

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM BORRACHA DE PNEUS INSERVÍVEIS E RESINA POLIURETANA

Mara R.P. Rodrigues¹, Osny P. Ferreira²

1. Faculdades Integradas Dom Pedro II – S. José do Rio Preto. Correo eletrônico: marareginapr@terra.com.br

2. Escola de Engenharia de São Carlos – USP, SP, Brasil

Recebido: Outubro de 2009; Aceptado: Febrero de 2010

RESUMEN

Este trabalho tem por objetivo a caracterização de compósitos de borracha de pneus inservíveis aglomerados com resina poliuretana. Foram analisadas composições com resina poliuretana nas proporções de: 12, 15, 18 e 20% (m/m) em relação à borracha, e caracterizadas por técnicas termoanalíticas (TG, DTG e DMA).

Os compósitos analisados se decompõem em três etapas e apresentam duas temperaturas de transição vítrea, uma vez que o material apresenta segmentos rígidos e flexíveis. De uma forma geral, os compósitos mostraram acréscimo do módulo de armazenamento e decréscimo do amortecimento e da temperatura de transição vítrea, em relação à resina e à borracha de pneu original.

Palabras clave: *Compósitos, poliuretana, borracha, pneus, análise térmica.*

ABSTRACT

This work has for objective the thermal and mechanical characterization of composites of rubber of scrap tires agglomerates with polyurethane resin. There were obtained composites of rubber tires and polyurethane resin in the proportions of: 12, 15, 18 and 20% (m/m) of the resin content in relation to the rubber. The obtained composites were characterized by thermoanalytic techniques (TG, DTG and DMA).

The analyzed composites decompose in three stages and they present two temperatures of glass transition, once the material presents rigid and flexible segments. In general, the composites showed decrease of the storage module and of the temperature of glass transition, in relation to the resin and to the original tire.

Keywords: composites, polyurethane, rubber, tires, thermal analysis

1. INTRODUÇÃO

As interferências da construção civil no meio ambiente são significativas, decorrem das ações das atividades inerentes ao processo produtivo, incluindo desde a obtenção dos insumos básicos, a produção dos componentes e os elementos construtivos, como também a etapa de utilização do espaço construído, face às condições impostas pelo usuário.

O desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos e a melhor adequação dos processos de produção constituem uma necessidade para mitigar os problemas ambientais no mundo contemporâneo [1]. O uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis vem sendo objeto de diversos estudos e pesquisas em face do seu potencial para substituição dos derivados petroquímicos [2,3].

Atualmente, tem se buscado alternativas para minimizar esse problema por meio de estudos que consideram vários aspectos como: reciclagem; redução de desperdícios e de energia; utilização

de materiais provenientes de fontes renováveis; aproveitamento de resíduos e especificação de materiais e componentes que demandem menor consumo energético em sua produção e utilização [4].

A indústria da construção civil pode ser considerada atualmente como a que possui maior potencial para absorver subprodutos e resíduos gerados por outras atividades industriais. A reciclagem de resíduos na forma de materiais e componentes para a construção civil têm sido uma alternativa bem sucedida em diversos casos. Esta medida gera para a sociedade uma série de benefícios, como a redução do volume de matérias-primas extraídas da natureza, a redução do consumo de energia na produção de materiais e a diminuição na emissão de poluentes no meio ambiente [5].

Constata-se, no Brasil, que enquanto o aproveitamento de alguns resíduos sólidos evoluiu nas últimas décadas, outros materiais como os pneus inservíveis e demais derivados da borracha, continuam sendo dispostos inadequadamente no meio ambiente [6].

Os impactos que os pneus podem causar ao meio ambiente são vários, os materiais que compõem sua estrutura são de difícil decomposição, e assim a sua disposição final torna-se complexa. O desafio atual para mitigar os danos ambientais causados por esses resíduos no Brasil e no mundo, consiste em aplicar as alternativas tecnológicas para o aumento da vida útil dos pneus, fomentar sua reutilização e promover a reciclagem dos pneus inservíveis [7,8].

