

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**Mariana Neis**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE PNEU E ALUMINA EM MATRIZ DE  
SEBS PARA APLICAÇÃO EM PISOS INDUSTRIAIS**

Porto Alegre  
2018

# **INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE PNEU E ALUMINA EM MATRIZ DE SEBS PARA APLICAÇÃO EM PISOS INDUSTRIAIS**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2018

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Dr. André Luis Catto - Univates

Dr<sup>a</sup>. Denise Maria Lenz - ULBRA

Dr. Fernando Dal Pont Morisso - FEEVALE

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

“Todo aquele que se dedica ao estudo da ciência chega a convencer-se de que nas leis do Universo se manifesta um Espírito sumamente superior ao do homem, e perante o qual nós, com os nossos poderes limitados, devemos humilhar-nos”.

Albert Einstein

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que me ensinaram o que é o amor verdadeiro e incondicional, meus pais Lizete Neis e Fernando Neis.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar Àquele que me deu a vida, meu Deus que é Pai, Filho e Espírito Santo.

Agradeço a meus pais Fernando Neis e Lizete Neis, que sempre me apoiaram e me incentivaram a ser uma pessoa melhor.

Agradeço a minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Ruth Marlene Campomanes Santana, pela amizade, estímulo e impecável orientação ao longo destes dois anos.

Agradeço a UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPG3M, pela oportunidade de aprimorar minha formação com um ensino de qualidade e excelência.

Agradeço a Andrea Bercini Martins e Jeferson Zeferino do LAPOL/UFRGS pela realização dos ensaios de colorimetria e tração, respectivamente.

Agradeço a Ulbra, em especial a equipe técnica do laboratório de caracterização de materiais, pela realização dos ensaios de tração, compressão, dureza e TGA, além da homogeneização das amostras.

Agradeço ao SENAI CETEPO, pela injeção dos corpos de prova e realização dos ensaios de abrasão e DPC.

Agradeço ao professor Fernando Dal Pont Morisso do Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da FEEVALE pela realização dos ensaios de MEV, Envelhecimento Acelerado, FTIR e Flamabilidade.

Agradeço as empresas FCC, Leopolymer, Borrachas Planalto e Alcoa S.A pela doação dos materiais utilizados nesta pesquisa.

Um agradecimento especial aos amigos e familiares que comemoram comigo esta conquista.

## TRABALHOS PUBLICADOS

NEIS, M.; MACHADO, L.S.B.; SANTANA, R.M.C. Incorporação de pneu pós-uso em matriz SEBS: Influência do tamanho de partícula nas propriedades mecânicas. In. CBPOL 2017: **14º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Águas de Lindóia/São Paulo, 2017, (pôster).

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	18
2	OBJETIVOS .....	20
2.1	OBJETIVO GERAL .....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
3.1	PNEU .....	21
3.1.1	Processo de produção do pneu .....	21
3.1.2	Destinação dos pneus.....	24
3.1.3	Processo de micronização do pneu inservível .....	26
3.2	ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS.....	28
3.2.1	Elastômero Termoplástico SEBS .....	31
3.3	ADITIVOS POLIMÉRICOS .....	33
3.3.1	Retardantes de chama.....	34
3.3.2	Principais retardantes de chama .....	36
3.3.2.1	Boratos .....	36
3.4	FLAMABILIDADE DE POLÍMEROS .....	39
3.4.1	O processo de combustão de polímeros.....	40
3.4.2	Ensaio de flamabilidade UL94.....	42
3.5	REVESTIMENTOS DE PISOS .....	43
3.5.1	Pisos industriais .....	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1	MATERIAIS .....	47
4.2	COMPOSIÇÕES.....	49
4.2.1	Etapa 1 – Análise da influência da granulometria de RP .....	49
4.2.2	Etapa 2 – Análise da influência do teor de RP .....	49
4.2.3	Etapa 3 – Análise da influência da adição e concentração de Alumina Tri-hidratada .....	50
4.3	PROCESSAMENTO .....	50
4.3.1	Mistura .....	50
4.3.2	Produção dos corpos de prova .....	52
4.4	CARACTERIZAÇÃO.....	53
4.4.1	Ensaio mecânicos .....	54
4.4.2	Ensaio físicos .....	56
4.4.3	Análise térmica.....	58

4.2.4	Análise morfológica .....	58
4.2.5	Análise química .....	59
4.2.6	Análise de flamabilidade .....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1	RESULTADOS DA ETAPA 1 – ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO RESÍDUO DE PNEU (RP).....	61
5.1.1	Propriedades térmicas .....	61
5.1.2	Propriedades físicas.....	62
5.1.3	Propriedades Mecânicas.....	67
5.1.4	Propriedades Morfológicas.....	69
5.2	RESULTADOS DA ETAPA 2 – ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE RESÍDUO DE PNEU (RP) .....	71
5.2.1	Propriedades físicas.....	71
5.2.2	Propriedades Mecânicas.....	75
5.2.3	Propriedades Morfológicas.....	78
5.3	RESULTADOS DA ETAPA 3 – ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ALUMINA TRI-HIDRATADA (ATH).....	80
5.3.1	Propriedades físicas.....	81
5.3.2	Propriedades Mecânicas.....	83
5.3.3	Propriedades Morfológicas.....	88
5.3.4	Propriedades de flamabilidade.....	89
5.3.5	Resistência ao envelhecimento acelerado .....	92
6	CONCLUSÃO.....	106
	REFERÊNCIAS.....	108
	ANEXO A –ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE E DUREZA OBTIDOS NA ETAPA 1.....	116
	ANEXO B–ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE E DUREZA OBTIDOS NA ETAPA 2.....	117
	ANEXO C–ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE E DUREZA OBTIDOS NA ETAPA 3.....	118
	ANEXO D – ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) DOS RESULTADOS DE TENSÃO DE RUPTURA, % DEFORMAÇÃO E MÓDULO 100% DAS AMOSTRAS DESENVOLVIDAS NA ETAPA 3 .....	119

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1– Corte radial de um pneu de automóvel. ....	22
Figura 2 - Representação do processo de vulcanização com enxofre. ....	23
Figura 3– Maior aterro de pneus do mundo na Ásia. ....	26
Figura 4– Classificação dos elastômeros termoplásticos. ....	29
Figura 5– Segmentos das fases rígida e elastomérica que constituem o copolímero em bloco de TPE. ....	30
Figura 6– Representação gráfica da estrutura de SEBS. ....	32
Figura 7– Representação da estrutura química de SEBS. ....	32
Figura 8 - Representação do processo de combustão de polímeros. ....	40
Figura 9 - Representação do ensaio de queima vertical. ....	42
Figura 10 - Critérios a serem atendidos pelo revestimento ....	44
Figura 11 - Principais tipos de pisos industriais (A) epóxi (B) vinílico (C) emborrachado (D) concreto. ....	46
Figura 12– Divisão das atividades desenvolvidas. ....	47
Figura 13 - Granulometrias de RP. ....	49
Figura 14– Máquina homogeneizadora de materiais para uso em laboratório. ....	51
Figura 15– Moinho de facas de marca Seibt. ....	52
Figura 16– Grânulos das misturas da Etapa 2. ....	52
Figura 17– Corpos de prova produzidos com o uso da faca de corte. ....	53
Figura 19– Curvas de distribuição granulométrica das amostras de RP. ....	63
Figura 20– Resultado da análise de densidade das amostras da Etapa 1. ....	64
Figura 21– Resultado da análise de dureza das amostras da Etapa 1. ....	65
Figura 22- Análise de absorção de água para as amostras da Etapa 1. ....	66
Figura 23 - Valores de perda relativa de volume das amostras da Etapa 1. ....	67
Figura 25– Imagens de MEV da amostra com (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. ....	70
Figura 26– Densidade das amostras da Etapa 2 em função do teor de RP. ....	72
Figura 27– Resultados de dureza das amostras em função do teor de RP. ....	73
Figura 28- Percentual de absorção de água das amostras de SEBS/RP. ....	74

Figura 29– Resultados de DPC das amostras da Etapa 2. ....	75
Figura 30 - Valores de perda relativa de volume por abrasão obtidos com as amostras desenvolvidas na Etapa 2.....	76
Figura 31– Resultados de compressão para os compostos da Etapa 2. ....	78
Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 35x da superfície de fratura das amostras com: (A) 10% de RP 12 mesh (B) 20% de RP 12 mesh (C) 30% de RP 12 mesh.....	79
Figura 34– Densidade dos compostos da Etapa 3.....	81
Figura 35 - Resultados de Dureza Shore A dos compostos desenvolvidos na Etapa 3.....	82
Figura 36– Resultados de absorção de água após 21 dias de análise das amostras da terceira etapa. ....	83
Figura 37– Resultados de DPC dos compostos desenvolvidos na Etapa 3.....	84
Figura 39- Comparação da perda de volume após ensaio de abrasão das amostras com: (A) 2,5% de ATH (B) 5,0% de ATH (C) 7,5% de ATH. ....	85
Figura 40–Resultados da força de compressão necessária para comprimir 25% do volume de cada uma das amostras da etapa 3.....	86
Figura 41– Imagens MEV com ampliação de 600x constituída com 10% de RP 12 mesh e: (A) 2,5% ATH (B) 5,0% ATH (C) 7,5% ATH. ....	88
Figura 42 - Imagem da amostra com 2,5% de alumina no teste de flamabilidade pela norma UL94, método vertical .....	89
Figura 44 - Amostras comerciais de SBR (A) e Nitrílica (B) antes e após envelhecimento (*) .....	92
Figura 45 - Amostras após exposição a 1.008h de envelhecimento acelerado.....	93
Figura 46- Imagens de MEV da superfície de fratura das amostras após envelhecimento acelerado com 2,5% (A), 5,0% (B) e 7,5% (C) com ampliações de 400x e 2,5% (A*), 5,0% (B*) e 7,5% (C*) 1000x.....	94
Figura 47– Imagens de MEV da superfície de fratura das amostras comerciais de NBR e SBR obtidas antes e após (*) o processo de envelhecimento acelerado.....	95
Figura 48- Tensão de Ruptura antes e após o envelhecimento acelerado .....	96
Figura 49 - Deformação antes e após o enve .....	97
Figura 50- Espectros de FTIR da amostra de SEBS/RP/2,5% ATH em função do tempo de exposição a luz UV.....	98

Figura 51– Espectros de FTIR da amostra de SEBS/RP/5% ATH em função do tempo de exposição a luz UV.....	100
Figura 53– Comparação de espectros de FTIR obtidos após 168h de exposição ao envelhecimento acelerado. ....	101
Figura 54– Espectros de FTIR da amostra comercial de SBR em função do tempo de exposição a luz UV.....	102
Figura 55- Espectros de FTIR da amostra comercial de NBR em função do tempo de exposição a luz UV.....	103
Figura 56- Comparação de escala de cor "b" das amostras no t=0 e t=1.008h de envelhecimento acelerado. ....	105

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de pneus utilizados em automóvel de passeio. ....	22
Tabela 2–Tipos de contaminantes do pneu.....	25
Tabela 3 - Padrões de fabricação de granulados de borracha.....	27
Tabela 4 - Classificações da norma UL94 para o método de teste vertical.....	43
Tabela 5 - Granulometrias de RP utilizadas.....	48
Tabela 6 - Composições de SEBS e RP desenvolvidas para a Etapa 1 .....	49
Tabela 7 - Composições de SEBS e RP confeccionadas na Etapa 2.....	50
Tabela 8 - Condições de processamento das amostras em máquina injetora .....	53
Tabela 9 - Resultados de tração das amostras da etapa 1 .....	68
Tabela 10 - Comparativo da Dureza dos materiais antes e após análise de absorção de água .....	74
Tabela 11 - Resultados de tração das amostras da Etapa 2.....	77
Tabela 12 - Resultados de tração para as amostras da Etapa 3.....	87
Tabela 13 - Resultados obtidos no ensaio de flamabilidade .....	91
Tabela 14- Resultados da análise colorimétrica antes e após(*) envelhecimento...	104

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ABS	Copolímero de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
ANIP	Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATH	Alumina Tri-Hidratada
CP	Corpo de Prova
DPC	Deformação Permanente à Compressão
EPDM	Copolímero de Etileno-Propileno-Dieno
EPS	Poliestireno Expandido
EVA	Copolímero de Etileno-aceto de vinila
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HB	<i>Horizontal Burning</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma brasileira
NBR	Copolímero de Acrilonitrilo-Butadieno
NR	<i>Natural Rubber</i>
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
PHR	<i>Parts Per Hundred Rubber</i>
RP	Resíduo de Pneu
SBR	Copolímero Butadieno-Estireno
SBS	Copolímero Estireno-butileno-estireno
SEBS	Copolímero estireno-etileno-butileno-estireno
Tf ou Tm	Temperatura de fusão
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
TPE	Elastômero termoplástico
TPE-O	Elastômero Termoplástico Olefínico
TPE-V	Elastômero Termoplástico Vulcanizado
UL94	Underwriter's Laboratories

UV	Ultravioleta
$e_o$	Espessura inicial
$e_f$	Espessura final
$e_n$	Espessura entre barras
$\Delta\varphi$	Fração em massa de material retido
$m_i$	Massa retida na peneira
$m_t$	Massa total

## 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 em bloco 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. Dada à definição da concentração em que se obteve os melhores resultados, seguiu-se para a terceira etapa, a qual constitui-se da incorporação de alumina tri-hidratada (ATH). Nesta etapa foi verificada a atuação da ATH como agente retardante de chama. Foram testados os teores de 2,0, 5,0 e 7,5% em massa do composto de SEBS e resíduo de pneu. Os resultados mostraram que o composto desenvolvido com granulometria de 12 *mesh*, em concentração de 10% em massa de SEBS, seguida da adição de 5% de ATH mostrou-se a composição com melhores propriedades mecânicas, entretanto, se o objetivo for a propriedade de retardância de chama, sugere-se o uso do teor de 7,5% de ATH. Além disso, todas as composições de matriz SEBS mostraram maior resistência ao envelhecimento quando comparadas com amostras comerciais de SBR e NBR, ambas com aplicações em pisos industriais.

## 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 due to the accumulation of waste and water inside and the proliferating viruses and bacteria. Among the possible alternatives of reuse of this residue is possible to choose its incorporation in other materials, which in addition to making it an economically attractive residue and additionally allows the development of new compositions of materials with different properties. The purpose of this work is the addition of tires residue to SEBS thermoplastic elastomer matrix (styrene - ethylene / butylene - styrene block copolymer). At first, the influence of the grain size of the residue was evaluated. Grains 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 of SEBS. Given the definition of the concentration in which the best results were obtained, it was followed by the third step, which consists of the incorporation of alumina trihydrate (ATH). In this step, the performance of ATH as a flame retardant agent was verified. The contents of 2.0, 5.0 and 7.5 mass% of the SEBS compound and the tire residue were tested. The results showed that the compound developed with 12 mesh granulometry at a concentration of 10% by mass of SEBS followed by the addition of 5% of ATH showed the composition with better mechanical properties, however, if the objective is the property of the use of the 7.5% ATH content is suggested. In addition, all the SEBS matrix compositions showed higher aging resistance when compared to commercial samples of SBR and NBR, both with applications in industrial floors.

## 1 INTRODUÇÃO

Elemento fundamental para o funcionamento de veículos, o pneu teve sua origem no século XIX e passou por uma série de experimentos até atingir sua composição atual. Sua fabricação é controlada e inclui elementos como 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 pré-estabelecidas de segurança e durabilidade (ANIP, 2017; CEMPRE, 2017).

O Brasil produziu ao longo de 2016 mais de 67 milhões de pneus, sendo que um terço desta quantidade é exportado para mais de 85 países e o restante é comercializada no país. A Reciclanip, órgão pertencente à Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos - ANIP (2017), 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 (CEMPRE, 2017; TROMBETA, 2007).

A produção de pneus e câmaras de ar é o destino de cerca de 70% da produção de borracha no Brasil. Sua reciclagem proporciona a reutilização deste material por um custo muito menor que o de produção da borracha natural ou sintética (TROMBETA, 2007).

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. 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 (ROMUALDO *et al*, 2011).

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 (TROMBETA, 2007; CARVALHO, 2000).

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. Entretanto, algumas questões têm sido levantadas quanto ao controle do uso destes materiais em áreas suscetíveis a incêndios, como na construção civil e ambientes industriais. Uma das alternativas para se reduzir a inflamabilidade de polímeros é através do uso de aditivos retardantes de chama, que agem inibindo ou suprimindo o processo de combustão. Em outras palavras, estes aditivos possuem a finalidade de aumentar a resistência do material à ignição ao mesmo tempo em que reduz a velocidade de propagação da chama (AGNELLI; GALLO, 1998).

A alumina tri-hidratada (ATH) representa mais de 50% do total de aditivos retardantes de chama utilizados no mundo. Empregada principalmente em composições que incluam matrizes poliméricas, sua função fundamental é atuar como agente supressor de fumaça. Durante a queima, a ATH sofre decomposição, de modo que absorve energia da fonte da ignição liberando, concomitantemente, vapor d'água. Sua presença tende a não provocar alterações significativas nas propriedades mecânicas das misturas (AGNELLI; GALLO, 1998).

