

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS COM RESÍDUOS DE SBR DA INDÚSTRIA CALÇADISTA

Marinês Massarotto, Aline Zanchet, Ademir J. Zattera, Janaina S. Crespo, Mara Zeni**

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – CEP 95070-560, Caxias do Sul – RS, Brasil.
Correio electrónico: jscrespo@ucs.br, mzandrad@ucs.br

Recibido: Mayo de 2009; Aceptado: Enero de 2010

RESUMEN

El polvo de caucho reciclado ha sido reconocido como un material de valor y que puede ser reutilizado en el procesamiento de elastómeros. La mezcla de ese polvo con caucho virgen y su subsecuente vulcanización han expandido las aplicaciones del caucho reciclado en la producción de nuevos artefactos. En ese contexto, el objetivo de este trabajo fue evaluar la influencia del residuo de poli(butadieno-co-estireno) (SBR-r) en materiales reforzados vulcanizables que contienen SBR virgen. La cantidad incorporada de SBR-r varió de 0 a 30 phr. Los materiales reforzados fueron preparados con y sin adición de 10 phr de aceite aromático. Los resultados mostraron que el aumento de la cantidad de SBR-r en el compuesto originó una mayor reticulación del material. El aceite volvió a los materiales reforzados más flexibles y con menor densidad de entrecruzamiento. La incorporación de 20 phr de SBR-r produjo un aumento en las propiedades mecánicas de los materiales reforzados, siendo este el límite máximo que puede adicionarse sin pérdidas significativas de propiedades.

Palabras claves: polvo de caucho reciclado, materiales reforzados, propiedades mecánicas.

RESUMO

Pó de borracha reciclado tem sido reconhecido como um material de valor e que pode ser reutilizado no processamento de elastômeros. A mistura desse pó em borracha virgem e sua subseqüente vulcanização têm expandido as aplicações da borracha reciclada na produção de novos artefatos. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do resíduo de poli(butadieno-co-estireno) (SBR-r) em compósitos vulcanizados contendo SBR virgem. O teor incorporado de SBR-r variou de 0 a 30 phr. Os compósitos foram preparados com e sem a adição de 10 phr de óleo aromático. Os resultados mostraram que o aumento do teor de SBR-r no compósito promoveu uma maior reticulação do material. O óleo tornou os compósitos mais flexíveis e com menor densidade de ligações cruzadas. A incorporação de 20 phr de SBR-r implicou em aumento nas propriedades mecânicas para os compósitos, sendo este o limite máximo a ser adicionado sem perdas significativas de propriedades.

Palavras-chave: pó de borracha reciclado, compósitos elastoméricos, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Recycled rubber powder has been recognized as a valuable raw material which can be reused in the processing of many elastomers. The mixture of this powder with virgin rubber and its subsequent vulcanization has broadened the range of applications of recycled rubber in the production of new artifacts. In this regard, the aim of this study was to evaluate the influence of butadiene-styrene copolymer residues (SBR-r) in vulcanized composites containing virgin SBR. The amounts of SBR-r incorporated were varied from 0 to 30 phr. The composites were prepared with and without 10 phr of aromatic oil. The results showed that the greater the SBR-r content the more reticulated and reactive the composites. The addition of oil led to a decrease in the rigidity and the cross-link density of the composites. The composite properties were improved with the incorporation of an SBR-r content of up to 20 phr, which is the maximum quantity which can be added without a significant loss of properties.

Keywords: rubber powder recycled, elastomeric composites, mechanical properties.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento da indústria da borracha, aproximadamente 10 milhões de toneladas de resíduos são produzidos diariamente no mundo inteiro. Atualmente, várias metodologias vêm sendo desenvolvidas para aproveitamento desses resíduos considerando a importância da proteção do meio ambiente e a conservação de energia [1, 2].

