo que aquele em que se obteve melhores resultados nos testes das propriedades é um dos que permite a maior redução de custos.

O gráfico seguinte ilustra isso mesmo.

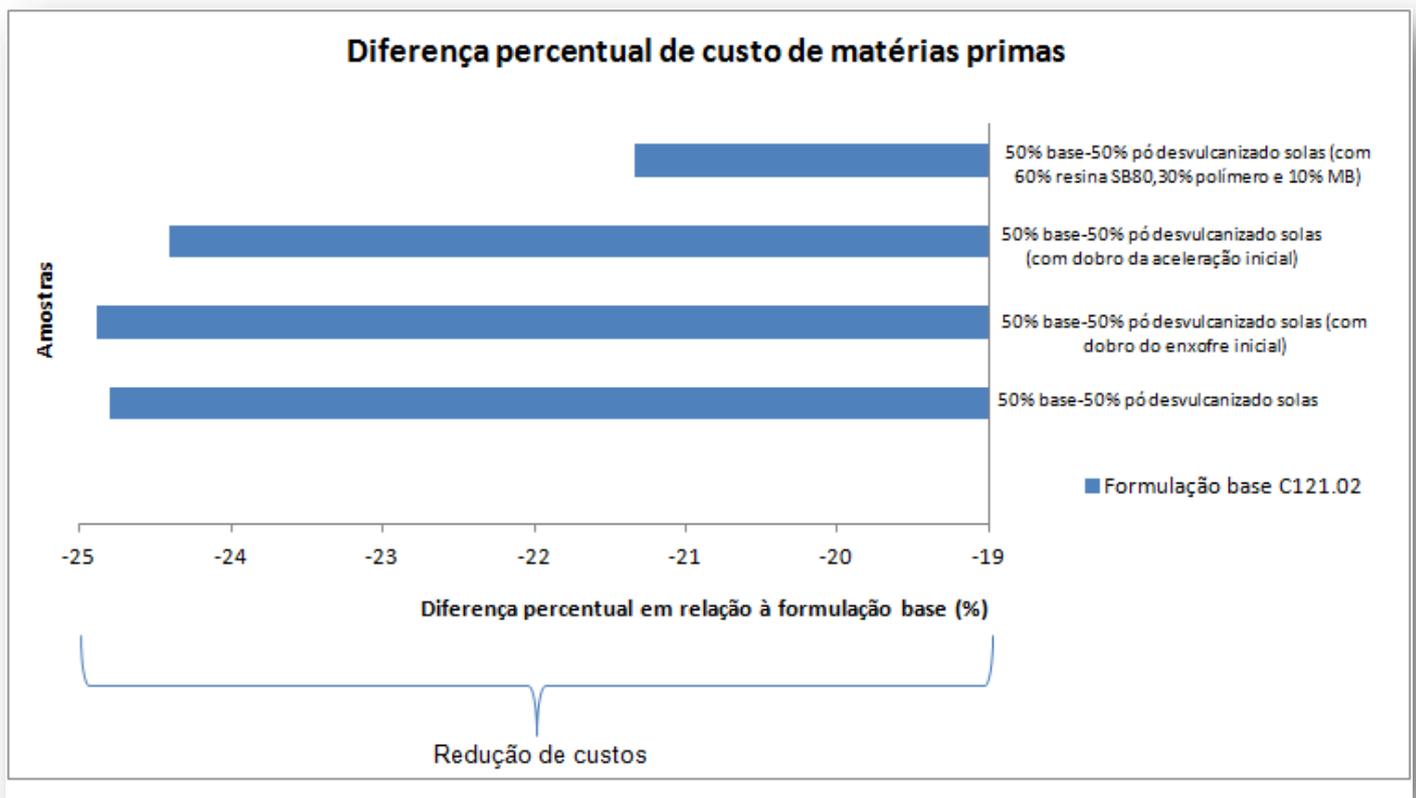


Figura 110: Diferença de custo de matéria-prima percentual real entre a formulação base C121.02 e com a substituição do regenerado pelo pó desvulcanizado de solas

Pelo gráfico é possível ver que há uma diminuição acentuada na diferença percentual real até 25%, provando que a utilização deste resíduo nesta formulação é economicamente ainda mais interessante do que com a formulação S394.02. Torna-se vantajoso usar este produto como substituto do regenerado B52.