Este trabalho aborda o estudo de uma aplicação alternativa para o resíduo de pneu pós-uso através de sua incorporação em matriz de composto termoplástico SEBS, sendo também avaliada a adição de alumina na composição final.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da incorporação de resíduo de pneu pós-uso em matriz de elastômero termoplástico SEBS e o uso de alumina tri-hidratada como agente retardante de chama, para aplicação em pisos industriais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos que orientam o desenvolvimento deste trabalho são:

- Avaliar a influência do tamanho de grão do resíduo de pneu pós-uso nas propriedades físicas e mecânicas do composto de matriz SEBS, utilizando granulometrias de 12, 24 e 35 *mesh*.
- Avaliar a influência do teor de resíduo de pneu pós-uso nas propriedades físicas e mecânicas do composto de matriz SEBS, variando suas concentrações em 10, 20 e 30% m/m.
- Avaliar a influência da presença de alumina tri-hidratada como aditivo retardante de chama no composto formado por resíduo de pneu pós-uso e elastômero termoplástico SEBS.
- Realizar um estudo comparativo das propriedades de durabilidade do composto produzido com duas amostras comerciais usadas para aplicação em pisos industriais.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 PNEU**

O pneu teve sua origem no século XIX, quando passou por uma série de estudos e experimentos até alcançar a composição atual. Através de uma combinação de processos e materiais, que incluem borracha natural, borracha sintética, negro de fumo e fios de aço dentre outros componentes químicos, é capaz de suportar milhares de quilômetros nos mais variados tipos de veículos e estradas (ANIP, 2017).

Os primeiros a patentear o pneu para veículos automotores foram os irmãos Michelin, em 1845. Dois anos mais tarde, em 1847, Robert Thompson descobriu a possibilidade de ser colocada uma câmara de ar no interior dos pneus, sendo envolta por borracha. No Brasil, a produção de pneus foi iniciada em 1930, juntamente com o Plano Geral de Viação Nacional. A partir daí diversos fabricantes internacionais de pneus começaram a instalar suas fábricas no país. Em 1940, o Brasil produziu o equivalente a 441 mil unidades de pneus. Em 1980, este número já somava 29 milhões e, em 2016, o país alcançou a marca de 67 milhões de unidades (ANIP, 2017).

##### **3.1.1 Processo de produção do pneu**

Considerado uma das principais peças automotivas, o teor de cada um de seus componentes de fabricação varia de acordo com o uso a qual será destinado. Um exemplo disto é a diferença entre as composições de pneus para automóveis de passeio e pneus de caminhões de carga. No primeiro caso, predomina o uso de borracha sintética. No segundo, prevalece o uso de borracha natural, visto sua maior resistência a cortes e lacerações. A presença do negro de fumo, por sua vez, é indispensável a qualquer composição, pois é ele que garante resistência à abrasão ao pneu, além de tonalizar o produto com a cor preta (ANIP, 2017; CEMPRE, 2017).

O processo de produção de pneus é controlado de acordo com especificações técnicas de segurança e qualidade. Fatores como homogeneidade de peso e formato, controle de composições e grau de vulcanização tornam este

processo bastante complexo. Apesar de grandes empresas como Michelin, Bridgestone, Continental, Goodyear e Dunlop terem investido em tecnologia para tornar seus produtos competitivos e diferenciados no mercado, o processo de produção permanece muito semelhante para todas as marcas de pneus. A montagem do pneu pode ser dividida por três partes principais: banda de rodagem, corpo (cinturão) e talão, as quais podem ser observadas na Figura 1 (ANIP, 2017; CEMPRE, 2017).

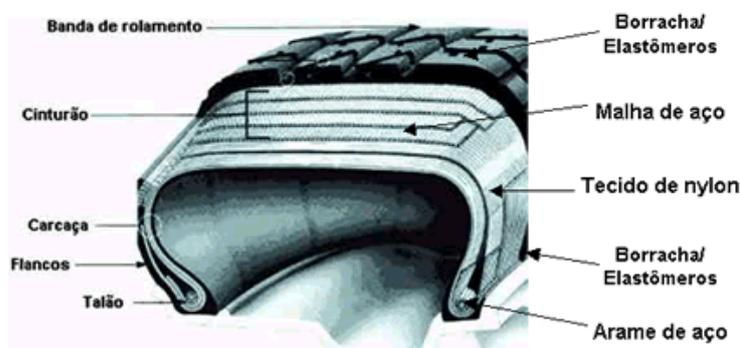


Figura 1– Corte radial de um pneu de automóvel.  
Fonte: Andrietta, 2016.

A banda de rodagem é o segmento que tem contato com o solo, seja ele um terreno, uma estrada, uma pista pedregosa, um deserto ou outro qualquer. O corpo é a estrutura do pneu, responsável por garantir sua forma e geometria, além de características como balanceamento e simetria. O talão é o elemento que tem ligação com a roda, importante para que o pneu não se solte do aro, principalmente quando submetido a esforços laterais. Na Tabela 1 observa-se a formulação do pneu utilizado em automóvel de passeio (ANIP, 2017; CEMPRE, 2017).

Tabela 1 - Composição de pneus utilizados em automóvel de passeio.

<b>Componente</b>	<b>Peso (%)</b>
Elastômeros/Borrachas	47,0
Negro de fumo	21,5
Metal (aço)	16,5
Têxtil	5,5
Óxido de zinco	1,0
Enxofre	1,0
Aditivos	7,5

Fonte: Adaptado de Mainier *et al*, 2013.

De um modo simplificado, a fração elastomérica do pneu pode ser compreendida como uma composição de 40% de borracha natural, obtida de látex extraído da árvore seringueira, e 60% de borracha sintética, produzida por meio de processos químicos. O peso total de um pneu de automóvel é de cerca de 7kg, enquanto que o pneu para uso em caminhões e ônibus pesam em torno de 60kg. Estes dois tipos de pneus compreendem mais de 85% da produção total deste produto.

O processo de vulcanização, representado na Figura 2, é um dos processos mais importantes da fabricação do pneu. Tendo o enxofre como elemento vulcanizante, tem a função de garantir grande parte das propriedades do produto final, as quais são avaliadas por meio de análises como fadiga, durabilidade e resistência dimensional dentre outros. Para garantir a confiabilidade destes testes, as indústrias fabricantes de pneu são vistoriadas periodicamente pelo INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (ANIP, 2017; CEMPRE, 2017).

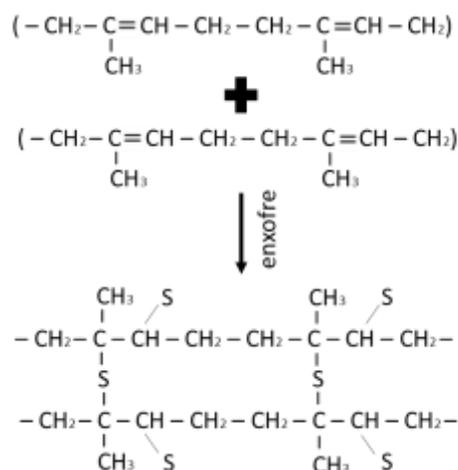


Figura 2 - Representação do processo de vulcanização com enxofre.  
 Fonte: Adaptado de Mainier et al, 2013.

A reutilização de polímeros termofixos e elastoméricos é dificultada pela sua complexa estrutura heterogênea e reticulada, o que dificulta, ou até impede, seu reprocessamento. Uma das alternativas para o reaproveitamento destes materiais é através do uso como carga em misturas com outros tipos de polímeros. Neste caso, os resíduos são capazes de dispersarem-se na matriz polimérica durante processos

de mistura ou transformação, podendo interferir ou não nas propriedades finais do composto polimérico (ARAUJO *et al*, 1997).

### **3.1.2 Destinação dos pneus**

Uma vez que o pneu já não esteja em boas condições de rodagem, ele pode ser submetido a processos de recapagem, recauchutagem ou ainda remoldagem. Entretanto, se nenhuma destas alternativas for viáveis, apresentando o pneu danos irreparáveis em sua estrutura, ele passa a ser considerado inservível (CONAMA, 2009). De acordo com Motta (2008), do total de pneus usados, 46,8% são recuperados e voltam a rodar e 53,2% têm o término de sua vida útil.

Segundo a Reciclanip, órgão que recolhe e encaminha pneus inservíveis para a reciclagem, no ano de 2016, dos 67 milhões de pneus produzidos, somente 457,5 mil unidades foram recicladas e destinadas para uso como matéria-prima para produção de outros produtos, como componentes de vedação, solados de calçados, pisos industriais e tapetes automotivos (ANIP, 2017). Este número só não é maior devido a dificuldades com logística e fiscalização. Em muitos casos, os pneus são despejados em locais inapropriados como rios, córregos e terrenos abertos, o que dificulta o seu reaproveitamento e acarretam em impactos negativos ao meio ambiente e à população (TROMBETA, 2007). Além disso, Araújo (1997) salienta o fato de que o não aproveitamento dos resíduos de borracha oriundos do pneu é um desperdício de matéria-prima, visto suas propriedades e seu alto valor agregado, sendo este aspecto mais um ponto positivo para que se promova a reciclagem destes materiais.

O pneu é classificado na Classe II-B, um produto não perigoso e inerte, podendo ser solúvel ou queimado de acordo com as técnicas expostas na norma ABNT NBR 10.006/2004, e que não possui nenhum de seus componentes presentes em concentrações superiores àquelas preestabelecidas na norma. Nesta mesma classe encontram-se as borrachas, alguns polímeros e concretos dentre outros itens (MAINIER *et al*, 2013).

Apesar desta classificação, é preciso ter muita cautela ao se utilizar pneus em processos de reaproveitamento. Ao se analisar o processo de queima de pneus para produção de clínquer, por exemplo, calcula-se que ocorra a emissão de 2,5

toneladas de CO<sub>2</sub> e 26kg de SO<sub>2</sub> na atmosfera. Além disso, há o problema dos compostos tóxicos e metais pesados presentes em sua composição, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2–Tipos de contaminantes do pneu.

<b>Componente</b>	<b>Propriedades</b>	<b>%</b>
Cobre	Adicionado para melhorar a qualidade do aço de reforço	0,02
Zinco	Óxido de zinco (ZnO) usado na borracha	1,0
Cádmio	Traço contaminante de óxido de zinco	0,001 (máx.)
Chumbo	Traço contaminante de óxido de zinco	0,005 (máx)
Componentes ácidos	Ácido esteárico na forma sólida	0,3
Compostos hidrocarbonetos halogenados	Borracha do tipo clorobutil	0,1

Fonte: Adaptado de Mainier *et al*, 2013.

As concentrações de compostos contaminantes variam muito em função do fabricante e do tipo de composição utilizada.

O Brasil enfrenta um grande problema no que diz respeito à gestão de resíduos sólidos urbanos. Apesar da intensificação de políticas públicas que norteiam o descarte destes materiais, ainda há uma grande preocupação sobre os impactos causados pela geração intensa de resíduos e seus impactos ao meio ambiente e a preservação dos recursos naturais. Neste sentido, o alto índice de descarte de pneus no Brasil tem incentivado a realização de pesquisas e experimentos sobre possíveis meios de seu reaproveitamento (MAINIER *et al*, 2013).

Apesar da resolução Conama nº 416 de 2009, que revogou duas outras resoluções de 1999 e 2002, que tornou obrigatória a destinação ambientalmente correta de pneus inservíveis, muitos pneus ainda são depositados em aterros de lixo comum ou em rios e córregos, o que ocasiona além dos impactos ambientais, a proliferação de insetos causadores de doenças graves à saúde humana (OLIVEIRA, CASTRO, 2007). Este problema também é realidade em muitos outros países. Um exemplo disso é o maior aterro de pneus do mundo (Figura 3), existente na região

de Sulaibiya no Kuwait (Ásia) e que pode ser visto do espaço. Neste local, há mais de sete milhões de pneus, que são enterrados em buracos gigantes que são escavados em solo arenoso (GREEN SAVERS, 2013).



Figura 3– Maior aterro de pneus do mundo na Ásia.  
Fonte: Green Savers, 2013.

Ainda que se tenha avançado nos últimos anos com a criação de medidas e processos que tendem a minimizar o impacto do uso ilimitado de produtos e materiais que venham a prejudicar o meio ambiente, a correta disposição de resíduos sólidos não é um assunto bem difundido entre a população. Os pneus, por exemplo, apresentam um fator agravante que é a sua difícil compactação, ocupando um grande espaço físico. Quando descartados, ocupam longas áreas e acabam por ficarem sujeitos à queima (acidental ou provocada) o que prejudica ainda mais a sustentabilidade do meio ambiente, uma vez que causa danos a qualidade do ar pela liberação de fumaça tóxica com alto teor de dióxido de enxofre (OLIVEIRA, CASTRO, 2007).

### **3.1.3 Processo de micronização do pneu inservível**

Para que os resíduos de borracha possam ser utilizados como componente em outras composições de materiais eles precisam ser submetidos ao processo de micronização. O processo de micronização permite que os polímeros, inicialmente em pedaços grandes e grosseiros, sejam transformados em grãos. A micronização ocorre, na maioria das vezes, com produtos, rebarbas e refugos de borrachas oriundas dos setores automobilístico, calçadista e de peças técnicas. Sua principal vantagem é que, por tratar-se de um processo mecânico, mantém as propriedades químicas do pneu, o que o torna um resíduo nobre. Em alguns casos pode ser

necessário utilizar o processo de criogenia. Este processo resfria as partículas de borracha, o que torna mais fácil sua trituração (TONDOLO *et al*, 2009). O processo de trituração do pneu passa pelas seguintes etapas:

a) Trituração ou micronização da borracha: o pneu é adicionado em um equipamento que possui facas que realizam o picote do pneu.

b) Remoagem: o pneu picotado é moído novamente para que seja efetivamente transformado em grãos de borracha, aço, poliamida e poliéster. Nesta etapa, o equipamento utilizado para a moagem possui sua velocidade controlada, uma vez que o alto fluxo de material pode provocar problemas de paradas constantes.

c) Separação: os grãos compostos por aço são extraídos com o auxílio de um ímã. O nylon, por sua vez, é aspirado através de filtros do tipo manga. A borracha é separada por granulometrias com o uso de peneiras vibratórias (ARAÚJO, 1997).

Dentre os padrões de fabricação de granulados de borracha, encontram-se três categorias principais, as quais são diretamente condicionadas ao tamanho dos grãos, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Padrões de fabricação de granulados de borracha.

Tamanho do grão	Aplicação
4,0 a 7,0 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matéria-prima na produção de produtos como tapetes e correias automotivas;</li> <li>• Alimentação de caldeiras e fornos;</li> <li>• Matéria-prima complementar para produção de tubos, bombas, mantas de isolamento acústico, entre outros.</li> </ul>
1,5 a 3,0 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matéria-prima para produção de solados, retentores, revestimentos, pisos esportivos, construção civil e pavimentação (asfalto-borracha);</li> </ul>
0,3 a 2 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Classificado como <u>Pó de Borracha</u>;</li> <li>• Matéria-prima para fabricação de adesivos e lubrificantes;</li> <li>• Aplicável na produção de tijolos de alta resistência, pastilhas e lonas de freio;</li> <li>• Pode ser reutilizado na produção de pneus (até 10% de material reciclado).</li> </ul>

Fonte: Lagarinhos; Cassola, 2004.

### 3.2 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Os elastômeros termoplásticos representam uma gama específica de materiais que combinam as propriedades elásticas dos elastômeros com a processabilidade dos termoplásticos. Conhecidos pela sigla TPE, são sólidos viscoelásticos que possuem suas características físico-químicas diretamente relacionadas à temperatura, em um intervalo que abrange as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ). Por serem facilmente reprocessados, podem ser reciclados e ter seus refugos de processo reaproveitados (OLIVEIRA; SANTANA, 2012; TROMBETA, 2007).

Os TPEs são obtidos a partir da copolimerização de dois ou mais componentes (monômeros), podendo ser polimerizados em bloco ou por grafitação. Um dos monômeros é responsável pela seção rígida, atuando como elemento termicamente estável, enquanto o outro é responsável por desenvolver o segmento flexível, que garante o comportamento elástico da cadeia. Estes materiais possuem suas propriedades diretamente relacionadas com a proporção de cada um dos monômeros presentes em sua composição, bem como do comprimento destes segmentos (TORMENTO, 2003).

Atualmente, os elastômeros termoplásticos estão intensificando cada vez mais seu ramo de atuação. Um problema comum com relação a estes materiais é seu custo mais elevado, entretanto, há uma contrapartida com relação aos seus processos de transformação, que viabilizam técnica e economicamente sua utilização (GRISON, 2010).

Os TPEs são processados em equipamentos convencionais de transformação de termoplásticos, como extrusoras e injetoras, o que faz com que seus ciclos de moldagem sejam muito mais curtos em relação àqueles utilizados para borrachas, como compressão e transferência. Outra característica bastante peculiar desta classe de materiais é o fato deles serem considerados “auto reforçantes”. Isto decorre de sua coesão, que é conseqüência principalmente de suas interações físicas e não somente de ligações químicas. Toda elevação de temperatura irá diminuir esta coesão até sua completa isenção no ponto de fusão. Além disso, por serem auto-reforçantes, possuem boas características mecânicas, mas na maioria

dos casos em que são incorporadas cargas, as mesmas tendem a causar uma diminuição destas propriedades (TROMBETA, 2007).

