



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Instituto Politécnico

Alex Calcagno de Sales Santos

**Avaliação do efeito de resíduos galvânicos sobre a
vulcanização e as propriedades da borracha natural
(NR)**

Nova Friburgo
2009

Alex Calcagno de Sales Santos

**Avaliação do efeito de resíduos galvânicos sobre a
vulcanização e as propriedades da borracha natural (NR)**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre, ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais, do Instituto Politécnico, da
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo
2009

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

S237

Santos, Alex Calcagno de Sales.

Avaliação do efeito de resíduos galvânicos sobre a vulcanização e as propriedades da borracha natural (NR) / Alex Calcagno de Sales Santos. – 2009.
87 f.: il.

Orientador: Helson Moreira da Costa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Galvanoplastia – Resíduos - Teses.
2. Galvanoplastia – Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) – Teses. 3. Vulcanização -Teses. 4. Borracha – Propriedades mecânicas – Teses. 5. Polímeros – Misturas – Teses. I. Costa, Helson Moreira da. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 621.357.6:628.4.043

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Alex Calcagno de Sales Santos

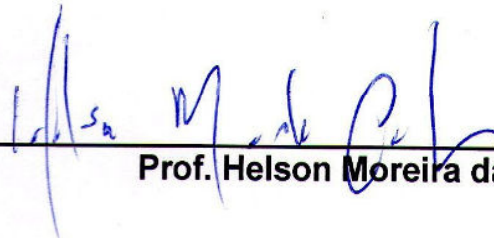
Avaliação do Efeito de Resíduos Galvânicos Sobre a Vulcanização e as Propriedades da Borracha Natural (NR)

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, Campus Regional da UERJ em Nova Friburgo, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Não-Metálicos, Linha de Pesquisa: Polímeros, Aplicações.

Orientador: Prof. Helson Moreira da Costa, D.Sc.

Aprovado em 17 de julho de 2009

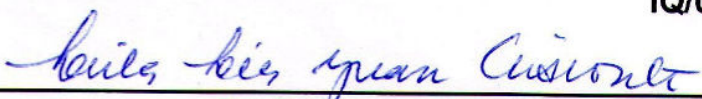
Banca Examinadora:



Prof. Helson Moreira da Costa, D.Sc.
IPRJ/UERJ



Profª Cristina Russi Guimarães Furtado, D.Sc.
IQ/UERJ



Profª Leila Lea Yuan Visconte, D.Sc.
IMA/UFRJ

DEDICATÓRIA

Aos meus avós, pais e irmãos, pela força e incentivo; à minha esposa, pelo amor, cumplicidade, parceira e sintonia em todas as horas.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço às seguintes pessoas e instituições que proporcionaram o suporte necessário para que essa dissertação fosse realizada:

À Deus, pelas conquistas.

Ao Professor Helson, pela orientação, dedicação, paciência, compreensão e por acreditar na idéia da Dissertação; à Professora Marisa C. G. Rocha, por ter me proporcionado a condição de permanecer no IPRJ; ao Professor Eduardo Sampaio, pela viabilidade da utilização de equipamentos; ao Professor Norberto, pela ajuda e atenção e aos demais Professores do Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, pelo aprendizado contínuo.

Ao Instituto de Macromoléculas Profa. Eloísa Mano (IMA / UFRJ), pela concessão do uso de equipamentos, materiais e espaço dos laboratórios.

Aos técnicos do Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TecPol), Jorge Futigami e Ricardo Hudson, pela colaboração e amizade; do Laboratório de Adesão e Aderência, Marcelo, Jane, Anselmo e da Oficina Mecânica, Jorge Ricardo, Humberto e Nunes, pela ajuda e parceria, e em especial à Ana Cristina, do Laboratório de Química da Graduação.

Aos técnicos administrativos do IPRJ, Haida, Geraldo Kern, Amanda Montel, Ana Clara, Luana e Dalva, pela colaboração dispensada no suporte da Pós-Graduação.

Aos amigos da Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia e Modelagem Computacional, Marcello Pojucan, Rodrigo César, Carlos Alberto, Juan Diego, Newton Maia, Gustavo Burlein e Fábio Líbano.

Aos alunos da Graduação em Engenharia Mecânica, Alexandre Bezerra, Felipe Saippa, Igor Polo e Jair Graunes pela amizade e solicitude.

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento e não na vitória propriamente dita”.
Mahatma Gandhi.

RESUMO

SANTOS, Alex Calcagno de Sales. Avaliação do efeito de resíduos galvânicos sobre a vulcanização e as propriedades da borracha natural (NR). 2009 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2009.

Com a Revolução Industrial e a adoção do modelo econômico urbano e industrial, baseado no consumo, ocorreu o aumento da geração de resíduos, frutos das diferentes atividades humanas. A galvanoplastia é um processo que embeleza e protege mecanicamente peças metálicas e está presente nas indústrias do setor metal-mecânico de Nova Friburgo. Neste processo, dois resíduos importantes são gerados: um oriundo do pré-tratamento das peças metálicas e outro das estações de tratamento de efluentes industriais. Neste trabalho, tais resíduos, denominados de (RGs), foram incorporados à borracha natural (NR) em substituição total ou parcial ao óxido de zinco (ZnO). O possível efeito ativador dos RGs sobre a vulcanização e as propriedades da borracha natural foi investigado. As misturas foram realizadas em um misturador de calandras, utilizando-se um sistema convencional (CV). A cinética de vulcanização foi estudada nas temperaturas de 150°C, 160°C e 170°C, através de ensaios reométricos e a determinação de parâmetros tais como: tempo de pré-cura (ts_1); tempo ótimo de vulcanização (t_{90}); torques mínimo (M_l) e máximo (M_h); constantes de velocidade; e, energias de ativação. Com relação às propriedades mecânicas, a resistência à tração e a resistência ao rasgamento foram determinadas. As composições de NR contendo RGs apresentaram diminuição do tempo ts_1 , aumento das constantes de velocidade e diminuição das energias de ativação. No entanto, a resistência ao rasgamento foi mantida em um nível satisfatório apenas nas composições em que o ZnO foi substituído parcialmente em 25%.

Palavras-chave: Galvanoplastia; Vulcanização; Resíduos; Reaproveitamento.

ABSTRACT

With the Industrial Revolution and the adoption of urban and industrial economic model, based on consumption, there was an increased in the generation of wastes, as a result of different human activities. Electroplating is a process that embellishes and mechanically protects metallic parts and it is present in the industries of metal-mechanical segment of Nova Friburgo. In this process, two important wastes are generated: one from pre-treatment of metal parts, other from industrial sewage station. In this investigation, these wastes, named RGs, were incorporated in the natural rubber (NR) in partial or total replacement to zinc oxide (ZnO). A possible activator effect of RGs upon vulcanization and properties of natural rubber was investigated. Mixes are prepared in a two-roll mixer using a conventional system (CV). Vulcanization kinetics was studied at 150, 160 and 170°C through of rheometric tests and the determination of parameters such as: scorch time (t_{s1}); optimum cure time (t_{90}); minimum torque (M_l); maximum torque (M_h); constants rates (k); and, activation energies. In relation to mechanical properties, tensile and tear strength were determined. NR compositions with RGs presented a diminution in t_{s1} values, increase in the constants rates and diminution of activation energies. However, tear strength is maintained in a satisfactory level only in the compositions where ZnO was partially replaced in 25%.

Keywords: Electroplating; Vulcanization; Waste; Reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Complexo ativo formado pelo acelerador e enxofre (A) e o precursor de ligações cruzadas (B)	36
Figura 2.2: Rota do sistema de vulcanização	37
Figura 2.3: Esquema geral para as reações que ocorrem na vulcanização	38
Figura 2.4: Esquema proposto para a vulcanização acelerada com sulfenamidas e formação da espécie A	38
Figura 2.5: Reação de formação do precursor da ligação cruzada	39
Figura 2.6: Reação de formação do complexo sulfurante ativo	39
Figura 2.7: Reação de formação das ligações cruzadas entre as cadeias da borracha.....	40
Figura 2.8: Reação de competição e formação da espécie A	40
Figura 3.1: Misturador de calandras – vista frontal e superior sob perspectiva.	47
Figura 3.2: Reômetro de disco oscilatório com mistura para ser avaliada.	47
Figura 3.3: Exemplo de uma curva reométrica típica.....	48
Figura 3.4: Prensa hidráulica usada para formar os “tapetes”.....	49
Figura 3.5: Moldes usados para confeccionar “tapetes” de elastômeros.....	49
Figura 3.6: Cunhas usadas para corte de corpos de prova de tração (a) e rasgamento (b).....	50
Figura 3.7: Corpos de prova de tração e rasgamento.	51
Figura 3.8: Equipamento e vidrarias usadas no ensaio de teor de gel.	52
Figura 4.1: Constante global de velocidade k das composições de borracha natural contendo os resíduos RGs em função da composição das misturas a diferentes temperaturas.	55

Figura 4.2: Energia de ativação em função da composição das misturas de borracha natural.....	57
Figura 4.3: Constante de velocidade (k_2) em função da composição das misturas de borracha natural em diferentes temperaturas.....	57
Figura 4.4: Energia de ativação da etapa k_2 em função da composição das misturas de borracha natural.	58
Figura 4.5: Constante de velocidade k_1 em função da composição das misturas de borracha natural em diferentes temperaturas.....	59
Figura 4.6: Reação dos grupamentos silanóis da sílica com o estearato de zinco.....	60
Figura 4.7: Energia de ativação da etapa k_1 em função da composição das misturas de borracha natural.	62
Figura 4.8: Gráfico do módulo de elasticidade em função da composição das misturas de borracha natural.	67
Figura 4.9: Gráfico da resistência à tração em função da composição das misturas de borracha natural.	67
Figura 4.10: Gráfico do alongamento na ruptura em função da composição das misturas de borracha natural.	68
Figura 4.11: Gráfico da tenacidade em função da composição das misturas de borracha natural.	69
Figura 4.12: Gráfico da resistência ao rasgamento em função da composição das misturas de borracha natural.	70
Figura 4.13 – Gráfico do teor de gel em função da composição das misturas de borracha natural.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição Típica de borracha.	35
Tabela 3.1: Formulação utilizada nas composições de NR contendo diferentes teores de resíduo galvânico.....	46
Tabela 4.1: Composição Química dos Resíduos Galvânicos.	54
Tabela 4.2: Dados reométricos em 150°C para as misturas de borracha natural.....	63
Tabela 4.3: Elementos químicos dos RGs e suas eletronegatividades.	65
Tabela 4.4: Resultados das propriedades mecânicas das composições de borracha natural contendo diferentes proporções de resíduos.....	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	16
1.1 Introdução	16
1.2 Objetivos.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Resíduos.....	19
2.2 A Galvanoplastia: processos, resíduos, danos e potencialidades de uso de rejeitos	22
2.2.1 Galvanoplastia: o processo	22
2.2.2 Os resíduos galvânicos: custos e o potencial contaminante.	23
2.2.3 Aplicações dos resíduos galvânicos	25
2.2.3.1 Utilização em materiais cerâmicos	26
2.2.3.2 Utilização em materiais metálicos	27
2.2.3.3 Utilização em emulsões asfálticas e materiais adesivos.....	27
2.2.3.4 Processos de recuperação de metais em resíduos galvânicos.....	28
2.3 Nova Friburgo e a galvanoplastia	29
2.4 Vulcanização	31
2.4.1 Introdução.....	31
2.4.2 Borracha natural	31
2.4.3 Aspectos da vulcanização.....	32
2.4.4 Modelo cinético e as propostas de reações de formação das ligações cruzadas.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Materiais.....	44
3.2 Equipamentos	45
3.3 Métodos	46
3.3.1 Composições e processamento	46
3.3.2 Propriedades Reométricas	47
3.3.2.1 Reometria e Prensagem	47
3.3.3 Propriedades físico-mecânicas:	50
3.3.3.1 Resistência à Tração	50
3.3.3.2 Resistência ao Rasgamento	51
3.3.3.3 Teor de Gel	51
3.3.3.4 Determinação do pH.....	52
3.3.4 Caracterização dos Resíduos Galvânicos	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1 Composição química dos resíduos galvânicos.....	54
4.2 Análise do efeito dos resíduos galvânicos sobre a cinética de vulcanização.....	55
4.3 Efeito dos resíduos galvânicos sobre propriedades reométricas das composições de borracha natural.....	62

4.4 Efeito dos resíduos galvânicos sobre as propriedades físico-mecânicas das composições de borracha natural.....	66
5. CONCLUSÕES.....	72
5.1 Trabalho futuros.....	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

PARTE DESTE TRABALHO FOI APRESENTADA NO SEGUINTE CONGRESSO:

- ❖ COSTA, H.; SANTOS, A.C.S.; RAMOS, V.D. Efeito do resíduo de processos eletroquímicos sobre as propriedades da borracha natural (NR).In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECiMat, 18º., Porto de Galinhas, PE. Anais..., Porto de Galinhas: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

❖ **PARTES DESTE TRABALHO FORAM ACEITAS PARA
PUBLICAÇÃO NOS SEGUINTE PERIÓDICOS:**

- ❖ COSTA, H.M.; SANTOS, A.C.S. RAMOS, V.D. Effect of the Electroplating Process Waste upon Vulcanization and Mechanical Properties of Natural Rubber (NR) Compositions. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48:10, 1031-1045, 2009.
- ❖ COSTA, H.M; SANTOS, A.C.S.; RAMOS, V.D. Efeito de um resíduo do processo de galvanoplastia sobre composições de borracha natural (NR). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

As diferentes atividades humanas produzem continuamente resíduos. Tais resíduos são variados em qualidade e quantidade, além de apresentarem estados físicos e origens diversos. Embora a destinação final deva ser feita, em geral, em aterros sanitários a fim de se minimizar o impacto ambiental, danos irreparáveis surgem quando há disposição ou lançamentos indevidos. A eco-eficiência representada pelo surgimento de soluções técnicas viáveis como, por exemplo, o reaproveitamento de resíduos pelo co-processamento, parece ser alvo de atenção cada vez maior [1-18].

A galvanoplastia, processo de revestimento metálico de certos materiais contra as intempéries e ao manuseio, atende às necessidades humanas quando confere durabilidade, beleza e melhoria das propriedades superficiais da peça. No entanto, o processo gera diversos resíduos; incluindo os de origem sólida e efluentes industriais. Durante o processo de galvanoplastia, três procedimentos distintos são conduzidos: (i) o pré-tratamento; (ii) o revestimento propriamente dito; e (iii) o brilho. O primeiro processo envolve a recepção de uma liga chamada ZAMAC, a qual é uma mistura dos elementos zinco, alumínio, magnésio e cobre. O ZAMAC passa por mudanças físico-químicas com a execução de processos de tratamento da superfície e polimento. Em uma segunda etapa, ocorre a fase de deposição metálica, na qual a peça será revestida por metais como cromo, cobre, alumínio, níquel, zinco, ouro, prata e cádmio. Logo após o banho da peça, há o revestimento que confere o brilho final e, em alguns casos, passivação [19-24].

A galvanoplastia encontra uso extensivo no setor metal-mecânico usando como matéria-prima principal, a liga de ZAMAC. Uma vez que durante a galvanoplastia inúmeros resíduos são gerados, muitas alternativas vêm sendo propostas para uma destinação final adequada. A solução mais corriqueira é o co-processamento em cimenteiras, embora a incorporação de resíduos sólidos em argilas e pigmentos no setor de cerâmicos também seja encontrada. Alternativas usadas são: (i) a reutilização de rejeitos metálicos em aços, a fim de conferir melhores propriedades como a resistência à corrosão; e, (ii) a mistura de rejeitos sólidos com materiais asfálticos e similares para aprimorar as propriedades de consistência e

adesão, o que influencia no transporte e armazenamento. Soluções internas também são adotadas no processo e tratam do reuso de óxidos metálicos e água, substituição de matérias-primas, além de tratamentos alternativos dos efluentes industriais, a chamada hidrometalurgia para recuperação de metais [25-78].

Os óxidos metálicos também são considerados ativadores do processo de formação das borrachas vulcanizadas. A vulcanização é o processo químico no qual a borracha através de uma formação de rede de ligações cruzadas entre as cadeias dos polímeros, enrijece e apresenta melhores propriedades físicas, mecânicas e reológicas. Em geral, propostas de entendimento da reação de vulcanização sugerem que ocorra a reação entre aceleradores (óxidos metálicos) e ativadores, que participarão da reação na formação dos intermediários da ligação cruzada [79-100].

Neste trabalho, resíduos da galvanoplastia (RGs) foram incorporados à borracha natural em substituição ao óxido de zinco. Foi investigado o efeito ativador dos RGs sobre a vulcanização e as propriedades da borracha natural. As misturas foram realizadas em misturador de calandras, utilizando-se um sistema convencional. A cinética de vulcanização foi estudada através de ensaios reométricos e ocorreu a determinação dos parâmetros de vulcanização, além das propriedades mecânicas. As misturas apresentaram diminuição dos tempos e das energias de ativação, além do aumento das constantes de velocidade. Com relação às propriedades mecânicas, a resistência ao rasgamento foi mantida na composição de 25% de RG [101-119].

1.2 Objetivos

De acordo com o exposto no item anterior, a busca por novas e tecnicamente viáveis soluções no descarte de resíduos é uma constante. Assim, nesta Dissertação, dois resíduos sólidos industriais, doravante chamados resíduos galvânicos (RGs), oriundos do processo galvânico, com teores expressivos de elementos metálicos em suas composições químicas foram incorporados em composições elastoméricas de borracha natural (NR).

Visto que o óxido de zinco (ZnO) é usado comercialmente como ativador do processo de vulcanização de elastômeros de uso geral, o principal objetivo desta Dissertação foi

analisar os efeitos sobre a cinética de vulcanização e as propriedades mecânicas de composições de borracha natural onde ZnO foi substituído total ou parcialmente pelos RGs.

De forma mais específica, a investigação teve por alvo a avaliação de dois resíduos:

- ❖ Um primeiro resíduo, denominado RG1, proveniente das operações de lixamento e polimento, cuja composição química mostra um teor de sílica expressivo, mas com boa quantidade de óxidos metálicos;
- ❖ Um segundo resíduo, denominado RG2, oriundo da estação de tratamento de efluentes industriais gerados durante a eletrodeposição. RG2 exibe uma grande quantidade de óxidos metálicos diversos em sua composição química;

A relevância do trabalho é baseada na proposta de aproveitamento de resíduos de galvanoplastia, os quais são crescentes e sem muitas alternativas de utilidade principalmente na região escolhida para pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos

No decorrer do processo civilizatório, os materiais e os Homens se transformaram. A formação das primeiras sociedades somente foi possível através da criação e transformação de ferramentas e benfeitorias. Os hominídeos e os humanos tiveram seus primeiros acessos aos materiais e os utilizaram essencialmente para satisfazer suas necessidades – segurança, caça, comodidade, diversão, conforto, entre outras serventias [1].

A diversidade de materiais com o passar do tempo aumentou significativamente e, nos últimos 60 anos, dezenas de milhares materiais diferentes surgiram. Materiais foram moldados para atingir as mais diferentes formas de uso no mundo moderno. No entanto, as atividades que fabricam tais materiais, a partir de recursos não-renováveis, podem gerar materiais não-biodegradáveis, além de resíduos qualitativa e quantitativamente diversos. Isto gera a necessidade constante de controle da poluição ou da contaminação [2].

Depois da Revolução Industrial, o modelo de desenvolvimento baseado no consumo urbanista e industrial se impôs. Diversos anos de danos ambientais levaram as sociedades a se organizarem em poderes fiscalizatórios sanitários (ambiental e de saúde), os quais determinam procedimentos quanto ao armazenamento e aos processos utilizados, além de controlarem as atividades de indústrias que lidam com produtos potencialmente perigosos ou que geram substâncias consideradas perigosas (letais, tóxicas, carcinogênicas e patogênicas) [3-5].

Em geral, os resíduos representam uma grande preocupação para os agentes sanitários, que os definem como substâncias resultantes de atividades humanas e caracterizadas por propriedades químicas, físicas e biológicas. Os resíduos podem apresentar condições de reciclagem, reaproveitamento, compostagem, disposição em aterros sanitários ou incineração, além de serem capazes de causar danos sanitários, sociais, econômicos e estéticos [6-8].

A quantidade e a qualidade de resíduos lançados pelas indústrias podem ou não representar um impacto ao ambiente, dependendo da reparação natural que o sistema

apresente. Quando a quantidade lançada for inferior àquela que o ambiente pode reparar naturalmente, não se configura a quebra do equilíbrio dinâmico. Porém, quando o resíduo é recalcitrante ou está em quantidade acima da reparação natural momentânea, não há recuperação em curto ou em médio prazo, o que representa um risco ao meio ambiente [9].