A análise térmica, uma importante técnica analítica, vem sendo usada para o melhor entendimento da relação estrutura/propriedade, além de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos. Fornece, neste campo, dados como o limite máximo de temperatura, que o compósito apresenta para sua aplicação, além de possibilitar a realização de um estudo cinético para determinação de parâmetros cinéticos como energia de ativação e fator pré-exponencial^[9-13].

Este trabalho teve como objetivos o preparo de compósitos de borracha de pneus inservíveis com resina poliuretana, em diferentes proporções e a avaliação dos compósitos quanto às suas propriedades térmicas, além do desenvolvimento de componentes para construção civil, com aplicação tecnológica de baixo custo.

Esses compósitos podem vir a se constituir como alternativa ao processo de reciclagem de pneus comumente utilizado, baseado na regeneração da borracha obtida em autoclave, e que requer grande quantidade de calor e adição de produtos voláteis, contaminantes do meio ambiente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os resíduos de borracha de pneus inservíveis com diferentes granulometrias foram

adquiridos em empresa que recicla a borracha de pneus inservíveis por meio de processo de trituração mecânica, com capacidade de processamento de 1.700 pneus/hora, equivalendo a um processamento de 90 t/dia.

Na Tabela 1, são apresentadas as composições granulométricas a partir das quais se obteve a melhor compactidade (preenchimento dos vazios com partículas de menores tamanhos). Na obtenção dos compósitos, foi otimizada a quantidade de resina poliuretana empregada para a aglomeração das partículas de borracha. Essa composição granulométrica ideal foi determinada por meio da mistura das diversas frações, segundo o método de *Ruthfuchs* [14], utilizado na análise de compactidade de solos.

Tabela 1. Granulometria das partículas sólidas de borracha.

| <i>Borracha utilizada conforme fornecedor (medidas em mm)</i> | <i>Granulometria (%) retida acumulada nas peneiras</i> | | | | | |
|---|--|------------|------------|------------|------------|-------------|
| | 4,8 | 2,4 | 1,2 | 0,6 | 0,3 | 0,15 |
| P05 | 0,0 | 57,5 | 98,9 | 99,7 | 99,8 | 99,9 |
| P10 | 0,0 | 0,0 | 68,3 | 99,4 | 99,6 | 99,9 |
| P20 | 0,0 | 0,0 | 2,7 | 59,4 | 87,4 | 97,6 |
| P30 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,7 | 54,6 | 90,6 |

Optou-se por esse método em substituição à Norma NBR 7217[16], em razão dos grãos de borracha apresentarem baixa densidade.

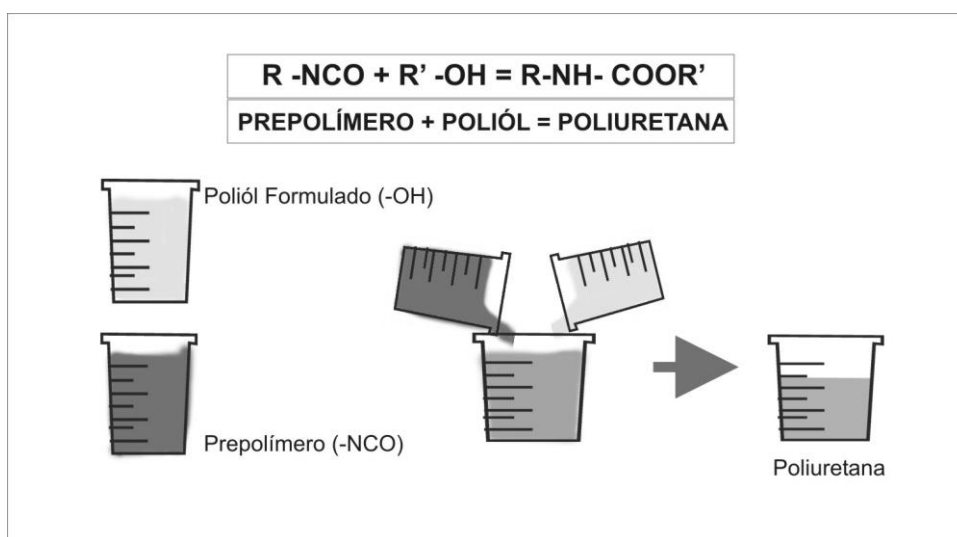


Figura 1. Mistura: (1) prépolímero e (2) poliól, resultando a poliuretana.

