

Influência da adição de resíduo de pneu em matriz de SEBS para aplicação em pisos industriais

Influence of tire waste addition on SEBS matrix for application on industrial floors

Mariana Neis¹, Ruth Marlene Campomanes Santana¹,
Fernando Dal Pont Morisso²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Av. Bento Gonçalves 9500, sala 115, prédio 43.426, setor IV, campus do Vale, CEP 91509-900, Porto Alegre, RS, Brasil.

²Universidade Feevale, Programa de Pós-Graduação Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais, ERS 239, 2755, Campus II, CEP 93525-075, Novo Hamburgo, RS, Brasil.
Email: mariana.neis@gmail.com, ruth.santana@ufrgs.br, morisso@feevale.br

RESUMO

O descarte inadequado de pneus representa um grave problema ambiental, pois seu elevado tempo de decomposição, aliado ao seu descarte incorreto, o torna uma grande ameaça aos recursos naturais, causando contaminação de solos e rios, além de enfermidades provocadas pelo acúmulo de resíduos e água em seu interior, proliferando vírus e bactérias. Dentre as alternativas possíveis de reutilização deste resíduo é possível optar por sua incorporação em outros materiais, o que além de torná-lo um resíduo economicamente atrativo, possibilita que sejam desenvolvidas novas composições de materiais com propriedades diferenciadas. A proposta deste trabalho consiste na adição de resíduo de pneu em matriz de elastômero termoplástico SEBS (copolímero de estireno - etileno/butileno - estireno). Em um primeiro momento avaliou-se a influência do tamanho de grão do resíduo. Foram utilizados grãos de tamanhos de 12, 24 e 35 mesh. Após a realização de ensaios físicos, térmicos e mecânicos, que permitiram a escolha da melhor granulometria, variou-se a concentração de resíduo em 10, 20 e 30% em massa de SEBS. Os resultados mostraram que o composto desenvolvido com granulometria de 12 mesh, em concentração de 10% em massa de SEBS, mostrou-se a composição com melhores propriedades mecânicas, o que sugere sua vantagem em aplicação em pisos industriais.

Palavras-chave: resíduo, pneu, elastômero termoplástico

ABSTRACT

The inadequate disposal of tires represents a serious environmental problem, since its high decomposition time, together with its incorrect disposal, makes it a great threat to natural resources, causing contamination of soils and rivers, as well as diseases caused by the accumulation of waste and water inside and the proliferating viruses and bacteria. Among the possible alternatives of reuse of this residue is its incorporation in other materials, which in addition to making it an economically attractive residue and allows the development of new compositions of materials with different properties. The purpose of this work is the addition of tires residue in SEBS thermoplastic elastomer matrix (styrene - ethylene / butylene - styrene block copolymer). In first step, the influence of the grain size of the residue was evaluated. Tires particles of 12, 24 and 35 mesh sizes were used. After physical, thermal and mechanical analysis, which allowed the choice of the best granulometry, the residue concentration was varied in 10, 20 and 30% by mass in SEBS matrix. The results showed that the compound developed with 12 mesh granulometry at a concentration of 10% by mass SEBS matrix showed the composition with better mechanical properties, which suggests its advantage in application on industrial floors.

Keywords: waste, tire, thermoplastic elastomer

1. INTRODUÇÃO

Elemento fundamental para o funcionamento de veículos, o pneu é composto de borrachas natural e sintética, negro de fumo, cabos, lonas e fios de aço e náilon que compõem uma estrutura resistente que deve atender a especificações técnicas rígidas e preestabelecidas de segurança e durabilidade [1, 8]. O Brasil produziu ao longo de 2019 mais de 43 milhões de pneus [4]. A Reciclanip, órgão pertencente à Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos - ANIP [1], responsável por recolher e destinar pneus inservíveis no país alcançou, neste mesmo ano, a marca de 457,5 mil toneladas de pneus reciclados. Entre os produtos que reutilizam a borracha proveniente do reaproveitamento de pneus estão principalmente os materiais para vedação, solados, dutos pluviais, pisos (industriais e esportivos) e tapetes para automóveis. Entretanto, apesar de existirem tecnologias que viabilizem a reutilização deste tipo de resíduo, não existe atualmente uma destinação realmente eficaz e sua disposição inadequada é um problema ambiental evidente na maioria das cidades, principalmente em virtude de problemas de logística e fiscalização [8, 24]. O aterro ainda é um dos métodos mais utilizados para descarte de pneus em todo o mundo, sendo também o mais inadequado, visto que além de poluir solos e mares, é uma fonte de retenção de água para proliferação de insetos promissores de diversas doenças graves [21].

Os elastômeros termoplásticos, também conhecidos como TPEs, compõem uma classe de materiais capaz de associar propriedades dos elastômeros com a reversibilidade térmica e processabilidade dos termoplásticos [21, 22]. Isso garante uma transformação mais rápida com menor consumo de energia, uma vez que pode ser processado em equipamentos convencionais de termoplásticos e não necessariamente em processos específicos de elastômeros [22]. Os copolímeros do tipo SEBS (copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno-estireno) são constituídos por blocos de poliestireno nas extremidades da cadeia separados por um bloco central de etileno-butileno. Em temperatura ambiente, os blocos de poliestireno agem como impedimentos espaciais e a cadeia se comporta de modo similar à borracha vulcanizada. Sob ação de temperatura, estes blocos ficam soltos (livres), fazendo com que o material apresente um comportamento semelhante ao de um termoplástico. Dentre as vantagens do elastômero termoplástico em relação à borracha convencional, observam-se custos energéticos menores, ciclos mais rápidos de processamento, baixos índices de desperdícios e peças totalmente recicláveis. Além disso, devido a sua saturação, são resistentes à oxidação e ao ozônio, apresentando boa resistência a altas temperaturas [7, 24].