O fato dos TPEs não necessitarem da etapa de reticulação é o que torna sua aplicação tão atrativa industrialmente. Enquanto os elastômeros convencionais sofrem reação de reticulação durante sua moldagem, o que torna o processo mais lento e o impossibilita de ser processado em equipamentos convencionais para termoplásticos, os TPEs podem ter ciclos de produção muito rápidos, utilizando extrusão ou injeção, e podem ser reprocessados sem perder suas propriedades por até 5 reprocessos. Além disso, possuem elevada flexibilidade, resiliência e resistência ao impacto, além de baixa densidade (MOREIRA, 2008).

A Figura 4 exibe a classificação dos TPEs comerciais que podem ser de três tipos: Copolímeros em bloco, blendas TPE-O (elastômero termoplástico olefínico) e blendas TPE-V (elastômero termoplástico vulcanizado).

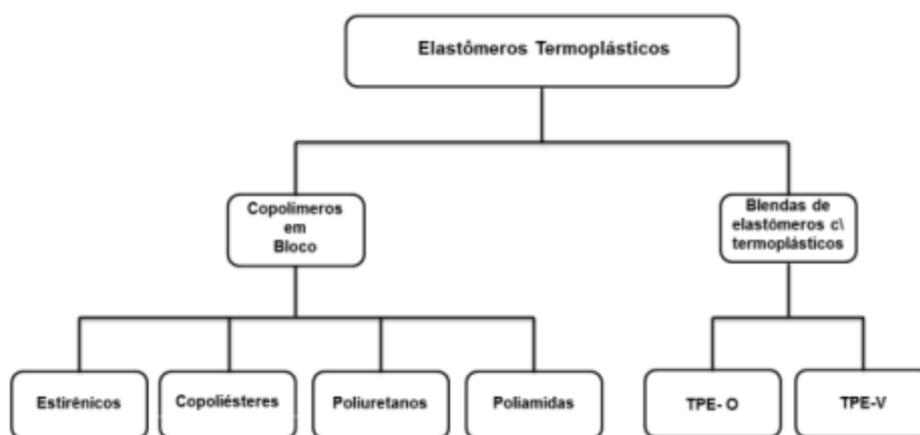


Figura 4– Classificação dos elastômeros termoplásticos.  
Fonte: Oliveira, Santana, 2012

Os copolímeros em bloco apresentam domínios rígidos nas extremidades de cadeia, que funcionam como pontos de reticulação que agregam rigidez ao material, e grupos centrais elastoméricos. Além disso, estes materiais apresentam dois valores de  $T_g$ , respectivamente a cada um de seus segmentos de bloco. A morfologia característica dos copolímeros em bloco está demonstrada na Figura 5, onde são mostradas as fases rígidas e elastoméricas (HOLDEN, 1996) de um TPE. Sob temperatura ambiente, estes materiais apresentam propriedades características dos elastômeros convencionais, mas sob aquecimento, adquire um perfil de escoamento semelhante ao do termoplástico, o que permite que seja processado

pelos mesmos processos convencionais em que estes são submetidos (HOLDEN, 1996).

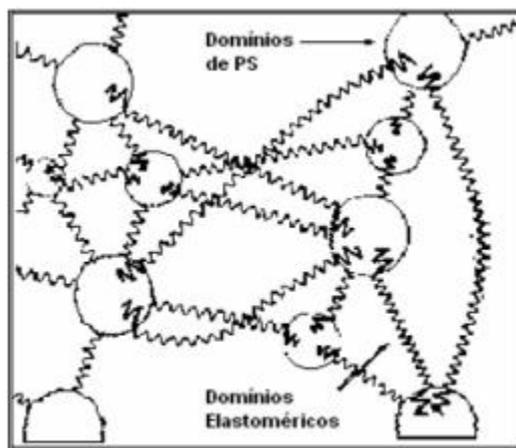


Figura 5– Segmentos das fases rígida e elastomérica que constituem o copolímero em bloco de TPE.  
Fonte: Holden, 1996.

Somente estruturas que contenham combinações seqüenciais de dois ou mais blocos rígidos são capazes de fornecer um comportamento elastomérico e termoplástico concomitantemente. Esta estrutura geral é representada pela regra A-B-A, onde A representa um bloco termoplástico (rígido) e B um bloco elastomérico (flexível). O componente flexível é o de maior fração, sendo a fase matriz do composto, enquanto que o componente rígido é a fase dispersa (NOSHAY; GRATH, 1987).

Dentre a categoria dos copolímeros em bloco, tem-se os seguintes tipos de materiais (ROCHA *et al*, 2007; MOREIRA, 2008):

a) Estirênicos (TPE-S) – São formados por blocos terminais rígidos de poliestireno ligados por segmentos flexíveis de cadeia, geralmente de polibutadieno, poliisopreno ou polietileno-buteno, que são responsáveis pelas características elastoméricas do composto TPE. Representam 45% do consumo total de TPEs.

b) Copoliésteres (COPEs)– Constituídos por copolímeros em bloco, os elastômeros termoplásticos da classe dos co-poliésteres são constituídos por segmentos alternados de estruturas rígidas e flexíveis, sendo os componentes rígidos formados por poliésteres e os flexíveis por cadeias carbônicas longas. Suas

principais características são resistência à fadiga, resistência ao rasgo e resistência química.

c) Poliuretanos (TPUs) – Formados por segmentos alternados de poliésteres ou poliéteres e estruturas rígidas de grupos uretanos, obtidos a partir da reação de isocianato e diol. Os poliuretanos são utilizados principalmente para aplicações em que sejam necessárias características de resistência ao rasgo, abrasão e fadiga por flexão, como solados de calçados, cabos e fios.

d) Poliamidas – Este tipo de TPE é constituído por poliéteres de cadeia longa, com base de poliamida 6 ou poliamida 12.

As poliolefinas termoplásticas (TPE-O), por sua vez, são materiais obtidos a partir de combinações de elastômeros e termoplásticos olefínicos. O TPE-O mais conhecido é a blenda de PP (Polipropileno) com EPDM (etileno-propileno-dieno), em que a borracha de EPDM é dispersa em uma matriz de PP. São empregadas em casos em que há a necessidade de aumento da tenacidade, como em pára-choques e painéis de automóveis.

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPE-V) são na verdade uma variação dos TPE-O, sendo constituídos principalmente por PP e EPDM vulcanizados, onde o processo de vulcanização ocorre durante o processamento da mistura ou da preparação. Estes materiais apresentam uma alta resistência a óleos e à fadiga, boas propriedades mecânicas e baixa deformação permanente por compressão, além de terem grande similaridade com as propriedades de elastômeros curados convencionalmente. Estas características são decorrentes da vulcanização dinâmica ao qual são submetidos, processo em que o elastômero é reticulado com a matriz termoplástica fundida (ROCHA *et al*, 2007; MOREIRA, 2008).

### **3.2.1 Elastômero Termoplástico SEBS**

O copolímero em bloco constituído por estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) é um tipo de elastômero termoplástico produzido a partir da hidrogenação do SBS (Estireno-butileno-estireno). Na Figura 6 é apresentada uma representação da

estrutura de SEBS, a qual possui em suas extremidades blocos de poliestireno que são afastados por blocos centrais de etileno-butileno entrelaçados (CARVALHO, 2000).

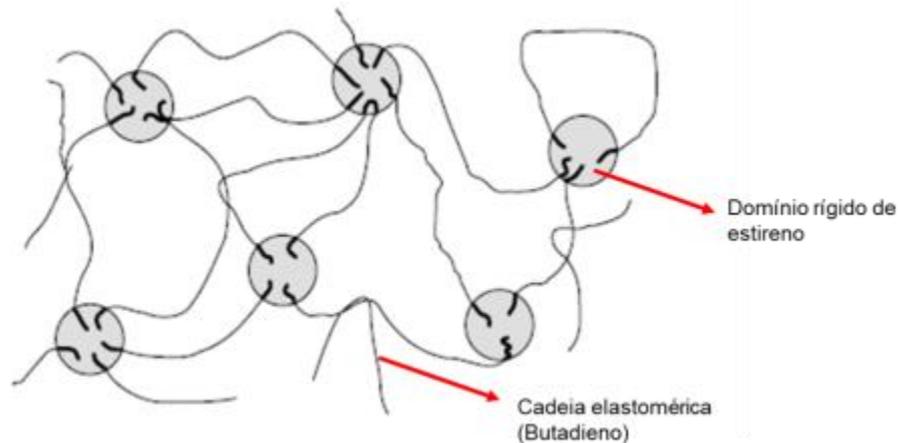


Figura 6– Representação gráfica da estrutura de SEBS.  
Fonte: Adaptado de Carvalho, 2000.

A principal diferença entre o SBS e o SEBS é que o SBS apresenta problemas de degradação a altas temperaturas, além de ser mais propenso à oxidação e ao intemperismo. O SEBS por sua vez, apresenta-se com boa estabilidade térmica e ótima resistência a intempéries, sem comprometer seu desempenho mecânico (GEDDES, 2018).

Na Figura 7 apresenta-se a estrutura química do SEBS. Este copolímero é um material que apresenta boa resistência à oxidação e ao ozônio. Além disso, por ser um elastômero termoplástico estirênico, apresenta uma gama satisfatória de propriedades mecânicas, boa resistência à água, ácidos e bases diluídos, e é capaz de conservar suas propriedades mesmo a baixas temperaturas (próximas a -60°C). Apresentam fácil compatibilização com aditivos de pigmentação e não necessitam de pré-secagem (TROMBETA, 2007)

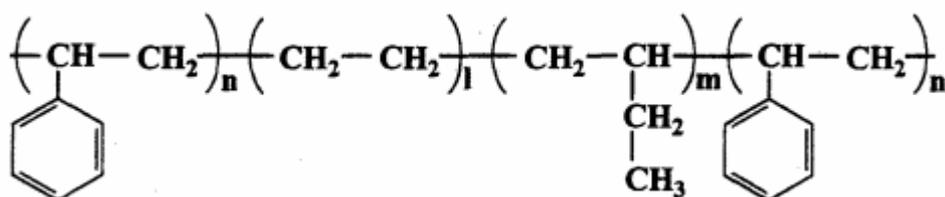


Figura 7– Representação da estrutura química de SEBS.  
Fonte: Adaptado de Caetano, 2017.

Um dos pontos favoráveis ao uso de SEBS é quanto a sua viabilidade como substituto ao PVC (poli (cloreto de vinila)). Em virtude de suas propriedades elastoméricas, ele não necessita de plastificantes ou estabilizadores que lhe proporcionem flexibilidade, aditivos imprescindíveis para a maior parte das formulações a base de PVC. Atualmente o SEBS já é aplicado na produção de brinquedos, inclusive em técnicas por rotomoldagem. Também é encontrado em itens de borracha em geral, como escovas de dente, protetores bucais esportivos e cabos flexíveis, entre outros. Possui excelente resistência à água, ácidos e bases (SOFTING LANDING, 2018).

### 3.3 ADITIVOS POLIMÉRICOS

Desde o fim da Segunda Guerra Mundial, os materiais poliméricos vêm ganhando grande destaque na indústria mundial nos mais diversos segmentos. Estas aplicações variam desde construções espaciais e militares até seu uso como substituinte de materiais tradicionais como metal, vidro e madeira. Um dos fatores determinantes para este protagonismo dos materiais poliméricos é a possibilidade de se sintetizar novos materiais com estruturas químicas diferenciais, além de se realizar modificações estruturais em materiais já existentes. Os aditivos têm uma função primordial neste desenvolvimento, já que possibilitam que sejam realizadas importantes alterações nas propriedades finais dos polímeros (RABELLO, 2000).

Os aditivos podem apresentar-se na forma líquida, sólida ou borrachosa. Na maior parte das vezes são adicionados em pequenas quantidades à matriz, dependendo do polímero a ser utilizado, do processo de transformação, da aplicação final do produto e das propriedades que se deseja obter. Os aditivos mais utilizados são (RABELLO, 2000):

- |                  |                            |
|------------------|----------------------------|
| ✓ Plastificantes | ✓ Lubrificantes            |
| ✓ Estabilizantes | ✓ Pigmentos                |
| ✓ Cargas         | ✓ Espumantes               |
| ✓ Antiestáticos  | ✓ Retardantes de chama     |
| ✓ Nucleantes     | ✓ Modificadores de impacto |

No item subsequente serão detalhados os tipos de retardantes de chama tendo em vista seu modo de atuação.

### **3.3.1 Retardantes de chama**

Com o aumento da aplicabilidade dos polímeros sintéticos, que vêm ganhando cada vez mais espaço inclusive nas áreas de construção civil e setor automobilístico, a preocupação com a flamabilidade destes materiais desencadeou diversos estudos quanto a introdução de retardantes de chama em composições poliméricas. Esta preocupação atinge não somente a população em si, mas organizações governamentais, agentes de saúde pública e conselhos de entidades industriais que zelam por condições e normas de segurança. Ainda que na Europa e nos EUA o emprego de retardantes de chama já tenha conquistado seu espaço há mais de 20 anos, no Brasil ainda se está em processo de desenvolvimento deste mercado (RABELLO, 2000).

Os aditivos retardantes de chama são compostos que agem evitando a propagação do fogo, de modo a suprimir a chama no momento em que a fonte de ignição é afastada do produto (GRISON, 2010). Em outras palavras, eles possuem o objetivo de aumentar o tempo em que o material inicia seu processo de combustão e/ou atuar como um agente retardante do processo de propagação de chamas, após iniciado o processo de combustão. Em outras palavras devem atuar inibindo ou suprimindo o processo de combustão. Esse fenômeno é alcançado através da supressão da chama quando a fonte de calor é removida. Existem alguns polímeros que possuem naturalmente essa característica de retardação de chama, como o PVC.

Diferentemente da grande maioria dos aditivos, os retardantes de chama tendem a prejudicar as propriedades mecânicas da matriz polimérica. O desafio deste tipo de composição é conseguir equilibrar o impacto negativo nas propriedades do material ao mesmo tempo em que se atinge a característica da retardância de chama (GACHTER, 1993).

As principais características que devem ser atendidas por um composto polimérico aditivado com retardante de chama, para que ele possa ser considerado eficiente, são (LEVCHIK, 2007):

- Efeito durável, mesmo em baixas concentrações;
- Baixa geração de fumaça;
- Não emitir gases tóxicos e ter baixa toxicidade;
- Fácil adição na matriz polimérica;
- Não ser corrosivo, o que poderia provocar danos aos equipamentos de processamento;
- Não influenciar as propriedades dos polímeros, como aparência, estabilidade térmica, etc.
- Ser de baixo custo

Os retardantes de chama mostram-se geralmente nas formas de pó ou líquido, o que pode provocar desperdícios e contaminações, além de dificultar a homogeneidade do composto final (GACHTER, 1993).

De acordo com Levchik (2007) são classificados em três grandes grupos:

- Inorgânicos: São adicionados por meio de processos físicos ao polímero e atuam como barreiras à propagação da chama. Os mais utilizados são hidróxido de alumínio, trióxido de antimônio e composições com boro.
- Orgânicos não reativos: Estes compostos não são incorporados ao polímero efetivamente. São exemplos os compostos de fósforo, cloro ou bromo.
- Orgânicos reativos: Compostos halogenados que são enxertados à cadeia do polímero desencadeando uma reação química.
- Mecanismo Intumescente: Ocorre pela formação de uma camada superficial ao redor do polímero responsável por dificultar o processo de combustão através da diminuição de temperatura e supressão de fumaça.

Uma grande parte dos materiais poliméricos pode ter sua flamabilidade diminuída através de aditivação com retardantes de chama, que ocorre comumente durante o processamento do polímero. Entretanto, se faz necessário salientar que nenhum composto polimérico, mesmo aditivado, resistirá a chama se a mesma for emitida em alta frequência e intensidade. Mundialmente, o percentual de crescimento

de uso de aditivos retardantes de chama é da faixa de 8 a 10% ao ano, contudo, no Brasil, seu consumo é bastante pequeno (RABELLO, 2000).

### **3.3.2 Principais retardantes de chama**

Os principais aditivos retardantes de chama são os boratos, os fosfatos, os compostos halogenados, o trióxido de antimônio, o hidróxido de magnésio e hidróxido de alumínio.

#### **3.3.2.1 Boratos**

Por possuírem baixa eficiência quando utilizados isoladamente, os boratos costumam ser aplicados em combinação com algum outro agente retardante de chama para efeito sinérgico. Sob aquecimento, formam uma camada protetora na superfície do substrato, que separa a zona da pirólise da zona de queima gasosa, evitando o efeito da retroalimentação térmica. O polímero de interesse é o que define o tipo de composto de boro a ser utilizado. Borato de sódio e o ácido bórico são comumente utilizados em artigos confeccionados com celulose, algodão e fibra de madeira. Em PVC rígido, o borato de zinco pode ser utilizado, principalmente em sinergia com a alumina tri-hidratada, o que resulta em um composto com alta ação retardante de chama (AGNELLI; GALLO, 1998).

#### **3.3.2.2 Fosfatos**

Os fosfatos, sob aquecimento, geram ácido fosfórico, que age desidratando o substrato polimérico formando uma camada protetora que inibe o mecanismo de retroalimentação térmica, de modo muito semelhante à ação dos boratos. A desidratação também libera moléculas de água e gases não combustíveis que também auxiliam no controle de chamas. Os compostos de fosfato mais utilizados são o fosfato de tricloroetila e o polifosfato de amônio (AGNELLI; GALLO, 1998; MARTINS, 2013).

### 3.3.2.3 Halogenados

São constituídos pela combinação de um radical orgânico e um halogênio, que agem interferindo no mecanismo de formação de radicais livres responsáveis pelo processo de combustão (GALLO, AGNELLI, 1998).