Os resíduos podem ser classificados de diferentes formas. Classificam-se quanto ao estado físico em: sólidos ou semi-sólidos. Quanto à sua origem em: urbano, agrícola, industrial, comercial, residencial ou doméstico, hospitalar, público e particular. Em função da periculosidade, inflamabilidade, toxicidade, corrosividade e reatividade também podem ser divididos em: Classe I ou Perigosos e Classe II (Inertes e Não Inertes) [10, 11].

Segundo a Norma Brasileira NBR 10.004, que dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos, os da Classe I ou Perigosos são rejeitos com características de periculosidade ambiental e sanitária, principalmente os das indústrias. A potencialidade de tais resíduos alcança níveis críticos, pois envolve, sobretudo, as substâncias tóxicas e os metais pesados [10].

Com relação aos resíduos da Classe II, esses se enquadram em duas categorias - A e B. Os classificados na categoria B são inertes e não são solúveis dentro dos padrões de potabilidade, excetuando as características de cor, turbidez, dureza e sabor. Os resíduos da categoria A não são inertes e podem apresentar propriedades como combustão, biodegradação e principalmente solubilidade [10, 12, 13].

Os resíduos, principalmente os perigosos, oriundos de substâncias ou processos danosos, necessitam de controle sanitário rígido com as indústrias obedecendo às normas estabelecidas. No entanto, a caracterização é complexa, pois não existe um modelo padrão que unifique a atividade industrial e seus resíduos. Assim sendo, a destinação termina no tratamento de efluentes industriais e/ou em disposição nos aterros sanitários. Embora seja um destino final correto, no Brasil há a ocorrência predominante de lixões que favorecem o aumento dos riscos por não oferecerem nenhum controle dos resíduos neles dispostos. Com esta atitude, os danos à saúde e ao meio ambiente são mais graves e mais frequentes. A reparação passa a ser uma ação ocorrida depois de instalado o problema, sendo necessária a remediação, que é um tratamento mais caro [14, 15].

A geração de resíduos pode, no entanto, ser diminuída. Os resíduos podem ser reaproveitados e as alternativas de uso dependem de diversas condições principalmente do tipo da atividade industrial que os gerou e das viabilidades técnica, sócio-econômica e ambiental, reutilizando-os em procedimentos industriais internos. Outra técnica muito utilizada é a reciclagem, reusando-os no mesmo processo de fabricação [16-19].

A questão do descarte dos pneus, como já citado anteriormente, merece destaque devido às suas implicações ambientais. No Brasil, por exemplo, são fabricados cerca de 45 milhões de pneus por ano. Quase um terço deste montante destina-se a exportação para 85 países e o restante é utilizado em veículos nacionais. Apesar de haver uma significativa atividade de recauchutagem de pneus no país, prolongando a sua vida útil em 40% em alguns casos, a maior parte deles já desgastada pelo uso acaba não tendo uma destinação adequada [4-6].

O descarte inadequado provoca diversos problemas ambientais e sociais, uma vez que, pneus abandonados em rios e lagos podem provocar assoreamento. Em aterros sanitários, a disposição é inviável, já que como apresentam baixa compressibilidade ocupam muito espaço, além da lenta degradação. Um significativo impacto associado ao descarte inadequado de pneus diz respeito à saúde do homem, pois depósitos a céu aberto em terrenos baldios, nos lixões, nas borracharias e até nas residências podem acarretar em acúmulo de água no interior das carcaças, propiciando a proliferação de mosquitos causadores de doenças como dengue e febre amarela [7,8].

Por outro lado, pneus podem ser utilizados como combustível em caldeiras. Porém, durante a queima da borracha há a liberação de gases tóxicos com grandes concentrações de enxofre e de amônia, o que torna este processo não recomendável do ponto de vista ambiental. Além disso, filtros necessários para correta execução deste procedimento têm um elevado custo de implantação e de manutenção, tornando o projeto inviável do ponto de vista econômico em muitos casos [8].

2.2 A Galvanoplastia: processos, resíduos, danos e potencialidades de uso de rejeitos

2.2.1 Galvanoplastia: o processo

Atualmente, boa parte dos materiais metálicos apresenta um acabamento superficial usado em aparelhos eletrônicos, de telecomunicações, de foto-ótica, de informática, em peças aeroespaciais, bijuterias, bem como há outros que necessitam de proteção metálica. Para estes materiais, principalmente metálicos, existe uma necessidade de proteção físico-química contra intempéries diárias, por exemplo, névoa salina [20-23].

A galvanoplastia é o processo no qual certos materiais, principalmente metálicos, sofrem revestimento para adquirirem uma proteção contra as intempéries e ao manuseio. Além disso, confere beleza, durabilidade e melhoria das propriedades superficiais das peças, as quais passam a satisfazer as necessidades e exigências do mercado. No entanto, o processo é um gerador de resíduos prejudiciais ao ambiente como, por exemplo, os metais pesados [20-23].

O processo de galvanico consiste em revestir superfícies através de banhos ácidos de cobreagem, zincagem, cromação e outros materiais metálicos sobre materiais condutores ou não, utilizando princípios químicos e eletrolíticos [19-24]. O processo de galvanoplastia envolve três etapas distintas: o Pré-tratamento, o Revestimento e a Passivação Azul Brilhante [20-24].

O Pré-tratamento envolve a transformação superficial das peças e artefatos fabricados de ZAMAC (liga de zinco com alumínio, magnésio e cobre), que é o material mais utilizado no processo de galvanoplastia devido às propriedades mecânicas e físicas de resistência à tração, resistência à corrosão, ao desgaste e choques, além das características de fundição e de eletrodeposição [20-24].

Todavia, diversos elementos como impurezas, falhas, riscos, zonas requentadas, manchas, poros e lacunas colaboram na diminuição da vida útil dos objetos. Os tratamentos de superfície, tais como jateamento, esmerilhamento, polimento, tamboreamento e vibração,

desengraxe, lavagem, decapagem e neutralização são necessários no preparo da superfície para receber o revestimento de maneira uniforme [20-24].

A segunda fase, a do revestimento, que envolve a deposição metálica, é a galvanoplastia propriamente dita, que reveste metais como cromo, cobre, alumínio, níquel, zinco, ouro, prata e cádmio. A deposição de elementos químicos em materiais metálicos ocorre com ou sem uso da energia elétrica. O princípio químico deste processo é geralmente a oxirredução, com a transferência de elétrons de um material metálico para outro tipo de material através da sua deposição sobre a superfície do outro, resultando no revestimento ou deposição metálica [20-24].

A deposição por contato ocorre com o envolvimento de três metais: o primeiro, que será revestido, são as peças compostas pelo ZAMAC, o outro metal, que será depositado sobre o primeiro, que geralmente são os adicionados para revestimento, e o terceiro, que fornece os elétrons. Já na deposição por redução ocorre o fenômeno de oxirredução. O metal redutor é oxidado e outro metal recebe os elétrons do primeiro, sofrendo a redução e a deposição deste elemento [20-24].

Terceiro processo é o brilho final da peça, chamada em alguns casos de passivação azul brilhante que envolve o uso de cromo, mas atualmente substituída pelo verniz como acabamento final [20-24, 32].

2.2.2 Os resíduos galvânicos: custos e o potencial contaminante.

Duas dificuldades são encontradas na galvanoplastia. A primeira quanto à tecnologia utilizada pelas indústrias envolvendo a chamada eco-eficiência. Toda tecnologia, por mais eficiente que seja, gera resíduos. Estes resíduos refletem em custos quando elementos químicos são eliminados no processo ou não são reaproveitados, o que é tido como desperdício econômico. As indústrias detentoras de boa tecnologia têm boa eficiência, porém as não possuidoras desperdiçam seus produtos e sua energia gerando mais custos e prejuízos [25-27].

A segunda dificuldade é a caracterização quanto à quantidade e qualidade dos diversos resíduos gerados no processo. Além da composição química heterogênea, devido à formação

através de diferentes processos mecânicos e eletrolíticos, o que proporciona tratamentos diferenciados e específicos, há os custos de transformação e da possível reciclagem ou reaproveitamento através, por exemplo, do co-processamento em indústrias de cimento. É desnecessário se reportar sobre os prejuízos e custos destinados com o pagamento de processos industriais para permitir a disposição dos resíduos galvânicos em aterros sanitários de forma adequada [28-29].

Diversos são os resíduos finais que a galvanoplastia gera, incluindo resíduos sólidos e efluentes cuja natureza química é composta por metais alcalinos e de transição. Os subprodutos de um processo produtivo podem ser usados em outros processos, embora isto seja dependente da legislação em vigor, da aceitação do mercado e da quantidade e qualidade da matéria-prima [28-29].

Em geral, os resíduos da indústria galvânica são enquadrados na Classe I devido às suas propriedades físico-químicas. Tais resíduos quando manuseados e gerenciados de forma indevida podem acarretar danos à sanidade ambiental e pública. As formas de poluição e contaminação da galvanoplastia podem ser muitas desde emissões gasosas, de resíduos sólidos e de efluentes líquidos, até a estação de tratamento de efluentes industriais na qual é gerado o lodo galvânico, o qual é considerado como resíduo Classe I [30].

As medidas alternativas para amenizar os efeitos dos resíduos da galvanoplastia incluem a reciclagem por meio da hidrometalurgia (recuperação de íons metálicos), a qual retorna os metais ao mesmo processo. Incluem também o reaproveitamento, onde há adição do resíduo ao cimento, aos aços, uso como pigmentos em cerâmicas; além da inertização em emulsões asfálticas e cerâmicas. São consideradas também medidas preventivas de poluição, a recuperação dos metais com uso de colunas trocadoras de íons, ultrafiltração e osmose reversa [31-35].

Os metais pesados e as substâncias tóxicas da galvanoplastia, dependendo da quantidade e qualidade da substância ou do elemento químico envolvido, quando são lançados na água, no ar e no solo são considerados poluentes com graus diferenciados em sua periculosidade: letais, carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos [36, 37].

A poluição se difere da contaminação. A primeira representa qualquer alteração química, física ou biológica que cause condições insalubres aos seres vivos, mas contaminação refere-se à concentração acima do permitido por lei ou da reparação natural, que cause risco ao ecossistema de maneira mensurável [36, 37].

O efeito nocivo é uma condição específica e envolve diversos fatores, tais como peso corporal, espécie, idade e as condições de metabolismo do indivíduo. As substâncias nocivas podem ser excretadas, bioacumular no nível trófico, sem causar danos aparentes ou associarem as compostos, formando complexos, ou até serem letais [36-38].

Na galvanoplastia, os metais pesados como cádmio, cromo, chumbo e níquel representam maiores riscos sanitários devido ao seu uso intenso, à sua toxicidade e a sua ampla distribuição; enquanto o cobre e zinco representam menores danos. Todos são controlados por órgãos sanitários e ambientais, determinando-se seus valores mínimos de concentração em corpos hídricos (balneabilidade e potabilidade) [39-40]. Na galvanoplastia, o cádmio, cromo (principalmente hexavalente), níquel e chumbo são cancerígenos, com consequências diretas em órgãos como fígado e rins. Alguns apresentam efeito de bioacumulação e teratogênico em animais, encontrados complexados a carbonatos, cianetos e aminoácidos. A deposição destes no fundo dos rios e a sua não remoção por métodos tradicionais de tratamento de água podem mascarar o efeito danoso no sistema de abastecimento de água das cidades. Outros como alumínio, cobre, zinco, ferro, fósforo, magnésio e manganês apresentam danos em altas concentrações [36-40].

Outro efeito preocupante é a toxicidade do cromo hexavalente ocasionada pela sua reatividade, o que provoca desde irritações da mucosa até ligações às estruturas protéicas, interagindo com ácidos nucleicos, podendo gerar efeitos carcinogênicos e mutagênicos. Dependendo da via de absorção, pode levar a excreção através da urina e causar uremia por necrose renal, letal na maioria dos casos, ou pode produzir efeitos no trato respiratório [14, 38].

2.2.3 Aplicações dos resíduos galvânicos

Os principais resíduos da galvanoplastia são gerados pelo pré-tratamento da superfície e no tratamento dos efluentes. A composição é variada em função do tipo de revestimento

[20-24]. A seguir são apresentadas algumas maneiras de reutilização ou reciclagem de tais resíduos citadas na literatura.

2.2.3.1 Utilização em materiais cerâmicos

Os resíduos galvânicos, principalmente a lama galvânica, são reaproveitados, sobretudo, em cimenteiras por intermédio do co-processamento, o que inertiza os metais pesados, transformando-os em óxidos, os quais não oferecem problemas de danos ambientais. [30, 41-43].

A incorporação de resíduos da eletrodeposição em cimento é uma solução viável. Estudos revelam a viabilidade através de testes de lixiviação e de solubilidade, onde é comprovada a incapacidade dos metais, aprisionados em estruturas químicas, de causarem problemas ambientais. Quando não calcinados, os metais pesados representam risco sanitário e ambiental. Porém, quando calcinados, são encapsulados por fases e partículas nos corpos cerâmicos, formando uma estrutura altamente estável e ficando totalmente presos no clínquer [44-46].

Quando a lama galvânica é adicionada em materiais cerâmicos observa-se através de técnicas de caracterização (microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria, difratometria, entre outras) que há mudanças de ordem estrutural, onde os metais pesados tornam-se aprisionados na microestrutura da cerâmica [45-47].

Com relação às propriedades mecânicas, a avaliação se mostrou técnica e economicamente viável. Para incorporar resíduos galvânicos em materiais cerâmicos, no entanto, há necessidade de se controlar a proporção da lama na matriz cerâmica e a temperatura usada, que deve ser superior a 1000°C. Tal solução pode diminuir o custo nas indústrias de galvanoplastia e diminuir os custos eventuais de reparação ambiental [46-48].

Os materiais cerâmicos também podem ser coloridos por pigmentos inorgânicos, compostos de lama galvânica, substituindo parcial ou totalmente os pigmentos tradicionais, especialmente os formados por metais como ferro, zinco e cromo, provocando a inertização de metais em suas microestruturas químicas [49, 50].

Em cerâmicas tradicionais, a incorporação de resíduos galvânicos também se mostrou viável tecnicamente, fato comprovado por testes de lixiviação, solubilização e físicos. Tais testes comprovam que os metais pesados formam estruturas estáveis, tornando-se inertes quando calcinados [51-53].

Os processos de vitrificação de materiais mostraram que através de altas temperaturas e das estruturas químicas formadas, os metais pesados são aprisionados. Assim, podem ser vistos como uma alternativa de inertização dos metais pesados provenientes da lama galvânica, o que evita a constituição de possíveis lixiviados poluidores [54, 55].

2.2.3.2 Utilização em materiais metálicos

Os metais presentes nos resíduos galvânicos podem ser incorporados em materiais metálicos conferindo melhores propriedades aos aços. Cromo, níquel e cobre quando incorporados em pequena quantidade aumentam a temperabilidade. A resistência à corrosão pode ser incrementada pela adição de cromo e cobre, enquanto a resistência à tração pode ser melhorada pelo acréscimo de níquel. Assim, tais resíduos podem ser utilizados nas ligas principalmente destinadas ao mercado automotivo [17, 18].

2.2.3.3 Utilização em emulsões asfálticas e materiais adesivos

Emulsões asfálticas utilizam o processo de cura como transformação físico-química a fim de revestir o solo e suportar o trânsito. Tais emulsões são de natureza catiônica e empregam óxidos metálicos para promover a formação de ligações cruzadas, o que confere estabilidade ao asfalto [81].

Nas emulsões asfálticas, os resíduos podem ser usados para a estabilização da matriz asfáltica, acelerando o processo de solidificação, conferindo maior estabilidade térmica e estrutural, melhorando o transporte e o armazenamento do asfalto. As estruturas químicas formadas mostram a viabilidade de uso do resíduo galvânico dentro dos padrões da fiscalização sanitária [57, 58].

2.2.3.4 Processos de recuperação de metais em resíduos galvânicos

Diversas técnicas são utilizadas para a recuperação ou a reciclagem de metais. Dentre tais técnicas, sobressaem as químicas de soluções diluídas, precipitados, calcinação, troca iônica, adsorção e complexação, e ainda outras envolvendo processos físicos ou físico-químicos como a osmose reversa e processos de separação por membrana ou por condições eletroquímicas [59-63].

Em geral, a recuperação de metais se processa com diluição, precipitação e extração, que pode ocorrer com uso de peróxido de hidrogênio ou solventes, rotas utilizadas para o zinco e níquel. Pode-se operar com a formação de precipitados na forma de hidróxidos, calcinação e separação pela diferença de solubilidade em pH 6,0, a fim de que haja somente a extração de um metal específico. Muitas técnicas são específicas para separação de metais e envolvem reações e procedimentos especiais de análise química quantitativa. A separação de cobre e cromo em águas residuárias pode ser conduzida por osmose reversa, filtração e técnicas análogas. Uma redução expressiva da concentração de tais metais é comprovada [59-65].

Cromo, níquel, zinco, cobre e cádmio podem também ser recuperados através de complexação ou adsorção, onde substâncias tais como carbono ativado, quelantes, produtos naturais ou similares purificam a água [65- 67].

A utilização de resinas trocadoras de íons ou soluções, onde sais mais fáceis de serem precipitados são formados, são alternativas usadas para a retenção de metais. Em alguns casos comparam-se a eficácia do processo e o reaproveitamento das resinas [68, 69].

Os processos eletroquímicos ou que utilizam princípios eletroquímicos, em condições ácidas ou alcalinas, podem ser úteis na solubilização e recuperação de metais por deposição [70, 71].

Por vezes, as técnicas ou métodos aplicados isoladamente não são tão eficazes. Assim, a combinação de métodos de lixiviação e extração de metais em resíduos galvânicos resulta em maior eficácia. Existem combinações de princípios eletroquímicos com uso de

membranas, a um certo pH, para aproveitamento de determinado metal ou com finalidade de reuso [72-74].

Diversos trabalhos científicos propõem a separação de determinados metais encontrados no rejeito galvânico. O zinco, que é um dos elementos presentes no material básico da galvanoplastia e dos resíduos galvânicos, pode ser separado para finalidades de reuso ou de reaproveitamento em outros processos. Tal separação é de extrema relevância no estudo da substituição de óxido de zinco comercial em compostos elastoméricos, quando usado como ativador na formação das ligações cruzadas [65-74].

2.3 Nova Friburgo e a galvanoplastia

O setor Metal Mecânico de Nova Friburgo é de extrema importância econômica para o município. O setor contribui com 21,2% do produto interno bruto, PIB, encontrando-se em 11º lugar no ranking do Estado, enquanto sua colocação nos últimos três anos na Região Serrana foi o 2º lugar [75].

A estrutura produtiva do segmento Metal Mecânico em Nova Friburgo está baseada nas micros, pequenas e médias empresas atuando para o mercado da construção civil e automobilístico, garantindo grande papel empregatício na Região [75-77].

As empresas da atividade metal mecânica podem ser classificadas como fabricantes de artefatos de metal e de peças fundidas de metais não ferrosos e suas ligas. Em muitas delas, a galvanoplastia é a principal forma de acabamento e embelezamento de peças. Algumas dessas empresas são MHS, Enquip, Stam Metalurgica, Haga S.A., Metalúrgica RAH, Ferragens 3F, União Mundial Indústria de Ferragens, CFF, HELA, ILG Metalúrgica, Hasu Quarup e Metalúrgica Bresser, as quais fabricam acessórios para veículos, volantes, barras e caixas de direção, estamparias, cadeados e outras peças automobilísticas e acessórios utilizados na construção civil [75-77].

Em Nova Friburgo duas empresas consideradas tradicionais utilizam a galvanoplastia. A primeira delas utiliza o processo mais automatizado e com menor produção de resíduos, quanto à segunda, o processo mais manual com menor produção de peças [77, 78]

Para a indústria detentora de tecnologia, as operações de preparação da superfície são maiores, gerando um resíduo oriundo essencialmente de polimento do ZAMAC. Neste caso são utilizados dois procedimentos: o manual, efetuado por funcionários - que é o polimento direto das peças usando diversas lixas- e o automatizado – jateamento que ocorre em câmaras fechadas. Esses procedimentos geram materiais particulados, que são sorvidos por aspiradores, levados até aos hidrociclones e capturados em água destinada à retirada de umidade em filtro-prensa e no leito de secagem. Nas operações unitárias automatizadas, o tamboreamento é um processo no qual as peças, que serão revestidas, são colocadas juntamente com chips cerâmicos que, por movimento vibratório, produzem o atrito necessário para o polimento das peças. O resíduo deste processo é direcionado para secagem [78].

Por outro lado, a indústria não detentora de tecnologia forma em maior quantidade o chamado lodo galvânico. O lodo ou lama galvânica é proveniente do tratamento dos efluentes gerados nos banhos químicos que contêm as soluções aquosas de metais pesados, normalmente sulfatos. Estes efluentes precipitam com o uso de polímeros sintéticos formando aglomerados e são, posteriormente, levados para filtros-prensa, onde é retirada uma parte da umidade. O material resultante é disposto em leito de secagem formando uma pasta semi-sólida [78].