O aumento significativo da aplicabilidade de materiais poliméricos associado à capacidade de modificação de suas características e propriedades através da incorporação de cargas e aditivos fazem com que a iniciativa de desenvolver novas composições de materiais poliméricos ganhe cada vez mais destaque no ramo científico. Nesse sentido o objetivo deste trabalho avaliar a influência da granulometria e teor de resíduos de pneu em matriz elastomérico termoplástico (SEBS).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor compreensão, optou-se por dividir as atividades em duas etapas. A etapa 1 compreende a análise da influência da granulometria do resíduo de pneu (RP), na qual foram testados os grãos de tamanhos de 35, 24 e 12 mesh. A segunda etapa analisou a influência do teor de RP em matriz de TPE onde foram desenvolvidas composições mássicas de 0, 10, 20 e 30%.

2.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foi usado o copolímero de estireno-etileno/butileno- estireno (SEBS) da empresa FCC, de densidade de $1,10 \text{ g/cm}^3$ e dureza 65 Shore A. Resíduo de pneu (RP) da empresa Borrachas Planalto no tamanho médio de partícula de 0,425; 0,71 e 1,40 mm correspondente as aberturas de 35, 24 e 12 mesh.

2.2 Métodos

O processamento dos compostos foi realizado em duas etapas: mistura dos componentes e injeção dos corpos de prova. A mistura foi realizada através do uso de uma máquina homogeneizadora de laboratório, da marca MH e modelo MH-600H, a temperatura de 170°C . O processo se deu por bateladas de 600g cada, por cerca de 30 minutos. O material resultante foi resfriado a temperatura ambiente por 1h e em seguida moído em um moinho de facas. Os corpos de prova foram produzidos em uma máquina injetora de marca Battenfeld, modelo Unilog B6. As principais condições de processamento estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições de processamento das amostras em máquina injetora

| Parâmetro de processamento | Valores |
|--|----------------------|
| Temperatura de processamento (Zonas 1, 2 e 3) | 185°C, 180°C e 175°C |
| Força de fechamento do molde | 590 kN |
| Pressão de injeção | 5 bar |
| Tempo de resfriamento | 45 s |
| Tempo de injeção | 1,63 s |

Com o uso da máquina injetora foram produzidas placas planas de espessuras de 3 e 6mm. Estas placas foram então talhadas com o auxílio de uma faca de corte no formato dos corpos de prova (norma ASTM D395:2016 – Método B, Corpo de prova tipo 2, vazado).

2.3 Caracterização

O resíduo de pneu foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA) em termobalança marca TA Instruments, modelo 2050, com rampa de aquecimento de 25 a 900°C e taxa de aquecimento de 20°C/min em ambiente inerte. Seguiu a norma ASTM E-1131. Os compostos foram caracterizados pelos ensaios físicos, mecânicos e morfológicos. Os ensaios físicos realizados foram densidade (norma ISO 2781:2008/Amd. 1:2010 – Método A) e absorção de água. Os ensaios de tração, dureza, deformação permanente por compressão (DPC) e abrasão foram realizados baseados nas normas ASTM D-412, ASTM D2240, ASTM D395:2014 e ISO 4649:2010 – Método A respectivamente. Para o ensaio de tração foi usado um Equipamento Universal de Ensaio, marca EMIC, com célula de carga com capacidade de 150kN. A velocidade do ensaio foi de 50 mm/min e foram utilizados 6 corpos de prova para cada composição. A análise morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura de marca Jeol, modelo JSM-6510LV e máquina metalizadora Desk V.

3. RESULTADOS

3.1 Etapa 1: Composto de SEBS em diferentes granulometrias

Com o intuito de investigar a composição e estabilidade térmica do resíduo de pneu (RP), na Figura 1 é mostrada a curva termogravimétrica (TG) da amostra RP de granulometria de 12 *mesh*. Observa-se que há um grande pico de perda de massa entre 250 e 400°C, seguida de um outro pico por volta dos 400 – 500°C e outro largo próximo aos 620°C referente a negro de fumo e outras possíveis cargas inorgânicas. O teor de cinzas é de 17,22%.

De acordo com LAGO *et al* [12], a degradação que ocorre por volta dos 600°C refere-se, possivelmente, a presença de compostos inorgânicos. Além disso, ele também supõe que o resíduo sólido seja composto por carbono e enxofre, o que, de acordo com ele, viabiliza a utilização destes materiais como cargas em outras composições, podendo utilizar a técnica de pirólise para recuperação de borrachas.

O evento associado à decomposição até 280°C pode ser atribuído à volatilização de óleos, aditivos e plastificantes que possuem baixo ponto de ebulição e são frequentemente utilizados nas bandas de rodagem de pneus.

A perda de massa que ocorre entre 360°C e 380°C pode ser relacionado a presença de borracha natural (NR), caracteristicamente degradada por volta desta temperatura. A degradação presente por volta do intervalo de 400 – 500°C pode ser relacionada à degradação de elastômeros como BR e SBR [13, 16], encontrou picos semelhantes ao avaliar a degradação térmica de borracha SBR, vinculando a perda de massa próxima a 330°C sendo relacionada a presença de plastificantes, antidegradantes, aceleradores e óleos extensores. MENEZES [18] também afirma que a degradação total de elastômeros ocorre na faixa de 350°C e 500°C, e complementa que entre a faixa de 498 e 698°C é comum acontecer à decomposição térmica do polibutadieno, um dos principais componentes do pneu.