Ainda de acordo com Gallo e Agnelli (1998), dentre os compostos halogenados, os de bromo são os que apresentam maior efetividade como retardante de chama, pois conseguem, com maior facilidade, formar o radical livre e, a partir deste, gerar o ácido halogenídrico equivalente. Os compostos fluorados e iodados não possuem esta característica. Os agentes fluorados, por apresentarem ligações fortes envolvendo o flúor, não conseguem se dissociar para dar origem aos radicais livres e, os iodados por sua vez, quando se decompõem, geram radicais de baixa energia que não são capazes de subtrair o próton de uma ligação C-H para posteriormente gerar o ácido iodídrico, o que implica na não obtenção do mecanismo retardante de chama.

### 3.3.2.4 Trióxido de antimônio

Único composto de antimônio com capacidade de atuar como retardante de chama, o trióxido de antimônio, é utilizado na grande maioria das vezes em combinação com compostos halogenados. Age como catalisador na formação dos radicais livres halogenados (GALLO; AGNELLI, 1998).

### 3.3.2.5 Hidróxido de magnésio

Com efeito semelhante ao hidróxido de alumínio, apresenta temperatura de decomposição próxima a 300°C. Por ter custo elevado, costuma ser utilizado em polímeros com temperatura de processamento maior ao da decomposição do hidróxido de alumínio, como poliamidas e poliésteres (GALLO; AGNELLI, 1998; VIEIRA, 2017).

### 3.3.2.6 Alumina Tri-hidratada (ATH)

A alumina é o retardante de chama mais utilizado no mundo, correspondendo a 50% do volume total de todos os retardantes de chama conhecidos. Sendo um retardante de chama do tipo inorgânico, sua aplicabilidade principal se dá em materiais que tenham temperatura de processamento de até 250°C, visto que, próximo a esta faixa de temperatura (250 a 300°C) se decompõe endotermicamente, o que leva a formação de óxido de alumínio III e água, conforme a seguinte reação: (CANAUD *et al*, 2001; GACHTER, 1993)



Esta reação de decomposição é capaz de absorver cerca de 1,17 J/kg, o que auxilia na diminuição de temperatura do material. Além disso, as moléculas de água liberadas, que representam cerca de 35% da composição da ATH, dilui os gases combustíveis da chama. Outro fator determinante que classifica a alumina tri-hidratada como agente retardante de chama é a formação do óxido de alumínio. Este óxido atua como uma camada protetora na superfície do material, capaz de bloquear parte da difusão de oxigênio para o meio reativo (SIQUEIRA *et al*, 2001).

A decomposição máxima da ATH é alcançada entre 300 e 350°C, faixa característica também das temperaturas de pirólise da maioria dos polímeros *commodities*. Sob decomposição, o hidróxido de alumínio absorve parcialmente o calor de combustão, abrandando o fenômeno de retroalimentação térmica. Com a redução de temperatura da superfície do substrato, há conseqüentemente a redução das taxas de aquecimento e pirólise. Além de absorver calor, a ATH também apresenta outras características bastante favoráveis à retardância de chama, como sua capacidade de liberação de água, que chega a 36% em massa, e é capaz de absorver uma quantidade adicional de calor. Outro ponto interessante é o óxido refratário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se acumula na superfície do substrato, formando uma camada protetora que reduz a troca de calor entre a queima gasosa e o polímero (GALLO; AGNELLI, 1998; RIBEIRO, 2013).

Uma das principais dificuldades para que o uso de retardantes de chama não halogenados seja intensificado e ganhe maior destaque no mercado mundial é a

necessidade de se adicionar altas quantidades deste aditivo para que se consiga o resultado esperado. Estas altas quantidades resultam em modificações de algumas propriedades da matriz polimérica, além de dificultar a homogeneidade do sistema (TROITZSCH, 2004).

Tendo seu primeiro uso prático no início do século XX, a alumina ganhou visibilidade como matéria-prima devido a seu baixo custo associado às suas atrativas propriedades físico-químicas. É produzida a partir de bauxita, um tipo de rocha constituída por óxido de alumínio hidratado, óxido de ferro e algumas impurezas.

### 3.4 FLAMABILIDADE DE POLÍMEROS

Os polímeros são, como grande parte dos compostos orgânicos, materiais inflamáveis. Este comportamento é consequência da liberação de pequenas moléculas que, mediante aquecimento, agem como combustíveis. Devido a isso, em alguns casos, o uso de materiais poliméricos só se torna viável mediante o desenvolvimento de composições que incluam compostos retardantes de chama que possam ser capazes de reduzir ou de até inibir a propagação da chama em situações de risco de incêndio.

Atualmente, com a intensificação das exigências relacionadas às normas de segurança, diversos estudos vêm sendo realizados no intuito de avaliar o potencial de eficiência da adição de compostos retardantes de chama em matrizes poliméricas (RABELLO, 2000).

Canaud, Visconte e Nunes (2001) desenvolveram composições de EPDM com negro de fumo e alumina tri-hidratada, na qual avaliaram o potencial da ATH como retardante de chama. Ribeiro *et al* (2013) estudaram a influência da ATH incorporada a compósitos de poliéster insaturado com fibra de abacaxi, avaliando a relação do teor de ATH com o potencial de resistência a chama do compósito. Siqueira *et Al* (2001) desenvolveram formulações com o elastômero SBR (copolímero de Butadieno-Estireno), negro de fumo e ATH, este último sendo avaliado como agente retardante de chama e supressor de fumaça. Martins (2013) avaliou o uso de diversos aditivos não tóxicos, incluindo a ATH, como agentes retardantes de chama em matriz de ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno). Aziz *et AL*

(2012) investigou a influência do tamanho de partículas de hidróxido de magnésio e tri-hidróxido de alumínio em relação a suas atuações como retardante de chamas em polímeros. Xiao e Kibble (2008) fizeram uma comparação entre o uso de hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio como retardante de chama em composto de base SEBS.

### 3.4.1 O processo de combustão de polímeros

A combustão completa em polímeros ocorre através da seguinte reação química:



Gallo e Agnelli (1998) descrevem o processo de combustão de materiais poliméricos em cinco etapas, ilustradas conforme a Figura 8.



Figura 8 - Representação do processo de combustão de polímeros.  
Fonte: Gallo, Agnelli, 1998.

O processo de aquecimento ocorre através do fornecimento de calor por uma fonte externa, que promove aumento de temperatura gradativo. A transferência de calor, por sua vez, pode ser por contato direto com a chama, por meio de gases quentes ou por condução. A etapa de pirólise ocorre quando os diferentes componentes do polímero atingem suas temperaturas de decomposição. Quando isto ocorre, há a liberação de uma ou mais substâncias, podendo ser gases combustíveis, gases não combustíveis, gases corrosivos, líquidos, partículas sólidas

ou radicais livres. Estas substâncias, quando combinadas, são responsáveis pela origem da fumaça. As moléculas de oxigênio presentes nestes produtos se difundem para uma zona de queima gasosa, onde as condições de temperatura e gases combustíveis atingem elevados níveis de concentração, capazes de permitir o processo de ignição por intermédio do fornecimento de calor por uma fonte externa ou, em alguns casos em que a temperatura for alta o suficiente, por autoignição. Os fatores que interferem na etapa de ignição são as temperaturas de ignição e de autoignição e o índice de oxigênio, estabelecido como a quantidade mínima de oxigênio necessária para manter a combustão (AGNELLI, GALLO, 1998).

Os radicais livres são os responsáveis por estimular as reações de combustão exotérmicas, nas quais o calor gerado desencadeia o processo de retroalimentação térmica, que mantém os processos de pirólise e ignição ativos enquanto houver material combustível. A presença deste material combustível faz com que o fogo se propague, transformando a queima irreversível. Estes processos caracterizam as etapas de combustão e propagação. A extinção do curso de queima se dá gradativamente em virtude da diminuição do material combustível e do oxigênio (AGNELLI, GALLO, 1998).

De um modo geral, os métodos de redução de flamabilidade em polímeros são classificados em quatro categorias:

- Agentes retardantes de chama reativos
- Agentes retardantes de chama aditivos
- Revestimento antichama
- Combinação de métodos

O uso de retardantes de chama reativos é o método que apresenta maior estabilidade do composto polimérico, uma vez que a incorporação dos grupamentos retardantes de chama ocorre durante a síntese polimérica, o que previne que sejam eliminados.

Os aditivos retardantes de chama são adicionados por meio de processos físicos, geralmente durante o processamento do polímero. Suas principais vantagens são a possibilidade de desenvolver várias composições diferentes de

materiais, ter baixo custo de aquisição e baixo custo com processos de incorporação. Por este motivo, é a técnica mais utilizada atualmente.

O revestimento antichama é o que apresenta menor eficiência dentre as demais técnicas. Na maioria das vezes é utilizado na produção de artigos como tintas, produtos de madeira e correias (AGNELLI, GALLO, 1998).

### 3.4.2 Ensaio de flamabilidade UL94

O ensaio UL94 credenciado pela *Underwriter's Laboratories*, orienta o teste de medição da capacidade de ignição e velocidade de propagação da chama em materiais poliméricos para as mais diversas aplicações. Esta norma é mundialmente aceita como norma padrão de testes de flamabilidade em materiais poliméricos. Dentro das condições de teste, existem dois métodos de queima disponíveis: UL94 HB (Horizontal Burning) em que o corpo de prova é testado horizontalmente à chama, e o UL94 V (Vertical Burning) em que o corpo de prova é avaliado na posição vertical, sendo o mais criterioso e exigente, visto que possui maior exposição à chama.

Duas normas ASTM podem ser utilizadas como referência para os critérios da UL94, a norma ASTM D3801 (teste vertical) e a ASTM D635 (teste horizontal).

A dimensão do corpo de prova é padrão, entretanto, a espessura pode variar de acordo com o tipo de material e sua aplicação. Na Figura 9 tem-se uma representação da realização do teste vertical.

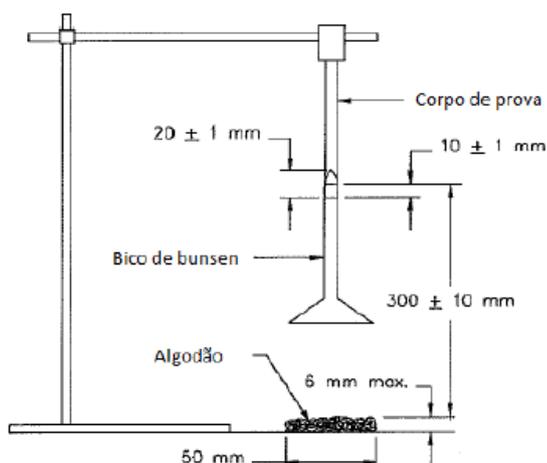


Figura 9 - Representação do ensaio de queima vertical.  
Fonte: ASTM D3801-10.

Após o ensaio, o material pode ser classificado em três diferentes categorias, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Classificações da norma UL94 para o método de teste vertical

<b>Classificação pela norma UI94</b>	<b>Características do ensaio</b>
V-0	Para materiais que se extinguem em menos de 10s e a média do tempo de combustão não ultrapassa 50s após duas colocações do bico de Bunsen. O material não deve atingir a braçadeira que o prende e não deve ter gotejamento inflamável.
V-1	Para materiais nos quais a chama se extingue em no máximo 30s. A média do tempo de combustão não ultrapassa 250s para duas aplicações do bico de Bunsen. Os tempos de queima e incandescência não deve exceder 60s. O material não apresenta gotejamento inflamável e não queima a braçadeira o qual está preso.
V-2	O material atende as especificações da classificação V-1, mas apresenta gotejamento inflamável.

Fonte: Adaptado de Norma UL94

A extinção do processo de combustão é requisito obrigatório para que o composto possa ser classificado pelo método da queima vertical. Em casos em que o material não tenha sua combustão interrompida ou que suas especificações não atendam nenhuma destas classificações, deve-se utilizar o método HB, ou seja, pela queima horizontal. Este método é realizado para materiais que continuem a queimar e propagar a chama mesmo posteriormente à retirada do bico de Bunsen. São realizadas duas marcações no corpo de prova, em 25 e 100mm, que são utilizadas como referência para o cálculo da taxa de queima linear. O espécime é classificado de acordo com sua velocidade de queima linear, o qual é calculado a partir da relação entre o comprimento do corpo de prova danificado e seu tempo de combustão, resultando em uma taxa de queima linear em mm/minuto (Alves *et al*, 2016).

### 3.5 REVESTIMENTOS DE PISOS

Independentemente do tipo de revestimento a ser utilizado em um piso, as exigências funcionais que definem sua aplicabilidade ou não, se resumem a três

fatores principais: segurança, habitabilidade e durabilidade. Segurança para que o revestimento seja capaz de garantir a integridade física dos usuários; habitabilidade para que os mesmos usufruam do máximo de conforto possível; e durabilidade para que a relação custo-benefício seja otimizada. Estes fatores estão melhor especificados na Figura 10, que apresenta os critérios que devem ser atendidos pelo revestimento (COLEN *et al*, 2017).

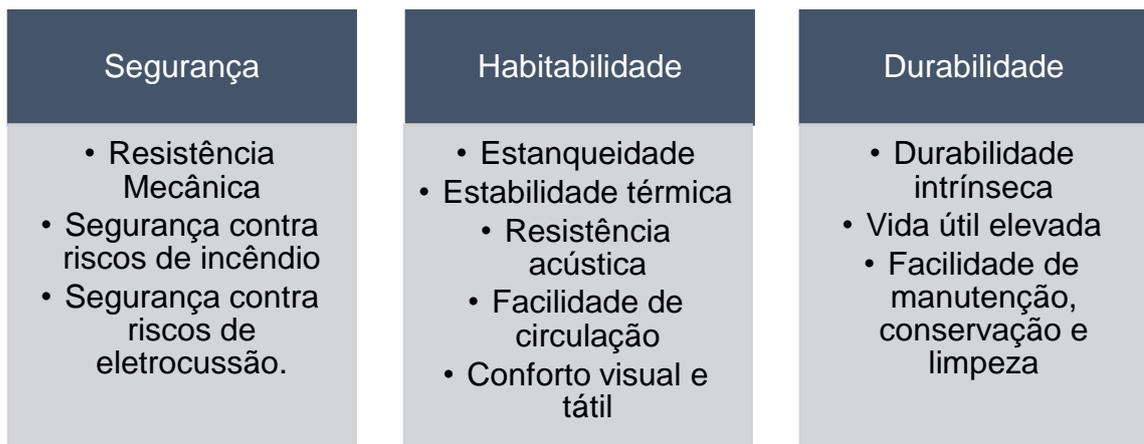


Figura 10 - Critérios a serem atendidos pelo revestimento  
Fonte: Adaptado de Colen et al, 2017.

Existem diversos tipos de revestimentos disponíveis no mercado atual. Para pisos de madeira, os materiais utilizados podem ser cortiça, *lamarquet*, taco tradicional, soalho tradicional, *deck*, *parquet*, mosaico e pavimento flutuante, dentre outros. Para casos em que o piso for constituído de materiais minerais, tem-se as opções de ladrilhos cerâmicos, mosaicos cerâmicos, pedras naturais, argamassas autonivelantes e ladrilhos hidráulicos.

A principal alternativa de material têxtil é a alcatifa, um tipo de revestimento tufado aplicado com métodos de colagem. Os revestimentos metálicos são os mais utilizados no ramo de indústrias químicas, laboratórios e cozinhas. As opções mais comuns são as chapas de aço inox e as chapas de alumínio. Os materiais sintéticos podem ser as resinas epóxi, linóleo (telas fabricadas a partir de materiais naturais) e vinílicos (COLEN *et al*, 2017).

### 3.5.1 Pisos industriais

Uma possibilidade de aplicação do composto desenvolvido nesta pesquisa se dá na produção de pisos industriais. Estes pisos possuem uma série de particularidades que devem ser levadas em consideração como durabilidade, dureza, resistência à abrasão, à água e ao fogo. Dentre os tipos de revestimentos utilizados atualmente, destacam-se quatro, os quais estão apresentados na Figura 11:

- Resina Epóxi: Devido a sua durabilidade, é um dos mais utilizados para ambientes industriais. Ideal para tráfego de equipamentos pesados. Apesar de ser liso, não é escorregadio e é facilmente limpo.
- Concreto polido: Extremamente durável, possui alto brilho e resiste a manchas e umidade. Sua principal desvantagem é sua elevada dureza, que tende a causar cansaço e irritabilidade as pessoas que nele trafegam.
- Vinílico: Por ser mais macio, pode ser facilmente danificado. Possui menor custo em relação aos demais materiais, resiste à umidade e é disponibilizado em diversas cores e padrões, tornando-se parte integrante da decoração do ambiente. Sua instalação é bastante fácil e oferece bastante aderência ao calçado do usuário. Não indicado para áreas com tráfego intenso.
- Emborrachado: Sendo o mais indicado para áreas com fluxo intenso de pedestres, este piso é bastante resistente a água e fogo. É antiderrapante e muito confortável, fornecendo uma superfície macia ao usuário. É hipoalergênico, isolante térmico e elétrico. Entretanto pode ser facilmente riscada e necessita de limpezas periódicas. Dentre os materiais utilizados em pisos emborrachados tem-se o vinil, a borracha reciclada, o EPDM expandido, a borracha natural e o PVC além de compostos combinados de PVC flexível e laminado vinílico (CONSTRUINDODECOR 2017).