A resina poliuretana derivada do óleo de mamona foi desenvolvida pelo *Grupo de Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos-USP*. Na Figura 1, é apresentado

um esquema de mistura dos constituintes da resina de origem vegetal. Optou-se pelo uso da resina poliuretana derivada do óleo de mamona (*castor oil*) por se tratar de produto obtido a partir de recurso natural e renovável. O uso da resina de origem vegetal associada à borracha de pneus é interessante, pois estará consumindo um resíduo causador de impacto ambiental na produção de um composto com potencial aproveitamento industrial.

2.1. Preparo do Compósito de Borracha de Pneus inservíveis e Poliuretana. O compósito contendo borracha de pneus inservíveis e resina poliuretana foi obtido a partir da mistura destes dois materiais, por via manual (Figura 2a), pesando-se previamente os dois constituintes da resina poliuretana (poliol e pré-polímero), e variando-se a relação resina PU/borracha em 12, 15, 18 e 20% (m/m), respectivamente.

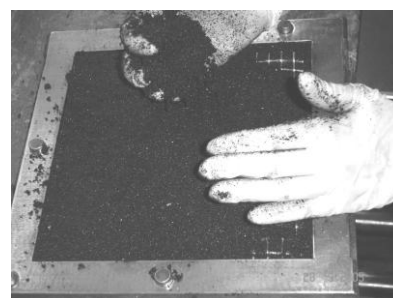
Para produção do compósito é necessário o aquecimento das fôrmas e moldes variando a temperatura até aproximadamente 100°C, para possibilitar a diminuição do tempo de polimerização da resina.



A
(Mistura partículas de borracha
com a resina PU)



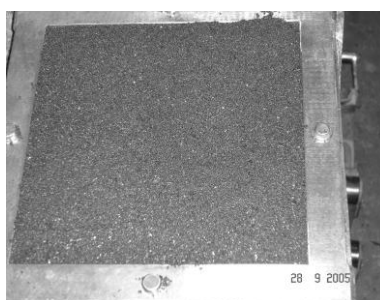
B
(Forma em aço)



C
(Preenchimento da forma com
a mistura A)



D
(Dispositivo de aquecimento e
prensagem do compósito)



E
(Compósito antes de tirar da
forma)



F
(Produto final)

Figura 2. Seqüência da produção do compósito.

2.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG). As técnicas de TG/DTG foram utilizadas para avaliar a estabilidade e a decomposição térmica dos compósitos obtidos, da borracha e da resina poliuretana pura, em relação à perda de massa, ao serem submetidos à variação de temperatura.

Foi utilizado um analisador termogravimétrico TA Instruments, modelo SDT, e o ensaio realizado em um módulo simultâneo TG-DTA da TA Instruments, modelo Q600, na faixa de temperatura de 25 a 1.000°C, com massas de amostra de 10 mg, sob atmosfera dinâmica de ar (vazão de 100 mL/min) e razão de aquecimento de 10°C/min.

2.3. Análise dinâmica mecânica (DMA). A análise dinâmica mecânica (DMA), realizada nos compósitos ensaiados, permite determinar inúmeros parâmetros como o módulo de elasticidade de armazenamento (E'), as propriedades elásticas, o módulo de elasticidade de perda (E''), as propriedades plásticas, e a temperatura de transição vítrea do compósito ($\tan \delta$).

O equipamento utilizado para essa análise foi o DMA 983 acoplado a um termoanalisador TGA 2100 (TA Instruments), sendo o ensaio conduzido no modo de flexão, com frequência fixa de 1 Hz, e deformação compatível, de modo a não ultrapassar sua região de viscoelasticidade linear, e razão de aquecimento de 5°C/min. com ensaios variando a temperatura de (-80 à 50°C) utilizando um LNCA (*Liquid Nitrogen Cooling System*) da TA Instruments.