A incorporação de resíduos elastoméricos na obtenção de novos materiais e sua caracterização tem sido tema de estudo de trabalhos realizados em nosso grupo de pesquisa, visando obter materiais com propriedades de interesse tecnológico. Estudos anteriores mostraram que o pó de borracha reciclado, quando adicionado em formulações típicas com borracha virgem, reduziu o tempo de vulcanização e aumentou as propriedades mecânicas, podendo tornar-se uma carga semi-reforçadora em teores variáveis de resíduo, permitindo dessa forma, a sua reutilização com economia na preparação do artefato final [3-6].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do resíduo de poli (butadieno-co-estireno) expandido (SBR-r), oriundo da indústria calçadista, nas propriedades reométricas, físicas, mecânicas, químicas e morfológicas de compósitos vulcanizados contendo SBR virgem.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais. O resíduo utilizado é constituído por sobras de corte de palmilhas à base de SBR expandido, procedente da *Central de Resíduos do Sindicato das Indústrias Calçadistas de Três Coroas, RS - Brasil*. O resíduo foi moído e caracterizado conforme trabalho anterior [7]: tamanho médio das partículas de 35 a 48 mesh (0,425 a 0,30 mm); composição parcial do resíduo: 22,2% material polimérico (SBR), 30,1% CaCO_3 e 47,7% de massa residual (CaO, talco e sílica); e teor de gel de 71,4% .

No desenvolvimento das misturas foram utilizados os seguintes materiais: SBR virgem tipo 1502 (*Petroflex Indústria e Comércio Ltda*); óxido de zinco (ZnO) (*Agro Zinco Indústria e Comércio Ltda*); enxofre (S) (*Intercuf Indústria e Comércio Ltda*); ácido esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) (*Proquitec Indústria de Produtos Químicos S.A.*); (N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida) (TBBS) (*Bayer do Brasil S.A.*); e óleo aromático ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$) (*Ipiranga Química S.A.*).

2.2. Preparação dos compósitos. Os compósitos foram preparados em moinho de rolos na temperatura de 50°C, por aproximadamente 30 min, com razão de fricção de 1:1,25. A formulação (em phr) usada seguiu a norma ASTM D 3185-05 – método A: SBR1502 (100); óxido de zinco

(3,0); ácido esteárico (1,0); enxofre (1,75); TBBS (n-butil-2-benzotiazol-sulfenamida) (1,0). Os compósitos foram preparados com e sem adição de 10 phr de óleo aromático. O teor de SBR-r variou de 0 a 30 phr.

2.3. Preparação dos corpos de prova. Os corpos de prova para os ensaios de caracterização dos compósitos foram extraídos de placas vulcanizadas, moldadas por compressão em prensa hidráulica aquecida a 160°C, sob pressão de 7,4 MPa, de acordo com a norma ASTM D 3182-06, a partir dos valores do tempo ótimo de cura pré-determinado na análise reométrica.

2.4. Caracterização dos compósitos. As análises para caracterização dos compósitos foram: análise reométrica em reômetro de disco oscilatório (ODR) Tech Pro, modelo OD+, com frequência de 1,67 Hz, amplitude de deformação de 1° e temperatura de 160°C, segundo a norma ASTM D-2084-06; densidade, segundo norma ASTM D 297-93; dureza *Shore A* em durômetro *Teclok*, modelo GS 709, segundo norma ASTM D 2240-05; resistência à tração e ao rasgamento em máquina universal de ensaios *Emic*, modelo DL 3000, segundo norma ASTM D 412-06 e D 624-00, respectivamente; morfologia, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio eletrônico de varredura *Jeol*, modelo JSM 6060; e densidade de ligações cruzadas, através da técnica de inchamento em solvente (n-heptano), utilizando-se a equação de *Flory-Rehner* [8].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros reométricos para os compósitos desenvolvidos estão apresentados na Tabela 1. O torque máximo (M_H) e o torque mínimo (M_L) aumentaram com a adição do SBR-r o que implicou em um aumento na rigidez e viscosidade dos compósitos, respectivamente. A diferença entre os torques ΔM está diretamente ligada à influência do SBR-r nos compósitos. O valor aumentou para os compósitos sem óleo até 20 phr de SBR-r, e para os compósitos com 10 phr de óleo até 30 phr de SBR-r, o que indica teores limite de resíduo que podem ser adicionados nos compósitos sem alteração da processabilidade das misturas. O tempo de segurança do processo (t_{s1}) e o tempo de cura (t_{90}) diminuíram indicando que os compósitos tornaram-se mais reativos, provavelmente devido ao excesso de aceleradores presente no resíduo. A adição do SBR-r contribuiu para uma reação de vulcanização mais rápida quando comparado ao SBR virgem (compósito com 0 phr de SBR-r), o que pode ser comprovado também pelos maiores valores do índice de velocidade de cura (CRI). Resultados semelhantes já foram obtidos em diversos trabalhos [9-13], e são decorrentes da presença de sistemas de aceleração residual em resíduos elastoméricos vulcanizados. Nos compósitos com 10 phr de óleo, os valores de M_H , M_L e ΔM são menores do que nos respectivos compósitos sem óleo. Esse comportamento já era esperado, uma vez que o óleo

reduz a viscosidade dos compósitos [14].