Figura 11 - Principais tipos de pisos industriais (A) epóxi (B) vinílico (C) emborrachado (D) concreto  
Fonte: CONSTRUINDODECOR, 2017.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, bem como o método de produção das amostras e ensaios de caracterização realizados.

Para melhor compreensão, optou-se por dividir as atividades em três grandes etapas, conforme mostrado na Figura 12.

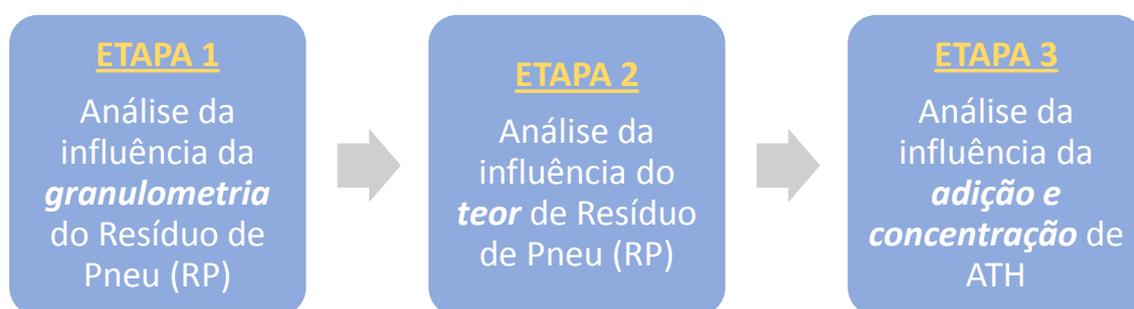


Figura 12– Divisão das atividades desenvolvidas.  
Fonte: Autora, 2018

### 4.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram desenvolvidos compostos de SEBS, resíduo de pneu e alumina Tri-hidratada variando-se aspectos como granulometria e teor destes materiais. Maiores informações das matérias-primas usadas estão mostradas abaixo e foram obtidas a partir das fichas técnicas fornecidas pelos fabricantes.

#### a) **Elastômero Termoplástico SEBS (estireno - etileno/butileno- estireno)**

Fabricante: FCC

Fornecedor: FCC

Código do produto: FORTIPRENE TPE 7105A65CG

Dureza: 65 Shore A

Massa específica: 1,10 g/cm<sup>3</sup>

## b) Alumina tri-hidratada – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Fabricante: Alcoa S.A  
Fornecedor: Alcoa S.A  
Massa específica: 2,42 g/cm<sup>3</sup>  
Dureza: 2,5 Mohs  
Pureza: 99,4%  
Granulometria: Média (Entre 10 e 90  $\mu\text{m}$ )

## c) Pó de borracha/ Resíduo de Pneu (RP)

Fabricante: Borrachas Planalto  
Fornecedor: Borrachas Planalto  
Códigos dos produtos: Plabor 100, Plabor 200 e Plabor800  
Cheiro: Característico  
Origem do material: Pneus inservíveis

A Tabela 5 detalha maiores informações a respeito da granulometria das amostras de RP, também mostradas na Figura 13. Foram utilizadas estas granulometrias por serem as especificações mais comuns disponibilizadas comercialmente.

Tabela 5 - Granulometrias de RP utilizadas

Código do produto	Granulometria ( <i>mesh</i> )	Diâmetro médio de grão (mm)
Plabor 100	35	0,425
Plabor 200	24	0,71
Plabor 800	12	1,40

Fonte: Autora, 2018.



Figura 13 - Granulometrias de RP  
Fonte: Autora, 2018.

## 4.2 COMPOSIÇÕES

As composições foram desenvolvidas de acordo com o objetivo de cada uma das três etapas que orientaram as atividades práticas desta pesquisa.

### 4.2.1 Etapa 1 – Análise da influência da granulometria de RP

Nesta primeira etapa o objetivo foi avaliar a influência do tamanho de grão de RP nas propriedades mecânicas do composto de matriz SEBS. Para fins de padronização e comparação, fixou-se o teor de RP em 20%. As formulações estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Composições de SEBS e RP desenvolvidas para a Etapa 1

Amostra	SEBS (%)	RP (%)	Granulometria do RP (mesh)
01	80	20	35
02	80	20	24
03	80	20	12
04	100	0	-

Fonte: Autora, 2018.

### 4.2.2 Etapa 2 – Análise da influência do teor de RP

A Etapa 2 constitui-se na variação do teor de Resíduo de Pneu adicionado à matriz SEBS. Após a conclusão da Etapa 1 e da definição da granulometria a ser

utilizada, o objetivo desta segunda fase foi analisar a influência do teor de RP nas propriedades mecânicas do material. As composições desenvolvidas estão mostradas na Tabela 7.

Tabela 7 - Composições de SEBS e RP confeccionadas na Etapa 2

Amostra	SEBS (%)	RP (%)
01	90	10
02	80	20
03	70	30
04	100	0

Fonte: Autora, 2018.

#### **4.2.3 Etapa 3 – Análise da influência da adição e concentração de Alumina Tri-hidratada**

Visto que foram determinadas as melhores condições de granulometria e teor de RP para o desempenho da matriz de SEBS mediante análise das propriedades finais dos compostos nas etapas 1 e 2, inicia-se o processo de aditivação com alumina tri-hidratada. O propósito desta etapa é alternar os teores de alumina e avaliar seu potencial de atuação como aditivo retardante de chama. As amostras foram preparadas com teores de 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de ATH, estando as concentrações dos demais componentes diretamente condicionadas aos resultados das etapas anteriores.

### **4.3 PROCESSAMENTO**

O processamento dos compostos foi realizado em duas etapas: mistura dos componentes e injeção dos corpos de prova. As atividades realizadas em cada uma das etapas estão melhores descritas nos itens subsequentes.

#### **4.3.1 Mistura**

O processamento das misturas foi realizado no Laboratório de Polímeros da Universidade Luterana do Brasil, na cidade de Canoas-RS, através do uso de uma máquina homogeneizadora de laboratório, da marca MH e modelo MH-600H, conforme mostrado na Figura 14.



Figura 14– Máquina homogeneizadora de materiais para uso em laboratório.  
Fonte: Autora, 2018.

Este equipamento é utilizado para incorporação de cargas, aditivos, pigmentos minerais, orgânicos e polímeros em geral, podendo os componentes estarem em forma de grãos, pós ou flocos (*flakes*). A temperatura utilizada para o processamento dos compostos foi de 170°C, entretanto, anteriormente ao processamento, os componentes ficaram em estufa a 80°C por duas horas, para eliminação de possível umidade.

Para cada mistura foram produzidos 3kg de *pellets* para posterior produção dos corpos de prova. Na homogeneizadora o processo se deu por bateladas de 600g cada, que ficavam em processamento por cerca de 3 minutos. O material resultante, que consiste em uma mistura homogênea em bloco, foi esfriado à temperatura ambiente por 1h e em seguida moído em um moinho de facas marca Seibt, modelo Mghs 10/300, mostrado na Figura 15 e disponível no mesmo laboratório, produziu grânulos uniformes da mistura, conforme mostrado na Figura 16. Esses grãos podem ser processados em qualquer equipamento de transformação de polímeros.



Figura 15– Moinho de facas de marca Seibt.  
Fonte: Autora, 2018.



Figura 16– Grânulos das misturas da Etapa 2.  
Fonte: Autora, 2018

#### 4.3.2 Produção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram produzidos no Centro Tecnológico de Polímeros (SENAI CETEPO), situado na cidade de São Leopoldo – RS. Utilizou-se uma injetora de marca Battenfeld, modelo Unilog B6. As principais condições de processamento estão mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 - 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

Fonte: Autora, 2018.

Foram processados 3kg de cada uma das amostras. Com o uso da 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). Os corpos de prova prontos para ensaio estão mostrados na Figura 17.



Figura 17– Corpos de prova produzidos com o uso da faca de corte.  
Fonte: Autora, 2018.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO

Com o intuito de verificar as propriedades dos compostos desenvolvidos, foram realizados ensaios físico-químicos com os corpos de prova produzidos com cada uma das amostras.

## **4.4.1 Ensaaios mecânicos**

### **4.4.1.1 Ensaio de tração**

O ensaio de tração foi realizado no Laboratório de Polímeros da Universidade Luterana do Brasil, em Canoas-RS, segundo a norma ASTM D-412 em um Equipamento Universal de Ensaios, 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.

De um modo geral, o objetivo deste ensaio é avaliar o comportamento do polímero quando submetido a forças opostas de tração, avaliando sua resistência à deformação, seu escoamento e sua rigidez (MARTINS, 2013).

### **4.4.1.2 Resistência à abrasão**

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados no SENAI – CETEPO em consonância com a norma ISO 4649:2010 – Método A. Foram utilizados quatro corpos de prova de cada amostra de material, os quais foram submetidos ao desgaste por fricção através de um tambor cilíndrico rotativo. O desgaste do corpo de prova ensaiado é medido através do % de perda de volume em relação ao seu volume inicial.

### **4.4.1.3 Deformação permanente à compressão (DPC)**

A análise por Deformação Permanente a Compressão (DPC) permite que se conheça a deformação residual definitiva apresentada por uma determinada amostra de material após a aplicação e remoção de uma carga de compressão. A norma que orienta este tipo de ensaio em materiais elastoméricos é a ASTM D395:2014, a qual disponibiliza dois métodos para a sua realização. A diferença principal entre estes dois métodos é que, no método A, utiliza-se uma carga de compressão constante, enquanto que no método B utiliza-se a compressão para uma deformação constante.

Para este trabalho os testes seguiram o método B e foram realizados no SENAI CETEPO. A deformação utilizada foi de 25% e a espessura dos espaçadores

foi de 9,49 e 9,50 mm. A deformação residual é calculada a partir da diferença entre a espessura inicial do corpo de prova e a espessura final, após o ensaio, conforme mostrado na Equação 1.

$$DPC = \frac{e_o - e_f}{e_o - e_n} \times 100 \quad (1)$$

DPC = Deformação Permanente a Compressão (%)

$e_o$  = Espessura inicial do corpo de prova (mm)

$e_f$  = Espessura final do corpo de prova (mm)

$e_n$  = Espessura das barras espaçadoras (mm)

A deformação residual está diretamente relacionada à propriedade de resiliência da borracha. Tem a finalidade de analisar a capacidade do material em reter suas propriedades elásticas (CTB, 2018; MORRELL *et al*, 2003).

#### 4.4.1.4 Compressão

De acordo com a norma ASTM D575, o ensaio de compressão para elastômeros é utilizado principalmente para se determinar as características do material quando submetidos a forças de compressão. A norma disponibiliza dois métodos para análise: Método A – Quando se avalia a força necessária para uma deflexão específica. Método B – Quando a força compressiva é pré-determinada e a deflexão resultante é medida.

Os ensaios de compressão para esta pesquisa foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Ulbra. No início dos ensaios, os dois primeiros ciclos de compressão ocorrem para que se condicionem os corpos de prova à aplicação da força, sendo a leitura de força ou deflexão tomada somente a partir da terceira aplicação da força. Foram utilizados 5 corpos de prova de cada amostra analisada, condicionados à umidade controlada por 24h antes dos ensaios. O método utilizado foi o método A, com compressão estabelecida em 25%, em um Equipamento Universal de Ensaio, marca EMIC, com célula de carga com capacidade de 200kN, a uma taxa de deflexão de 12 mm/min.

## 4.4.2 Ensaio físicos

### 4.4.2.1 Análise granulométrica

Orientada pela norma NBR 7217, esta análise possibilita que seja determinada a distribuição granulométrica do material, ou seja, ela indica a fração (ou percentual) em peso que cada porção específica de tamanho de grãos representa na massa total da amostra. Cada peneira utilizada possui uma malha com tamanho de abertura específico e são empilhadas de modo que a abertura da malha cresça de baixo para cima.

Uma vez que o processo de peneiramento seja concluído, deve-se realizar os cálculos de cada fração, conforme Equação 2:

$$\Delta\varphi = \frac{m_i}{m_t} \quad (2)$$

$\Delta\varphi$  = Fração em massa de material retido

$m_i$  = Massa retida na peneira (g)

$m_t$  = Massa total (g)

Com as frações definidas, pode-se construir a curva de distribuição granulométrica, que evidencia os tamanhos de grãos que compõem o material.

### 4.4.2.2 Densidade

O ensaio de densidade é utilizado para se avaliar mudanças físicas no material. Foi realizado no Centro Tecnológico de Polímeros (SENAI CETEPO), situado na cidade de São Leopoldo – RS, conforme a norma ISO 2781:2008/Amd. 1:2010 – Método A, utilizando as amostras dos corpos de prova dos compostos obtidos. Antes do ensaio os corpos de prova foram pré-condicionados por 24 horas em condições ambientais de laboratório de 23°C e umidade relativa de 50%.

#### 4.4.2.3 Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza seguiu a norma ASTM D2240, em ambiente controlado de temperatura e umidade. Foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Ulbra, onde utilizou-se o equipamento Durômetro de marca Woltest, modelo SD 300. Para cada amostra de espessura mínima de 6mm foram obtidas 5 leituras de dureza Shore A.

#### 4.4.2.4 Análise de absorção de água

A análise de absorção de água foi realizada no Laboratório Químico da Universidade Luterana do Brasil. Esta análise se faz importante pois, uma vez que o material seja utilizado para alguma aplicação que possa vir a entrar em contato com intempéries ou soluções aquosas, como o caso de pisos industriais, a umidade absorvida pode afetar as demais propriedades do material, como propriedades elétricas e mecânicas. A presença de umidade também interfere nas características do processamento do composto, podendo resultar em bolhas, manchas e estrias na peça moldada. Outro ponto importante a ser ressaltado é que, em contato com umidade, alguns materiais poliméricos tendem a inchar e gerar tensões residuais no produto (BOUCHONNEAU *et al*, 2010).

Foram separados dois corpos de prova para cada amostra de material. Os mesmos foram analisados segundo o método gravimétrico, que ocorre a partir do acompanhamento da evolução das massas das amostras imergidas.

O aumento da massa das amostras é calculado com base em sua massa inicial e com o tempo de imersão. Utiliza-se a Equação 3 para o cálculo.

$$\% \text{ de ganho de massa do CP} = \frac{m_t - m_i}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

$m_i$  = Massa inicial (g)

$m_t$  = Massa da amostra no tempo t (g)

As amostras ficaram imersas por 21 dias e, com os resultados obtidos, plotou-se as curvas de absorção de água em função do tempo.

#### 4.4.2.5 Análise Colorimétrica

Após o processo de envelhecimento acelerado, as amostras foram submetidas ao ensaio de Colorimetria. O mesmo foi realizado no Laboratório de Polímeros da UFRGS onde foi utilizado o equipamento Spectro Guide Sphere Gloss n.6834 da marca BYK-Gardner, conforme norma ASTM D2244. O objetivo foi avaliar a modificação na coloração nos compostos, que pode ser ocasionada pelo processo de degradação durante a sua exposição aos raios UV. Foram realizadas três medições para cada amostra de material.

### 4.2.3 Análise térmica

#### 4.2.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Luterana do Brasil, em Canoas-RS. Seguiu a norma ASTM E-1131, com método de decomposição até 900°C com taxa de aquecimento de 20°C/min. O equipamento utilizado para a análise é da marca TA Instruments, modelo 2050.

### 4.2.4 Análise morfológica

#### 4.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta análise foi realizada no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais na Universidade Feevale, em Novo Hamburgo-RS. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura de marca Jeol, modelo JSM-6510LV com 10kV e máquina metalizadora Desk V.

As amostras foram imersas em nitrogênio líquido e em seguida fraturadas. A superfície fraturada a ser analisada passou por um processo de pulverização catódica de ouro, criando uma camada metálica condutora de energia.

## 4.2.5 Análise química

### 4.2.5.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Sendo uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de materiais poliméricos, a Espectroscopia por Infravermelho, também chamada de FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, permite que sejam conhecidos importantes aspectos estruturais do material como grupos funcionais e algumas características configuracionais.

As análises de Espectroscopia por Absorção de Infravermelho foram realizadas pela técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR) com quatro varreduras para cada espectro, em um equipamento de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two, no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da FEEVALE, em Novo Hamburgo-RS. A faixa de absorção utilizada foi de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.2.5.2 Envelhecimento Acelerado por UV

Em geral, os polímeros orgânicos sofrem processos de degradação quando expostos às intempéries. A combinação de exposição à luz solar e oxigênio tendem a causar uma degradação fotooxidativa que compromete a vida útil dos produtos poliméricos. Os problemas de fotodegradação dependem diretamente da natureza química do material e tendem a causar tanto problemas estéticos quanto físicos como descoloração, fissuramento e opacidade, até mudanças em propriedades físico-químicas decorrentes de cisão de cadeias, variação de cristalinidade e reticulação.

A fim de investigar a degradação fotooxidativa de compostos poliméricos, é comum submeter estes materiais a exposições simuladas em laboratório, onde se provoca um envelhecimento artificial e acelerado através do uso de lâmpadas ultravioleta, umidade e temperatura. Desta maneira, procura-se obter uma representação de como seria o comportamento desse produto em exposição no ambiente natural.

Para análise das amostras utilizou-se um equipamento QUV marca Equilam e modelo EQUV, com 8 lâmpadas fluorescentes UVA e UVB, irradiância de 0,60

W/m<sup>2</sup>.nm, ciclos de 8 horas a 60°C, intercalados com ciclos de 4 horas de condensação à mesma temperatura.