Para estes ensaios de DMA, os corpos de prova foram retirados da própria placa do compósito produzido e submetido à prensagem e calor, sendo confeccionados nas dimensões de 70 mm x 13 mm x 5 mm.

2.4. Determinação da densidade. Este ensaio foi realizado segundo a Norma ASTM D 792-*Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement* [17]. Por se tratar de um material que não absorve água, a densidade é obtida através da massa e do volume de corpos de prova, determinados a partir de sua imersão em álcool.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A experiência para a produção de algum tipo de componente para utilização na construção civil foi realizada como uma maneira de avaliar o potencial que esse novo compósito apresenta ao mercado, bem como definir os gargalos de sua produção para a transferência de tecnologia ao setor produtivo.

O componente obtido constou de uma placa de superfície lisa e outra contendo baixo-relevos circulares, semelhantes a componentes produzidos industrialmente para o revestimento de pisos. O

resultado pode ser considerado satisfatório e mostra-se como alternativa viável ao processo convencional de regeneração da borracha de pneus inservíveis para produção deste tipo de elemento construtivo produto.

Na Figura 3, são apresentadas as curvas termogravimétricas dos compósitos em diferentes composições (resina PU x borracha) e comparados com as amostras dos materiais puros pneu e resina PU, separadamente

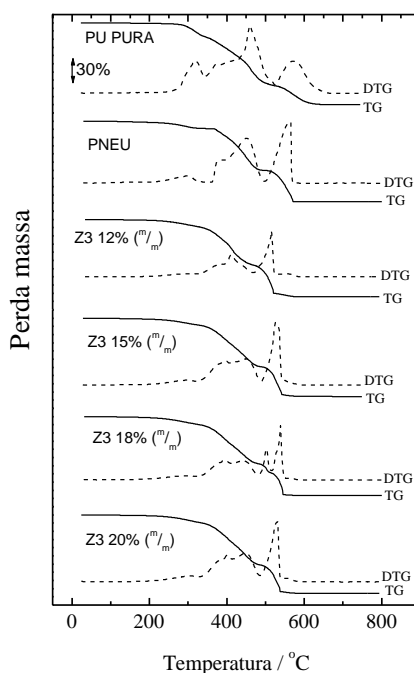


Figura 3. Curvas TG e DTG para o pneu puro, a resina poliuretana e os compósitos com teores de resina em relação à borracha de: 12, 15, 18 e 20% (m/m). Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, fluxo de ar de $100\text{ mL}/\text{min.}$

As curvas TG para os diferentes compósitos de borracha-resina poliuretana em atmosfera de ar apresentaram três etapas de decomposição térmica. Na primeira etapa ocorreu uma perda de massa da ordem de 7% no intervalo de 110 a 320°C ; na segunda etapa ocorreu uma perda de massa da ordem de 53% no intervalo de 320 a 500°C ; e, na terceira e última etapa, ocorreu uma perda de massa da ordem de 35% no intervalo de temperatura 500 a 600°C . Foi observado que quanto maior a percentagem de resina PU, maior a perda de massa na primeira etapa de decomposição térmica do compósito que ocorre entre 100 e 350°C .

Todos os compósitos apresentaram um resíduo da ordem de 5 a 6% na temperatura de 700°C . Este resíduo foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho como sendo sulfato de zinco que está relacionado com a oxidação do enxofre, presente na composição da

borracha após a queima do resíduo de carvão. Não se notaram diferenças significativas nos perfis e nos resultados individuais de cada grupo de amostras, em face da predominância de borracha nas composições consideradas. As segunda e terceira perdas de massa, relacionadas à decomposição dos polímeros e à queima do resíduo de carvão, respectivamente, apresentaram temperaturas e porcentagens de perda de massa aproximadamente iguais para todas as amostras de compósito.

Na Tabela 2, estão apresentados os valores encontrados para os módulos de elasticidade de armazenamento (E') e de perda (E'') dos compósitos e materiais puros (borracha e resina PU). Na Tabela 3, seguem os valores do módulo de elasticidade complexo (E^*) do sistema [15].