A calcinação dos resíduos do beneficiamento das peças de ZAMAC provoca a formação de diversos óxidos metálicos, dentre estes, a formação do óxido de zinco, principal componente do ZAMAC. Um resíduo de tal tipo de atividade industrial pode ser aproveitado como matéria-prima ou elemento secundário em outra atividade [43-47].

O próximo capítulo trata da necessidade de utilização de óxido de zinco em composições elastoméricas, da sua participação na cinética de vulcanização como intermediário dos compostos doadores de enxofre e da ação do ZnO no processo de formação das ligações cruzadas.

2.4 Vulcanização

2.4.1 Introdução

Este capítulo tem o objetivo de mostrar como os resíduos de galvanoplastia poderiam ser úteis no processo de vulcanização de composições elastoméricas. O interesse do estudo se baseia na composição química dos resíduos galvânicos, os quais são compostos por porcentagens expressivas de SiO_2 e de metais.

Com relação aos óxidos metálicos, este capítulo mostra como o óxido de zinco é necessário no processo de vulcanização, principalmente pela formação de complexos na ativação do sistema sulfurante e, conseqüentemente, na formação das ligações cruzadas. A utilização de resíduos galvânicos, pela presença de óxidos metálicos, vai ao encontro do uso de óxidos no processo de vulcanização das borrachas.

2.4.2 Borracha natural

A borracha natural (NR) é o produto obtido através do exsudato do corte do lenho da espécie *Hevea brasiliensis* da Família Euforbiácea que os índios usavam como esfera em jogo chamado “tlachtli”. O exsudato da planta “Ule” foi empregado para impermeabilizar roupas e outros utensílios como botinas, vasilhas e demais. Algumas outras espécies também contêm o mesmo exsudato como *Ficus elastica*, *Cryptostegia grandiflora* e *Solidago* [79].

A composição do látex obtido da seringueira (*Hevea brasiliensis*) é composta principalmente de poli(1,4-cis-isopreno), consistindo de 30 a 35% de borracha, 60% de soro e 5 a 10% de outros componentes (ácidos graxos, aminoácidos, amidos, esteróis, ésteres e sais). Sua coleta é realizada por cortes inclinados para baixo, no sentido da esquerda para direita, com profundidades de até 1,0 mm por onde o látex escorre, fluindo na incisão até o copo de coleta, onde será armazenado para procedimento de pós-coleta. A borracha natural é classificada em 35 tipos e sua separação ocorre em função do seu processamento pós-coleta por látex ou coágulo natural, com processos de concentração, coagulação, laminação, granulação, defumação e secagem, diferindo as qualidades e finalidades das classes [79-81].

O material de borracha natural apresenta dificuldades no manuseio, pois possui um odor desagradável e, em temperatura mais quente, se torna mole e pegajoso, mas em temperatura fria, se transforma cada vez mais em um objeto duro, rijo e inflexível. Porém, com a descoberta da vulcanização ou a formação de ligações cruzadas com enxofre sob calor e pressão, a borracha natural passou a ter uma forma fixa e propriedades desejadas, passando a ter diversos usos sob a forma de borracha vulcanizada [80-82].

Os elastômeros ou borrachas vulcanizadas são os polímeros macios e flexíveis que podem suportar de maneira reversível grandes deformações. Somente os polímeros de grandes cadeias são capazes deste tipo de elasticidade. Os elastômeros são tipicamente amorfos, com uma rede tridimensional com mais baixa densidade de ligações cruzada do que a encontrada em plásticos termorrígidos [83, 84].

2.4.3 Aspectos da vulcanização

Vulcanização é o processo químico no qual borrachas, através da formação de uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias principais do polímero, iniciam um enrijecimento, apresentando melhores propriedades físicas, mecânicas e reológicas. Em geral, a reação de vulcanização ocorre em uma determinada temperatura e pressão, na qual o enxofre ou compostos sulfídicos formam ligações cruzadas entre as cadeias do polímero, configurando uma força retrátil, aumentando a elasticidade por sua maior resistência, mas reduzindo a plasticidade. No caso particular dos elastômeros, o processo é chamado vulcanização e envolve a participação de enxofre na formação das ligações polissulfídicas e/ou monossulfídicas diferente de outro processo genérico denominado cura, como ocorre nas resinas [79-85].

Além da idéia de formação das ligações cruzadas pelo enxofre, a vulcanização, remete a sua descoberta por Charles Goodyear e Thomas Hancock que observaram que as propriedades da borracha melhoravam drasticamente com tal processo. Com a vulcanização da borracha, desapareciam seu endurecimento nas temperaturas mais frias e seu amolecimento em altas temperaturas, além também de se tornar mais resistente.[79-86]

Nesta época como o processo era incipiente, requeria grandes quantidades de enxofre, tempo maior de cura para se obter a borracha vulcanizada e havia reversão, o que proporciona

a deterioração das propriedades físicas, afloramento do enxofre e a diminuição da resistência ao envelhecimento. Nos dias de hoje, é compreendido que a vulcanização sem aceleradores é um processo ineficaz e o processo de formação de ligações cruzadas, sem aceleradores ou na presença de aceleradores inorgânicos tais como óxidos metálicos como zinco, cálcio, magnésio ou chumbo, é muito complexo. Diversos tipos de ligações com enxofre são encontrados na cadeia principal, fora outras modificações de ordem estrutural como insaturações conjugadas, ciclizações sulfídicas e isomeria cis/trans da dupla ligação [79-87]. Além disso, para que ocorresse a vulcanização seriam necessárias 8 partes de enxofre com 5 horas de tempo de cura à temperatura de 140°C, porém com a adição de óxido de zinco, sucedeu uma redução para 3 horas.

Após a descoberta da vulcanização, outro momento marcante foi o uso de aceleradores orgânicos em 1900, que tornou o processo mais rápido, reduziu o tempo de cura, abrandou a temperatura usada e o risco da reversão. Os primeiros aceleradores orgânicos permitiram avaliar o comportamento da velocidade de vulcanização e concluir a aceleração do processo [85, 86].

No século XIX, ocorreu um crescimento no uso dos aceleradores inorgânicos (óxidos e carbonatos) e os orgânicos. Com a descoberta dos ditiocarbamatos, 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e derivados, e das benzotiazóis sulfenamidas, chegou-se a mais de 100 compostos que atuam como aceleradores em reações específicas. Sem os aceleradores, a vulcanização demora horas e ainda leva a formação de radicais livres e mecanismos iônicos. Estes aceleradores são escolhidos dependendo das finalidades do produto final. Cada tipo de acelerador dispõe de características específicas de velocidade da vulcanização, que refletem nas propriedades desejadas, tempo, processabilidade e nos custos de produção. A vulcanização sem aceleradores é um processo inviável e ineficaz econômica e tecnicamente. [87, 88].

Os aceleradores podem ser classificados quanto à natureza química, em: aldeídos-aminas, guanidinas, thiazóis, sulfenamidas, ditiofosfatos, thiuran e ditiocarbamatos; ou quanto à funcionalidade, em: primários e secundários. A classificação em primários identifica uma velocidade de média a rápida, enquanto secundários diz respeito aos aceleradores cuja vulcanização ocorre muito rapidamente. Em relação a um mesmo acelerador, nenhum

polímero tem a mesma velocidade de vulcanização que outro. Fatores como a insaturação podem revelar diferenças, pois quanto mais insaturado for o elastômero, mais acelerada será a vulcanização. No caso da borracha natural (NR) e do polibutadieno (BR), que possuem grande quantidade de duplas ligações, o tempo de cura é menor do que nos polímeros que apresentam poucas ligações duplas como, o copolímero acrilonitrila-butadieno (NBR) e o copolímero estireno-butadieno (SBR). Portanto, para os polímeros que possuem maior quantidade de insaturação, é utilizada uma relação maior entre o acelerador e o enxofre devido ao tempo de cura ser normalmente mais acelerado [87-89].

Entretanto, os aceleradores precisam ser específicos e em quantidade adequada, pois como a vulcanização da NR ocorre em geral com o enxofre e compostos de zinco, aceleradores do tipo benzotiazol podem diminuir a formação de ligações cruzadas pela produção de quelatos de zinco. Com relação à quantidade, o uso de TBBS (N-terc-butil 2-benzotiazol-sulfenamida), que é acelerador de média a rápida velocidade de vulcanização, aumenta a velocidade da cura embora forneça um retardo do tempo de pré-cura; mas, quando se aumenta a quantidade de acelerador, a quantidade de enxofre deverá ter o ajuste de modo a manter a rigidez e dureza para que haja a conservação da densidade de ligações cruzadas, caso contrário, o tempo será menor [89, 90].

Os aceleradores são usados para reduzir o tempo de processo da vulcanização na reação do enxofre com os elastômeros e os ativadores são facilitadores da ação dos aceleradores, permitindo maior formação das ligações cruzadas. Os ativadores podem ser orgânicos e inorgânicos, sobretudo, o *óxido de zinco* que é o ativador mais utilizado. A combinação de ácido esteárico (ativador orgânico) e óxido de zinco (ativador inorgânico) atualmente é a mais empregada no sistema de ativação [88-90].

Na composição de vulcanizados é freqüente o uso de ativadores, agentes vulcanizantes, geralmente o enxofre, e aceleradores; uma formulação convencional para obtenção da borracha natural vulcanizada é a mistura destes três componentes básicos: 2-10 phr¹ de *óxido de zinco* e 1-4 phr de ácidos graxos, que atuam como ativadores do sistema de vulcanização, TBBS (N-terc-butil 2-benzotiazol-sulfenamida) como acelerador e 0,5-4 phr de enxofre, além de negro de fumo. As sulfenamidas e sulfenimidas, como no caso o TBBS, são

¹ phr – parts per hundred of rubber.

classes de aceleradores especiais que fornecem um atraso no período inicial da formação das ligações cruzadas, mas diminuem o tempo de cura. O sistema de aceleradores de vulcanização é um sistema complexo, por exemplo, as sulfenamidas requerem exigências específicas de propriedades de processamento e de condições físicas necessitando de um refino e seleção do processo. Uma composição típica que pode ser usada na vulcanização de uma borracha está representada na Tabela 2.1 [88-90].

Tabela 2.1: Composição Típica de borracha.[89]

Ingredientes	Phr
Borracha natural (NR)	100
N-330 (Negro de fumo)	50
Óleo	3,0
Ácido esteárico	2,0
Óxido de zinco	5,0
Antioxidante	2,0
Enxofre	2,4
Acelerador (TBBS)	0,5

2.4.4 Modelo cinético e as propostas de reações de formação das ligações cruzadas

O entendimento das estruturas químicas e das reações que envolvem a constituição das ligações cruzadas ainda não foi totalmente compreendido. O processo intrínseco é incógnito, mas os estudos através dos métodos indiretos investigam, por meio de técnicas analíticas convencionais, compostos formados a partir de moléculas análogas de baixo peso molecular. A complexidade das formulações empregadas, as possíveis reações e estruturas químicas que apresentam uma rota com vários possíveis intermediários, inviabilizam o perfeito entendimento em função das inúmeras possibilidades [87-92].

Diversas análises indicam como proposta de reação de vulcanização com enxofre, a presença de um mecanismo de ativação, no qual os ativadores (óxido de zinco e ácido esteárico) interagem e compõem o complexo salino, que possivelmente promove a mudança estrutural do enxofre, abrindo o anel (S_8) e constituindo o agente sulfurante (Figura 2.1). O agente sulfurante provavelmente intermedia a formação das ligações cruzadas no processo de vulcanização, conforme propõe Coran e elucida o esquema da Figura 2.1. [93, 94].

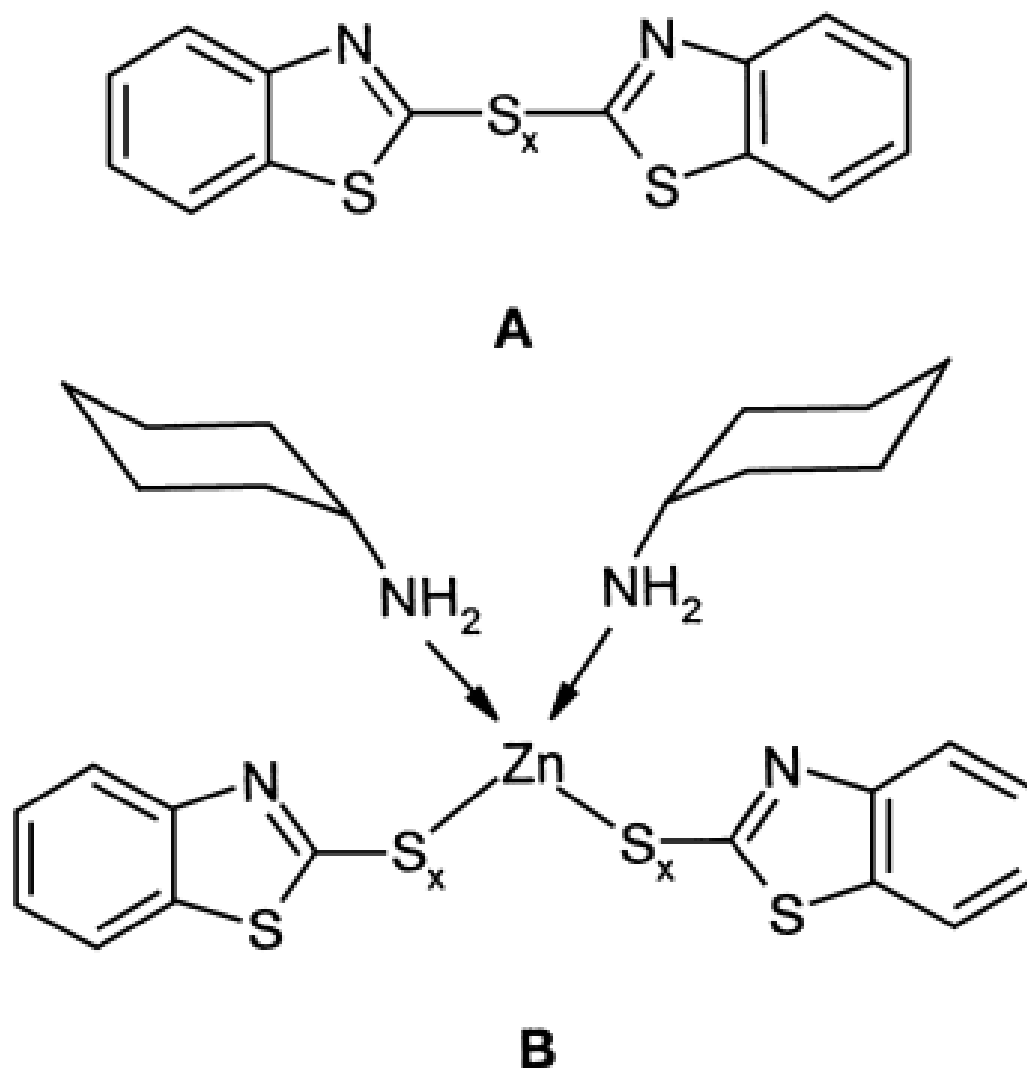


Figura 2.1: Complexo ativo formado pelo acelerador e enxofre (A) e o precursor de ligações cruzadas (B) [89].

Com a possível combinação dos ativadores, ácido esteárico e óxido de zinco, e com aceleradores contendo sulfenamidas, algumas propostas são descritas considerando espécies análogas aos polissulfídicos, conforme a rota da Figura 2.2. O complexo de zinco participa da reação de vulcanização, presumivelmente induzindo a formação das ligações cruzadas na borracha, conforme análises químicas sugerem. O complexo ativo e o fragmento do acelerador podem interagir e formar a estrutura da Figura 2.1, a qual será ligada a borracha por ligações cruzadas com o zinco entremeando a estrutura. Uma alta relação de enxofre e acelerador facilitará a formação de ligações cruzadas polissulfídicas, conforme descreve a rota da Figura 2.2. [89, 93, 94].

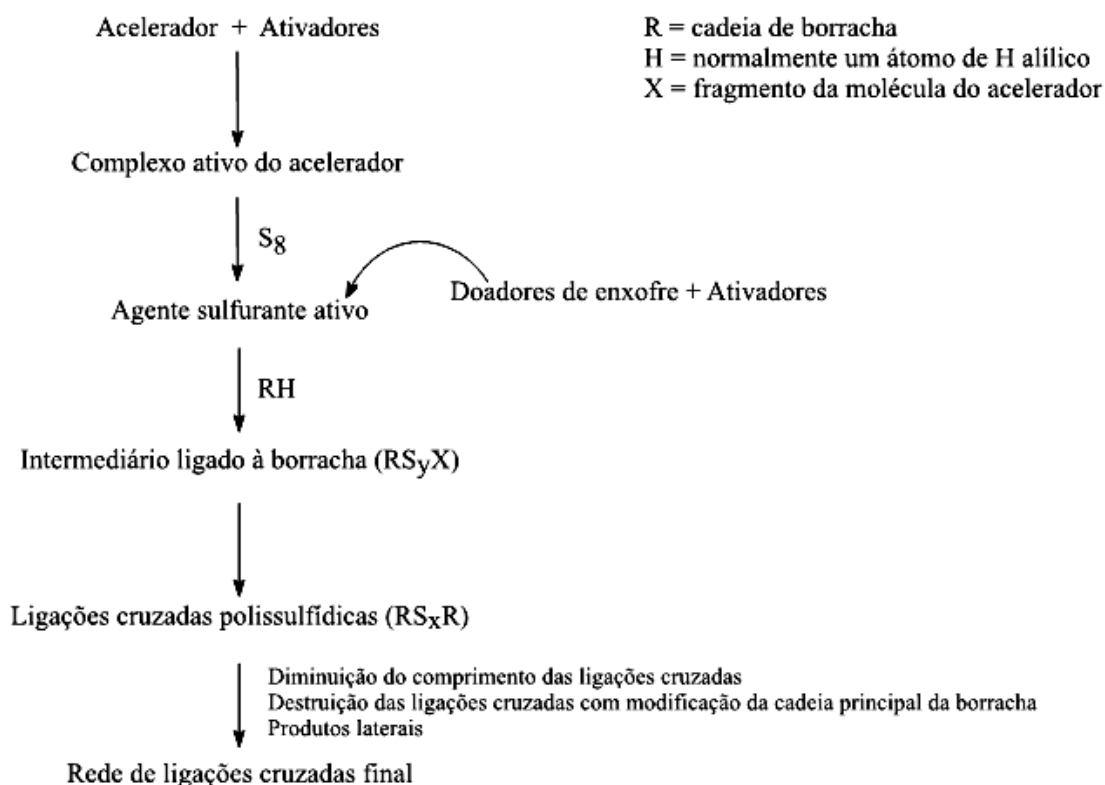


Figura 2.2: Rota do sistema de vulcanização [98].

Através de análises químicas, é comprovado que as ligações polissulfídicas são mais estimuladas a aparecer mediante uma alta relação enxofre/acelerador. Por outro lado, o aumento na concentração de aceleradores incorre no aumento da densidade de ligações cruzadas monossulfídicas e o aparecimento de fragmentos do tipo $-S_x\text{-Ac}$ em composições de borracha natural (NR). Além disso, na rede final de ligações cruzadas também pode haver a formação de anéis heterocíclicos hexagonais e de ligações olefínicas duplas conjugadas ao longo da cadeia principal da borracha. Estas alterações estruturais ocasionam modificação nas propriedades dos vulcanizados e são função da variação do sistema de cura. Com o aumento da proporção de enxofre ou da concentração de aceleradores, ocorre o aumento do módulo de elasticidade em 300% e o envelhecimento precoce da borracha através de cisão das cadeias intermediadas pelo oxigênio [93, 94].

A maneira mais prática e acessível de se acompanhar a vulcanização pode ser a utilização do reômetro de disco oscilatório, o qual avalia o torque em função do tempo, definindo diferentes parâmetros do processo de vulcanização: o torque mínimo (M_ℓ), o torque máximo (M_h), o tempo de pré-cura (t_{s1}) e o tempo ótimo de cura (t_{90}). Todos os parâmetros são determinados através da leitura das curvas reométricas definidas para uma

temperatura de vulcanização em particular. A borracha já misturada com os ingredientes é colocada em uma câmara previamente aquecida, que sob efeito da pressão e do calor, envolve o disco. O disco se movimenta oscilando em arco de 1 ou 3 graus, facilitando a reação de vulcanização da borracha, o que permite o enrijecimento e o registro do torque. Com o aumento do torque, há o aumento proporcional das ligações cruzadas até que se alcance um valor máximo denominado M_h . O torque registra proporcionalmente a formação de ligações cruzadas e seu gráfico, em função do tempo, mostra esta relação na avaliação desta propriedade física [95, 96].

Vários modelos são propostos na tentativa de elucidar o mecanismo de vulcanização. Dentre as diversas teorias, dois modelos cinéticos foram adotados nesta Dissertação. De maneira geral, ambos os modelos escolhidos são baseados na seqüência de reações, mostrada na Figura 2.3 [93, 94]:

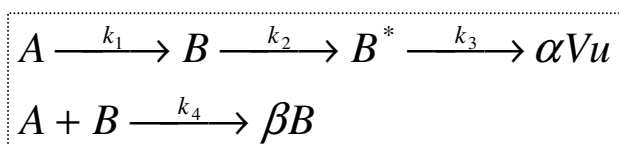


Figura 2.3: Esquema geral para as reações que ocorrem na vulcanização [93, 94].