#### **4.2.6 Análise de flamabilidade**

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Química da Feevale, em Novo Hamburgo – RS, conforme as técnicas descritas pela norma UL94. Os corpos de prova foram acondicionados a 23°C ± 2°C, e 50 ± 5% de umidade relativa do ar, por um período de 72h. Antes da realização dos testes, as amostras foram resfriadas em dessecador por 4h a temperatura ambiente. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada composição testada.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 RESULTADOS DA ETAPA 1 – ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO RESÍDUO DE PNEU (RP)

Na Etapa 1 foram realizados estudos para que fosse analisada a influência da granulometria do resíduo de pneu (RP).

#### 5.1.1 Propriedades térmicas

Em um primeiro momento foi realizada uma análise termogravimétrica com o RP, no intuito de investigar sua composição. A amostra utilizada para a análise foi a de 12 *mesh* e a curva termogravimétrica (TG) está mostrada na Figura 18, juntamente com a sua respectiva curva de derivada (DTG).

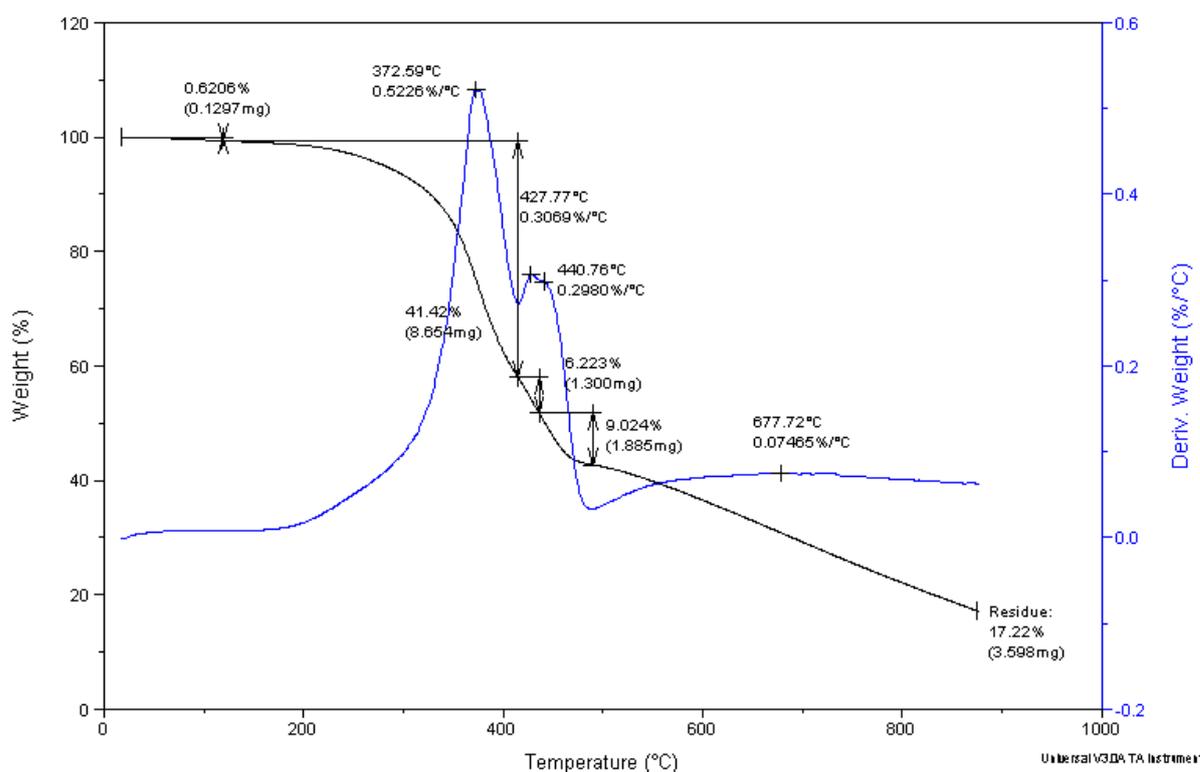


Figura 18– Curva termogravimétrica e derivada (DTG) da perda de massa da amostra de RP.  
Fonte: Autora, 2018.

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* (2017), a degradação que ocorre por volta dos 600°C refere-se, possivelmente, a presença de compostos inorgânicos. Além disso, também supõe-se que o resíduo sólido seja composto por carbono e enxofre, o que 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 relacionada à 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 (MAIA *et al*, 2015).

Menezes (2005) 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.

### **5.1.2 Propriedades físicas**

Para avaliar a distribuição granulométrica das amostras de resíduo de pneu, foram realizadas análises granulométricas, as quais estão apresentadas graficamente na Figura 19.

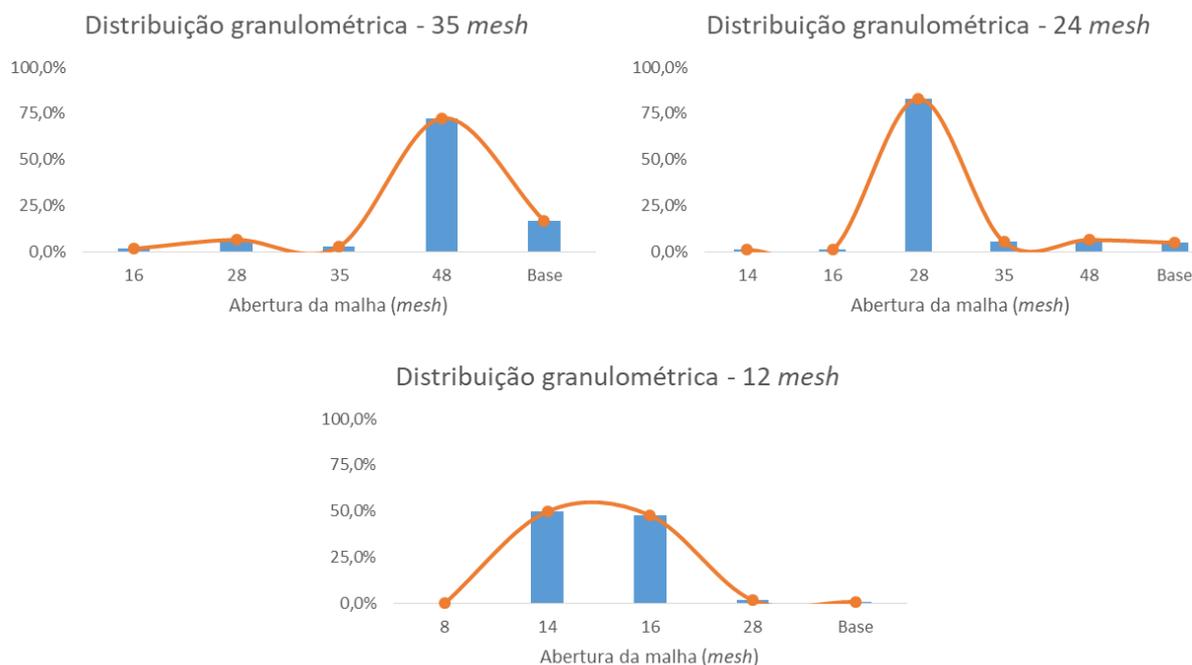


Figura 19– Curvas de distribuição granulométrica das amostras de RP.  
 Fonte: Autora, 2018

As curvas de distribuição granulométrica evidenciaram que as informações fornecidas pelo fabricante estavam de acordo com as amostras de material enviadas. A amostra comercial de código Plabor 100, de tamanho de grão de 35 *mesh*, possui 80% de seus grãos retidos entre as malhas 35 e 48 *mesh*. A amostra Plabor 200 ficou com 80% dos grãos retidos na malha de 28 *mesh*, enquanto que a amostra Plabor 800, que de acordo com o fornecedor possui tamanho médio de 12 *mesh*, obteve mais de 95% dos grãos retidos nas malhas 14 e 16 *mesh*.

Conforme já descrito anteriormente, para que fosse possível avaliar a influência do tamanho médio de grão de resíduo de pneu (35, 24 e 12 *mesh*) na densidade do composto com SEBS, fixou-se o teor de RP em 20%. Os resultados da análise de densidade das amostras estão mostrados na Figura 20.

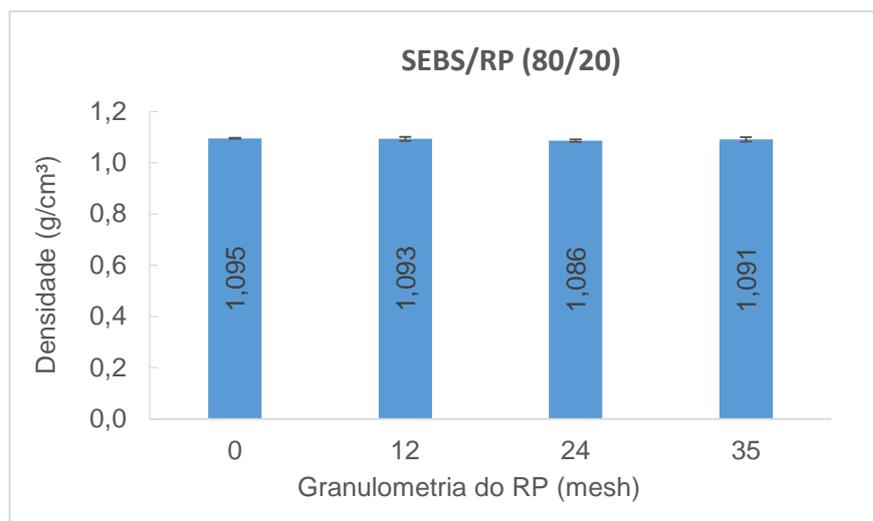


Figura 20– Resultado da análise de densidade das amostras da Etapa 1.  
Fonte: Autora, 2018.

Como observado na Figura 20, os valores de densidade ficaram bastante próximos. No propósito de avaliar estatisticamente os resultados, foi aplicado o método ANOVA nos valores obtidos para cada uma das amostras. Os resultados estão exibidos no Anexo A, e mostram que não há uma variação significativa das médias dentre as composições testadas em função da granulometria de RP.

A amostra de material virgem de SEBS informada pelo fabricante é de 1,10 g/cm<sup>3</sup>. Já as amostras de RP de 12, 24 e 35 *mesh*, de acordo com o fabricante, possuem densidades médias de 1,17 g/cm<sup>3</sup>. Esta proximidade entre as densidades dos componentes não causou variação na densidade final do composto, podendo se considerar os resultados coerentes com o esperado. A baixa densidade dos TPEs 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 (MOREIRA, 2008).

Uma outra propriedade avaliada foi a dureza das amostras em função da granulometria de resíduo de pneu incorporado. Na Figura 21 são mostrados os resultados do ensaio de dureza das amostras analisadas.

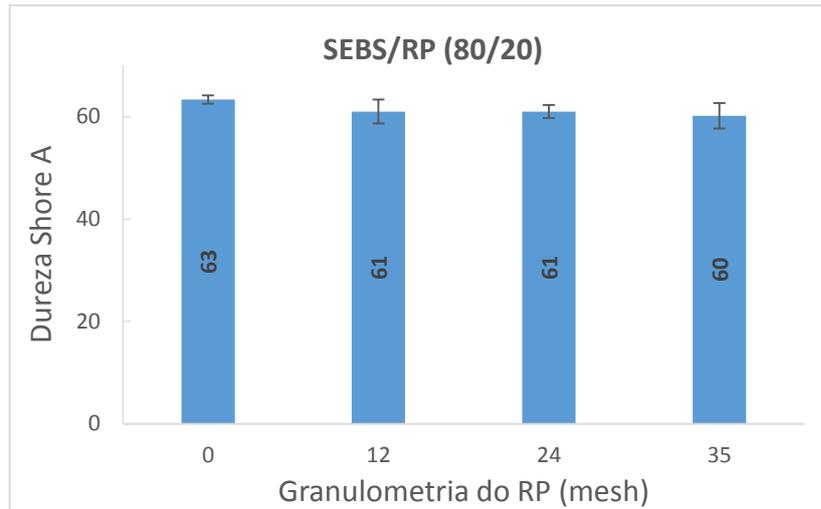


Figura 21– Resultado da análise de dureza das amostras da Etapa 1.  
Fonte: Autora, 2018.

Conforme análise ANOVA demonstrada no Anexo A, as proximidades dos valores de dureza mostraram que não há uma variação significativa dentre os compostos testados.

Nas pesquisas realizadas por Pessoa *et al* (2010), o qual também utilizou pó de borracha como carga em matriz de borracha natural, a dureza dos compostos diminuiu à 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, o resíduo de pneu tende a diminuir a dureza do SEBS devido a sua natureza elastomérica mais presente, em relação ao TPE. Neste sentido, os resultados estão em acordo como o que é apresentado na literatura.

Uma outra propriedade avaliada foi a absorção de água, já que a utilização como pisos industriais é uma possibilidade. Na Figura 22 têm-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 conseqüente geração de tensões residuais que tendem a sacrificar as propriedades mecânicas do material (WHITE; TURNBULL, 1994).

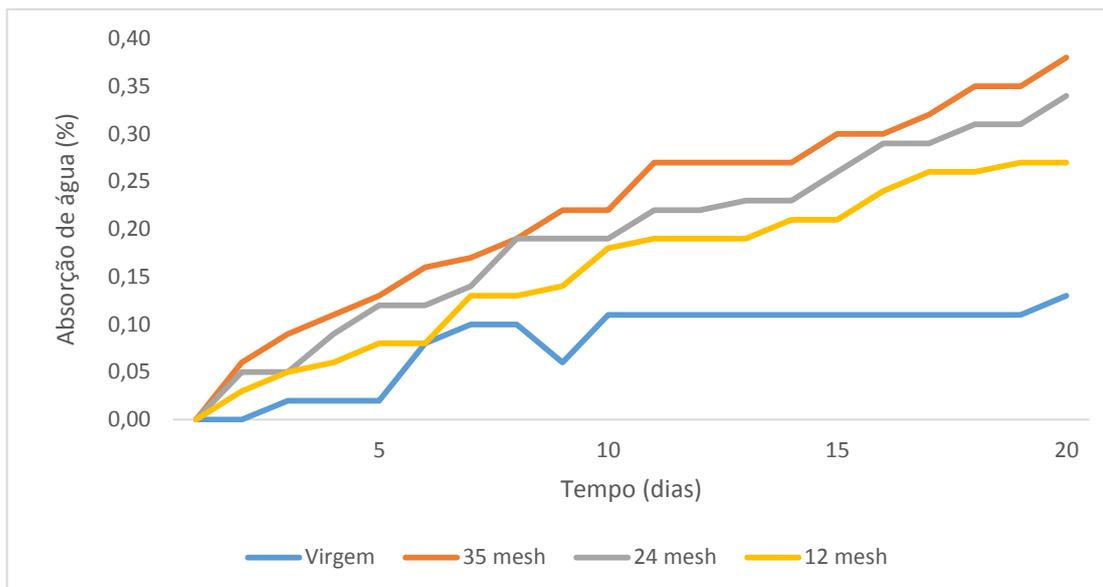


Figura 22- Análise de absorção de água para as amostras da Etapa 1.  
Fonte: Autora, 2018.

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 àquela composta por grânulos de RP de 12 mesh, ou seja, os grânulos de maior diâmetro médio. De acordo com Bouchonneau *et al* (2010), quanto maior for a área de contato da amostra, mais suscetível esta será à 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, uma vez que os poros do material podem ter ficado maiores com o aumento do grão. Assim, quanto maior for o grão, menor será sua área de contato com a matriz e conseqüentemente com a água. Os grãos menores, por terem uma maior área de contato com a matriz, tendem a absorver uma maior quantidade de água, principalmente nos interstícios, que podem servir de ponto de acúmulo.

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 *et al* (2010), 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.

### 5.1.3 Propriedades Mecânicas

Os resultados dos ensaios de resistência à abrasão das amostras avaliadas estão mostrados na Figura 23. 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.

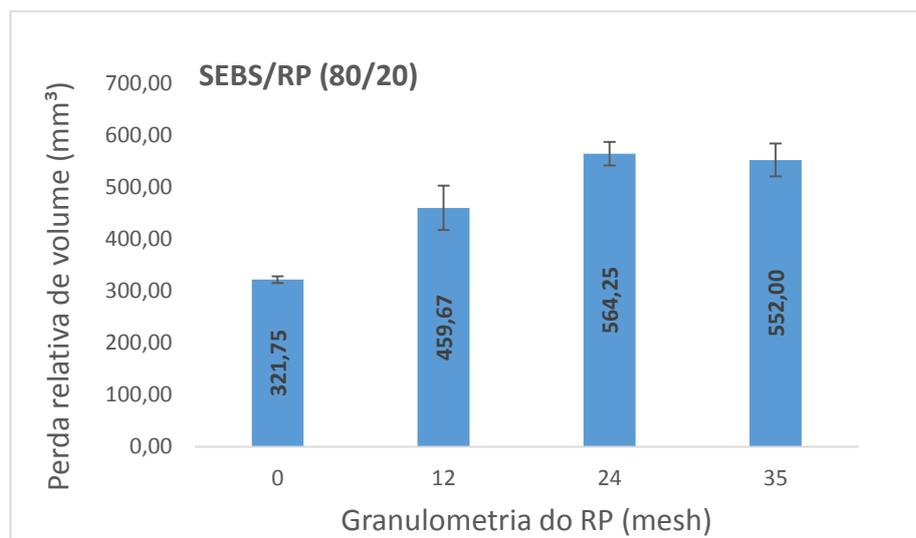


Figura 23 - Valores de perda relativa de volume das amostras da Etapa 1.  
Fonte: Autora, 2018.