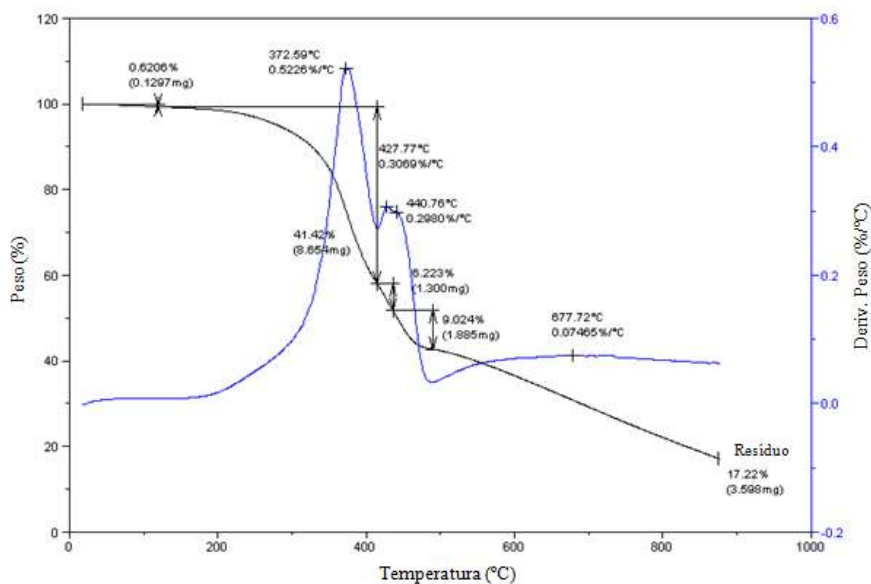


Figura 1: Curva termogravimétrica do resíduo de pneu.

Etapa 1: Composto de SEBS com 20% de RP

Para que fosse possível avaliar a influência do tamanho médio de grão de resíduo de pneu (35, 24 e 12 mesh) na densidade da matriz de SEBS, fixou-se o teor de RP em 20%. Os resultados das análises de densidade e dureza estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados das análises de densidade e dureza das amostras avaliadas

| Amostra | Granulometria do RP (mesh) | Densidade (g/cm ³) | Dureza Shore A |
|------------|----------------------------|--------------------------------|----------------|
| SEBS | 0 | 1,095±0,002 | 63±0,816 |
| SEBS/RP-12 | 12 | 1,093±0,008 | 61±2,345 |
| SEBS/RP-24 | 24 | 1,086±0,005 | 61±1,265 |
| SEBS/RP-35 | 35 | 1,091±0,009 | 60±2,490 |

A proximidade entre as densidades das amostras mostrou que a variação granulométrica aparentemente não causou mudanças relevantes na densidade final do composto, podendo ser considerados os resultados coerentes com o esperado. A baixa densidade dos TPE's é característica marcante desta classe de materiais. A densidade de reticulação, neste caso, relacionada ao RP, tem efeito marcante nas propriedades do composto e é controlada, entre outros fatores, pelo tipo de agente de cura utilizado no processo de vulcanização [19].

Quanto a análise de Dureza, observa-se que dentre as amostras que continham resíduo de pneu não houve uma variação significativa com relação às granulometrias utilizadas, visto que, considerando o desvio padrão, as durezas ficaram em torno de 60±2 Shore A. Em relação à amostra de SEBS puro, identificada na tabela como a composição de granulometria "zero" RP, apresentou a maior dureza entre as amostras avaliadas, indicando que a incorporação de RP influenciou no decréscimo da dureza.

Na pesquisa realizada por PESSOA *et al* [20], o qual também utiliza pó de borracha como carga em matriz de borracha natural, a dureza dos compostos diminuiu a medida que a quantidade de pó de borracha aumentava. De acordo com os autores, a dureza do composto está diretamente relacionada à dureza dos particulados da carga, à dureza da matriz polimérica e da interação entre ambos. Neste contexto, uma vez que há segmentos rígidos na composição do resíduo de pneu, sua adição à mistura com SEBS tende a diminuir a dureza do composto final.

Outra propriedade avaliada foi a absorção de água visto a possibilidade de aplicação do composto em pisos, e na Figura 2 tem-se os resultados da análise do monitoramento da absorção de água das amostras avaliadas em um período de 21 dias. A presença da água pode ocasionar um processo de hidrólise, capaz de provocar a cisão das cadeias poliméricas e consequente geração de tensões residuais que tendem a comprometer as propriedades mecânicas do material [25].

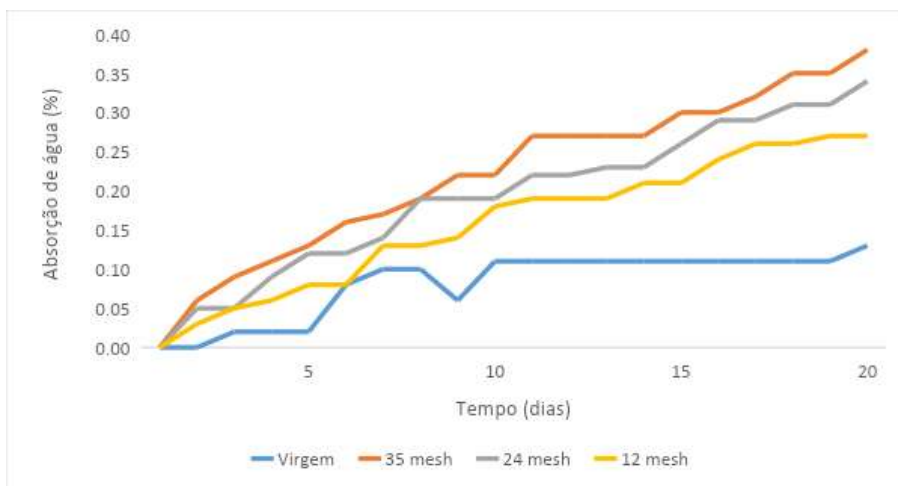


Figura 2: Absorção de água para as amostras de SEBS e SEBS/RP (80/20) em função do tempo de imersão