A espécie A é formada por uma reação inicial entre o acelerador e o enxofre, o que produz a espécie química do tipo $Ac-S_x-Ac$, onde $Ac-$ é o radical do acelerador orgânico, conforme mostra a Figura 2.4.

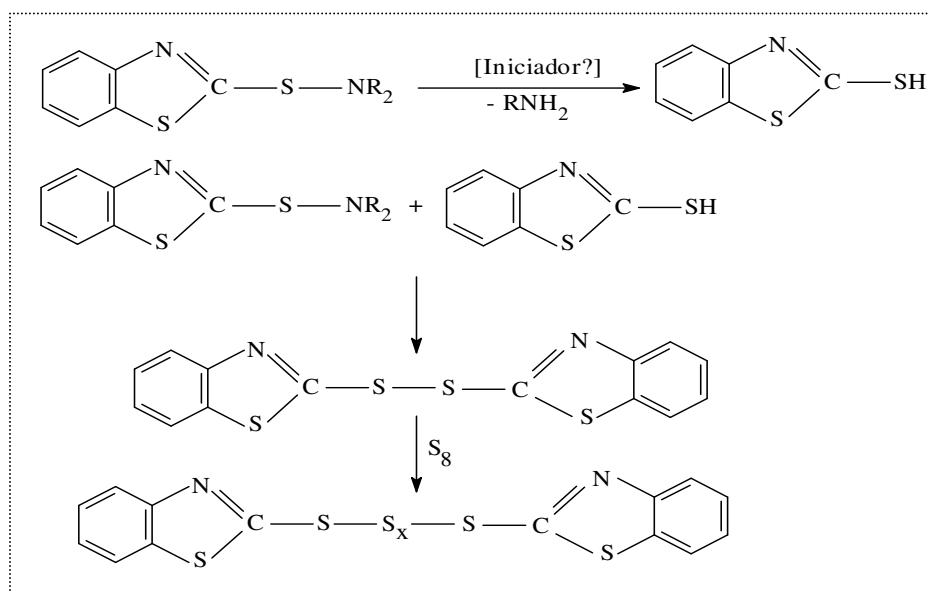


Figura 2.4: Esquema proposto para a vulcanização acelerada com sulfenamidas e formação da espécie A [93, 94].

A espécie *A* interage, então, com os segmentos poliméricos do elastômero. Há a formação da espécie *B* na forma de borracha-S_x-S-Ac (Figura 2.5). Tal espécie é considerada um precursor para a formação de ligações cruzadas. Posteriormente, a espécie *B* passa para sua forma ativa *B*^{*} (Figura 2.6). Em paralelo, também ocorre a reação de óxido de zinco com o ácido esteárico para a formação de estearato de zinco. A espécie Zn²⁺ parece auxiliar na estabilidade do complexo sulfurante ativo *B*^{*} [93, 94].

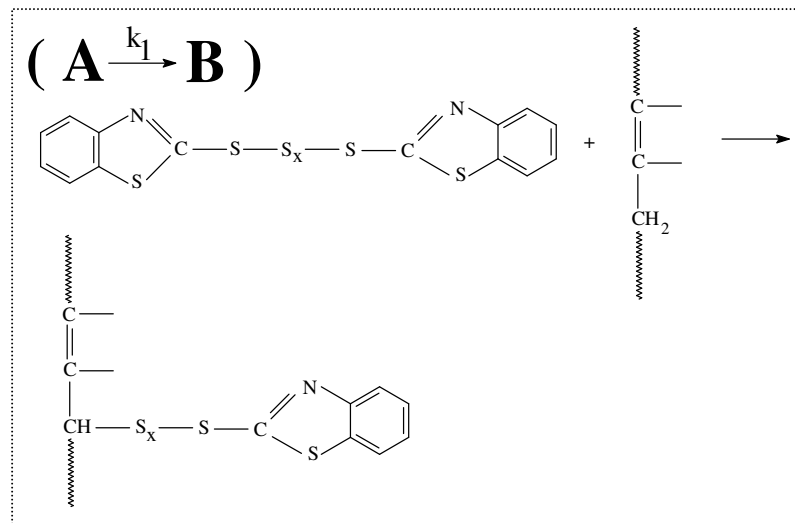


Figura 2.5: Reação de formação do precursor da ligação cruzada [93, 94].

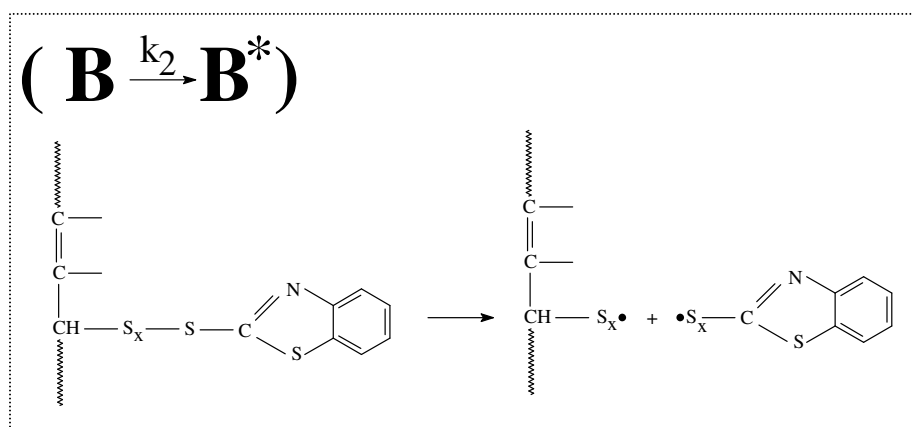


Figura 2.6: Reação de formação do complexo sulfurante ativo [93, 94].

No caso da borracha natural (NR), o complexo sulfurante reage com a estrutura polimérica e forma uma ligação cruzada do tipo borracha-S_x-borracha (*Vu*), conforme mostra a Figura 2.7.

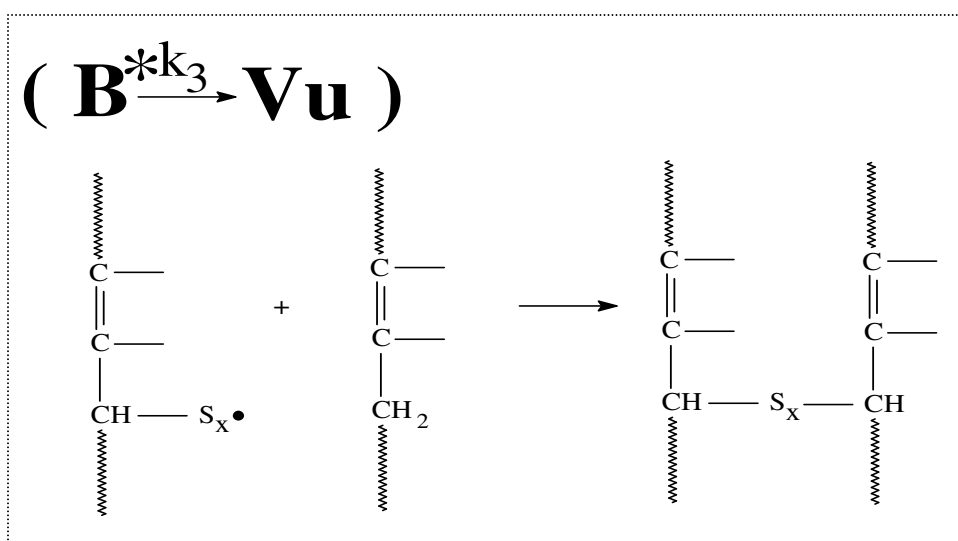


Figura 2.7: Reação de formação das ligações cruzadas entre as cadeias da borracha [93, 94].

A espécie B^* pode não levar à formação de uma ligação cruzada. Há uma reação competitiva que conduz a uma ação reversível, ou seja, promove a formação da espécie A novamente, conforme mostra a Figura 2.8.

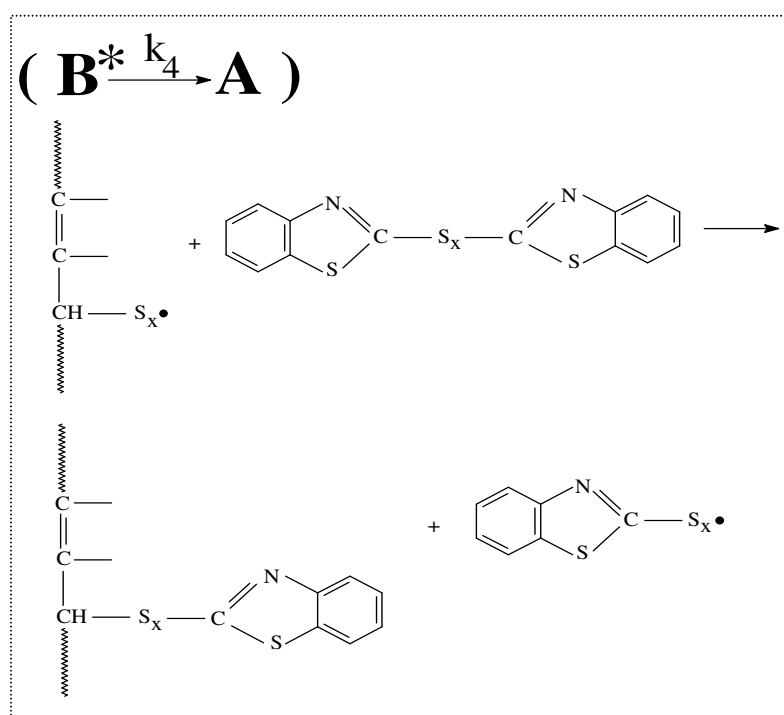


Figura 2.8: Reação de competição e formação da espécie A [93, 94].

O esquema geral apresentado na Figura 2.3 pode ser resumido em: A é o acelerador e/ou seus produtos de reação (com enxofre, Zn^{2+} , etc.); B é um precursor de ligações cruzadas, provavelmente polimérico; B^* é a forma ativada de B , provavelmente um radical

livre; Vu é a ligação cruzada; α e β são ajustes estequiométricos. A borracha não é usada no esquema porque é considerada em excesso e, portanto, com uma concentração essencialmente constante em todo o processo [93].

O modelo explica os longos tempos de pré-cura encontrados em vulcanizações conduzidas com aceleradores do tipo tiazóis sulfenamidas. Se a reação através de k_4 é muito mais rápida do que aquela através de k_3 , muito pouca formação de ligação de cruzada pode ocorrer até que a espécie A seja essencialmente consumida. Ambas as reações através de k_3 e k_4 são consideradas muito mais rápidas do que a reação através de k_2 . Portanto, a etapa controladora da velocidade da reação, após o completo consumo de A , para a formação de ligações cruzadas, é definida por k_2 [93].

A cinética de vulcanização foi acompanhada considerando inicialmente um modelo simples assumindo que os valores de torque estão diretamente associados à densidade de ligações cruzadas. Definindo-se uma cinética de primeira ordem, a expressão abaixo pode ser escrita [100]:

$$\ln\left(\frac{M_h - M_\ell}{M_h - M_t}\right) = kt \quad (2.1)$$

onde M_t representa o torque registrado em um tempo t ; M_ℓ e M_h representam os torques mínimo e máximo, respectivamente; e k é a constante de velocidade global da reação de vulcanização.

O valor de k deve ser estimado nos primeiros estágios da vulcanização para que a hipótese de cinética de primeira ordem seja satisfeita, considerando a ausência de reações laterais e competitivas. Desta forma, os valores de M_t foram escolhidos para corresponder a 25 e 45% da variação do torque em relação ao torque mínimo (M_ℓ) [100].

A combinação da Equação de Arrhenius (Equação 2.2) com a Equação 2.1 gera a expressão para o cálculo da energia de ativação aparente para o processo de vulcanização, utilizando-se dados a partir de corridas isotérmicas, a diferentes temperaturas. A Equação 2.3. é usada para o cálculo da energia de ativação [100].

$$k = A * e^{-E_a/RT} \quad (2.2)$$

$$\frac{E_a}{R} = \ln \left[\frac{\frac{(t_{45\%} - t_{25\%})_\beta}{(t_{45\%} - t_{25\%})_\alpha}}{\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha}} \right] \quad (2.3)$$

onde $(t_{45\%} - t_{25\%})_\alpha$ e $(t_{45\%} - t_{25\%})_\beta$ são incrementos de tempo relacionados às variações no torque de 25% e 45%, nas temperaturas de T_α e T_β respectivamente.

Um modelo mais completo também foi aplicado para a avaliação do efeito dos resíduos galvânicos sobre a cinética de vulcanização. Neste caso, baseado no esquema de reações da Figura 2.3, a constante de velocidade k_2 pode ser determinada a partir de dados do reômetro de disco oscilatório assumindo-se que a formação de **Vu** é de primeira ordem em relação à espécie B [93, 94].

Assume-se também que o progresso da cura (L_t , medido no reômetro), correspondente a qualquer período de vulcanização (t), é proporcional a concentração de **Vu**. Além disso, o aumento nas leituras de torque no reômetro (L_t) é proporcional à densidade de ligações cruzadas, embora a constante de proporcionalidade entre L_t e Vu_t mude de acordo com o tipo de composição [168]. A Equação (2.4), proposta por Cotten [101, 102], pode ser usada para a estimativa de k_2 :

$$\ln \left[1 - \left(\frac{\Delta L_t}{\Delta L} \right) \right] = k_2 t \quad (2.4)$$

onde L representa o aumento máximo no valor do torque do reômetro observado para uma vulcanização completa ou após t minutos; e, k_2 é a constante de velocidade para a reação de formação de ligação cruzada. A natureza de primeira ordem não é alcançada imediatamente até que o início da formação de ligações cruzadas ocorra de fato.

O tempo necessário para que a curvatura desapareça no gráfico gerado pela Equação (4.4), o qual é o tempo requerido para a reação tornar-se de primeira ordem, é denominado

como tempo de $t_{display}$, ou seja, tempo preciso para o completo consumo de A . Após o $t_{display}$, o gráfico da Equação (2.5) gera uma reta e k_2 é, então, a inclinação negativa da porção linear da curva [95-97].

Para curvas de reômetro, os valores de k_1 e k_2 podem ser relacionados por meio de um gráfico logarítmico, onde k_1 é a solução da Equação (2.5) [93, 94]:

$$k_1 * t_{display} - \ln k_1 = k_2 * t_{display} - \ln k_2 \quad (2.5)$$

Um sistema de vulcanização típico para borrachas diênicas utiliza enxofre, ativadores inorgânicos e orgânicos combinados, como um óxido metálico (geralmente óxido de zinco) e um ácido graxo (geralmente ácido esteárico), e um ou mais promotores orgânicos (aceleradores). A reação de vulcanização ocorre na faixa de temperatura de $150 \pm 30^\circ\text{C}$. Contudo, a vulcanização de elastômeros saturados é, em geral, conduzida através de radicais livres gerados por peróxidos, compostos halogenados ou radiação de alta energia [146-150].

Há um considerável tempo, é reconhecida a ação que o óxido de zinco (ZnO) possui sobre os aceleradores orgânicos. Atualmente, o mesmo é considerado imprescindível em composições elastoméricas onde exerce o papel de ativador no processo de vulcanização [99, 103].

A adição de óxidos metálicos diferentes do óxido de zinco pode conferir alta resiliência e estabilidade dimensional aos materiais elastoméricos. No entanto, tais óxidos podem interferir no sistema de vulcanização por competirem com o óxido de zinco na formação de ligações iônicas ou covalentes, dependendo de sua eletronegatividade [93].

Considerando o exposto acima, foi proposto nesta investigação experimental o aproveitamento de dois resíduos galvânicos. Um resultante do processo de polimento das peças metálicas de ZAMAC, denominado RG1, enquanto o outro resíduo sólido é resultante de processos eletroquímicos (RG2). Ambos foram adicionados em composições de borracha natural (NR) para serem avaliados como possíveis ativadores do sistema de vulcanização convencional (CV).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, os equipamentos, bem como os métodos seguidos para realização desta Dissertação de Mestrado, estão descritos abaixo:

3.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados para o preparo das diferentes misturas elastoméricas e as análises subseqüentes:

- ☐ Elastômero: Borracha natural (NR), foi doada pela MICHELIN DO BRASIL Utilizado como recebido.
- ☐ Ativador: Óxido de zinco, grau P.A., doado pela UNIROYAL, usado como recebido.
- ☐ Co-ativador: Estearina dupla granulada, grau P.A., foi doada pela COMPANHIA ESTEARINA PARANESE. Utilizada como recebida.
- ☐ Antioxidante: Aminox (produto da reação em baixa temperatura entre difenilamina e acetona), em pastilhas, doado pela empresa CROMPTON LTDA, lote: A057012. Utilizado após ser macerado em gral.
- ☐ Acelerador: N-*t*-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS), doado pela BANN QUÍMICA. Usado como recebido.
- ☐ Agente de vulcanização: Enxofre, grau P.A., doado pela INTERCUF INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. Usado como recebido.
- ☐ Resíduo galvânico dos processos de polimento das peças metálicas, denominado nesta Tese de RG1. Doado pela empresa STAM METALÚRGICA S.A.
- ☐ Resíduo galvânico dos processos de descarte dos banhos de eletrodeposição, denominado nesta Tese de RG2. Doado pela empresa HAGA INDÚSTRIA S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO.
- ☐ Xileno, grau P.A., obtido junto à empresa VETEC QUÍMICA FINA LTDA. Usado como recebido.

3.2 Equipamentos

Para a preparação das diferentes composições de borracha natural (NR), obtenção dos parâmetros reométricos, vulcanização, confecção dos corpos de prova e realização dos ensaios físico-químicos relevantes, os seguintes equipamentos foram utilizados:

- ☐ Misturador de calandras Berstoff, modelo 90-3Wo/1335/69, equipamento do Instituto de Macromoléculas (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).
- ☐ Reômetro de disco oscilatório, modelo TI-100, da Tecnologia Industrial, equipamento do IMA / UFRJ.
- ☐ Prensa hidráulica, Modelo MA 098, da MS Mistura, equipamento do IMA / UFRJ.
- ☐ Máquina de ensaios universal, marca Shimadzu, modelo AG –I, equipamento do Laboratório de Tecnologia em Polímeros (TecPol) do Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ).
- ☐ Paquímetro digital Mitutoyo, com sensibilidade de 0,05 mm, equipamento da Oficina do IPRJ.
- ☐ Micrômetro Peacock Upright Dial Gauge L-468, com sensibilidade de 0,01 mm, equipamento da Oficina do IPRJ.
- ☐ Balança analítica AG-200, Gehaka Indústria e Comércio Eletro-eletrônica, com sensibilidade de 0,0001 g, equipamento do Laboratório de Tecnologia em Polímeros (TecPol) - IPRJ.
- ☐ Fornos Mufla da Quimis, modelo Q318A, equipamento do Laboratório de Tecnologia em Polímeros (TecPol) – IPRJ.
- ☐ Estufa de bancada com circulação de ar, da Quimis, modelo Q317M, equipamento do Laboratório de Tecnologia em Polímeros (TecPol) – IPRJ.
- ☐ Manta aquecedora da Fisaton, modelo 62, equipamento do Laboratório de Tecnologia em Polímeros (TecPol) – IPRJ.
- ☐ Moinho de bolas da Quimis, modelo Q298, equipamento da Oficina do IPRJ.
- ☐ Phmetro de bancada , modelo PHS3B da marca PHTek, equipamento do Laboratório de Química do IPRJ.
- ☐ Agitador e Jogo de Peneiras para análise granulométrica de malhas 140, 100, 80, 60, 45, 30 e 12, da Bronzinox, equipamento do Laboratório de Tecnologia em Polímeros (TecPol) - IPRJ.

3.3 Métodos

3.3.1 Composições e processamento

Os resíduos galvânicos RG1 e RG2, antes de serem incorporados nas formulações de NR, foram moídos em moinho de bolas por 5 h, peneirados em malha de 325 mesh e calcinados em mufla a 550°C por um período de aproximadamente 48 horas até atingir massa constante [104].

Para a avaliação do efeito dos resíduos galvânicos RG1 e RG2 sobre a borracha natural (NR), um sistema convencional (CV) de vulcanização foi escolhido. Para cada resíduo galvânico disponível, foram delineados um total de 5 composições variando-se a razão de óxido de zinco (ZnO) e resíduo (RG). O objetivo foi verificar a ação dos resíduos RGs como ativadores do processo de vulcanização.

A formulação, que foi escolhida por se tratar de uma composição extremamente estudada, e as quantidades de cada ingrediente que foram definidas conforme o padrão, são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Formulação utilizada nas composições de NR contendo diferentes teores de resíduo galvânico [113].