Segundo Mark, Erman e Eirich (2005), a diminuição do tamanho de partícula da carga tende a resultar na melhoria de algumas propriedades mecânicas, dentre elas a de resistência a abrasão. O desgaste por abrasão ocorre através do “arrancamento” de partículas da amostra, de modo que remove parte da camada superficial, ocasionando redução de seu volume. De acordo com os resultados apresentados na Figura 23, ao contrário do que foi elucidado pelos autores, a amostra que forneceu a melhor resistência à 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 de grão. 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 (ARAYAPRANEE, 2012).

Realizou-se também o ensaio de Deformação Permanente à Compressão – DPC, cujos resultados estão mostrados na Figura 24.

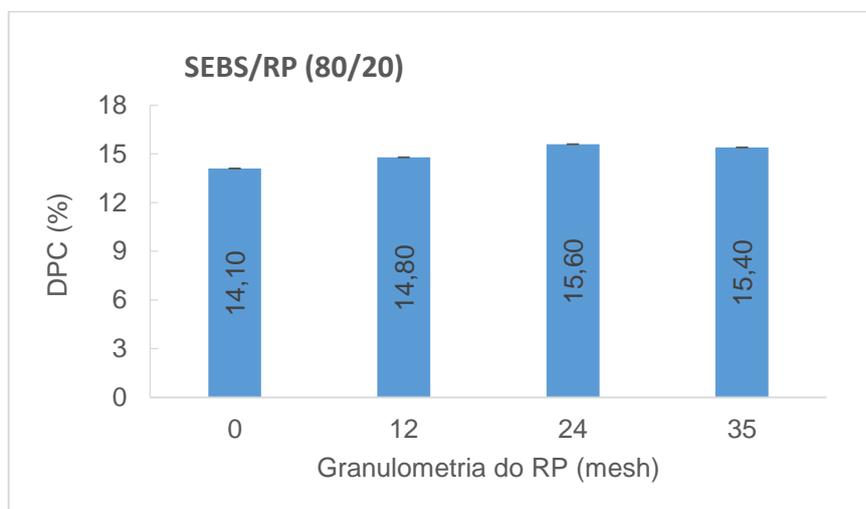


Figura 24– Resultados de DPC com diferentes granulometrias de RP  
Fonte: Autora, 2018.

Conforme pode ser observado na Figura 24, quando comparados os resultados obtidos das amostras com RP em relação ao resultado mostrado pelo SEBS puro pode-se observar que a presença de RP de 24 e 35 *mês* interferiu na deformação plástica do composto, visto que aumentou a deformação residual após a compressão. A granulometria de 24 *mesh* foi a que mostrou maior influência, aumentando a deformação residual em 10,6%. Em contrapartida, a granulometria de 12 *mesh* mostrou um resultado estatisticamente igual ao do SEBS puro, viabilizando sua utilização sem perda significativa desta propriedade.

Os resultados obtidos com o ensaio de tração, que incluem tensão de ruptura, % de deformação e módulo elástico em 100% estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de tração das amostras da etapa 1

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	% de Deformação	Módulo de elasticidade 100% (MPa)
SEBS	3,85±0,3	295±6,6	3,74±0,1
SEBS/RP-12 mesh	2,63±0,2	240±25,8	2,35±0,3
SEBS/RP-24 mesh	2,50±0,1	226±14,0	2,13±0,2
SEBS/RP-35 mesh	2,51±0,1	235±13,1	2,27±0,1

Fonte: Autora, 2018.

Nos resultados apresentados, pode-se observar que a tensão de ruptura diminui com a presença de resíduo de pneu. Isto ocorre, possivelmente, pela origem de pontos de maior concentração de tensões provenientes da presença do resíduo de borracha. Estes acúmulos podem ser responsáveis pelo início de trincas que acarretam a ruptura do material. Os resultados obtidos para as amostras de tamanho 24 e 35 *mesh* podem ser considerados estatisticamente iguais. Entretanto, a amostra de 12 *mesh*, referente ao maior tamanho médio de grão, mostrou-se, de entre 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 (ZULKEPLI; ISMAIL; RASHID, 2009). O percentual de deformação está relacionado com as descontinuidades e imperfeições do composto, além de estar também correlacionado com a adesão e compatibilidade entre a carga e a matriz polimérica. Uma boa adesão é fundamental para garantir que os esforços mecânicos sejam distribuídos uniformemente no material, evitando pontos de elevada tensão que possam vir a fragilizar a matriz e causar a ruptura do material mais facilmente.

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 (2009), 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.

#### **5.1.4 Propriedades Morfológicas**

Com o propósito de avaliar a interação entre as fases contínua e dispersa, são mostradas na Figura 25 as micrografias da superfície de fratura das amostras com RP de 12 $mesh$  (A e B, maior tamanho) e 35 $mesh$  (C e D, menor tamanho).

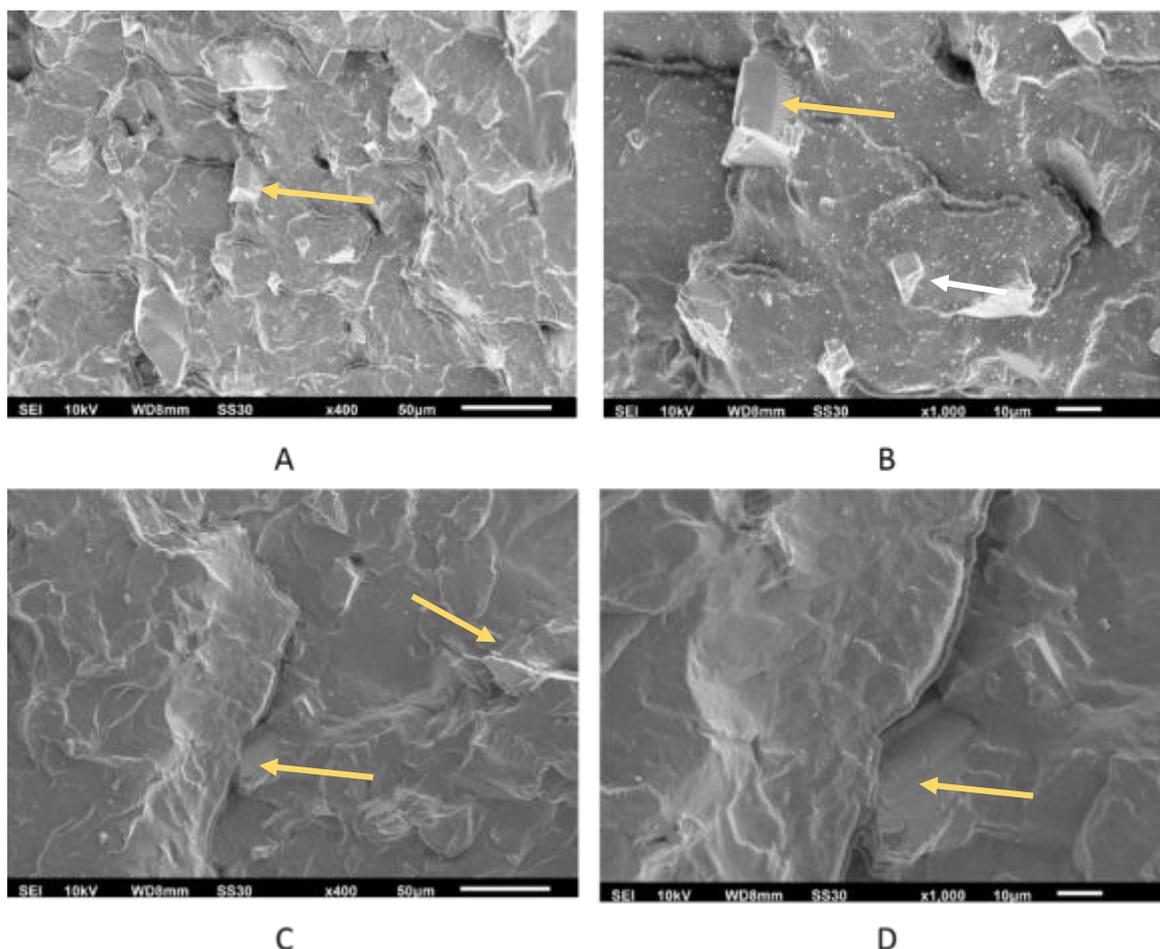


Figura 25– Imagens de MEV da amostra com (A) 20% de RP 12 mesh com ampliação de 400x (B) 20% de RP 12 mesh com ampliação de 1000x (C) 20% de RP 35 mesh com ampliação de 400x (D) 20% de RP 35 mesh com ampliação de 1000x.

Fonte: Autora, 2018.

É possível observar nas imagens da amostra com RP 12 mesh que há uma boa dispersão das partículas de RP. Não são observados acúmulos de resíduos de pneu e/ou distâncias excessivas entre os mesmos que pudessem indicar uma ausência de uniformidade em sua distribuição. Entretanto, é possível verificar uma grande variação no tamanho das partículas. Esta variação pode ser decorrente do processo de moagem do composto após a homogeneização, visto que nas análises granulométricas não ficou evidente nenhuma disparidade tão intensa. Durante o processo de moagem, algumas partículas maiores são preservadas, enquanto que outras, com o impacto no tambor interno do moinho, geram grãos menores.

A visibilidade do RP de 35 mesh é quase imperceptível. Percebem-se apenas pequenos grãos em algumas regiões da imagem. Podem haver acúmulos em determinadas regiões da matriz que também podem dificultar a identificação das

partículas nas micrografias, fato que também justifica a queda nas propriedades mecânicas analisadas anteriormente. As imagens sugerem a ausência de porosidade na superfície, bem como não fica nítida a presença de imperfeições que poderiam vir a justificar a presença de ar no interior do composto (ARAUJO et al, 1997).

Após as discussões a respeito dos 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. Ainda que a presença da carga, em comparação com a amostra virgem de SEBS, tenha causado uma queda nas propriedades de resistência a abrasão e tensão de ruptura, as propriedades de dureza e DPC não sofreram alterações significativas. Além disso, a absorção de água permaneceu indicando baixos índices e as micrografias não apresentam características sólidas que possam comprovar a incompatibilidade dentre as fases.

## 5.2 RESULTADOS DA ETAPA 2 – ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE RESÍDUO DE PNEU (RP)

Posteriormente a definição da granulometria de RP a ser utilizada, iniciou-se o desenvolvimento das amostras da Etapa 2, onde o objetivo foi avaliar a influência do teor de resíduo de borracha variando-se sua concentração em 10, 20 e 30% em relação à massa de SEBS. Nesta etapa, a granulometria do RP foi fixada em 12 *mesh*. Os ensaios físicos, mecânicos e morfológicos foram realizados novamente com as novas amostras e comparados com os resultados obtidos na Etapa 1 para que fosse possível avaliar a relação do teor de RP com as propriedades finais do composto.

### 5.2.1 Propriedades físicas

Na Figura 26 são mostradas as densidades de cada uma das composições analisadas. Percebe-se que as amostras permaneceram com as densidades bastante próximas, não havendo nenhuma alteração significativa em seus valores.

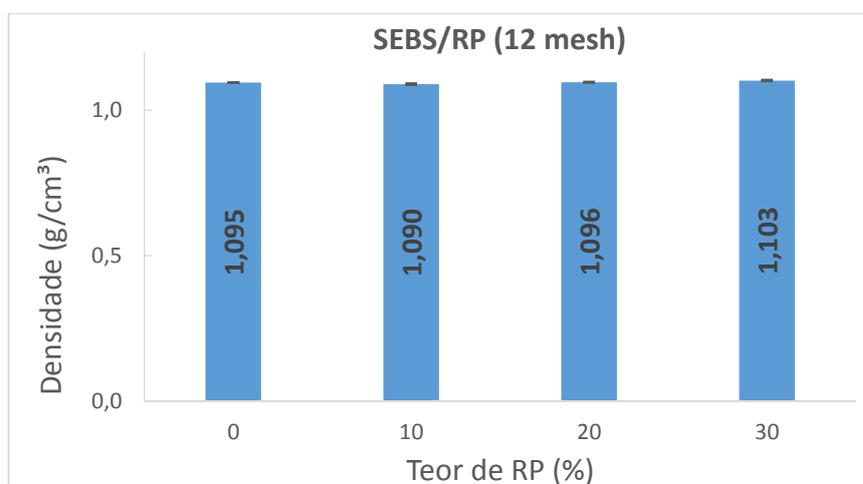


Figura 26–Densidade das amostras da Etapa 2 em função do teor de RP.  
Fonte: Autora, 2018.

Apesar da peculiaridade do resíduo de pneu poder ser constituído por até três outros tipos de borracha, como NR e SBR, estes materiais possuem densidades, em geral, bastante próximas. A densidade de um composto é consequência basicamente de sua composição química e morfologia. As cargas, como o resíduo de pneu, possuem geralmente densidades de até 4,5 g/cm<sup>3</sup>. Cargas em formas de pó, com densidades abaixo de 0,2g/cm<sup>3</sup> costumam prejudicar a processabilidade do material devido à possibilidade de ocorrer obstrução pela presença ar. Em alguns casos, a presença de carga pode acarretar efeitos sobre a cristalinidade do material polimérico, pois pode ocasionar reações de nucleação. Seu tamanho e sua forma estão diretamente relacionados ao empacotamento das moléculas, o que influencia nas propriedades mecânicas do material, inclusive em sua densidade (DROBNY, 2014).

Os resultados mostrados na Figura 27, referentes aos valores médios de Dureza das amostras com 0, 10, 20 e 30% de RP em matriz de SEBS, foram avaliados mediante análise estatística pelo método ANOVA. Os resultados da ANOVA, demonstrados no Anexo B, comprovaram que não se podem considerar os valores de densidade iguais, ainda que sejam próximos, ou seja, considera-se que as diferenças são significantes em pelo menos uma das composições testadas.

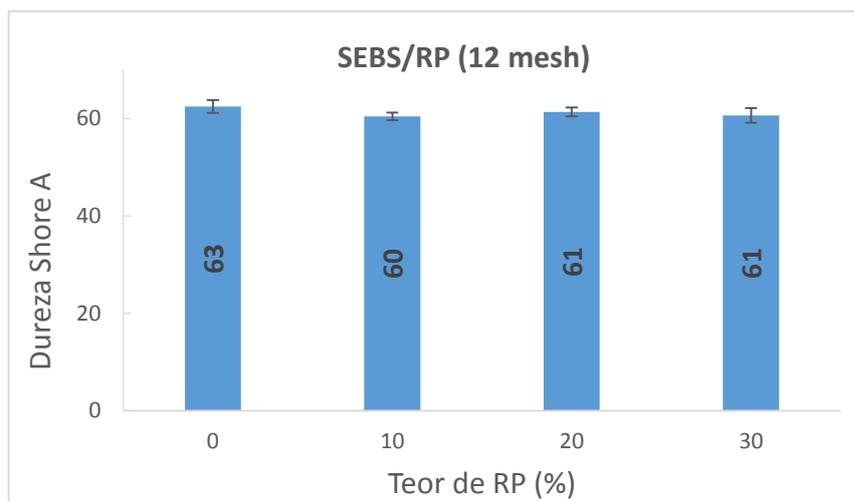


Figura 27– Resultados de dureza das amostras em função do teor de RP.  
Fonte: Autora, 2018.

Segundo Canaud *et al* (2001), o fato dos valores de dureza das amostras com RP terem se mantidos próximos e sem alterações significativas, conforme análise ANOVA detalhada no Anexo B, possibilita que se admita que não houveram modificações nas estruturas das ligações cruzadas dos polímeros durante seu processamento, uma vez que, segundo os autores, 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.

Em contrapartida, em relação ao SEBS puro, Luna *et al* (2017) sugerem que a presença de resíduos infusíveis dispersos na matriz polimérica tendem a assumir o comportamento de cargas flexíveis, reduzindo a dureza do composto final. Resultado semelhante foi encontrado por Farzad, Hassan e Piah (2013), que também encontraram resultados de dureza menores em compostos de PP e EPDM em comparação ao PP puro.

Assim como na Etapa 1, também foi avaliada nesta segunda etapa, a capacidade de absorção de água das amostras de SEBS com 10, 20 e 30% de resíduo de pneu. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 28.

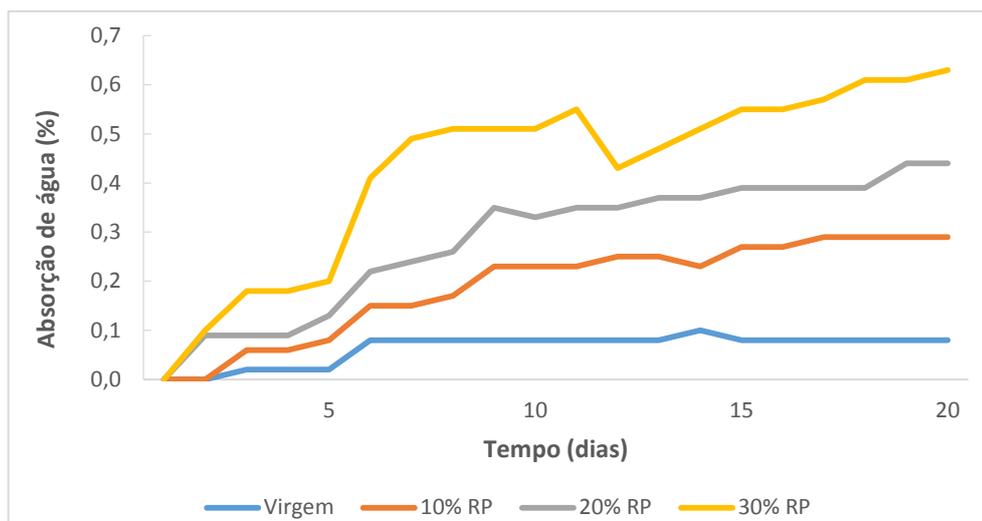


Figura 28- Percentual de absorção de água das amostras de SEBS/RP.  
Fonte: Autora, 2018.