Conforme observado, a amostra virgem, durante os 21 dias de análise, foi a que apresentou menor absorção de água. Dentre as demais amostras constituídas por SEBS e RP, a de melhor desempenho foi aquela composta por grânulos de RP de 12 mesh, ou seja, os grânulos de maior diâmetro médio. De acordo com BOUCHONNEAU [5], quanto maior for a área de contato da amostra, mais suscetível será a absorção de água. Uma vez que as amostras utilizadas tinham formato padrão, e foram submetidas às mesmas condições de ensaio, é possível correlacionar esta possibilidade com o tamanho dos grãos de RP. Quanto maior for o grão, menor será sua área de contato com a matriz e conseqüentemente com a água. Os grãos menores, por conseqüência a sua maior área de contato com a matriz, tende a absorver uma maior quantidade de água. Entretanto, apesar das amostras com resíduo de borracha terem absorvido mais água do que aquela composta puramente por SEBS, o percentual mássico de água absorvida pode ser considerado baixo. BOUCHONNEAU [5], em suas análises realizadas com EPS (Poliestireno Expandido) e PU (Poliuretano), chegou a aumentos de massa de até 160% com relação a uma amostra padrão.

Os resultados do ensaio de resistência à abrasão das amostras avaliadas são mostrados na Figura 3. Constatou-se que a presença de RP causou o aumento da perda relativa de volume das amostras em comparação com a amostra de SEBS puro.

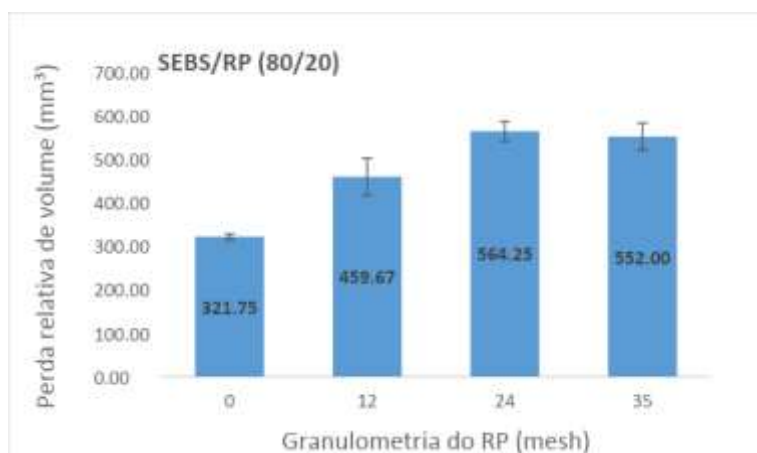


Figura 3: Perda relativa de volume no ensaio de abrasão das amostras em função granulometria do RP.

Segundo MARK, ERMAN e EIRICH [17], a diminuição do tamanho de partícula da carga tende a resultar na melhoria de algumas propriedades mecânicas, dentre elas a de resistência a abrasão. De acordo com os resultados apresentados na Figura 3, ao contrário do que foi elucidado pelos autores, a amostra que forneceu a melhor resistência a abrasão, dentre as amostras que continham RP em sua composição, foi a amostra correspondente ao tamanho de grão de 12 mesh, de maior diâmetro médio. As amostras de 24 e 35 mesh mostraram valores de perda relativa de volume muito semelhantes, não havendo uma diferença relevante entre elas.

Dentre os fatores que influenciam na ruptura de partículas superficiais de materiais elastômeros ressaltam-se as falhas estruturais (incluindo a presença de contaminantes e sujeiras), vazios internos (presença de bolhas) ou má adesão entre os componentes [3].

Outras propriedades mecânicas avaliadas foram obtidas do ensaio de tração e de deformação permanente a compressão (DPC), sendo estas a tensão de ruptura, % deformação e módulo elástico em 100%, bem como os resultados de DPC, mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados obtidos dos ensaios de tração e deformação permanente a compressão das amostras avaliadas

| Amostra | Tensão na ruptura (MPa) | Deformação na ruptura (%) | Módulo de elasticidade 100% (MPa) | DPC (%) |
|------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|----------------|
| SEBS | 3,85±0,3 | 295± 6,6 | 3,74±0,1 | 14,10±0,0062 |
| SEBS/RP-12 mesh | 2,63±0,2 | 240±25,8 | 2,35±0,3 | 14,80±0,0002 |
| SEBS/RP-24 mesh | 2,50±0,1 | 226±14,0 | 2,13±0,2 | 15,60±0,0047 |
| SEBS/RP-35 mesh | 2,51±0,1 | 235±13,1 | 2,27±0,1 | 15,40±0,0020 |

Nos resultados mostrados, pode-se observar que a tensão de ruptura diminui com a presença de resíduo de pneu. Isto ocorre, possivelmente, pela origem de pontos de elevada concentração de tensões provenientes da presença do resíduo de borracha. Estes acúmulos podem ser responsáveis pelo início de trincas que acarretam na ruptura do material. Os resultados obtidos para as amostras de tamanho 24 e 35 *mesh* podem ser consideradas, estatisticamente, iguais. Entretanto, a amostra de 12 *mesh*, referente ao maior tamanho médio de grão, mostrou-se, dentre as amostras com RP, a de melhor resultado. Isto pode ocorrer pois partículas muito pequenas tendem a elevar o contato partícula-partícula, o que pode interferir na interação entre carga e matriz, reduzindo drasticamente a tensão de ruptura [25]. O percentual de deformação está relacionado com as descontinuidades e imperfeições do composto. Não obstante, está correlacionado também com a adesão entre carga e matriz. Apesar de se estar adicionando outra fase também elastomérica à mistura, o que poderia conceder uma maior flexibilidade de cadeias, deve-se considerar que há uma série de componentes como SBR, cargas, aditivos de processamento, agentes de cura e estabilizantes, que justifica a queda de algumas propriedades com relação ao SEBS puro [14].