Ingrediente	Quantidade (phr)
Borracha natural (NR)	100
Ácido esteárico	2,5
Aminox ^{2*}	2,0
Acelerador (TBBS) ^a	0,8
Enxofre	2,5
<i>Razão: Óxido de zinco / RG</i>	
<i>M1</i>	4,0 / 0,0
<i>M2</i>	3,0 / 1,0
<i>M3</i>	2,0 / 2,0
<i>M4</i>	1,0 / 3,0
<i>M5</i>	0,0 / 4,0

^{2*} Aminox – produto da reação a baixa temperatura da difenilamina e acetona; ^a N-terc-butil benzotiazol-2-sulfenamida

Após a pesagem, as composições elastoméricas foram preparadas em misturador de calandras Berstorff (Figura 3.1) com razão de fricção 1:1,25 a $70 \pm 5^\circ\text{C}$, segundo norma ASTM D 3184 [105].

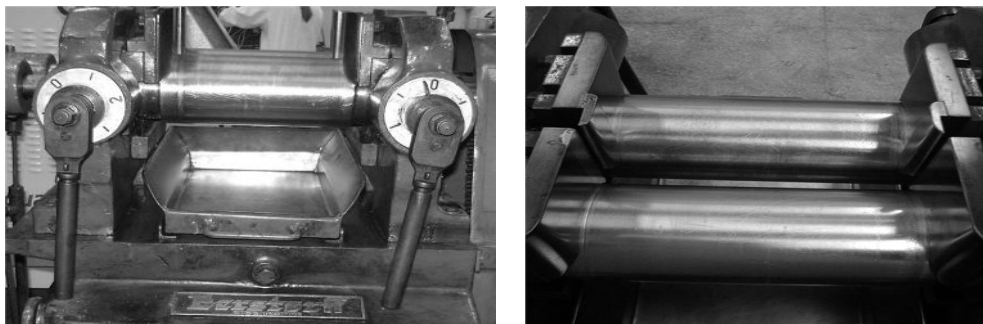


Figura 3.1: Misturador de calandras – vista frontal e superior sob perspectiva.

3.3.2 Propriedades Reométricas

3.3.2.1 Reometria e Prensagem

O ensaio reométrico foi conduzido em um reômetro de disco oscilatório (ODR) (Figura 3.2), o qual determina, através das curvas reométricas, os parâmetros de vulcanização. O equipamento possui uma cavidade de teste que acomoda o material, que sob pressão e temperatura constantes, oscila em arcos de 1 ou 3 graus. Assim que começa o ensaio, o material logo amolece e envolve o disco, oferecendo progressiva resistência, a qual é registrada em função do tempo na forma de valores de torque. Ao final, temos as curvas reométricas de cada composição [95, 96].

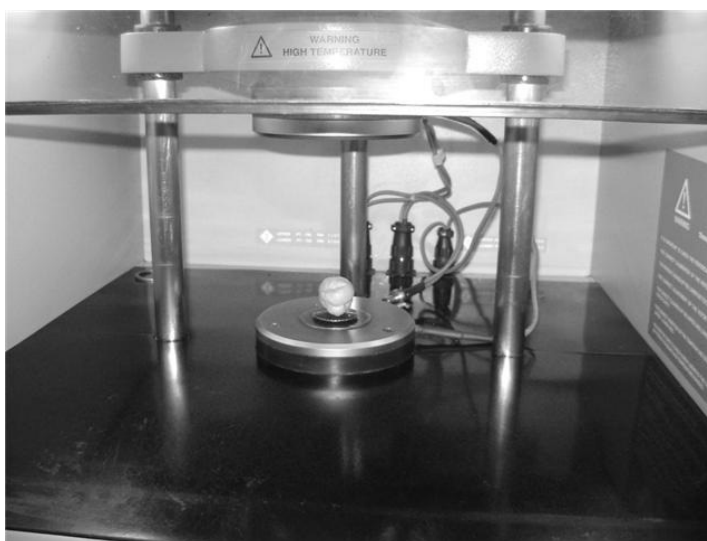


Figura 3.2: Reômetro de disco oscilatório com mistura para ser avaliada.

Para a análise das diferentes composições de borracha natural, o ensaio reométrico foi conduzido na temperatura de 150°C e com arco de 1°. Para o estudo da cinética de vulcanização das composições de NR, as temperaturas escolhidas foram 150, 160 e 170°C. O ângulo de oscilação foi mantido em 1°. Em todas as análises, pelo menos uma duplicata de cada composição foi considerada.

Na Figura 3.3 é apresentado o exemplo de um registro reométrico de uma dada mistura elastomérica. Parâmetros de interesse como torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), tempo de pré-cura ou *scorch* (t_{s1}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), podem, então, ser determinados conforme estabelece a norma ASTM D2084 [106].

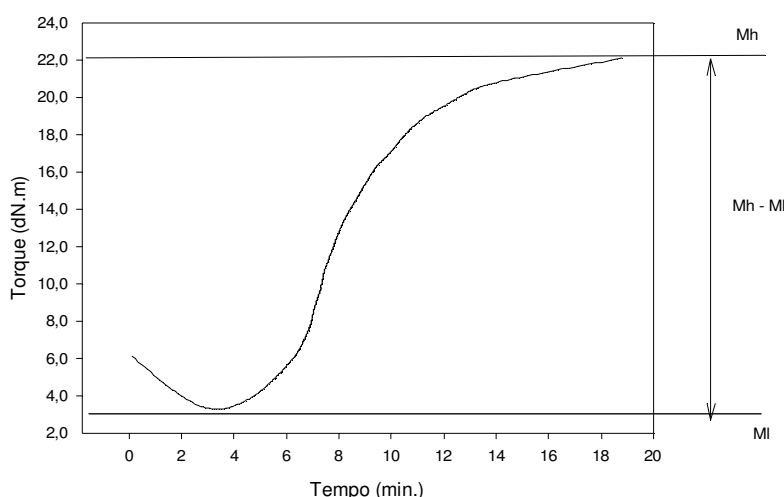


Figura 3.3: Exemplo de uma curva reométrica típica.[89]

O torque mínimo (M_L) representa a resistência mínima que o material oferece à oscilação do disco. Ele fornece uma idéia qualitativa da viscosidade da composição. O torque máximo (M_H) indica a maior resistência possível que a composição elastomérica pode apresentar, o que fornece uma idéia do grau de ligações cruzadas que foi obtido. O tempo de pré-cura (t_{s1}), obtido quando há o aumento no torque mínimo de 1 dN.m, fornece dados sobre o tempo de segurança, enquanto o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) representa o espaço de tempo necessário para a formação de 90% das ligações cruzadas em uma temperatura definida [95].

Outro parâmetro de interesse que pode ser determinado em uma composição elastomérica é o índice de velocidade de cura (CRI). Tal parâmetro pode ser calculado através da Equação (3.1) [106]:

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s_1}} \quad (3.1)$$

Após a obtenção das curvas reométricas de cada composição no reômetro de disco oscilatório TI-100, Tecnologia Industrial, uma prensa hidráulica (Figura 3.4) foi usada para o processo de vulcanização. Um molde (Figura 3.5.) apropriado foi selecionado e a temperatura foi mantida em 150°C com pressão sobre o molde de 3,5 MPa. Os “tapetes” de material vulcanizado foram, então, cortados com cunhas apropriadas (Figura 3.6) para a obtenção dos corpos de prova. Os corpos de prova, após determinação das dimensões de interesse, foram destinados aos ensaios mecânicos – resistência à tração e resistência ao rasgamento [107-109].



Figura 3.4: Prensa hidráulica usada para formar os “tapetes”.



Figura 3.5: Moldes usados para confeccionar “tapetes” de elastômeros.

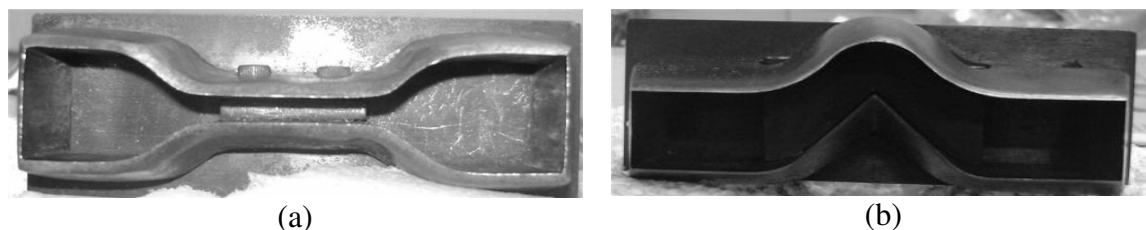


Figura 3.6: Cunhas usadas para corte de corpos de prova de tração (a) e rasgamento (b).

3.3.3 Propriedades físico-mecânicas:

As diferentes composições NR foram avaliadas quanto às propriedades mecânicas de resistência à tração e ao rasgamento. Além disso, o teor de gel para as diferentes composições também foi estimado [110].

3.3.3.1. Resistência à Tração

O ensaio de resistência à tração utilizou corpos de prova do tipo C (halteres) e foi realizado segundo as recomendações da norma ASTM D412 [163]. Uma máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG-I, com célula de carga de 1 kN, foi usada para avaliação da propriedade em questão com velocidade de ensaio de 500 mm/min [108].

As medidas dos corpos de prova foram obtidas com um micrômetro Peacock Upright, com precisão de 0,01 mm, e com um paquímetro digital com sensibilidade de 0,05 mm, de acordo com a norma ASTM D3084 [107].

Alguns corpos de prova usados no ensaio são apresentados na Figura 3.7. Os dados foram registrados como o resultado da mediana de 5 corpos de prova testados para cada composição. Parâmetros como resistência à tração (τ_u), alongamento na ruptura (%), módulo de elasticidade a 100% (E_{100}) e tenacidade foram obtidos [107].

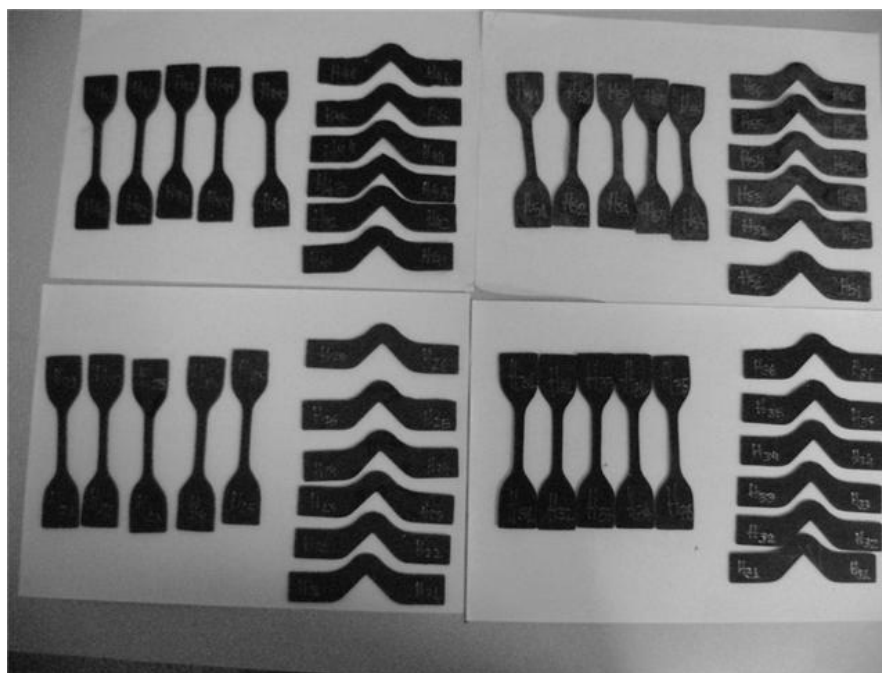


Figura 3.7: Corpos de prova de tração e rasgamento.

3.3.3.2. Resistência ao Rasgamento

O ensaio foi conduzido segundo a norma ASTM D 624 em uma máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG -I, com célula de carga de 1 kN e uma velocidade de ensaio de 500 mm/min [109].

As espessuras dos corpos de prova de rasgamento foram medidas com micrômetro, com sensibilidade de 0,01 mm, e os resultados foram expressos como mediana de 5 corpos de prova testados para cada composição [107].

3.3.3.3. Teor de Gel

O teor de gel é um teste que pode ser utilizado para determinar o grau de ligações cruzadas após o processo de vulcanização. O solvente extrai o material que não forma ligações cruzadas e deixa uma fração insolúvel, a qual gera uma estimativa do grau de reticulação do material [110].

O teste foi conduzido conforme norma ASTM D2765. Amostras em duplicata para cada composição, com massas aproximadas de 0,5 g, foram colocadas em um extrator *Soxhlet*

em contato com xileno em ebulição. Após a temperatura se manter a 110°C, um período de 24 horas foi definido para análise (Figura 3.8) [110].

O teor de gel foi estimado conforme a Eq. 3.2 [110]:

$$\% = \left(\frac{W_s - W_d}{W_s} \right) * 100 \quad (3.2)$$

onde:

W_s = peso da amostra a ser testada;

W_d = peso da amostra em gel seca;

3.3.3.4 Determinação do pH

A determinação do pH dos resíduos RG1 e do RG2 foi conduzida em um medidor de pH modelo PHS3B da PHTek. Uma suspensão aquosa foi preparada e o pH foi obtido segundo a norma ASTM D 1512 [111].



Figura 3.8: Equipamento e vidrarias usadas no ensaio de teor de gel.

3.3.4. Caracterização dos Resíduos Galvânicos

Os dois tipos de resíduos das indústrias de galvanoplastia utilizados nesta Tese possuem origens distintas – resíduo da etapa de polimento das peças metálicas (RG1); resíduo da coleta da estação de tratamento de efluentes industriais (RG2).

O resíduo RG1 é oriundo da etapa de preparação da superfície das peças metálicas, o que envolve diferentes processos como lixamento, polimento, tamboreamento e brunimento das peças [20-24, 78].

De forma geral, existem três tipos de polimentos: *o modo manual*, que atua com o trabalho de funcionários que fazem o polimento diretamente nas peças mais angulosas; *o modo automático*, feito em câmaras fechadas com a geração de particulados e formação de resíduo de polimento; e *o modo automático por tamboreamento*, no qual as peças são colocadas em bacias rotativas ou vibratórias com um material cerâmico abrasivo e água, que, por rotação ou vibração, gera o polimento. A melhor eficiência do processo de polimento é conseguida via tamboreamento em função das melhores características abrasivas dos materiais cerâmicos usados (*chips*), onde as peças metálicas são polidas em um menor tempo de exposição [20-24, 78].

Nos dois primeiros processos de polimento, há a formação de particulados que são aspirados, levados para um hidrociclone e, posteriormente, capturados em água. No terceiro processo, forma-se um efluente direto. O destino final dos resíduos RG1 é um filtro-prensa, onde é retirado o excesso da água [20-24, 78].

O outro tipo de resíduo, RG2, oriundo da estação de tratamento de efluentes industriais, é gerado pela precipitação de metais que formam a lama galvânica [20-24, 78].

Há essencialmente nas empresas doadoras de material três tipos de resíduos: o vermelho, oriundo da estação de tratamento de efluentes industriais; o de cor cinza, oriundo de polimento e aspiração; e o último, verde, resultante da lavagem da estação de tratamento, contendo muito óxido crômico (III) [20-24, 78].

O primeiro resíduo, de cor avermelhada, oriundo das estações de tratamento de efluentes industriais, possui ferro em quantidade suficiente para predominar na cor do resíduo e é chamado de lama galvânica. O segundo resíduo possui coloração cinza e se apresenta em algumas situações com aspecto de algodão. É originário da aspiração dos resíduos de operações unitárias de diferentes tipos de polimento [20-24, 78].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Composição química dos resíduos galvânicos

Após os procedimentos de secagem, moagem e peneiramento descritos anteriormente, a análise química das amostras galvânicas foi realizada no Laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental (CTA) do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) /RJ.

A composição química foi determinada pela técnica de espectroscopia de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplada (EPA 6010)³. Os resultados das análises de composição química dos resíduos galvânicos são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 4.1: Composição Química dos Resíduos Galvânicos.

Elemento químico	Resíduo RG1 ⁴ Quantidade (mg/kg)	Resíduo RG2 Quantidade (mg/kg)
Alumínio (Al)	691	3.944
Cádmio (Cd)	< 0,20	< 0,20
Cálcio (Ca)	212	99.085
Chumbo (Pb)	3,8	983
Cobre (Cu)	1.109	13.650
Cromo (Cr)	3,9	11.220
Ferro (Fe)	190	166.750
Fósforo (P)	484	3.993
Magnésio (Mg)	675	3.994
Manganês (Mn)	58	239
Níquel (Ni)	28	22.915
Zinco (Zn)	29.190	16.565
Sílica (Si) e insolúveis	517.000	<1,0

³ Método da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*)

⁴ O teor expressivo de sílica presente no resíduo RG1 é proveniente, provavelmente, dos corpos cerâmicos (chips) usados para polimento das peças.

Foram encontrados valores médios de baixa acidez para o resíduo RG1, pH de 6,6 e para o resíduo RG2, uma leve alcalinidade foi determinada, pH de 8,1.

4.2 Análise do efeito dos resíduos galvânicos sobre a cinética de vulcanização

A Figura 4.1 apresenta os valores das constantes globais de velocidade k , calculadas de acordo com o modelo simplificado, nas temperaturas de 150, 160 e 170°C.

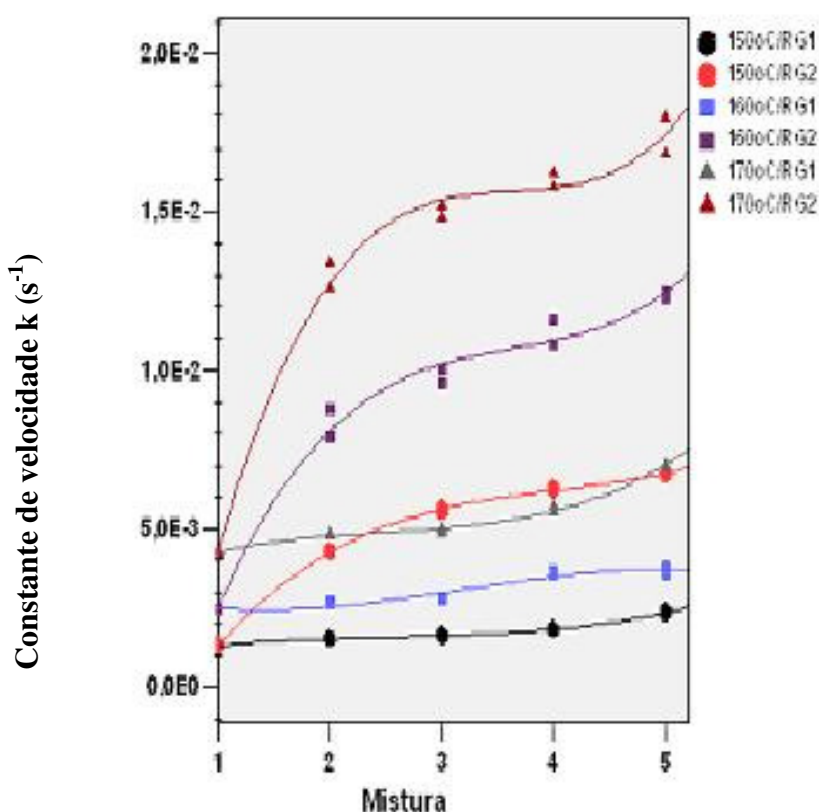


Figura 4.1: Constante global de velocidade k das composições de borracha natural contendo os resíduos RGs em função da composição das misturas a diferentes temperaturas.

A constante de velocidade (k) expressa quão rápido a reação de vulcanização pode ocorrer. O efeito do aumento da temperatura sobre a reação obedece a regra do caos (*rule of thumb*), ou seja, a cada incremento de 10°C, a velocidade da reação dobra. Na Figura 4.1, observa-se que há uma diferença expressiva entre o resíduo RG1 e o resíduo RG2 quanto ao efeito sobre a constante global de velocidade em todas as temperaturas investigadas - 150, 160 e 170°C. As composições de NR com o resíduo RG1 apresentaram valores de k

consideravelmente menores do que os valores encontrados para as composições contendo o resíduo RG2.

A substituição parcial ou completa do óxido de zinco pelos resíduos galvânicos indica que, provavelmente, uma maior reatividade é gerada no processo de vulcanização. As composições contendo o resíduo galvânico exibem, de forma geral, valores de k superiores ao da composição convencional, ou seja, apenas com ZnO. A hipótese sobre a ação mais efetiva do resíduo RG2 pode ser fundamentada no teor reduzido de sílica que o mesmo contém (< 1 mg/kg).