Tabela 2. Módulos de Elasticidade de armazenamentos (E') e de perda (E'').

| <i>Amostra (à 25° C)</i> | <i>E' (MPa)</i> | <i>E'' (MPa)</i> |
|--------------------------|-----------------|------------------|
| Pneu Puro | 39,3 | 6,4 |
| PU | 375,0 | 157,6 |
| Compósito 12% (m/m) | 21,5 | 3,6 |
| Compósito 15% (m/m) | 21,0 | 3,7 |
| Compósito 18% (m/m) | 27,9 | 5,2 |
| Compósito 20% (m/m) | 22,1 | 3,6 |

Tabela 3. Módulo de elasticidade complexo (E^*).

| <i>Amostra</i> | <i>E* (MPa) DMA 25° C</i> |
|---------------------|-------------------------------|
| Pneu Puro | 39,8 |
| PU | 406,8 |
| Compósito 12% (m/m) | 21,8 |
| Compósito 15% (m/m) | 21,4 |
| Compósito 18% (m/m) | 28,3 |
| Compósito 20% (m/m) | 22,4 |

Nas Figuras 4(A, B e C), são apresentadas curvas do $\tan \delta$, módulo de elasticidade de armazenamento (E') e módulo de elasticidade de perda (E'') em função da temperatura para compósito, borracha e resina poliuretânica. Na Figura 4A, a transição vítrea da borracha de um pneu tomado aleatoriamente para comparação, ocorreu à temperatura de -19°C . Na Figura 4B a transição vítrea da resina poliuretânica pura ocorreu a 38°C , e a temperatura de transição vítrea no compósito de borracha com resina PU seu valor reduziu-se para -38°C , sendo este mesmo valor observado

para todos os compósitos com variação de resina em em relação à borracha.

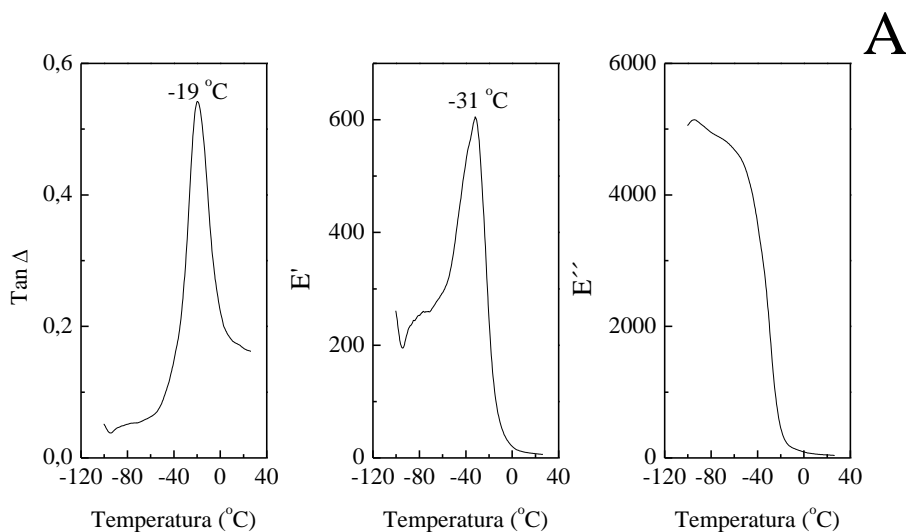


Figura 4 A – Curva DMA-Borracha de Pneu

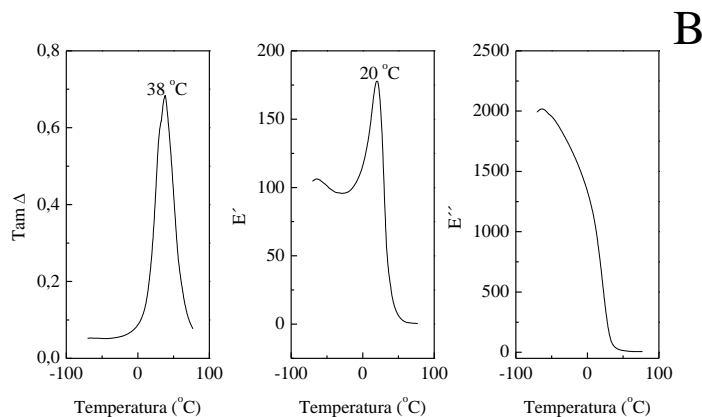


Figura 4B. Curva DMA- Resina Poliuretana.