As propriedades físico-mecânicas dos compósitos estão descritas na Tabela 2 e na Figura 1. A densidade e a dureza aumentaram com a adição de SBR-r, provavelmente devido à grande quantidade de carga (77,8%) presente no resíduo, o que torna a matriz elastomérica mais rígida e densa. Os compósitos com 10 phr de óleo apresentaram dureza e densidade menor do que os compósitos sem óleo, devido ao afastamento das cadeias poliméricas provocado pelo óleo [14].

Tabela 1. Parâmetros reométricos dos compósitos com SBR-r.

<i>Teor de SBR-r (phr)</i>	<i>M_H dN.m</i>	<i>M_L dN.m</i>	<i>ΔM dN.m</i>	<i>t_{S1} min</i>	<i>t₉₀ min</i>	<i>CRI min⁻¹</i>
<i>sem óleo</i>						
0	20,5	5,3	15,2	10,9	21,9	9,1
10	22,3	5,4	16,0	8,2	17,4	10,8
20	22,7	6,4	16,4	7,6	16,3	11,4
30	19,2	7,0	12,2	6,2	10,4	24,0
<i>10 phr de óleo</i>						
0	16,3	4,0	12,3	9,2	21,5	8,1
10	18,3	4,1	14,1	7,7	15,2	13,4
20	18,2	4,2	14,0	7,6	14,7	14,0
30	18,0	4,9	13,1	6,9	13,1	16,3

Tabela 2. Propriedades físico-mecânicas dos compósitos com SBR-r.

<i>Teor de SBR-r (phr)</i>	<i>Densidade g.cm⁻³</i>	<i>Dureza Shore A</i>	<i>Energia de ruptura J^a</i>	<i>Resistência ao Rasgamento kN.m⁻¹</i>
<i>sem óleo</i>				
0	0,96 ± 0,01	45 ± 1	1,1 ± 0,3	15,2 ± 1,7
10	1,01 ± 0,02	49 ± 1	1,7 ± 0,3	15,9 ± 1,0
20	1,04 ± 0,02	50 ± 1	1,8 ± 0,2	16,1 ± 1,9
30	1,57 ± 0,05	52 ± 1	1,6 ± 0,1	11,4 ± 0,8
<i>10 phr de óleo</i>				
0	0,97 ± 0,01	45 ± 1	1,1 ± 0,2	14,3 ± 2,7
10	1,03 ± 0,03	43 ± 1	1,4 ± 0,3	12,0 ± 1,3
20	1,52 ± 0,03	47 ± 1	1,1 ± 0,2	13,4 ± 1,0
30	1,43 ± 0,04	49 ± 1	1,1 ± 0,2	13,3 ± 1,8

^{a)} dados obtidos no ensaio de resistência à tração

Com a adição do SBR-r, houve um aumento da tensão na ruptura para teores de SBR-r de até 20 phr. De maneira geral, o alongamento na ruptura aumentou com o aumento do teor de SBR-r. O alongamento na ruptura foi maior para os compósitos com 10 phr de óleo. De acordo com a literatura [14], a massa polimérica quando submetida a um esforço ordena as macromoléculas. Desse modo, o plastificante introduzido entre elas permite maior deslizamento por lubrificação superficial ou pela redução das atrações intermoleculares ou ainda pela diluição, aumentando os espaços entre as cadeias poliméricas, caracterizando assim a maior flexibilidade obtida para os compósitos com 10 phr de óleo. Nos compósitos sem óleo a adição de 20 phr de SBR-r aumentou os valores de energia de ruptura, indicando que este compósito é mais resistente. Devido ao afastamento das cadeias provocado pelo plastificante, a energia de ruptura tende a ser menor para as composições com 10 phr de óleo, quando submetidas a um esforço. A resistência ao rasgamento aumentou com a adição de 20 phr e 10 phr de SBR-r nos compósitos sem e com 10 phr de óleo, respectivamente. O conjunto de resultados obtidos nos ensaios de tração e rasgamento indicaram que a quantidade de resíduo a ser incorporada é de 20 e 10 phr para os compósitos sem e com 10 phr de óleo, respectivamente, sem perda significativa das propriedades mecânicas.