A maioria das sílicas finas e silicatos exibem influências distintas nas propriedades das composições poliméricas tais como efeitos sobre a estabilidade térmica, viscosidade e resistência à abrasão. No entanto, no caso de elastômeros há uma ação adversa direta sobre a formação da rede de ligações cruzadas dependendo da reatividade da sílica. Pode ocorrer uma redução expressiva da quantidade do complexo ativo B^* e, conseqüentemente, uma redução da quantidade final de ligações cruzadas [103]. Desta forma, o resíduo RG1, com 517.000 mg/kg de sílica e insolúveis em sua composição química, deve levar à uma redução contínua dos valores de k na medida em que seu teor aumenta com relação ao do ZnO.

A Figura 4.2 apresenta os valores das energias de ativação das diferentes composições de borracha natural contendo os resíduos RG1 e RG2. Na Figura 4.8, observa-se que a energia de ativação do processo de vulcanização é maior nas composições de borracha natural que contêm o resíduo RG1 do que nas composições de NR que contêm RG2.

O resíduo RG1 parece manter a energia de ativação no mesmo patamar do que o da composição convencional, enquanto o aumento progressivo do conteúdo de RG2 nas composições conduz à diminuição da energia de ativação. Novamente, o resíduo RG2 parece conduzir a uma vulcanização mais rápida presumivelmente pelo menor conteúdo de sílica.

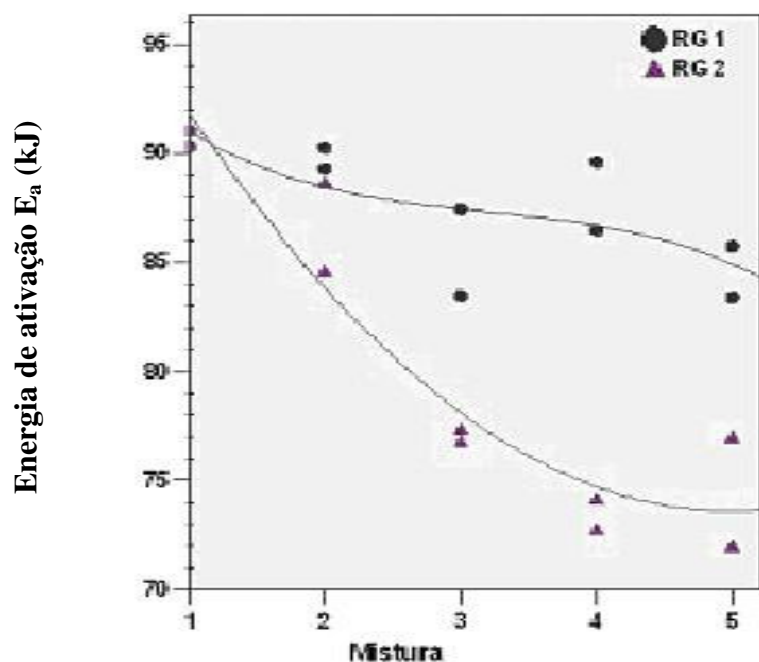


Figura 4.2: Energia de ativação em função da composição das misturas de borracha natural.

A fim de melhor entender o real efeito dos resíduos galvânicos sobre a vulcanização, o modelo cinético mais completo foi aplicado. Na Figura 4.3, os resultados para a constante de velocidade k_2 são apresentados.

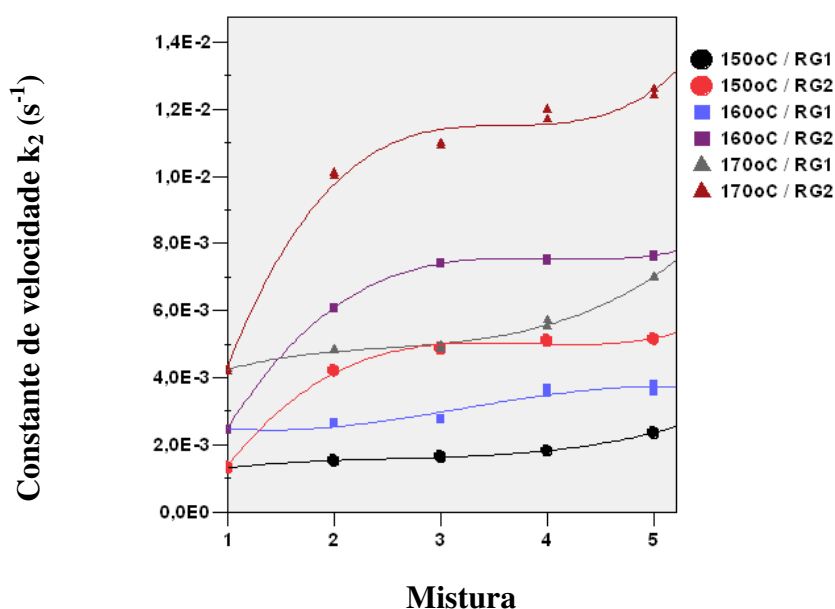


Figura 4.3: Constante de velocidade (k_2) em função da composição das misturas de borracha natural em diferentes temperaturas.

A Figura 4.3 mostra que a constante de velocidade k_2 é maior nas composições que contêm o resíduo RG2, o que revela maior reatividade do resíduo na etapa de formação da

espécie reativa B^* . Há o aumento da reatividade, de modo geral, com o aumento da temperatura e com a substituição progressiva do óxido de zinco pelos resíduos galvânicos.

Costa *et. al* estudaram o efeito de cargas comerciais (negro de fumo e sílica) e cinzas de cascas de arroz na cinética de vulcanização e propriedades de composições de borracha natural. Os autores demonstraram que a cinza, dependendo da condição de queima e da composição química, apresentava maior ou menor interferência na cinética de vulcanização. Além disso, a sílica comercial quando adicionada em teores crescentes à borracha levava a uma diminuição expressiva dos valores de k_2 [102].

Desta forma, como o resíduo RG1 é muito mais rico em sílica do que o resíduo RG2, o efeito adverso sobre a vulcanização parece sempre ser preponderante ou, caso exista algum incremento positivo, este é menos significativo do que o efeito gerado por RG2. Na Figura 4.4, as energias de ativação referentes à etapa de formação do precursor ativo de ligações cruzadas (B^*) são apresentadas.

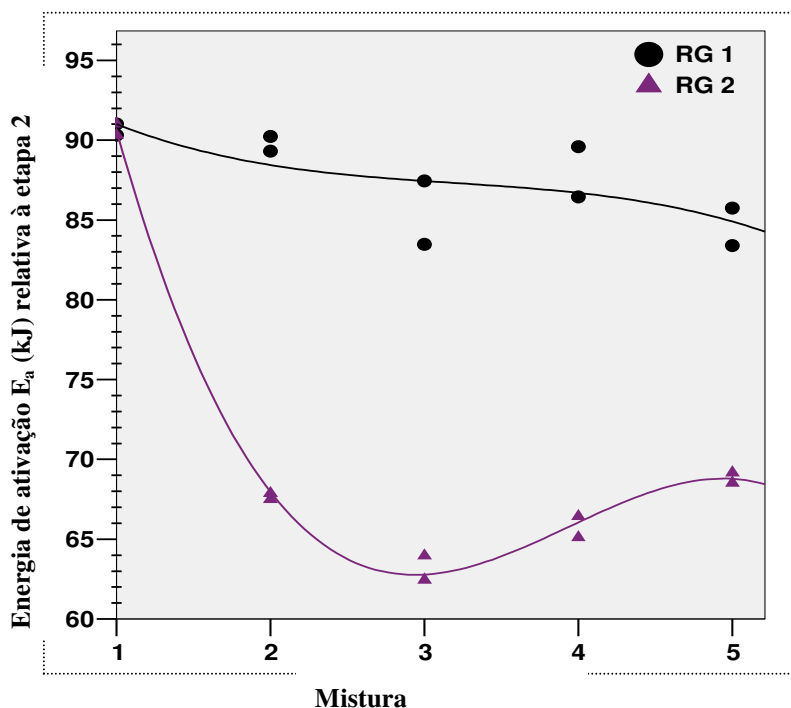


Figura 4.4: Energia de ativação da etapa k_2 em função da composição das misturas de borracha natural.

Com relação à energia de ativação em função da composição das misturas, na Figura 4.4, RG1 apresenta um decréscimo suave em função da composição, enquanto RG2 possui um

decréscimo mais expressivo na energia de ativação com aumento da porcentagem de substituição do óxido de zinco.

A Figura 4.5 apresenta os valores da constante de velocidade k_1 , a qual corresponde, de acordo com o modelo cinético mais completo, a etapa de formação da espécie **B** (um precursor de ligações cruzadas, provavelmente polimérico) a partir da espécie **A** (acelerador e/ou seus produtos de reação com enxofre, Zn^{2+} , etc.).

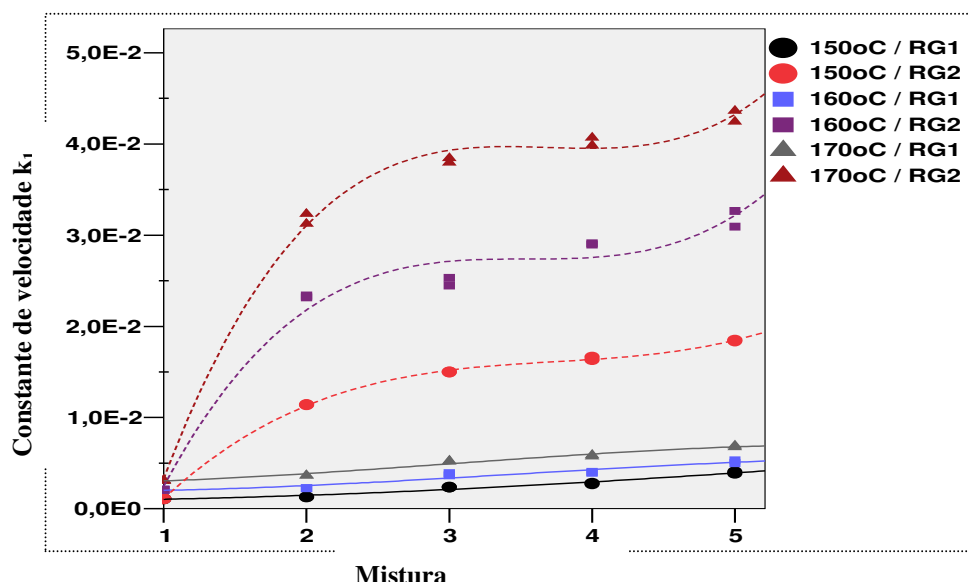


Figura 4.5: Constante de velocidade k_1 em função da composição das misturas de borracha natural em diferentes temperaturas.

A diferença é bastante nítida entre os efeitos dos resíduos RG1 e RG2. As composições que contêm o resíduo RG2 apresentam valores de k_1 bem maiores do que as composições em que RG2 está presente. Enquanto RG1 pouco altera a constante de velocidade com relação à composição comercial, RG2 já provoca um aumento substancial da constante.

A explicação para tais efeitos parece residir na etapa de formação da espécie **A** do modelo cinético completo. O resíduo RG1, rico em sílica, e o resíduo RG2, rico em metais (principalmente ferro, cálcio, níquel e zinco) desenvolvem, então, papéis diferenciados.

Fetterman [112] estudando a atuação da sílica sobre a cura de elastômeros concluiu que o efeito retardante é diretamente proporcional à área específica e ao teor total de sílica. Mukhopadhyay [103] sugere que a explicação mais provável para a ação adversa seja a ação específica da sílica em uma reação entre os grupamentos silanóis presentes na superfície da

A superfície altamente polar da sílica também pode permitir a formação de ligações do hidrogênio com materiais polares e, desta forma, adsorver agentes de cura. Tal fato resulta em maior tempo de pré-cura e reduz a eficiência de vulcanização [113].

Por tudo que foi exposto, o resíduo RG1 deve, então, ter um efeito similar. Assim sendo, a influência sobre a etapa k_1 e, posteriormente, a etapa k_2 seria justificada. Quanto ao efeito do resíduo RG2, o mesmo pode ter uma explicação nos trabalhos citados a seguir.

Muito embora seja relevante a presença de um complexo enxofre-acelerador-zinco durante a vulcanização, sua detecção é difícil, sendo comprovada somente através de métodos indiretos. Além dos átomos de enxofre na ligação com zinco se tornarem reativos na formação de ligações cruzadas, outras possibilidades de reações podem ocorrer como as catalíticas que geram degradação, dessulfuração e oxidação, contribuindo para ineficiência do processo [114].

Versloot e colaboradores [115] estudaram o mecanismo da vulcanização de borrachas usando o 2,2-dimetil-2-butenol, um composto orgânico de baixa massa molecular e uma mistura de vários óxidos metálicos. Usando aceleradores baseados em dissulfetos de tetraalquiltiuram, eles verificaram que Cd, Cu, Pb ou Ni não são bons substitutos para o zinco, quando da formação de complexos intermediários durante o processo de vulcanização. Steudel *et al.* [116] estudaram a formação de complexos entre o acelerador dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e compostos de zinco através de métodos de química quântica. Foi provado, efetivamente pela primeira vez, que o ZnO atua como ativador frente ao TMTD formando quelatos (compostos químicos formados por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos), imprescindíveis para a vulcanização [93-97, 115, 116].

Assim sendo, o resíduo galvânico RG2 pode encontrar respaldo em sua ação mais pronunciada sobre a cinética de vulcanização de composições de NR. Com um teor mais expressivo de elementos metálicos e menor quantidade de sílica, tal resíduo conduz a maiores valores nas constantes de velocidade talvez por um mecanismo sinérgico entre o ZnO e os elementos presentes na composição de RG2.

Na Figura 4.7 são apresentados os valores encontrados para a energia de ativação da etapa k_1 . Pode ser percebido que as composições de borracha natural que contêm o resíduo RG1 demonstram menores valores de E_a . No entanto, pelo que foi discutido, tal redução não implica em qualquer ação positiva. Os valores menores são apenas fruto da menor quantidade formada da espécie A. Por sua vez, as composições contendo RG2 mostram menor energia de ativação em relação à composição comercial (apenas com ZnO como ativador) possivelmente pelo efeito sinérgico entre ZnO e os elementos metálicos presentes em RG2.

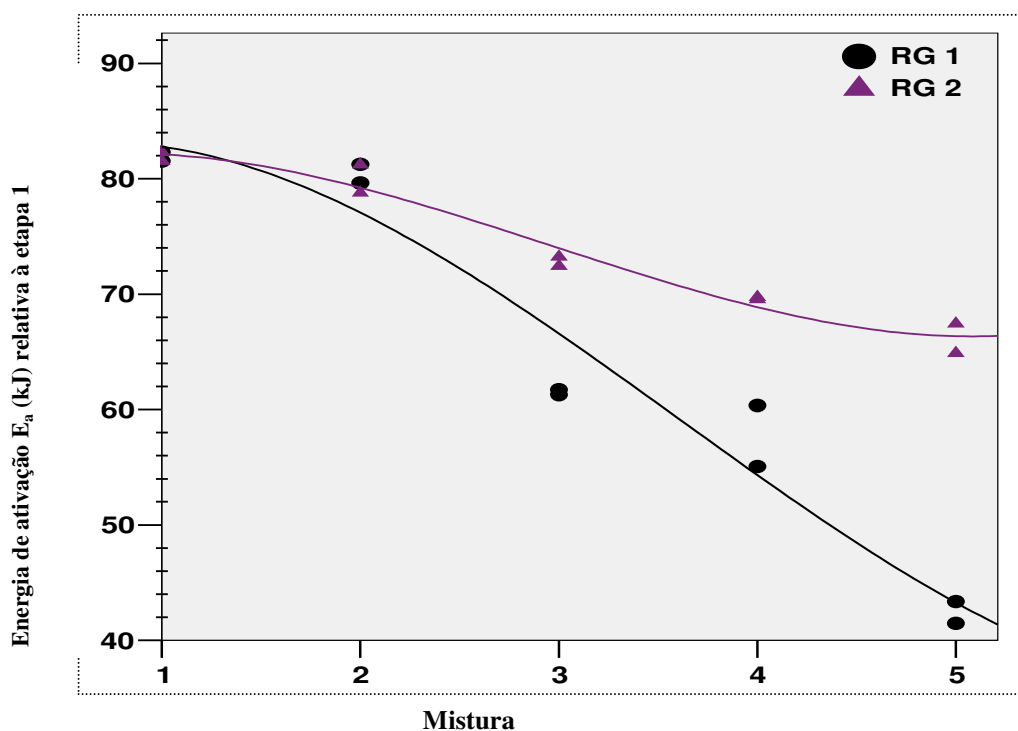


Figura 4.7: Energia de ativação da etapa k_1 em função da composição das misturas de borracha natural.

4.3 Efeito dos resíduos galvânicos sobre propriedades reométricas das composições de borracha natural

As variações no tempo de pré-cura (t_{sI}), tempo ótimo de cura (t_{90}) e torque máximo (M_h) ocasionadas pela presença dos resíduos nas composições de borracha natural (NR) estão resumidas na Tabela 4.2. Os valores do torque mínimo não são reportados em função da variação inexpressiva entre as diferentes composições.

Tabela 4.2: Dados reométricos em 150°C para as misturas de borracha natural.

Mistura		Tempo de pré-cura (t_{s1} , min)	Tempo ótimo de cura (t_{90} , min)	Torque máximo (M_h , dN.m)	CRI (%)
M ₁		7,8 ± 0,1	13,0 ± 0,2	21,5 ± 0,2	19,2 ± 0,2
M ₂	RG1	7,6 ± 0,2	13,9 ± 0,4	21,9 ± 0,2	15,9 ± 0,4
	RG2	6,4 ± 0,1	13,4 ± 1,1	22,1 ± 0,2	14,3 ± 1,1
M ₃	RG1	7,5 ± 0,4	12,6 ± 1,1	19,8 ± 2,6	19,61 ± 1,1
	RG2	6,1 ± 0,4	12,8 ± 0,4	21,7 ± 2,6	14,9 ± 0,4
M ₄	RG1	7,1 ± 0,4	11,1 ± 0,3	17,2 ± 0,3	25,0 ± 0,4
	RG2	5,3 ± 0,2	10,8 ± 0,3	18,7 ± 0,3	18,2 ± 0,3
M ₅	RG1	6,5 ± 0,1	11,6 ± 2,0	9,0 ± 0,2	19,6 ± 2,0
	RG2	5,2 ± 0,1	8,0 ± 2,0	11,2 ± 0,2	35,7 ± 2,0

A Tabela 4.2 demonstra que, de um modo geral, a incorporação do resíduo galvânico reduz os parâmetros de vulcanização da borracha natural. Os tempos de pré-cura (t_{s1}) das composições de NR contendo RG2 são menores do que os das composições que contêm RG1. Para o tempo ótimo de cura (t_{90}) e índice de velocidade de cura (CRI), a tendência é a mesma.

Com relação ao torque máximo (M_h), a utilização dos resíduos RGs conduz a uma diminuição expressiva. Isto significa que tanto o RG1 quanto o RG2 possuem progressivo efeito adverso, uma vez que o torque máximo fornece uma idéia da eficiência da formação da rede de ligações cruzadas. RG1 apresenta menores valores absolutos de torque.

Os valores encontrados para os parâmetros da Tabela 4.2 corroboram com o comportamento verificado no estudo da cinética de vulcanização. RG2, por exibir um maior conteúdo de metais e menor teor de sílica, pode ter gerado um efeito sinérgico como ZnO e, desta forma, ter reduzido o tempo de pré-cura e cura da borracha natural. De forma contrária, a presença de um elevado teor de sílica no resíduo RG1 pode ter induzido um processo de maior retardo na vulcanização.

Para explicar os baixos valores de M_h , ou seja, a formação de uma rede de ligações cruzadas não tão eficiente quanto no caso da composição de NR convencional - apenas com óxido de zinco - há justificativas diferentes de acordo com o resíduo.

A eficiência dos sistemas enxofre/acelerador na vulcanização de elastômeros está ligada à solubilidade e à reatividade dos chamados “agentes sulfurantes” formados a partir dos ingredientes da composição. Tais agentes são complexos gerados pelos metais usualmente utilizados, por exemplo, zinco, e sais derivados dos aceleradores e fragmentos de aminas solúveis ou ligantes carboxilatos. O zinco, muito embora satisfaça extremamente bem os requisitos eletrônicos e estéricos para a formação destes complexos, parece não ser o único a ser considerado apto a desempenhar tal papel. Os estados eletrônicos e a solubilidade dos complexos metálicos para vulcanização podem ser alterados por variação nas concentrações das aminas ligantes; mudanças nas concentrações e tipos dos ácidos graxos empregados; e, mudanças na temperatura de vulcanização. Tais fatores fazem com que outros óxidos metálicos possam participar ativamente do processo e substituir o ZnO [117].