Concluiu-se relativamente ao uso da formulação base S394.02 o seguinte:

O desvulcanizado de pneu F28, o melhor ensaio em termos de propriedades mecânicas, $E_{1,3}$ corresponde ao que apresenta um menor agravamento de custos ao usar este produto como substituto ao regenerado B52. A relação custo benefício neste caso é interessante.

Para o caso do pó desvulcanizado de pneus, o ensaio $F_{1,6}$ foi o melhor nas propriedades mecânicas porém não apresentou a maior redução de custos, uma vez que o mais vantajoso seria o ensaio $F_{1,4}$. Não se conseguiu portanto a melhor relação custo benefício.

O pó desvulcanizado de solas tem como melhor ensaio para as propriedades mecânicas o $G_{1,2}$, correspondendo também ao que tem um menor agravamento de custos. Neste caso conseguiu-se juntar o duplo benefício, isto é, custo e propriedades mecânicas.

Para o caso da formulação base C121.02 concluiu-se o seguinte:

Para o uso do pó desvulcanizado de pneus, o ensaio $F_{2,7}$ foi o melhor nas propriedades mecânicas apresentando igualmente uma menor redução de custos. O economicamente mais vantajoso era o ensaio $F_{2,3}$, não sendo aquele que tem as melhores propriedades. Não se conseguiu neste caso a melhor relação custo benefício.

O pó desvulcanizado de solas tem como melhor ensaio em termos de propriedades mecânicas o $G_{2,4}$, não correspondendo ao que apresenta uma menor redução de custos ($G_{2,3}$). Contudo, a relação custo benefício neste caso torna-se igualmente interessante.

Pode dizer-se que teriam viabilidade para aplicação industrial o pó desvulcanizado de pneus tanto com a formulação base S394.02 como com a formulação C121.02 e usando no mínimo 50% deste produto e também seria interessante o uso do pó desvulcanizado de solas apenas com a formulação C121.02 e usando também no mínimo 50% deste produto.

Capítulo 8

8. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A abordagem que se fez ao longo deste trabalho direcionada para o aproveitamento dos resíduos rejeitados por várias indústrias, ajudou a apontar caminhos viáveis envolvendo processos de reaproveitamento que conduziram em alguns casos, a vantagens económicas e ambientais significativas. Para além disso, o valor económico decorrente de reduções do consumo de matéria-prima foi essencial para a aplicação de um desses resíduos na linha de produção da empresa.

Este trabalho foi realizado para o desenvolvimento e caracterização de compostos à base do copolímero aleatório de poli (estireno-co-butadieno) – SBR, contendo resíduos da própria indústria e outros provenientes doutras indústrias. Foi estudada a influência da incorporação de diferentes concentrações dos vários resíduos nas propriedades mecânicas num composto à base de SBR para produção de placas de borracha para calçado, atuando primariamente como cargas.

Foi investigada a influência da incorporação destes materiais reciclados no processo de reticulação polimérica que ocorre na vulcanização das placas de SBR. As propriedades mecânicas destas composições foram comparadas com as formulações base usadas como referência.

Primeiramente estudou-se a incorporação de lenhinosulfonatos. Todos os resultados derivados do uso deste material não foram positivos. Talvez este material não seja indicado para uso neste setor industrial, pois aqui são usadas temperaturas elevadas que poderão ser incompatíveis com os resíduos de origem natural estudados.

Relativamente aos resíduos das indústrias de pneus e de borracha, os resultados mostraram que aumentando o teor de resíduo de pó de pneus ou pó de solas na formulação ocorre um aumento na viscosidade, devido à estrutura já reticulada dos resíduos. Foi verificado que o aumento no tamanho de partícula do resíduo de pó de pneus ou solas incorporado, acentuou esta tendência.