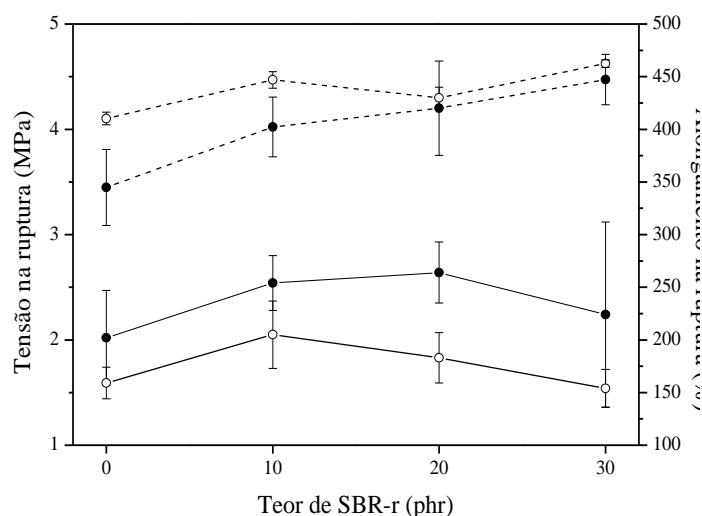


Figura 1. Tensão (—) e alongamento (---) na ruptura para os compósitos sem (●) e com 10 phr de óleo (○).

Na Figura 2 são comparados os valores de densidade de ligações cruzadas dos compósitos sem e com a adição de 10 phr de óleo. Como pode ser observado, houve um aumento na densidade de ligações cruzadas com a adição de SBR-r devido à presença de aceleradores no resíduo. Nos compósitos com 10 phr de óleo pode ocorrer maior formação de agregados e menor formação de ligações cruzadas. Isso pode ser atribuído ao óleo que proporciona a formação de uma fase e também afasta as cadeias dificultando assim, a formação das ligações cruzadas. O compósito com

30 phr de SBR-r é o que apresenta o maior número de ligações cruzadas. Entretanto, conforme discutido anteriormente as propriedades mecânicas diminuíram. De acordo com a literatura [15], a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para suportar esforços e apresentar recuperação após a deformação, porém não deve ser tão elevada para evitar a imobilização das cadeias poliméricas, reduzindo a capacidade de suportar esforços, tornando o material duro e quebradiço.

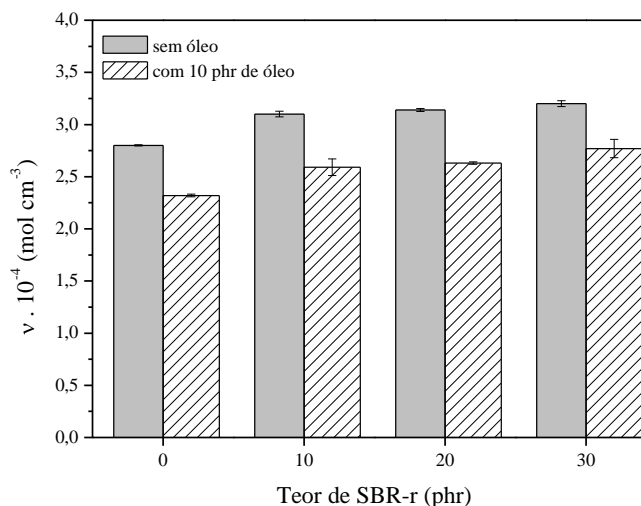


Figura 2. Densidade de ligações cruzadas dos compósitos com SBR-r sem e com 10 phr de óleo.