Russel *et. al.* [118] usaram um certo número de diferentes óxidos metálicos, em base molar, em substituição ao óxido de zinco em sistemas de vulcanização eficiente (EV). Foi observado que nenhum óxido isolado é mais eficiente que o que o óxido de zinco, porém alguns óxidos apresentaram um pequeno efeito sinérgico. Outros óxidos foram investigados tais como MgO, SnO₂, Pb₃O₄, Sb₂O₃, TeO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Co₂O₃, e quando usados em misturas com ZnO, na mesma proporção molar, fornecem valores de módulo igual ou inferior àqueles apresentados quando o óxido de zinco atua sozinho. Somente a inclusão de CdO, retarda de maneira significativa o início da cura nas composições estudadas com o sistema (EV) [118].

Em outras investigações, o efeito do óxido de zinco sobre a vulcanização foi comparado com o dióxido de titânio e óxidos de magnésio, cálcio e chumbo. O gráfico da eletronegatividade destes cinco metais em função do incremento do torque registrado no reômetro indica que uma vulcanização mais efetiva só é atingida quando o metal possui uma eletronegatividade dentro de uma estreita faixa de 1,6 a 1,8 [119].

Para metais com eletronegatividade menor que 1,55, a ligação no complexo sulfurante do metal com o enxofre tende a ser iônica, induzindo uma redução no caráter eletrofílico do penúltimo átomo do enxofre. De forma inversa, com metais com eletronegatividade maiores que 1,85, há um maior caráter covalente na ligação M^+-S^- e uma reduzida separação das

cargas, o que afeta de forma adversa a presença de ligantes dos tipos aminas ou carboxilatos junto ao íon metálico. Em ambas as situações, ocorre a redução da solubilidade do complexo sulfurante com a conseqüente diminuição da atividade, o que reduz as propriedades do vulcanizado [87].

Na Tabela 4.3, os principais elementos metálicos presentes nos resíduos RG1 e RG2, bem como os valores de eletronegatividade associados a cada metal, são mostrados.

Tabela 4.3: Elementos químicos dos RGs e suas eletronegatividades.

Elementos	RG1 (mg/kg)	RG2 (mg/kg)	Eletronegatividade¹⁷⁹
Fe	190	166.750	1,83
Zn	29.190	16.565	1,65
Ca	212	99.085	1,00
Cr	3,9	11.220	1,66
Ni	28	22.915	1,91
Cu	1.109	13.560	1,9
Cd	< 0,20	< 0,20	1,69

Assim, embora RG2 desenvolva uma ação catalítica sobre a vulcanização, seu efeito global não se traduz na formação de uma rede de ligações cruzadas efetiva. Os principais metais presentes na composição química de RG2 ficam, em geral, fora ou muito próximos do limite da faixa ótima de eletronegatividade. Logo, baseado no modelo cinético global, ainda que a espécie *A* seja formada rapidamente, ela não conduz a uma quantidade expressiva de precursores de ligações cruzadas.

Para o resíduo galvânico RG1, além do fato citado acima, há o efeito notadamente adverso que a sílica promove em composições elastoméricas. Uma rede de ligações cruzadas ineficiente é formada em função do comprometimento das principais etapas do processo de vulcanização – formação das espécies *A*, *B* e *B*^{*}.

4.4 Efeito dos resíduos galvânicos sobre as propriedades físico-mecânicas das composições de borracha natural

As propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência ao rasgamento foram avaliadas para as composições de borracha natural contendo proporções crescentes dos resíduos galvânicos RG1 e RG2. A Tabela 4.4 resume os principais resultados obtidos.

Tabela 4.4: Resultados das propriedades mecânicas das composições de borracha natural contendo diferentes proporções de resíduos.

Mistura	Módulo elástico em 100% (kPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Energia para a ruptura (J)	Resistência ao rasgamento (N/mm ²)	Teor de Gel (%)
M ₁	535,5 ± 40,7	18,8 ± 0,9	1200 ± 35	44,1 ± 3,6	2,5 ± 0,2	85 ± 1
M ₂	RG ₁ 426,2 ± 35,7	13,5 ± 1,0	1045 ± 40	33,5 ± 3,3	2,3 ± 0,1	61 ± 2
	RG ₂ 495,0 ± 30,0	14,5 ± 0,8	1000 ± 30	38,9 ± 1,5	2,3 ± 0,2	68 ± 1
M ₃	RG ₁ 414,3 ± 20,5	9,8 ± 2,0	980 ± 45	28,3 ± 2,5	2,0 ± 0,3	45 ± 2
	RG ₂ 425,0 ± 25,0	10,6 ± 1,0	940 ± 30	30,0 ± 1,6	1,9 ± 0,2	50 ± 1
M ₄	RG ₁ 296,8 ± 40,0	5,7 ± 0,2	900 ± 36	22,4 ± 2,6	1,7 ± 0,2	25 ± 1
	RG ₂ 300,0 ± 25,0	7,6 ± 0,1	840 ± 20	28,0 ± 1,0	1,8 ± 0,2	31 ± 2
M ₅	RG ₁ 113,5 ± 38,8	2,5 ± 0,8	810 ± 24	3,0 ± 0,4	0,8 ± 0,2	3 ± 1
	RG ₂ 125,0 ± 20,5	4,0 ± 0,2	750 ± 25	4,5 ± 0,3	1,3 ± 0,3	7 ± 1

Na Tabela 4.4, observa-se que há uma progressiva redução das propriedades mecânicas à medida que os resíduos RG1 e RG2 substituem o óxido de zinco na composição da borracha natural.

Para o módulo de elasticidade, ocorre uma diminuição significativa da propriedade principalmente após 50% de substituição do óxido de zinco. De um modo geral, não há diferença significativa no efeito adverso entre os resíduos incorporados RG1 e RG2, conforme mostra a Figura 4.8.

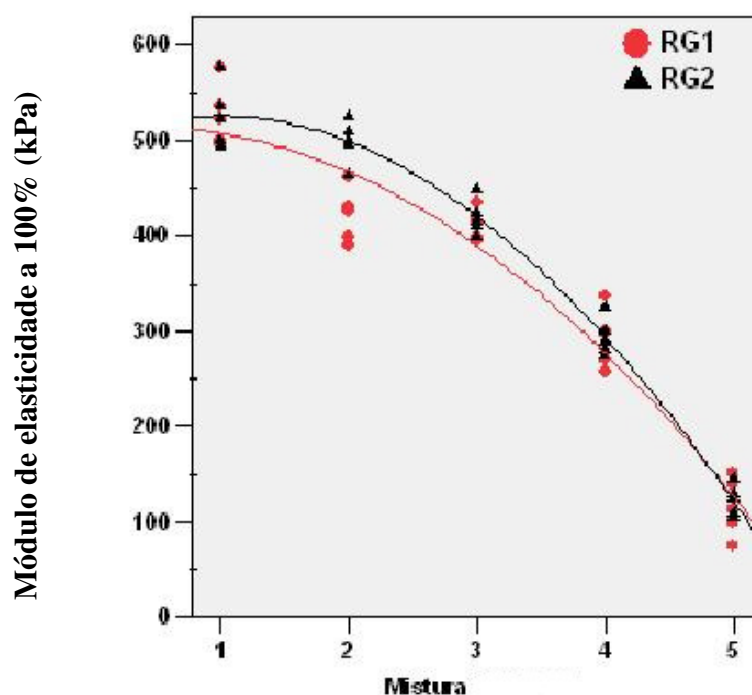


Figura 4.8: Gráfico do módulo de elasticidade em função da composição das misturas de borracha natural.

Quanto à resistência à tração, foi verificado que há uma perda expressiva de desempenho, sobretudo quando o resíduo RG1 substitui o óxido de zinco. Mesmo apenas a substituição parcial de 25% do óxido de zinco por resíduos galvânicos, RG1 ou RG2, já promove uma redução 28,2%, para M1 com RG1, e 22,8%, para M1 com RG2. A Figura 4.9 mostra a perda contínua de propriedade à medida que os RGs substituem o ZnO.

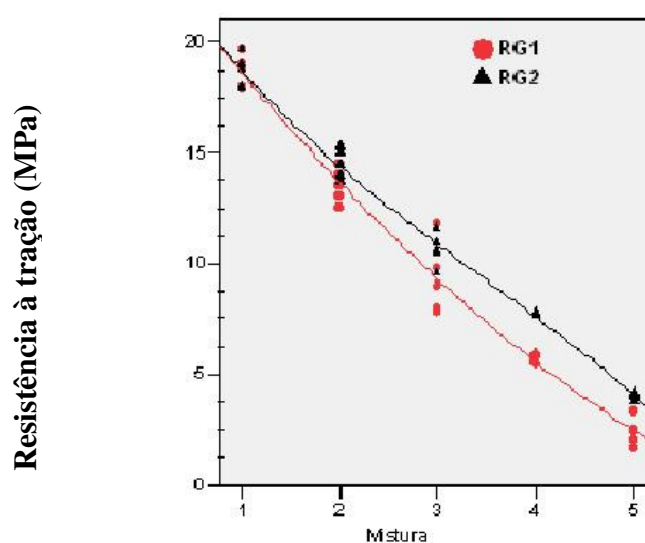


Figura 4.9: Gráfico da resistência à tração em função da composição das misturas de borracha natural.

O alongamento na ruptura, observado na Figura 4.10, para as diferentes composições de borracha natural segue o mesmo comportamento das demais propriedades já comentadas. A substituição parcial ou total do óxido de zinco pelos resíduos galvânicos não se traduz na formação de uma rede efetiva de ligações cruzadas. Ambos os resíduos, RG1 e RG2, parecem desenvolver ações semelhantes, embora os motivos sejam diversos.

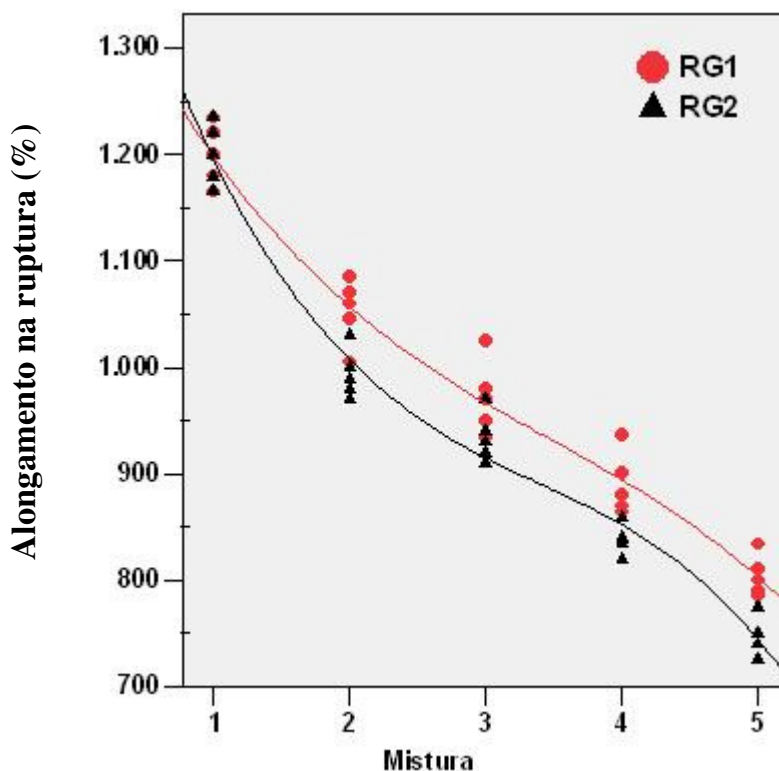


Figura 4.10: Gráfico do alongamento na ruptura em função da composição das misturas de borracha natural.

A tenacidade corresponde à capacidade que o material apresenta de absorver energia até a fratura, é quantificada pelo módulo de tenacidade, que é a energia absorvida por unidade de volume, desde o início do ensaio de tração até a fratura. Uma maneira de se avaliar a tenacidade consiste em considerar a área total sob a curva tensão-deformação.

Os dados da Tabela 4.4. e o gráfico da Figura 4.11 mostram que os resíduos galvânicos diminuem a capacidade da borracha natural em absorver energia até a fratura, ou seja, a deixam mais frágil quando comparada à borracha natural vulcanizada apenas com óxido de zinco (composição M1). Isto está de acordo com o verificado nas propriedades anteriormente analisadas. Além disso, tanto RG1 quanto RG2 levam a uma redução bastante

expressiva da tenacidade quando são usados exclusivamente como ativadores do processo de vulcanização da NR – aproximadamente, 93,2% para RG1 e 89,8% para RG2.

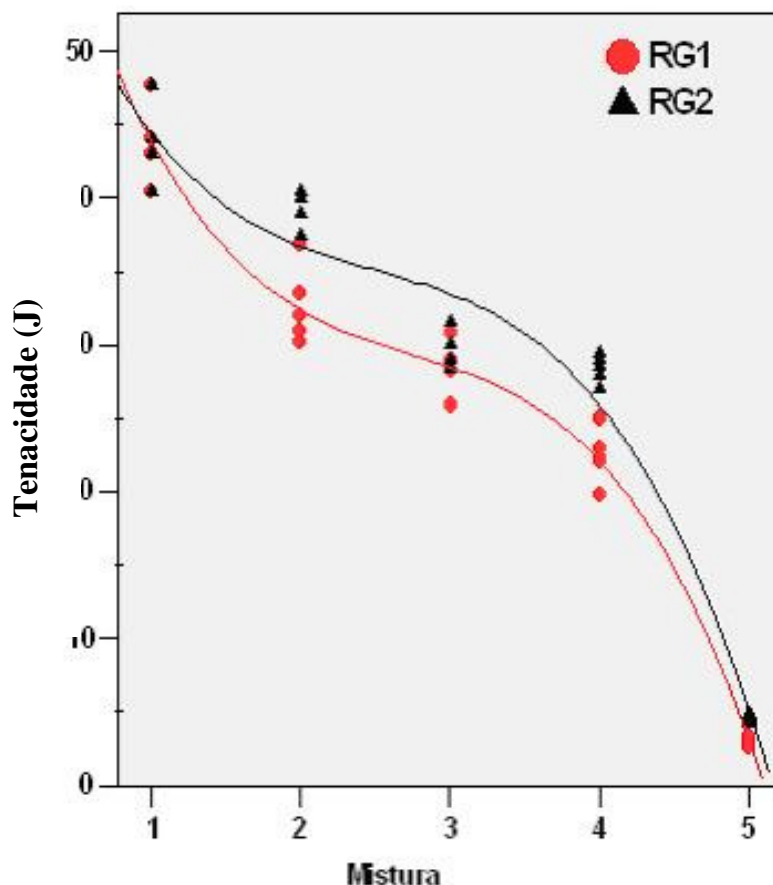


Figura 4.11: Gráfico da tenacidade em função da composição das misturas de borracha natural.

Para a propriedade de resistência ao rasgamento, os dados da Tabela 4.4 e o gráfico da Figura 4.12 mostram que a substituição parcial de 25% do óxido de zinco (misturas M2) produz vulcanizados com um patamar ainda satisfatório de desempenho.

A incorporação de teores maiores dos resíduos galvânicos conduz ao comportamento adverso já verificado anteriormente. Ainda que as composições de NR com o resíduo RG2 tenham tido um desempenho um pouco melhor do que as composições contendo RG1, nas misturas M5, nas quais os resíduos são utilizados sozinhos como ativadores, há uma redução de 68% na propriedade em questão para o caso de RG1, enquanto no caso de RG2 tal redução é de 48%.

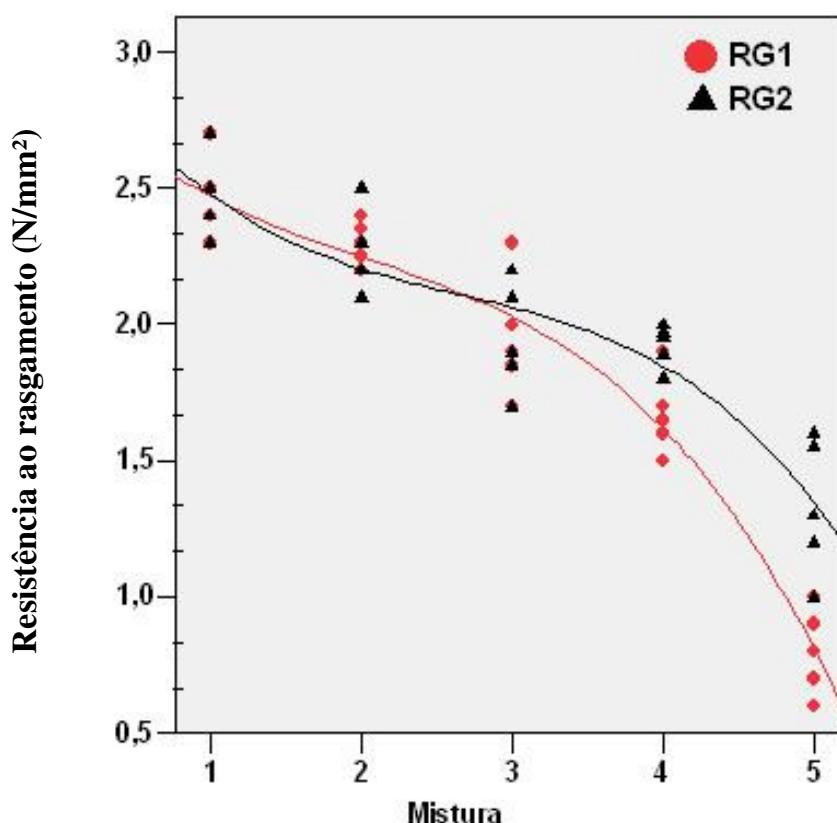


Figura 4.12: Gráfico da resistência ao rasgamento em função da composição das misturas de borracha natural.

Os resultados das propriedades mecânicas são o reflexo da influência direta dos resíduos sobre o processo de vulcanização da borracha natural. No entanto, tal influência provém de comportamentos distintos quando se analisa os dados da cinética de vulcanização.

RG1 é um material com uma quantidade expressiva de sílica em sua composição química, ainda que possua mais zinco do que o resíduo RG2, como observado na Tabela 3.2. A incorporação cada vez maior de sílica, à medida que o RG1 substitui o óxido de zinco, se traduz em um efeito adverso acentuado. Por sua vez, RG2 dispõe de uma quantidade expressiva de alguns metais tais como níquel, ferro, cálcio, cobre e cromo, além do próprio zinco. No entanto, tais metais, como já comentado, não possuem a mesma capacidade de formação de complexos ativos, indispensáveis à formação de uma rede de ligações cruzadas satisfatória.

Assim, RG1 não é capaz de gerar, segundo o modelo cinético completo, espécies do tipo A em quantidade suficiente pela ação da sílica, ação adversa suposta na Figura 4.12. Logo, com menos espécies disponíveis, a reação de vulcanização pode parecer mais rápida,

porém não é efetiva. Por sua vez, RG2 embora pareça desenvolver um papel de catalisador da vulcanização, ele também não conduz à melhora das propriedades dos vulcanizados. A instabilidade eletrônica dos complexos formados pelos metais presentes em RG2 não devem permitir a geração de uma quantidade satisfatória de espécies do tipo B^* (precursor de ligações cruzadas). Conseqüentemente, em ambos os casos, há ao final uma quantidade líquida de ligações cruzadas bastante inferior ao que deve ser formado na composição convencional M1 (apenas com ZnO).

Para comprovar tal hipótese, o teor de gel dos vulcanizados foi estimado de acordo com a norma ASTM D2765 [110]. Na Tabela 4.4 e no gráfico da Figura 4.13, os resultados encontrados são apresentados. É facilmente percebido que a incorporação de teores crescentes de RG1 e RG2, em substituição ao ZnO, produzem vulcanizados de NR com uma rede de ligações cruzadas cada vez mais ineficiente. A composição M1, vulcanizada apenas com ZnO, apresenta um teor de gel médio de 85%. Por sua vez, as composições M5, apenas com resíduo galvânico como ativador, possuem somente 3% e 7% de teor de gel para RG1 e RG2, respectivamente. Uma quantidade tão baixa de reticulação se traduz no decréscimo acentuado das propriedades mecânicas, o que corrobora com os dados obtidos experimentalmente.