A redução do número de ligações cruzadas nas misturas provoca a diminuição nas propriedades mecânicas de tensão à rutura, alongamento e resistências à abrasão, rasgamento e à flexão. Já o aumento na dureza e densidade devem-se à redução na mobilidade entre as cadeias poliméricas provocado pelo acréscimo de

resíduo, que contém estrutura super segmentada, oriunda das reticulações existentes, o que diminui a flexibilidade da matriz polimérica onde foi incorporado.

No entanto, alguns resultados mostraram-se bastante satisfatórios, considerando as especificações aceites pelo mercado do calçado, sendo possível a utilização de resíduos na matriz base de SBR, como cargas de enchimento, baseado no desempenho mecânico das composições estudadas.

Assim, é possível a utilização de resíduos provenientes da indústria de pneus e de borracha como cargas em composições do copolímero aleatório SBR, o que contribui para o reaproveitamento, diminuindo o passivo ambiental criado por este setor industrial.

No que diz respeito à análise comparativa de custos de matéria-prima realizada, esta mostrou-se positiva para o resíduo de pó desvulcanizado de pneus tanto na formulação *S394.02* como na *C121.02* sendo que nesta última os valores atingidos permitiram ensaiar a nível industrial a utilização deste material. Pelo contrário, o desvulcanizado *F28* e o pó desvulcanizado de solas na formulação *S394.02* resultam numa inflação do preço, não sendo por isso interessante.

Prova-se pois que a reutilização e a redução dos resíduos é uma solução viável e interessante respeitando a necessidade de diminuir o impacto ambiental da atividade e de procura constante nas melhorias de processos, na sua racionalização e custos.

Pode ainda argumentar-se que uma atividade mais sustentável nesta unidade permitirá uma competitividade acrescida face à indústria estrangeira, melhorará a imagem do produto, além de beneficiar a economia nacional e contribuir para o seu crescimento sustentável.

Com esta Dissertação clarificaram-se algumas soluções de interesse, nomeadamente económico e comercial, que se propõe à empresa como linhas e ação futura, desde logo a realização de ensaios piloto e apresentação ao mercado dos materiais desenvolvidos.

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se o seguinte:

- Considerar, identificar e quantificar a quantidade de resíduos sólidos produzidos durante a conceção e definição do modelo de placa de borracha para calçado, a fim de se traçar um histórico do desperdício de materiais;
- Otimizar o uso de matérias-primas, no procedimento normal da rotina de produção;

- Estudar a compatibilidade dos resíduos utilizados neste trabalho, mas com outras moagens, pois o tamanho do grão poderá afetar a dispersão na matriz polimérica;

Capítulo 9

9. Bibliografia

- [1] Obtido em 3 de Junho de 2014, de <http://www.mri.pt/index.php?lingua=pt>
- [2] Hofman, W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, Munique, 1989.
- [3] Brydon, J. A., *Rubbery Materials and Their Compounds*, Elsevier Applied Science, Nova Iorque, 1988.
- [4] Barbin, W. W., Rodgers, M. B., *The Science of Rubber Compounding*, em *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, Nova Iorque, 1994.
- [6] Rocha, E. C, Pierozan, N. J, “Ensaio látex natural pré – vulcanizado”, relatório nº P064034/95, Centro tecnológico de Polímeros, 1995.
- [7] Crawford, R. J., *Plastics and Rubbers Engineering Design and Applications*, Mechanical Engineering Publications, Londres, 1985.
- [8] Bauer, R. G., Styrene- Butadiene Rubbers, em *The Vanderbilt Rubber Handbook*, R. T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, 1978
- [9] Klingensmith, W., Jenkins, F., Klamp, W., Fath, M., *Rubber Compounding*, em *Encyclopedia of Chemical technology*, 4 ed., Vol 21, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1995, 481-561
- [10] Medalia, A. I., Kraus, G., *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers*, em *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, Nova Iorque, 1994
- [11] Coran, A. Y., *Vulcanization*, em *Science and technology of Rubber*, Academic Press, Nova Iorque, 1994
- [12] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press. Ithaca, Nova Iorque, 1953
- [13] Stewart, D. (2008). Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products* , 27, 202-207 pp
- [14] Salanti, A., Zoia, L., Orlandi, M., Zanini, F., & Elegir, G. (2010). Structural Characterization and Antioxidant Activity Evaluation of Lignins from Rice Husk. *Agricultural and Food Chemistry*, 58, 10049-10055 pp
- [15] CALLISTER Jr, William D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*.5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.
- [16] Rodgers, B. *Rubber compounding: chemistry and applications*. New York: Marcel Dekker, 2004. 645p.