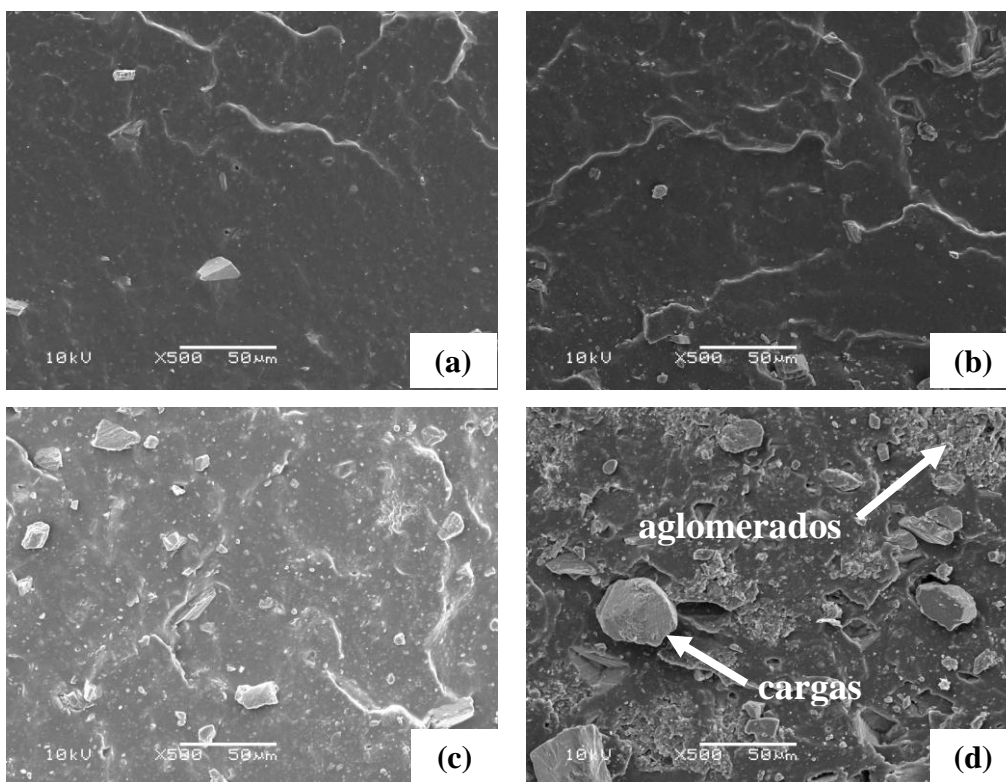


Figura 3. Micrografias de MEV das superfícies dos compósitos sem óleo. Teor de SBR-r (phr): (a) 0; (b) 10; (c) 20 e (d) 30. (500 X).

Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas as micrografias de MEV dos compósitos sem e com adição de 10 phr de óleo. Os compósitos desenvolvidos mostraram pelo menos duas fases, apresentando heterogeneidade na dispersão e distribuição das partículas. À medida que o SBR-r é adicionado, a superfície tornou-se mais rugosa ocasionando baixa adesão do SBR-r na matriz elastomérica, com o aumento do teor de SBR-r. Observou-se igualmente a existência de estrias de diferentes intensidades. As cargas minerais provenientes do SBR-r podem ser facilmente identificadas. Apesar das micrografias mostrarem pouca adesão do SBR-r no SBR, para teores de até 20 phr de SBR-r, houve um aumento das propriedades mecânicas, conforme discutido anteriormente.