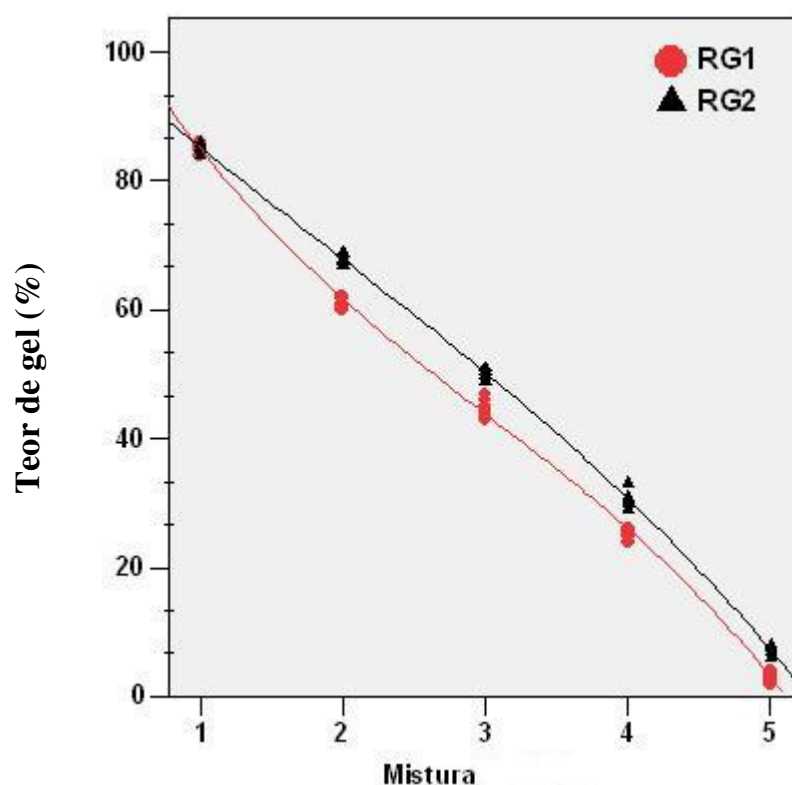


Figura 4.13 – Gráfico do teor de gel em função da composição das misturas de borracha natural.

5. CONCLUSÕES

Após as análises dos resultados obtidos, a influência dos resíduos galvânicos RG1 e RG2 sobre a cinética de vulcanização e propriedades da borracha natural pode ser resumida nas seguintes conclusões:

- O resíduo RG1 apresenta uma composição química contendo uma quantidade expressiva de sílica. RG2, por sua vez, exibe uma composição química mais rica em outros elementos – os metais cobre, níquel, cálcio, cromo e zinco.
- Parece haver um *efeito catalisador* de RG2, pois há aumento das constantes de velocidade das reações medidas por meio de dois diferentes modelos cinéticos. Além disso, também há uma redução nos valores de energia de ativação. O resíduo RG1 também parece gerar um efeito similar. Uma análise mais criteriosa comprovou que tal *efeito catalítico*, na verdade, deriva da ação diferenciada dos resíduos sobre as etapas do processo de vulcanização.
- Os parâmetros reométricos de tempo de pré-cura (t_{s1}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) tornam-se progressivamente menores à medida que RG1 ou RG2 é incorporado em maiores teores na composição de NR.
- Há uma influência adversa sobre a propriedade mecânica de resistência à tração, incluindo alongamento na ruptura, módulo em 100% e tenacidade. Tanto RG1 quanto RG2 não desenvolvem o papel de ativador do sistema de vulcanização com eficiência e, portanto, uma rede não satisfatória de ligações cruzadas é obtida. Tal hipótese é reforçada pelos dados obtidos no ensaio de teor de gel. Há uma razoável manutenção da propriedade mecânica de resistência ao rasgamento para composições de NR onde existe 25% de substituição do ZnO pelos resíduos galvânicos.

5.1 Trabalho futuros

Algumas propostas são sugeridas como forma de dar continuidade do trabalho com os resíduos galvânicos:

- Substituição dos resíduos galvânicos em outros materiais, tais como:
 1. Cerâmicos, na fabricação de chips;
 2. Cerâmicos, como pigmentos;
 3. Cerâmicos, como elemento estrutural;
- Reaproveitamento destes resíduos dentro do processo de galvanoplastia;
- Utilização dos resíduos galvânicos em outras composições elastoméricas, onde possam ser avaliados outros papéis dos resíduos dentro do processo de vulcanização.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RIBEIRO, Darcy. **O Processo civilizatório**. 11. ed. São Paulo: Companhia das Letras, 1998. 246 p.
2. CALLISTER, W.D. et al. **Materials science and engineering: an introduction**. 7.ed. New York: Wiley, 1991.
3. BERNADES, J.A. Sociedade e natureza. In.: CUNHA, S.B.; GUERRA, A.J.T. (orgs). **A questão ambiental: diferentes abordagens**. Rio de Janeiro: Bertrand, 2003. 248 p.
4. CUNHA, L.H.; COELHO, M.C.N. Política e gestão ambiental. In.: CUNHA, S.B.; GUERRA, A.J.T. (orgs). **A questão ambiental: diferentes abordagens**. Rio de Janeiro: Bertrand, 2003. 248 p.
5. BRAGA, J. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. 2.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.
6. MICHAELIS. **Moderno dicionário da língua portuguesa**. São Paulo: Melhoramentos, 1998. 2270 p. ISBN 85-06027959-4.
7. EPA ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. **Glossary of EPA's terms of environment**. Disponível em: <http://www.epa.gov/OCEPAterms/wterms.html> Julho 2007
8. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 001, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 17 fev. 1986. Seção 1, p. 2548-2549.
9. FOLADORI, G. **Limites do desenvolvimento sustentável**. São Paulo: Unicamp, 2001.
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

11. EIGENHEER, Emílio (org). **Lixo hospitalar: ficção ou realidade sanitária?** Rio de Janeiro: Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, 2002. 116 p.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004. 21 p.
13. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004. 3 p.
14. OLIVIER, S. **Avaliação dos impactos ambientais gerados pela produção de resíduos industriais do ramo metalúrgico: recuperação e reciclagem.** 2006. 135 f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Gestão e Políticas Ambientais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
15. BORGO, S. C. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento.** 2005. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
16. BAIRD, Colin. **Química ambiental.** 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
17. MEDINA, H.V. **Reciclagem de materiais: tendências tecnológicas de um novo setor.** In.: CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (CETEM). **Tendências tecnológicas Brasil 2015.** Rio de Janeiro, 2007. 371p.
18. _____. **Reciclagem de automóveis: estratégias, práticas e perspectivas.** Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2002. 60 p. Série Tecnologia Ambiental, 27.
19. LEGG, K.O. et al. The replacement of electroplating. In: **Surface and coatings**, v. 81, p. 99-105, 1996.

20. LIMA, C.C. **Aspersão Térmica: fundamentos e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2007. 152 p.
21. GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 354 p.
22. FOLDES, Peter A. **Galvanotécnica prática**. São Paulo: Polígono, 1973.
23. BUZZONI, H.A. **Galvanoplastia**. 2. ed. São Paulo: Ícone, 1991. 118 p.
24. ENGELBERG, João. **Noções fundamentais de galvanotécnica**. São Paulo: Orientador, 1967. 340 p.
25. MEDINA, H.V. A análise do ciclo de vida aplicada à pesquisa e desenvolvimento de ecomateriais no Brasil. In: PIRES, A.C.; PAULA, M.C.S.; VILLAS BOAS, R.C. **A avaliação do ciclo de vida: a ISO 14000 na América Latina**. Brasília: Universidade de Brasília, 2005. 330 p. 310-330.
26. MEDINA, H.V. **Eco-concepção para a qualidade da reciclagem do aço e do alumínio automotivos**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2006. Série CETEM Inovação e Qualidade, nº 1.
27. MAGALHÃES, J.M., SILVA, J.E., CASTRO, F.P., LABIRINCHA, J.A. Physical and chemical characterization of metal finishing industrial wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 75, p.157-166, 2005.
28. SILVA, J.E. **Valorização de lamas galvânicas por via hidrometalúrgica**. 2006. 234 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade do Minho, Minho, 2006.
29. NASCIMENTO, T.C.F. **Gerenciamento de resíduos sólidos na indústria de galvanização**. 2006. 182 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

30. SISTEMA FIRJAN. **Manual de gerenciamento de resíduos**: guia de procedimento passo a passo. 2. ed. Rio de Janeiro: GMA, 2006.
31. CIMINELLI, V.S.T. Hidrometalurgia. In: FERNANDES, F.R.C. et al **Tendências tecnológicas Brasil 2015**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2007. p. 157-174.
32. PACHECO, Carlos Eduardo Medeiros. **Compilação de técnica de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia**. 4. ed. São Paulo: CETESB, 2002.
33. SANTI, A.M.M. **Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos industriais perigosos em fornos de clínquer**: investigação no maior pólo produtor de cimento do país, região metropolitana de Belo Horizonte, MG, sobre os riscos ambientais, e propostas para a segurança química. 2003. 249 f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
34. SANTOS, K.C.R. **Aplicação de resinas na remoção do cobre presente em lodo galvânico**. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
35. ARANTES, M.L.C. **Recuperação de Níquel e Cromo de efluentes da indústria de galvanoplastia usando extração em fase sólida**. 2006. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química Analítica do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
36. MASTERS, G.M. **Introduction to environmental engineering and science**. New Jersey: Prentice Hall, 1991. 460 p.

37. MELGES-FIGUEIREDO, L. H. ; CARREIRA, Renato ; HERMS, F. W. ; LIMA, A. L. ; HAMACHER, C. Química da água, doenças hídricas e sustentabilidade dos recursos hídricos. In: CASTRO, Elza Maria Neffa Vieira de (Org.). **Cadernos Pedagógicos III: Programa de despoluição da Baía de Guanabara**. Rio de Janeiro: Editora da UERJ, 2002. p. 129-164.
38. STEPHAN, M.C. **Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados em amostras de sedimentos da região de estuarina de Santos e Cubatão – SP**. 2007. 67 f. Dissertação (Mestre em Saúde Coletiva) - Programa de Mestrado em saúde coletiva, Universidade Católica de Santos, Santos, 2007.
39. BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, 18 mar. 2005.
40. _____. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, n.º 59, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 266-270.
41. LUZ, C.A et al. Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. **Journal Hazardous Materials**, v. B136, p. 837-845, 2006.
42. SHIH, Pai-Haung et al. Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production, **Cement and Concrete Research** , v. 35, n, 11, p. 2110-2115, 2005.
43. UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (UERJ). **Programa de despoluição da Baía de Guanabara (PDBG)**. Rio de Janeiro, UERJ, 2002. Caderno Pedagógico, v.4, p.70-71, 2002.

44. BHATNAGAR, A. et al. Utilization of industrial waste for cadmium removal from water and immobilization in cement. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 1, p. 145–151, 2009.
45. ASAVAPISIT, S. et al. Strength, leachability and microstructure characteristics of cement-based solidified plating sludge. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1042–1049, 2005.
46. CIOFFI, R; LAVORGNA, M. & SANTORO, L. Environment and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 2-3, p.165-175, 2002.
47. ESPINOSA, D.C.R. et al. Laboratory study of galvanic sludges's influence on the clinkerization process, Resources, **Conservation and Recycling**, v. 31, n. 1, p. 71-82, 2000.
48. SINGHAL, A. et al. Characterization of stainless steel pickling bath sludge and its solidification/stabilization. **Building and Environment**, v. 43, n. 6, p. 1010–1015, 2008.
49. MILANEZ K.W., KNISS C.T., BERNADIN, A.M., RIELLA, H.G, KUHNEN, N.C. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como material-prima. **Cerâmica**, v. 51, p. 107-110, 2005.
50. ANDREOLA, F. et al. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 466–471, 2008.
51. MAGALHÃES, J.M., SILVA, J.E., CASTRO, F.P., LABIRINCHA, J.A. Role of the mixing conditions and compositions of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106B, p. 169-176, 2004.
52. _____. Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay – based matrix. **Journal of Hazardous Materials**, v. B121, p. 69-78, 2005.

53. _____. Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay – based ceramics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106B, p. 139-147, 2004.
54. DELGADO, A.L. et al. A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 180–186, 2009.
55. GARCIA - VALLES, M. et al. Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass-ceramic process. **Chemosphere**, v. 68, n. 10, p. 1946-1953, 2007.
56. UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION. BUTLER, J.R. **Crosslink with metal oxides other than zinc oxide**. Patent number 0241217 A1, 26/10/2006.
57. BEDNARIK, et al. Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B122, p. 139-145, 2005.
58. HUANG, Y. et. al. A review of the use of recycled solid waste materials in asphalt pavements. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, p. 58-73, 2007.
59. SILVA, J.E. et al. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. **Journal of Hazardous Materials**, v. B121, p. 195-202, 2005.
60. _____. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metal from galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. B120, p. 113-118, 2005.
61. CHEN, D. et al. Ferrite process of electroplating sludge and enrichment of copper by hydrothermal reaction. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 297–303, 2008.

62. CHAI, X. et al. Pilot scale membrane separation of electroplating waste water by reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 123, p. 235-242, 1997.
63. WANG, Z. et al. Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 305, p. 185–195, 2007.
64. BORICHA, A.G. et al. Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 65, p. 282–289, 2009.
65. AYUSO, E.A. et al. Purification of metal electroplating waste using zeolites. **Water Research**, v. 37, p. 4855-4862, 2003.
66. LOW, K.S. et al. Removal of metals from electroplating wastes using banana pith. **Bioresource Technology**, v. 51, n. 2, p. 227-231, 1995.
67. SANKARARAMAKRISHNAN, N. et al. Modeling fixed bed column for cadmium removal from electroplating wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 213–219, 2008.
68. PANAYOTOVA, T. et al. Purification and reuse of heavy metals containing wastewaters from electroplating plants. **Desalination**, v. 206, p. 135-140, 2007.
69. JUANG, R.S. et al. Ion exchange recovery of Ni (II) from simulated electroplating waste solutions containing anionic ligands. **Journals of Hazardous Materials**, v. B128, p. 53-59, 2006.
70. VEGLIÒ, F. QUARESIMA, R. FORNARI, P. UBALDINI, S. Recovery of valuables metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. **Waste Management**, v.23, p. 245-252, 2003.

71. ROCHA, G. P. **Remoção eletrolítica de cobre de efluentes cianídricos provenientes de unidade de eletrodeposição industrial**. 2005. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
72. CHEN, S. et al. Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electrodialysis processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1075–1080, 2009.
73. CARRARA, S.M.C.M. **Estudos de viabilidade de reuso de efluentes líquidos gerados em processo de galvanoplastia por tratamento físico-químico**. 1997. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
74. DUTRA, A.J.B. et al. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 648–655, 2008.
75. RIO DE JANEIRO (Estado). TRIBUNAL DE CONTAS. **Estudo socioeconômico 2007 - Nova Friburgo**. Rio de Janeiro, out. 2007. 152 p.
76. FERREIRA, M.S. **A formação de redes de conhecimento nas indústrias metal-mecânica e de confecções de Nova Friburgo**. 2002. 164 f. Dissertação (Mestre em Ciência em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
77. SERVIÇO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO - SEBRAE / RJ. **Empresas do setor metal-mecânico: Nova Friburgo e região**. Rio de Janeiro, 2006.
78. SANTOS, A.C.S. **Processos de galvanoplastia em duas empresas tradicionais de Nova Friburgo**. Relatório de visitas técnicas às empresas Haga e Stam em 2007 e 2008.

79. INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS.
Borracha sintética: a história de uma indústria. [Amsterdam], 1973.
80. GAZELEY, K. F.; GORTON, A.D.T.; PENDLE, T. D. Latex concentrates: properties and composition. In: ROBERTS, A.D. (Ed.). **Natural rubber science technology**. Hertfordshire: Malaysian Rubber producers Research Association. 1990. Cap. 3, p. 62.
81. STERN, H.J. History. In: BLOW, C.M. **Rubber and technology and manufacture**. London: Newnes-Butterworths, 1975. Chap.1, p.1-19.
82. SHREVE, R.N.; BRINK JR, J.A. Indústrias da borracha. In: MACEDO, HORÁCIO. **Indústria de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1977. Cap 36.
83. COMMISSION ON PHYSICAL SCIENCES, MATHEMATICS, AND APPLICATIONS. **Polymer science and engineering**: the shifting research frontiers. Washington: National Academy Press, 1994. 180 p.
84. MARINHO, J.R.D. **Macromoléculas e polímeros**. Barueri: Manole, 2005. 506 p.
85. MARGOLIS, J.M. Elastomeric materials and processes. In: HARPER, Charles. **Handbook of plastics, elastomers, and composites**. 4. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2002. Chap. 3, p. 189-228.
86. COLEMAN, M.M.; SHELTON, J.R.; KOENIG J.L.– Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers. **Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.**, v.13, n. 3, p. 154-166, 1974.
87. BARBIN, W.W. RODGERS, M. B. In: EIRICH, F.R., ERMAN, B. **The Science of rubber compounding**. New York: Academy Press, 1994. Cap. 9, p. 448-457.

88. HALLENSLEBEN, Manfred L. Crosslinking and polymer networks. In: KRICHELDORF, HANS R.; NUYKEN, OSKAR; SWIFT, GRAHAM. **Handbook of polymer synthesis**. Hannover: Universität Hannover. Institut für Makromolekulare Chemie, 2004. Chap.15.
89. IGNATZ-HOOVER, F.; TO, B.H. Vulcanization. In: RODGERS, B. **Rubber compounding: chemistry and applications**. New York: Marcel Dekker, 2004.
90. CORAN, A.Y. Vulcanization. In: MARK, J.E.; ERMAN, B.; EIRICH, F.R. **Science and technology**. London: Academic Press, 1994.
91. MORELL, S.H. The chemistry and technology of vulcanization. In: BLOW, C.M. **Rubber technology and manufacture**. London: Newnes-Butterworths, 1975. Chap. 5, p. 147-155.
92. AIKIBA, M.J.; HASHIM, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Prog. Polym. Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.
93. CORAN A.Y. The art of sulfur vulcanization. **Chemtech**, p. 106-116, Feb.1983.
94. _____. Vulcanization. In: MARK, J.E. et al. **The science and technology of rubber**. 3. ed. London: Elsevier, 2002. 762 p.
95. _____. Vulcanization. Part V. The formation of crosslink in the system: natural rubber-sulfur-mbt-zinc ion. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 37, n. 1, p. 679, 1964.
96. _____. Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 37, n.1, p.689, 1964.
97. _____. Vulcanization. Part VII. Kinetics of sulfur vulcanization of natural rubber in presence of delayed-action accelerators. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 1, 1965.

98. BATEMAN, L.; MOORE, C. G.; PORTER, B. & SAVILLE, B. Vulcanization. In: BATEMAN, L. (Ed.). **The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances**. London: MacLaren and Sons, 1963. Cap. 15.
99. CHOUGH, S. H.; CHANG, D. H. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, SBR, BR and their blends using a rheometer and DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 449-455, 1996.
100. HARPER, C.A. **Handbook of plastics, elastomers and composite**. New York: Mc Graw-Hill. 2002. 759 p.
101. COTTEN, R. G. The effect of carbon black surface properties and structure on rheometer cure behavior. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 45, n.1, p.129, 1972.
102. COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Cinética de Vulcanização de Composições de Borracha Natural com Incorporação de Cinza de Casca de Arroz. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 102-106, 2003.
103. MUKHOPADHYAY, R.; De, S. K. Effect of vulcanization temperature and different fillers on the properties of efficiently vulcanized natural rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 52, p. 263-273, 1979.
104. EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 9045 C: Soil and Waste pH**. United States, 1995. 6 f.
105. ASTM D 3182: **Standard Practice for Rubber: Materials, equipment, and preparing Standard vulcanized sheets**. 2007.
106. ASTM D 2084: **Standard Test Method for Rubber Property: Vulcanizations characteristics using oscillating disk cure meter**. 2007.

107. ASTM D 3084: **Standard Practice Precision Statements for Standards Related to Rubber and Rubber Testing**. 2005.
108. ASTM D 412: **Standard Test Method for Rubber Properties in Tension**. 2006.
109. ASTM D 624: **Standard Test Method for Rubber Property: Tear resistance**. 2007.
110. ASTM D 2765: **Standard Test Method for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslink Ethylene Plastics**. 2001.
111. ASTM D 1512: **Standard Test Method for carbon Black: pH value - method A (boiling slurry)**. 2005.
112. FETTERMAN, M.Q. Filler effect on the heat stability of vulcanized elastomeric compositions. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 46, n.4, 927, 1973.
113. COSTA, H.M. **Estudo do comportamento dinâmico-mecânico e da vulcanização de composições de borracha natural com cinza da casca de arroz**. 2003. 236 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
114. NIEUWENHUIZEN, P.J. Zinc accelerator complexes - Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1, p. 55-68, 2001.
115. VERSLOOT, P.; HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J.; VAN DUIN, M.; PUT, J. Sulfur vulcanization of simple model olefins, part III: vulcanization of 2,3-dimethyl-2-butene in the presence of different metal complexes. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 67, p. 263, 1994.

116. STEUDEL, R.; STEUDEL, Y.; WONG, M. W. Complexation of the Vulcanization Accelerator Tetramethylthiuram Disulfide and Related Molecules with Zinc Compounds Including Zinc Oxide Clusters (Zn_4O_4). **Chemistry European Journal**, v. 14, n. 3, p. 919, 2008.
117. COTTON, F.H.; WESTHEAD, J. The activating influence of metallic oxides on vulcanization in the presence of organic accelerators. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 11, p. 331, 1938.
118. RUSSEL, R.M; SKINNER, T.D. & WATSON, A.A. EV System for NR. II. Further development of curing systems and vulcanizate properties. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 42, p. 418, 1969.
119. BUENO, W.; BOODTS, J.F.C.; DEGREVE, L. LEONE, F.A. Ligações químicas. In.: _____. **Química geral**. São Paulo: McGraw-Hill, 1978.