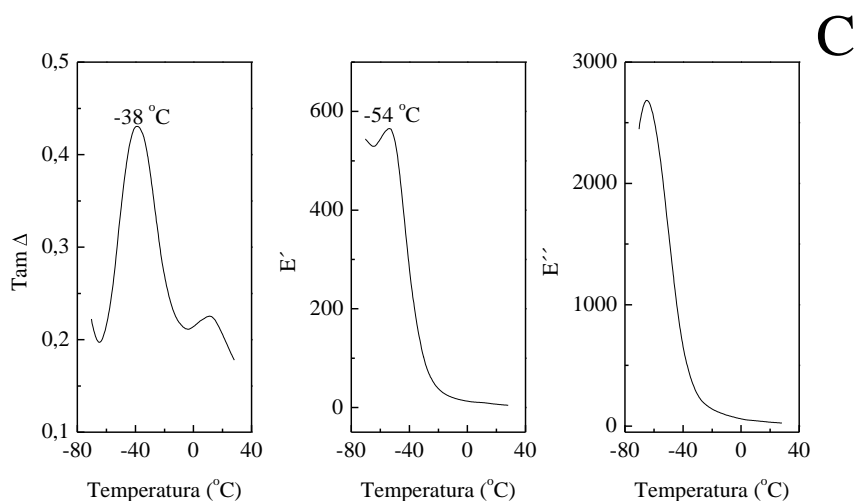


Figura 4C. Curva DMA- Compósito 18%.

Figura 4. Curva de DMA do (A) pneu puro, (B) resina poliuretana e (C) compósito 18% (m/m) com frequência fixa de 1 Hz e razão de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 4. Densidade

| <i>Amostra</i> | <i>Densidade g / cm³</i> |
|----------------------|---|
| Pneu Puro | 1,17 |
| Compósito 12% (m/m) | 1,16 |
| Compósito 15% (m/m) | 1,16 |
| Compósito 18% (m/m) | 1,16 |
| Compósito 20 % (m/m) | 1,16 |

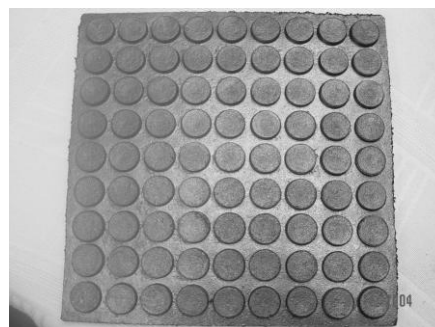
Tabela 4 apresenta resultado do ensaio para determinar as densidades da borracha de pneu dos compósitos. Este ensaio foi realizado segundo a ASTM D 792 [17].

Os valores das densidades dos compósitos são próximos do valor da densidade do pneu puro devido à maior porcentagem de borracha em relação à resina PU.

Na Figura 5 são apresentadas duas placas moldadas experimentalmente para a função de revestimento de superfícies. O compósito produzido poder adquirir diversas formas de acordo com os possíveis moldes. Outras alterações podem ser introduzidas por meio de pigmentos ou de cargas adicionadas à resina PU, a partir de um processamento industrial subsequente.



A



B

Figura 5. Revestimento de pisos e demais superfícies. (A) Placa lisa, (B) Placa com moedas estampadas.

4. CONCLUSÕES

O comportamento térmico dos diferentes compósitos estudados não foi afetado de maneira significativa, o que permite concluir que a poliuretana não interferiu nas propriedades térmicas desses materiais. Esse compósito apresenta propriedades térmicas, físicas e mecânicas adequadas para aplicações em diferentes áreas, contribuindo para a mitigação dos problemas ambientais.