Apesar de muitas literaturas citarem que grânulos menores possuem maior facilidade de adesão à matriz devido a maior área superficial, em alguns casos, conforme citam ZULKEPLI, ISMAIL e RASHID [25], podem ocorrer pontos de acúmulos e aglomerados de pequenas partículas, que tendem a prejudicar as propriedades mecânicas do material. Os valores de módulos a 100% de deformação são menores nas amostras com RP. Isso pode ter ocorrido devido à redução da rigidez do material ocasionado pela fração elastomérica do resíduo de pneu.

A granulometria de 24 *mesh* foi a que mostrou maior influência nos resultados de DPC, aumentando a deformação residual em 10,6%. Em contrapartida, a granulometria de 12 *mesh* mostrou um resultado próxima ao do SEBS puro, o que indica uma provável utilização sem perda significativa desta propriedade.

A recuperação elástica está diretamente relacionada à reticulação da fração elastomérica presente nos materiais TPE's. Isso significa que elastômeros termoplásticos tendem a ter valores de DPC elevados, em virtude de sua fração termoplástica que ocasiona um comportamento plástico com muito pouca recuperação elástica. Outros fatores que influenciam nesta propriedade são densidade das ligações cruzadas e o escoamento das cadeias macromoleculares [10].

No propósito de avaliar a interação entre as fases contínua e dispersa, são mostradas na Figura 4 as micrografias da superfície de fratura criogênica das amostras com RP de 12 *mesh* (maior tamanho) e 35 *mesh* (menor tamanho).

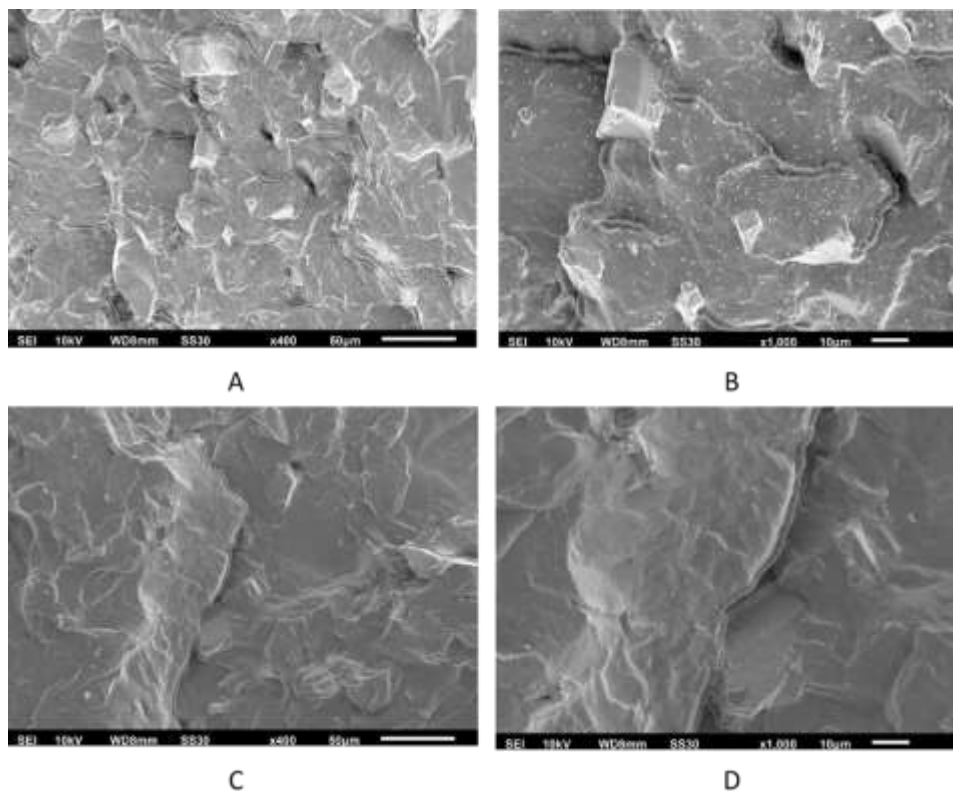


Figura 4: Imagens de MEV da superfície de fratura da amostra (A) 20% de RP 12 mesh com ampliação de 400x (B) 20% de RP 12 mesh com ampliação de 1000x (C) 20% de RP 35 mesh com ampliação de 400x (D) 20% de RP 35 mesh com ampliação de 1000x.

Imagens semelhantes foram encontradas nas micrografias de LUNA *et al* [14], onde foram desenvolvidas misturas de Poliestireno e borracha reciclada SBR. A má adesão entre as fases também ficou evidenciada pela presença de vazios na superfície analisada, demonstrando uma pobre adesão interfacial e consequentemente decréscimo de algumas propriedades mecânicas como resistência ao impacto e tenacidade.

Conforme LUNA *et al* [13], a miscibilidade entre componentes afeta diretamente a estabilidade do composto final. Esta compatibilização não é totalmente previsível devido às diferentes interações que podem ocorrer nas interfaces do material.

Segundo os resultados obtidos nesta primeira etapa da pesquisa, pode-se concluir que a composição com resíduo de pneu de tamanho 12 mesh foi a que apresentou as melhores propriedades físicas e mecânicas dentre todas as granulometrias testadas. Este resultado está de acordo com os obtidos por RAMARAD *et al* [21], que afirma que partículas maiores tendem a apresentar maior probabilidade de falhas e fissuras nas cadeias poliméricas do que partículas menores.