- [17] Coleman, M. M. et al. Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v.13, n.3, p. 154-165, 1974.
- [18] Sánchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances* , 27, 185-194 pp
- [19] Janshekar, H.; Fiechter, A. (1983). Lignin: Biosynthesis, Application, and Biodegradation. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 27, 119-179 pp.
- [20] Christofi, N.; Geoffrey, J.; Edward, D. Rubber Treatment Method. US Patent 2006/0293398 A1, 28 dec.2006
- [21] Huang, D., Zeng, G., Feng, C., Hu, S., Lai, C., Zhao, M., et al. (2010). Changes of microbial population structure related to lignin degradation during lignocellulosic waste composting. *Bioresource Technology* , 101, 4062–4067 pp
- [22] Sánchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances* , 27, 185-194 pp
- [23] Isayev, A.; Chen, J. *Continuous Ultrasonic Devulcanization of Vulcanized Elastomers*, US Patent 5284625, 8 feb.1994.
- [24] Zhou, J.; Shi, C.; Mei, B.; Yuan, R.; Fu, Z. Research on the technology and the mechanical properties of the microwave processing of polymer. *J. Materials Processing Technology*, v.137, p.156-158, 2003.
- [25] Kovur, S. R. (2003). Lignin Carbohydrate Complexes. Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre de Ciências em Química na Universidade de Maine
- [26] Lara, M. A., Rodríguez-Malaver, A. J., Rojasa, O. J., Holmquistc, O., González, A. M., Bullón, J., et al. (2003). Blackliquor lignin biodegradation by *Trametes elegans*. *International Biodeterioration & Biodegradation* , 52, 167 – 173 pp.
- [27] Soares, C.H.L.; Tese: “ Estudos Mecanísticos de Degradação de Efluentes de Indústrias de Papel e Celulosa por Fungos Basidiomicetos Degradores de Madeira”; Universidade Estadual de Campinas, (1998).
- [28] Obtido em 25 de Agosto de 2014, de: <http://sbrt.ibict.br/>
- [29] Obtido em 10 de Setembro de 2014, de: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php>
- [30] Obtido em 15 de Setembro de 2014, de: <http://www.recipneu.com/default.aspx?lang>
- [31] Obtido em 19 de Setembro de 2014 de 2014, de: <http://flexocol.pt/raw-materials/>
- [32] Braga, B. et al., *Introdução à engenharia ambiental*. São Paulo, 2003, Prentice Hall, p.47
- [33] Roque, V. F.; Moura Junior, A. N. C. de. *Análise de ciclo de vida como ferramenta para se alcançar emissão zero* 2002, 72 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