De uma forma geral, os compósitos mostraram decréscimo do módulo de elasticidade de armazenamento, amortecimento e da temperatura de transição vítrea, em relação à resina

poliuretana e ao pneu puro (tabela 2).

O módulo de elasticidade complexo E^* encontrado para as amostras de borracha pura original foi maior que os encontrados para os compósitos e, como consequência desse resultado, a absorção de energia nestes últimos se torna maior durante uma sollicitação mecânica, em face de uma possível descontinuidade na interface resina x partícula de borracha.

Dos ensaios realizados, pode-se concluir que os produtos obtidos com os resíduos possuem características favoráveis à sua utilização na construção civil, portanto, os resíduos utilizados nesta pesquisa devem ser valorizados como matérias-primas, com possibilidade de transformação em novos produtos.

Importantes questões, de elevado interesse ambiental, poderiam ser satisfeitas com a utilização deste novo material compósito, estando ainda por se propor alternativas de seu emprego em diferentes setores da construção.

O resultado obtido com o compósito em estudo permite concluir que este pode ser utilizável em elementos construtivos, tal como recobrimento de superfícies, onde se faz necessária a absorção e o amortecimento de energia (impacto) e a atenuação de ruídos, entre outras aplicações.

REFERÊNCIAS

- [1] Adhikari B, Maiti de D. "Reclamation and recycling of water rubber"; *Progress in Polymer Science*, **25**, 909 (2000)
- [2] Mothe CG, Araujo CR de "Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de Curauá"; *Polímeros*, **14**, 274 (2004)
- [3] Martins GS, Iozzi MA, Martins MA et al. "Caracterização mecânica e térmica de compósitos de poli (cloreto de vinila) reforçados com fibras de sisal"; *Polímeros*, **14**, 326 (2004)
- [4] Siddique R, Naik TR "Properties of concrete containing scrap-tire rubber –an overview"; *Waste Management*, **24**, 563 (2004)
- [5] Pittolo M, Burford RP "Recycled rubber crumb as a toughener or polystyrene"; *Rubber Chemistry and Technology*, **58**, 97 (1985)
- [6] NBR 10004: *Resíduos sólidos – Classificação*. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. (1987). Rio de Janeiro, 1987
- [7] Sutanto P, Picchioni E, Janssen LPBM et al. "State of the art: Recycling of EPDM rubber vulcanizates"; *International Polymer Processing*, **21**, 211 (2006)
- [8] Bignozzi MC, Sandrolini F "Tyre rubber waste recycling in self-compacting concrete"; *Cement and Concrete Research*, **36**, 735 (2006)
- [9] Xiong JW, Zheng Z, Qin XM, Li M, Li HQ, Wang XL "The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite"; *CARBON*, **44** (13), 2701 (2006)
- [10] Lu YS, Larock RC "Corn oil-based composites reinforced with continuous glass fibers: Fabrication and properties"; *J. Appl. Polym. Sci.*, **102** (4), 3345 (2006)
- [11] Suen MC, Chen CC "Thermal and structural characterization of quasi-nanometer zirconium carbon/polyurethane composites prepared under roller pressure); *J. Appl. Polym. Sci.*, **100** (1), 191 (2006)
- [12] Varghese S, Gatos KG, Apostolov AA, Karger-Kocsis J "Morphology and mechanical properties of layered silicate reinforced natural and polyurethane rubber blends produced by latex compounding"; *J. Appl. Polym. Sci.*, **92** (1), 543 (2004)
- [13] Chen Y, Zhang LN, Du LB "Structure and properties of composites compression-molded from polyurethane prepolymer and various soy products"; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42** (26), 6786 (2003)

- [14] Senço Wlastermiler “*Manual de Técnicas de Pavimentação*”. Editora Pini, S. Paulo ISBN 8572660763.
- [15] Katime I, Cesteros LC “*Química Física Macromolecular. II: Disoluciones y Estado Sólido*”. Servicio editorial de La Universidad Del País Vasco, Bilbao 2004; Canevaloro Jr., SV “*Técnicas de caracterização de polímeros*”. Editorial Artliber Ltda. 2004
- [16] Norma NBR 7217. Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003
- [17] Norma ASTM D 792-*Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*.