3.2 Etapa 2: Composto de SEBS com RP (12 mesh)

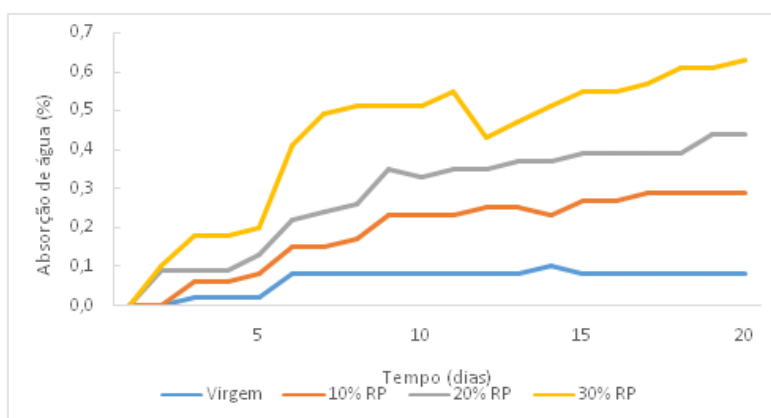
Nesta etapa foi avaliada a influência do teor de resíduo de borracha em matriz de SEBS. Fixou-se a granulometria do RP de 12 mesh selecionada através dos resultados obtidos na primeira etapa.

Os resultados de densidade e dureza estão listados na Tabela 4. As densidades das amostras permaneceram com os valores bastante próximos, não havendo nenhuma alteração significativa em seus valores. Os valores de Dureza também não demonstraram alterações significativas. Segundo CANAUD *et al* [6], o fato dos valores de dureza das amostras com RP terem se mantidos próximos e sem alterações significativas, possibilita que se admita que não houveram modificações nas estruturas das ligações cruzadas dos polímeros durante seu processamento, uma vez que, segundo ele, em alguns casos de processamento de materiais elastoméricos, é possível que ocorram modificações estruturais em suas ligações cruzadas e que são refletidas pelo aumento da rigidez do material.

Tabela 4: Resultados das análises de densidade e dureza das amostras em relação ao teor de RP

| Amostra | Teor de RP (%) | Densidade (g/cm ³) | Dureza Shore A |
|-----------------|----------------|--------------------------------|----------------|
| SEBS | 0 | 1,095±0,001 | 63±1,309 |
| SEBS/RP-12 mesh | 10 | 1,090±0,003 | 60±0,787 |
| SEBS/RP-12 mesh | 20 | 1,096±0,002 | 61±0,916 |
| SEBS/RP-12 mesh | 30 | 1,103±0,003 | 61±1,506 |

Assim como na Etapa 1, também foi avaliado nesta segunda etapa a capacidade de absorção de água das amostras de SEBS com 10, 20 e 30% de resíduo de pneu. Os resultados estão mostrados graficamente na Figura 5.


Figura 5: Percentual de absorção de água das amostras de SEBS e SEBS/RP-12mesh em função do tempo de imersão

A taxa de absorção mostrou-se diretamente relacionada ao teor de RP, sendo maior quanto maior for a fração de borracha reciclada. Ainda assim, a taxa de absorção de água pode ser considerada baixa, visto que em todas as amostras os percentuais foram inferiores a 1% em peso. Na hipótese de ocorrer elevada absorção de água, considera-se que houve uma difusão superficial, ou seja, uma difusão de moléculas na fase superfície e nos interstícios entre os poros do material. Há uma absorção de água pelo material e uma perda de massa seca para o ambiente aquoso [5].

As amostras utilizadas nas análises de absorção de água foram também submetidas ao ensaio de dureza, no intuito de avaliar se houve mudança nesta propriedade e em sua microestrutura causado pelo possível preenchimento dos poros do material pela água. Conforme esperado, uma vez que a absorção de água foi muito pequena, não foram percebidas grandes variações nos resultados de Dureza, conforme mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Comparativo da Dureza dos materiais antes e após análise de absorção de água

| Amostra | Teor de RP (%) | Dureza Shore A (antes da imersão em água) | Dureza Shore A (após imersão em água) |
|-----------------|----------------|---|---------------------------------------|
| SEBS | 0 | 63±1,3 | 62±1,4 |
| SEBS/RP-12 mesh | 10 | 60±0,8 | 60±0,9 |
| SEBS/RP-12 mesh | 20 | 61±0,9 | 60±0,9 |
| SEBS/RP-12 mesh | 30 | 61±1,5 | 61±2,6 |

Os índices de resistência à abrasão das amostras desenvolvidas nesta segunda são exibidos na Figura 6. Observa-se que a composição com 10% de RP foi a que apresentou a melhor resposta na análise de resistência a abrasão, ainda que a perda relativa de volume por abrasão tenha sido maior do que àquela obtida com a amostra de SEBS puro. Nos estudos de GUJEL *et al* [11], onde foram avaliadas formulações com incorporação de pó de pneu para aplicação em banda de rodagem de pneu de motocicleta, os autores obtiveram os melhores resultados para formulações com 5 e 10 *phr* de pó de pneu.

Nos resultados de MACHADO *et al* [15], onde foi avaliada a influência do teor de pneu inservível micronizado em matriz de SBS, os testes de abrasão mostraram que a presença do pneu micronizado também

prejudicou esta propriedade, sendo a queda na resistência à abrasão diretamente proporcional ao aumento do teor de pó de pneu incorporado.