- [34] Lima, R.M.R. de; Romeiro Filho, E.. A contribuição da análise ergonómica ao projeto do produto voltado para a reciclagem. In: Encontro nacional de Engenharia de Produção, 22., 2002, Curitiba, 2002. p. 2-8.
- [35] Lora, Electo Silva. *Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte*. Brasília (DF): Aneel, 2000.
- [36] Alemany, S. and F. Javier, *Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: métodos cinéticos*, in Departamento de Ingeniería Química 2002, Universidad de Alicante.
- [37] Aravanis, A., *Efeito do sistema de reticulaçãonas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia no setor automotivo*, 2006, Federal do Rio Grande do Sul.
- [38] Zattera, A.J., et al., *Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno-acetato de vinila - EVA*. Polímeros, 2005. 15: p. 73-78.
- [39] Reichert, I.K. *Dossie Técnico Normas de ensaios de controle da qualidade em calçados e especificações*. 2006.
- [40] Williams, P.T., *Waste Treatment and Disposal*2005: Wiley.
- [41] Ribeiro, P., et al., *Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020*. 2011.
- [42] TERRITÓRIO, M.D.A.E.D.O.D., *Decreto-Lei n.º 73/2011 de 17 de Junho*, 2011.
- [43] Ambiente, A.P.d. *Plano Estratégico dos Resíduos Industriais (PESGRI)*. 2013; Obtido em 20 de Setembro de 2014, de: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=108&sub3ref=208>.

Anexos

Anexo A

A.1 Gráfico relativo ao reograma da formulação base S394.02



Test Report

Identificação		Identificação		175°C / 6 min	
Ref.Interna	(Generic)	Produto	S394.02 CASE	Ângulo de oscilação	3 deg
Encomenda		Código do Produto		Temperatura Prato Superior	175 °C
Lote		Tratamento	Original State	Temperatura prato inferior.	175 °C
Data	11/06/2014	Cliente	<Generic>	Tempo ensaio	6 min
Instrumento	RCC 2003328	Código do Cliente	0	Tolerância temperatura	0.5 °C
Utilizador	Administrator				
ShoreA Hardness		Notas		OF-980-11/06/2014	
IRHD Hardness					
Density [g/cm³]					
Batch	ML dN*m	MH dN*m	Ts 2 min	t' 90 min	M 90 dN*m
Max. Tol.					
Tol.min.					
■ 1	24.50	65.40	1.73	3.59	61.31
Max					
Min					
Média					
Dv.Padrão					
Cp					
Cpk					
Assinatura					
<small>ML Torque mínimo; MH Torque máximo; Ts Tempo para o aumento para o torque seleccionado; t' Tempo para atingir a percentagem de vulcanização seleccionada; M Torque à percentagem de vulcanização (MH-ML)/100*x + M. calculada sobre a curva seleccionada (S: Curva elastica; S*: Curva Complexa);</small>					



Processado por GIBITRE INSTRUMENTS srl

A.2 Gráfico relativo ao reograma da formulação base C121.02



Test Report

Identificação		Identificação		175°C / 6 min	
Ref.Interna	(Generic)	Produto	C121.02 BASE	Ângulo de oscilação	3 deg
Encomenda		Código do Produto		Temperatura Prato Superior	175 °C
Lote		Tratamento	Original State	Temperatura prato inferior.	175 °C
Data	22/05/2014	Cliente	<Generic>	Tempo ensaio	6 min
Instrumento	RCC 2003328	Código do Cliente	0	Tolerância temperatura	0.5 °C
Utilizador	Administrator				
ShoreA Hardness		Notas OF--194-225-22/05/2014			
IRHD Hardness					
Density [g/cm³]					
Batch	ML dN*m	MH dN*m	Ts 2 min	t' 90 min	M 90 dN*m
Max. Tol.					
Tol.min.					
■ 2	16.48	75.79	2.32	3.57	69.86
Max					
Min					
Média					
Dv.Padrão					
Cp					
Cpk					
Assinatura					
<small>ML Torque mínimo, MH Torque máximo, Ts Tempo para o aumento para o torque seleccionado, t' Tempo para atingir a percentagem de vulcanização seleccionada, M Torque à percentagem de vulcanização (MH-ML)/100*x + M. calculada sobre a curva seleccionada (S' Curva elástica, S' Curva Complexa).</small>					



Processado por GIBITRE INSTRUMENTS srl

Anexo B

B.1 Ficha técnica relativa ao leninhosulfonato de amónio/cálcio

TEMBEC AVEBENE
221, ROUTE DU STADE
F - 40400 TARTAS
TEL : (33) 05 58 73 56 19
FAX : (33) 05 58 73 45 54
tembec.avbn@tembec.com