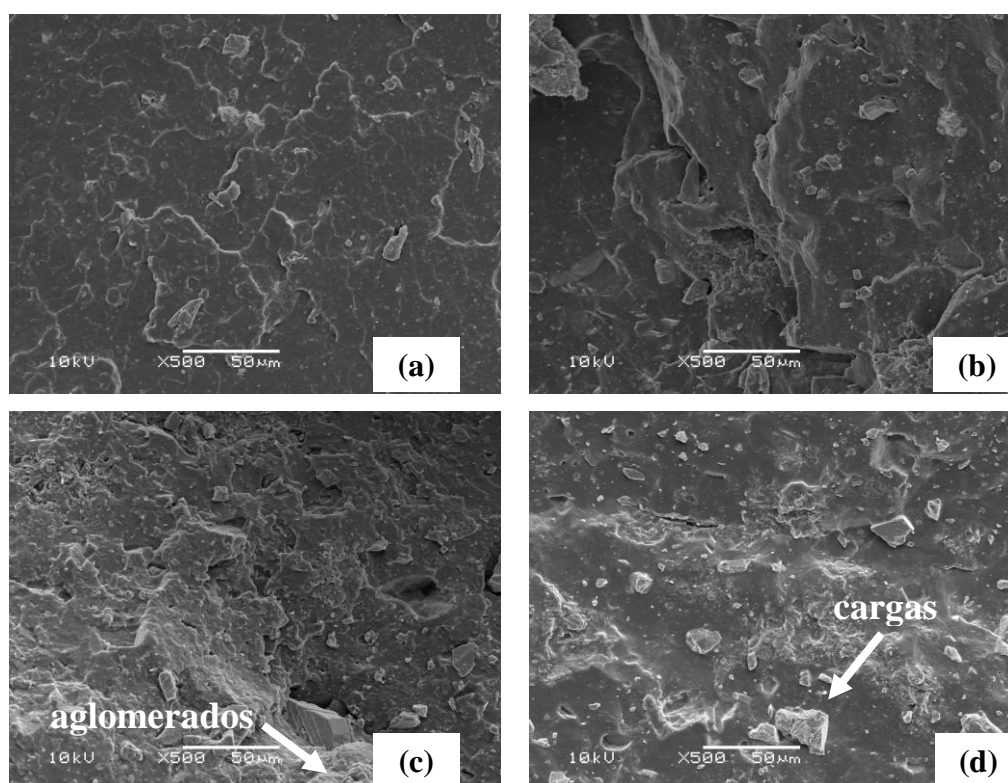


Figura 4. Micrografias de MEV das superfícies dos compósitos com 10 phr de óleo. Teor de SBR-r (phr): (a) 0; (b) 10; (c) 20 e (d) 30 (500 X).

4. CONCLUSÃO

Com a metodologia desenvolvida foi possível obter compósitos vulcanizáveis de SBR, com a adição de SBR-r em várias concentrações. Com o aumento do teor de SBR-r, o compósito tornou-se mais reativo e o material mais reticulado devido ao excesso de aceleradores presente no resíduo. Entretanto, isto não implicou em melhores propriedades mecânicas, pois os resultados mostraram que o teor máximo de SBR-r que pode ser adicionado sem perdas significativas de propriedades foi de 20 phr. Os compósitos com 10 phr de óleo apresentaram maior flexibilidade e menor densidade

de ligações cruzadas.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao Sindicato das Indústrias Calçadistas de Três Coroas-RS e ao CNPQ (Proc. 481748/2007-5) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fang Y, Zhan M, Wang Y, *Mater. Des.*, **22**, 123 (2001).
- [2] Bilgili E, Arastoopour H, Bernestein B, *Powder Technol.*, **115**, 277 (2001).
- [3] Zanchet A, Dal'Acqua N, Weber T, Crespo JS, Brandalise RN, Nunes RCR, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **17**(1), 23 (2007).
- [4] Carli LN, Boniatti R, Teixeira CE, Nunes RCR, Crespo JS, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 383 (2008).
- [5] Weber T, Oliveira MG, Zeni M, Crespo JS, Nunes RCR, *Polym. Bull.*, **61**, 217 (2008).
- [6] Gugel AA, Brandalise RN, Giovanela M, Crespo JS, Nunes RCR, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **18** (4), 320 (2008).
- [7] Massarotto M, Crespo JS, Zattera A, Zeni M, *Mater. Res.*, **11** (1), 85 (2008)
- [8] Flory PJ, *Principles of Polymer Chemistry*. New York (USA), Cornell University, 1953, p. 672.
- [9] Gibala D, Hamed GR, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 636 (1994)
- [10] Moreira VX, Soares BG, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13** (1), 54 (2003)
- [11] Yehia AA, Ismail MN, Hefny YA, Abdel-Bary EM, Mull MA, *J. Elastom. Plast.*, **36**, 109 (2004).
- [12] Escócio VA, Martins AF, Visconte LLY, Nunes RCR, Costa DMR, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13** (2), 130 (2003)
- [13] Nelson PA, Kutty SKN, *Prog. Rubber Plast. Recy. Technol.*, **18** (2), 85 (2002).
- [14] Rabello M. *Aditivação de Polímeros*, São Paulo (Brasil): Artliber, 2000, p. 101.
- [15] Coran AY "Vulcanization" en Mark JE, Erman B, Eirich FR, "Science and Technology of Rubber", Academic Press, New York 1994, p. 751.