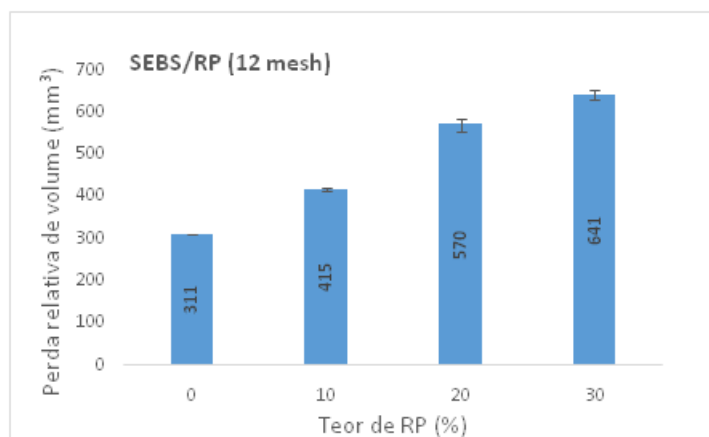


Figura 6: Perda relativa de volume no ensaio de abrasão das amostras em função do teor de RP

Os resultados das análises realizadas a partir do ensaio de tração e DPC das amostras avaliadas na segunda etapa estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados obtidos dos ensaios de tração e deformação permanente a compressão das amostras da etapa 2

| Amostra | Teor de RP (%) | Tensão na ruptura (MPa) | Deformação na ruptura (%) | Módulo de Elasticidade em 100% (MPa) | DPC (%) |
|-----------------|----------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------------------|------------|
| SEBS | 0 | 3,85±0,3 | 295±6,6 | 3,74±0,1 | 17,40±0,40 |
| SEBS/RP-12 mesh | 10 | 2,78±0,1 | 107±13,2 | 2,95±0,1 | 17,40±0,29 |
| SEBS/RP-12 mesh | 20 | 2,63±0,2 | 240±25,8 | 2,35±0,3 | 18,40±0,25 |
| SEBS/RP-12 mesh | 30 | 2,48±0,1 | 73±5,0 | * | 19,00±0,25 |

A tensão de ruptura do material é menor quanto maior for o percentual de RP da composição, fato relacionado à presença do resíduo de pneu, que torna o material menos resistente a ruptura, visto que necessita de uma tensão menor à aquela utilizada para romper o corpo de prova 100% SEBS. De mesmo modo, com exceção da amostra com 20%, que apresentou deformação próxima à da amostra sem resíduo, as composições de 10 e 30% apresentaram decréscimo em seu percentual de deformação. Dentre os teores utilizados, o de 10% foi o que apresentou os melhores resultados de tensão e módulo, visto que obteve valores mais próximos ao TPE puro.

Nas pesquisas de MACHADO *et al* [15], a presença de pó de pneu também reduziu o percentual de alongamento e tensão de ruptura nas composições formuladas com SBS. De acordo com os autores, estes resultados podem significar alguma falha de homogeneização entre as fases.

De acordo com ARAUJO *et al* [2], a adição de resíduo de pneu, um material tenaz e flexível, em uma matriz com domínios rígidos como os TPE's, os quais agem como pontos de reticulação, é característico a perda na resistência à tração, sendo estas variações tão elevadas quanto forem os teores de borracha incorporados. Resultados semelhantes foram encontrados nas pesquisas RAMARAD *et al* [21], em que o aumento na densidade de reticulação diminuiu a mobilidade das cadeias poliméricas de blendas com pneu reciclado. As amostras com 20 e 30% de RP apresentaram um leve aumento na deformação residual proveniente da força de compressão. Uma vez que utiliza-se uma matriz de SEBS, composto termoplástico que possui em sua composição ligações químicas fracas provenientes da fase termoplástica e ligações químicas fortes provenientes da fase elastomérica, percebe-se que, mesmo com a adição do pó de borracha vulcanizado, há a predominância da fase plástica quando o mesmo é submetido a força de compressão. O pó de borracha, oriundo da borracha vulcanizada do pneu, é um material reticulado com elevado número de ligações cruzadas e que possui a mobilidade de suas cadeias dificultada, provocando uma maior deformação residual final. Isto justifica o fato da presença do RP ter aumentado, mesmo que ligeiramente, a deformação das amostras com teores de 20 e 30% em massa de SEBS [23]. Na pesquisa de DEBAPRUYA *et al* [9], os compostos poliméricos foram submetidos ao processo de vulcanização. Verificou-se que com o aumento do

teor de resíduo, a densidade de reticulação também aumenta, influenciando na diminuição da mobilidade das cadeias.

4. CONCLUSÕES

Na etapa 1, as propriedades físicas de densidade e dureza permaneceram bastante próximas, não sendo sensíveis à diferença no tamanho de grão de resíduo de pneu (RP). As propriedades mecânicas dos compostos com RP, por sua vez, mostraram uma decréscimo expressivo, evidenciando uma possível dificuldade de compatibilização entre fases. Este fato foi ainda mais pronunciado nos grãos de 24 e 36 mesh, sendo a amostra de 12 mesh a que apresentou resultados mais próximos daqueles obtidos com a amostra pura de SEBS. As micrografias obtidas por MEV confirmaram problemas na compatibilização das fases, bem como aglomerados de partículas de RP e distribuição heterogênea de tamanhos de grão.

A etapa 2, responsável por investigar o comportamento do composto de SEBS, com teores de 10, 20 e 30% em massa de RP, posto que para esta etapa o tamanho de grão foi fixado em 12 mesh, demonstrou que não houveram alterações significativas na densidade e dureza das amostras. Além disso, a composição com 10% de RP apresentou resultados estatisticamente iguais ao da amostra pura de SEBS nas propriedades de DPC e compressão. Nos resultados do ensaio de tração, todas as composições com resíduo mostraram decréscimo nas propriedades de alongamento e tensão de ruptura, sendo esta diminuição diretamente proporcional ao teor do resíduo. O índice de resistência a abrasão e o teor de absorção de água também tiveram resultados inferiores em função da presença de RP.