TECHNICAL DATA SHEET

N° FT : 123

LIGNOSULPHONATE ARBO C 12

1 - PHYSICAL CHARACTERISTICS

ASPECT		BROWN POWDER
DENSITY AT 25°C	Method IT-101	0,6+/-0,1

2 - ANALYTICAL CHARACTERISTICS

% EXPRESSED ON DRY MATTERS CONTENT

pH	Method IT-100	5,2+/-0,5
DRY MATTERS %	Method IT-103	95+/-2
MINERAL ASHES * %	Method IT-104	5
CALCIUM * %	Method IT-110	3
AMMONIACAL NITROGEN * %	Method IT-105	3
TOTAL NITROGEN * %	Method IT-106	3,6
TOTAL SULFUR * %	Method IT-107	7
REDUCING MATTERS %	Method IT-108	<11

Last update: March 2004, 18th

* Approx. values

B.2 Ficha técnica relativa ao Regenerado B52



An **ELG** Company
www.rubber-resources.com



Product Data Sheet

Natural Rubber Reclaim Ecorr[®] RNR20B52

Chemical Properties			
Acetone-extract, %	ASTM D297-18	20	± 3
Ashes, %	ASTM D297-18	10	± 3
Carbon black, %	ASTM E1131	26	± 3
Polymer content, %	ASTM E1131	46	± 4
Physical Properties			
Density, kg/m ³	ASTM D297-15	1200	± 20
Hardness, Shore A	ASTM D2240	55	± 5
Tensile strength, MPa	ASTM D412	>	5
Elongation at break, %	ASTM D412	>	200
Mooney viscosity	ASTM D1646	35	- 65
MI(1+4) @100 °C			
Curing conditions:	Rheogram	t90 @ 150 °C	
Packaging:	Pallet sizes	120 x 100 x 135 cm	
	Net weight	1250 kg	
	Gross weight	1265 kg	
	Pallet sizes	120 x 100 x 110 cm	
	Net weight	1000 kg	
	Gross weight	1015 kg	
Appearance:	Black slab of 10 kg	60 x 40 x 4 cm	
	Each slab is packed in a low melting foil.		
Produced by:	Rubber Resources, Maastricht		

Issued: 22-05-2003 The values in this Product Data Sheet are given as an indication without implying and undertaking on our part.

Rubber Resources B.V.
Schoenerweg 36 – 6222 NX Maastricht - P.O. Box 437 - 6200 AK Maastricht - The Netherlands - Phone: +31 (0)43 - 329 04 44 -
Fax: +31 (0)43 - 329 03 03 - E-Mail: info@rubber-resources.com

*Recebido por ordem da
S.P.E.C. a 04/6/2014*

Our General Conditions of Sale are an indissoluble part of our offers and agreements we will conclude or we have concluded with you. We explicitly reject General Conditions of others. Our Conditions of Sale have been filed with the Chamber of Commerce in Maastricht and can be obtained from us free of charge. Dutch Trade Register, no. 14633389.

B.3 Ficha técnica relativa ao Desvulcanizado F28



Technical Data Sheet PREMIUM DE-VULCANIZED RUBBER F28-NR

1. Description

Uncured and unaccelerated devulcanized black rubber based on tire buffings from NR/SBR.

2. Applications

Used as polymer or filler for technical rubber products, bumpers, mats, gaskets, pads, wheels and shoe soles applications.

3. Features

- Homogeneous and consistent product
- Free of lead
- Free of metal, stone, fiber and/or other contaminants
- Very consistent material properties

4. Typical Physical Properties (model compound)

Raw Material	Parts
Zinc Oxide	5,00
Stearic Acid	1,00
TMQ	1,00
IPPD	1,50
Petroleum Wax	3,00
SBR (1502)	100,00
Carbon Black (N550)	70
Mineral Oil	25
F28NR	0, 11, 23, 37, 53
TBBS	2,00
TMTD	0,40
Sulfur	1,25

Prepared by: Eng. Fernando L.