Finalmente conclui-se que a amostra de composição de 10% de RP com a granulometria de 12 mesh foi a que apresentou as melhores propriedades avaliadas em este estudo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPG3M / UFRGS, Laboratório de Estudos Avançados em Materiais / FEEVALE, CETEPO / SENAI, FCC, Leopoldo, Borrachas Planalto.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ANIP, Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. Disponível em <<http://www.anip.com.br/?cont=fabricacao>> Acesso em 02 de março de 2017.
- [2] ARAUJO, E.M., *et al.* Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/Resíduo de borracha: Influência da Concentração, Granulometria e Método de Moldagem. Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 7, n. 3, p. 45-52, 1997.
- [3] ARAYAPRANEE, W. Rubber Abrasion Resistance in Abrasion Resistance of Materials. Croácia: Editora InTech, 2016. Disponível em <http://cdn.intechopen.com/pdfs/31705/InTech-Rubber_abrasion_resistance.pdf>. Acesso em 03 de abril de 2018.
- [4] AUTOINDUSTRIA – Mercado brasileiro de pneus fecha estável em 2019. Disponível em <<https://www.autoindustria.com.br/2020/01/22/mercado-brasileiro-de-pneus-fecha-estavel-em-2019/>> acessado em 28/09/2020.
- [5] BOUCHONNEAU, N., *et al.* Análise da Absorção de Água em Dois Polímeros Expandidos: Desenvolvimento do Módulo de Flutuabilidade de Um Mini-Robô Submarino. Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 102, n. 3, p. 181-187, 2010.
- [6] CANAUD, C., NUNES, R.C.R., VISCONTE, L.L.Y. Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade de Composições de Borracha EPDM Carregadas com Negro de Fumo e Hidróxido de Alumínio. Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 11, n. 1, p. 35-40, 2001.
- [7] CARVALHO, A.J.F. Caracterização de géis termorreversíveis de SEBS. Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 1-7, 2000.
- [8] CEMPRE, Compromisso Empresarial para Reciclagem. Disponível em <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/7/pneus>>. Acesso em 02 de março de 2017.
- [9] DEBAPRUVA D., *et al.* Reinforcing effect of reclaim rubber on natural rubber/polybutadiene rubber blends. Materials and Design, n. 46, pp. 142-150, 2013.
- [10] FAGUNDES, E.C.M., JACOBI, M.A.M. Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 206-212, 2012.
- [11] GUJEL, A.A., *et al.* Incorporação de pó de pneu em uma formulação para banda de rodagem de pneu de motocicleta. Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 320-325, 2008.

- [12] LAGO, R.M., *et al.* Pirólise de resíduos de borracha do setor de mineração para a produção de combustíveis em escala piloto. Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia, São Paulo, n. 27, p. 42-47, Edição Especial, 2017.
- [13] LUNA, C.B.B., *et al.* Influência do envelhecimento termo-oxidativo nas propriedades mecânicas e de amarelamento de blendas de poliestireno com borracha reciclada de estireno-butadieno (SBR). Revista Matéria, v. 24, n. 3, Rio de Janeiro, 2019.
- [14] LUNA, C.B.B., *et al.* Estudo do comportamento mecânico, termomecânico e morfológico de misturas de Poliestireno/composto de borracha reciclada (SBR). Revista Matéria, Vol. 20, nº 2, Rio de Janeiro, 2015.
- [15] MACHADO, L.S.B., *et al.* Influência do teor de pneu inservível micronizado nas propriedades físicas de borracha termoplástica para fabricação de placa podotátil. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Mato Grosso do Sul, 2014.
- [16] MAIA, Y.F., *et al.* Estudo da Estabilidade Térmica de Pneumáticos através da TG, DTG e DSC. In: 5º Encontro Regional de Química, Mossoró, 2015.
- [17] MARK, J.E., ERMAN, B., EIRICH, F.R. Science and Technology of Rubber. Massachusetts: Academic Press, 3ª Edição, 2005.
- [18] MENEZES, V.J. Avaliação das emissões oriundas da degradação térmica de pneus. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [19] MOREIRA, M.H.P. Elastômeros termoplásticos de EPDM/PP: Uso do enxofre e caulim na vulcanização dinâmica. Dissertação (Mestrado em Materiais) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [20] PESSOA, D.F. Pó de borracha reutilizado na confecção de compostos de borracha natural para a produção de peças de engenharia do setor automotivo. Dissertação (Mestrado em de Materiais) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [21] RAMARAD, S., *et al.* Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution properties and future. Progress in Materials Science n. 72, pp. 100-140, 2015.
- [22] ROMUALDO, A.C.A., *et al.* Pneus Inservíveis como Agregados na Composição de Concreto para Calçadas de Borracha. In: 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production - Cleaner Production Initiatives And Challenges For A Sustainable World, São Paulo, 2011.
- [23] SANTOS, S.F. Análise de filmes poliméricos densos de ACC/PHAMCL por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de contato e AFM. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [24] TROMBETA, F. Dossiê técnico de Elastômeros Termoplásticos. São Leopoldo: SENAI CETEPO, 2007.
- [25] ZULKEPLI, N.N., ISMAIL, H., RASHID, A.A. Effects of diferente particle sizes of recycled acrylonitrile-butadiene rubber and its blend ratios on Mechanical and Morphological properties and curing characteristics of SBR/NBR blends. Iranian Polymer Journal, Tehran, v. 18, 2009.

ORCID

Mariana Neis

Ruth Marlene Campomanes Santana

Fernando Dal Pont Morisso

<https://orcid.org/0000-0002-3630-1740><https://orcid.org/0000-0001-6843-9915><https://orcid.org/0000-0002-9653-9857>