Assim como na Etapa 1, a amostra de composição única de SEBS foi a que absorveu o menor percentual de água durante os 20 dias de análise. 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 superfície e nos interstícios entre os poros do material. (BOUCHONNEAU *et al*, 2010).

As amostras utilizadas nas análises de absorção de água foram também submetidas ao ensaio de dureza, no intuito de avaliar um possível impacto na microestrutura causado pelo preenchimento dos poros do material pela água. Conforme esperado, uma vez que a absorção de água foi muito pequena, não houveram alterações nos resultados de Dureza, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparativo da Dureza dos materiais antes e após análise de absorção de água

% RP	Dureza Shore A (antes da absorção de água)	Dureza Shore A (após absorção de água)
0	62±1,3	62±1,4
10	60±0,8	60±0,9
20	61±0,9	60±0,9
30	60±1,5	61±2,6

Fonte: Autora, 2018.

## 5.2.2 Propriedades Mecânicas

Na Figura 29 são exibidos os resultados obtidos no ensaio de deformação permanente à compressão para os corpos de prova desta segunda etapa da pesquisa.

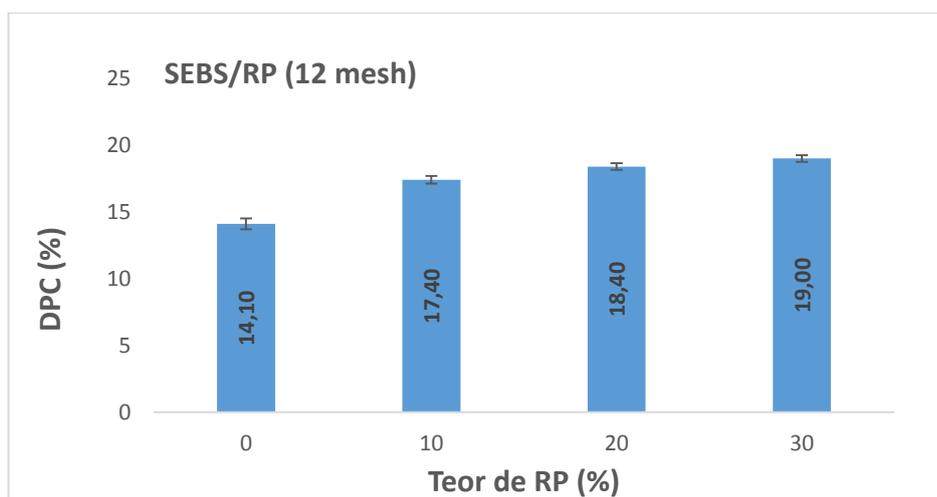


Figura 29– Resultados de DPC das amostras da Etapa 2.  
Fonte: Autora, 2018.

As amostras apresentaram um aumento na deformação residual proveniente da força de compressão. Uma vez que se está utilizando 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. Cabe-se ressaltar que a borracha que compõem o TPE, apesar de ter uma estrutura semelhante à da borracha vulcanizada, possui um número menor de ligações entre as cadeias, o que reduz o deslizamento de uma cadeia polimérica sobre a outra. O pó de borracha, oriundo da borracha vulcanizada do pneu, é um material reticulado com elevado número de ligações cruzadas e que possui deslizamento dificultado, 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 (SANTOS, 2005).

Os índices de resistência à abrasão das amostras desenvolvidas nesta segunda etapa estão exibidos na Figura 30.

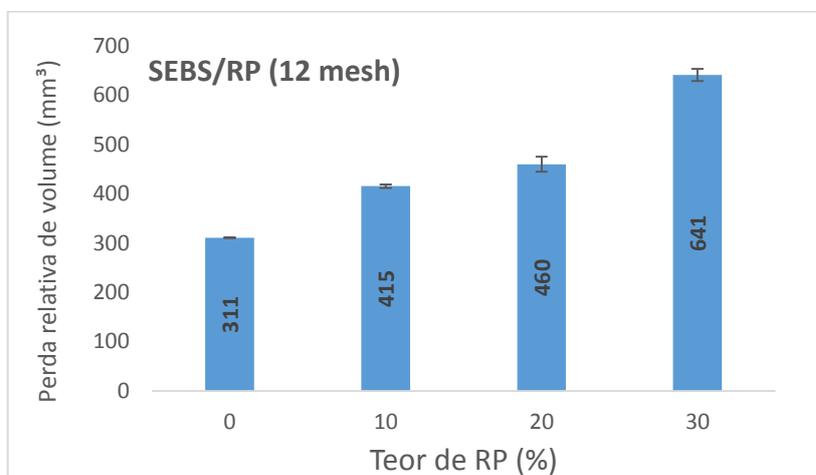


Figura 30 - Valores de perda relativa de volume por abrasão obtidos com as amostras desenvolvidas na Etapa 2.  
Fonte: Autora, 2018.

Como visualizado, 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* (2008), 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* (2014), que avaliaram 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.

Os resultados das análises realizadas a partir do ensaio de tração das amostras avaliadas na segunda etapa estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados de tração das amostras da Etapa 2

Amostra (% RP)	Tensão de ruptura (MPa)	% Deformação	Módulo 100% (MPa)
0	3,85±0,3	295±6,6	3,74±0,1
10	2,78±0,1	107±13,2	2,95±0,1
20	2,63±0,2	240±25,8	2,35±0,3
30	2,48±0,1	73±5,0	*

Fonte: Autora, 2018.

Os valores mostrados na Tabela 11 mostram que a Tensão de Ruptura do material é menor quanto maior for o percentual de RP da composição. Isto significa que a presença do resíduo de pneu torna o material menos resistente a ruptura, visto que necessita de uma tensão menor àquela 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 queda 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* (2014), 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 ou problemas de compatibilidade dos componentes.

De acordo com Araujo *et al* (1997), na adição de resíduo de pneu, um material tenaz e flexível, em uma matriz com domínios rígidos como os TPEs, os quais agem como pontos de reticulação, é característico que ocorra a perda na resistência à tração, sendo estas variações tão elevadas quanto forem os teores de borracha incorporados.

Para esta segunda etapa, avaliou-se a propriedade de compressão dos compostos, uma vez que para a aplicação em pisos a compressibilidade do material pode ser um agente limitante de seu uso. Na Figura 31 tem-se os resultados encontrados para cada umas das composições com 10, 20 e 30% de RP.

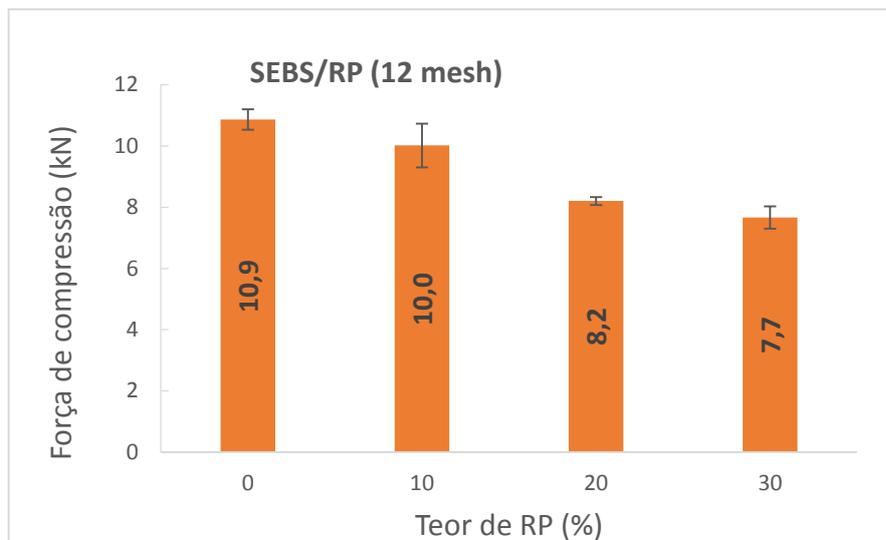


Figura 31– Resultados de compressão para os compostos da Etapa 2.  
Fonte: Autora, 2018.

Os resultados mostraram que os compostos que continham em sua composição a presença de resíduo de pneu necessitaram de uma menor força de compressão para a deformação de 25% de seu volume original. O composto com 10% de RP foi o que apresentou o melhor resultado em relação a amostra pura de SEBS.

### 5.2.3 Propriedades Morfológicas

As imagens obtidas a partir do uso de Microscópio Eletrônico de Varredura estão mostradas nas Figuras 32 e 33.

Verifica-se a presença de pequenos vazios na superfície das amostras de 20 e 30% de RP. Estes vazios podem representar problemas de homogeneização entre as fases e/ou a presença de ar no interior do material. Nas ampliações de 1000x (Figura 33) nota-se que, assim como na Etapa 1, há uma grande variação no tamanho de partículas de RP.

Esta variação também foi encontrada por Araujo *et al* (1997), que identificou uma grande variação nas dimensões médias de partículas de resíduo de pneu em matriz de poliestireno. Entretanto, não é percebida a presença de trincas, característica de cargas com tamanhos de grãos variáveis, que podem dissipar-se gerando falhas internas no material e que tendem a interferir negativamente nas propriedades mecânicas do composto (PESSOA, 2012).

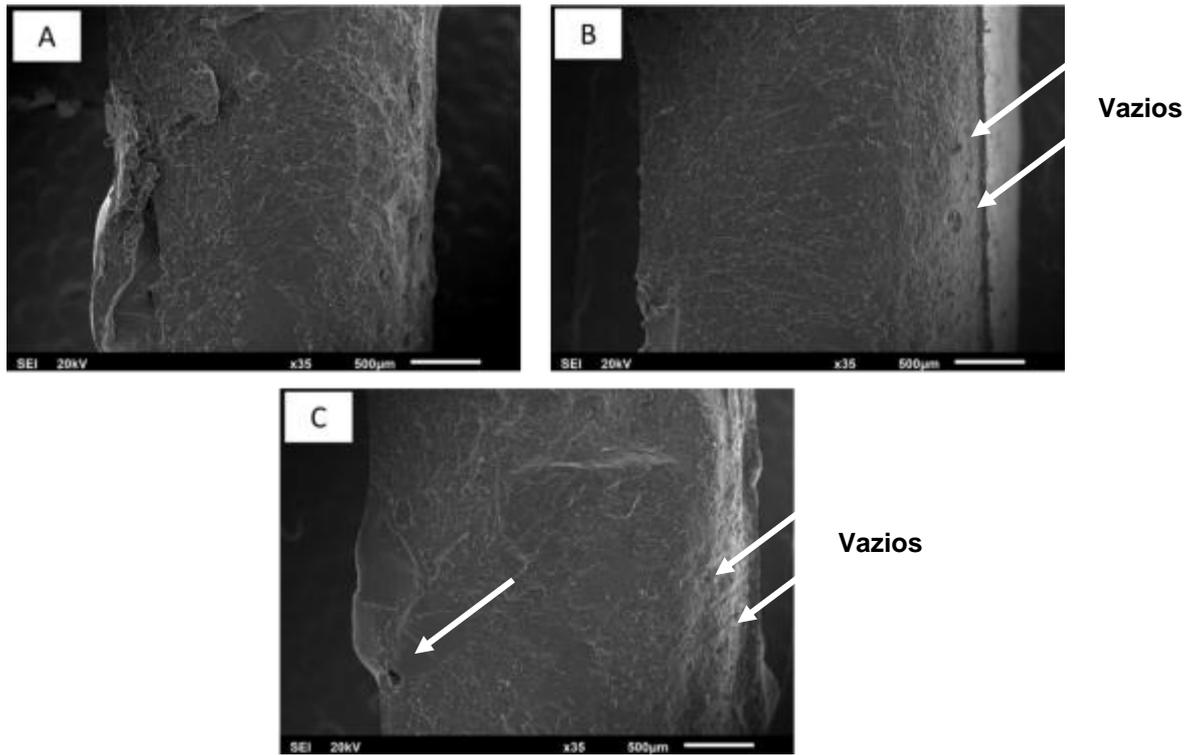


Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 35x da superfície de fratura das amostras com: (A) 10% de RP 12 mesh (B) 20% de RP 12 mesh (C) 30% de RP 12 mesh.  
 Fonte: Autora, 2018.

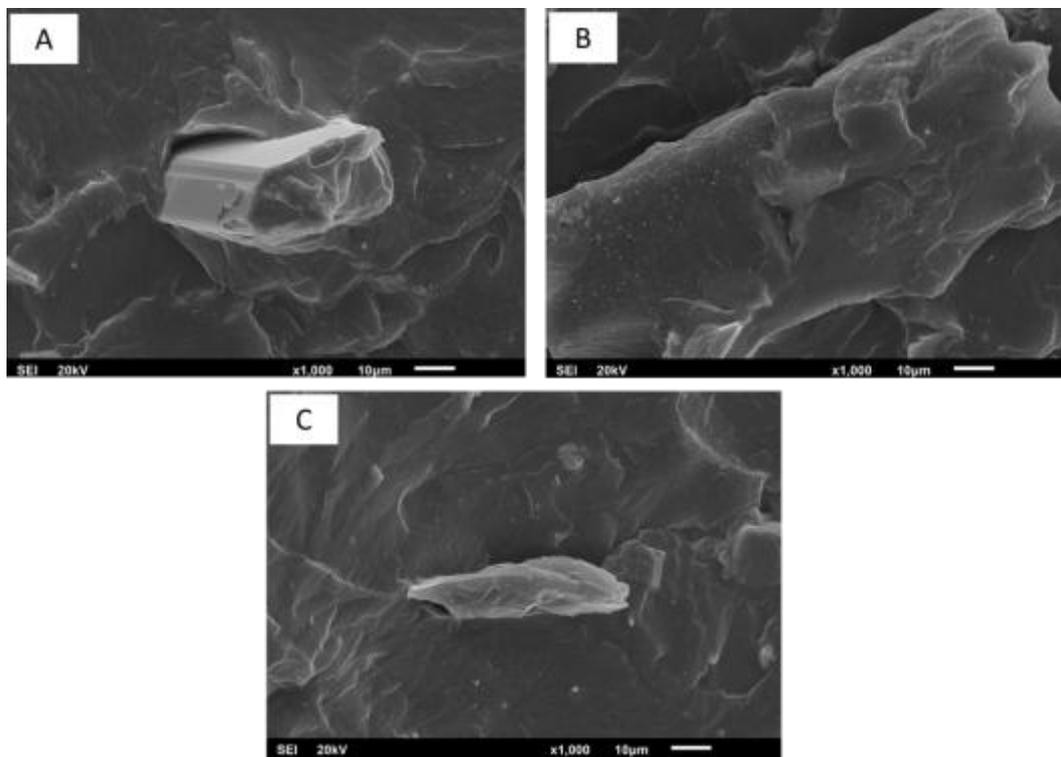


Figura 33- Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000x da superfície de fratura das amostras com: (A) 10% de RP 12 mesh (B) 20% de RP 12 mesh (C) 30% de RP 12 mesh.  
 Fonte: Autora, 2018.

Na imagem (A) da Figura 32, também é possível identificar problemas na compatibilização entre as superfícies do grão de RP e o TPE através da presença de fissuras, ou seja, locais porosos com baixa aderência da carga com a matriz. Observa-se que algumas partículas de RP possam ter sido arrancadas da matriz, o que demonstra uma compatibilidade fraca entre as fases com baixa resistência interfacial.

Tanto na Etapa 1 quanto na Etapa 2 foram percebidas nas imagens obtidas com MEV, a presença de micropartículas na superfície do material. Estas micropartículas podem ser oriundas do processo de moagem de pneus inservíveis, podendo ser correspondentes a partículas metálicas próprias da composição do pneu.

Em virtude dos resultados mostrados neste capítulo é possível concluir que a composição com 10% de RP foi a que apresentou os melhores resultados quanto as propriedades físicas, mecânicas e morfológicas. Sendo assim, fixou-se a granulometria de 12 mesh e teor de 10% de RP para a próxima etapa, onde foi avaliada a presença e o teor de alumina tri-hidratada e seu potencial como retardante de chama.

### 5.3 RESULTADOS DA ETAPA 3 – ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ALUMINA TRI-HIDRATADA (ATH)

Para a análise de alumina tri-hidratada como potencial agente retardante de chama foram utilizados os teores de 2,5; 5,0 e 7,5% de ATH em massa de SEBS/RP. Após os resultados obtidos nas duas etapas anteriores, foram utilizados resíduos de pneu de granulometria 12 mesh e concentração de 10% em massa para todas as amostras desta terceira etapa.

Sabe-se que, ao contrário de grande parte dos aditivos para polímeros, um dos fatores limitantes para o uso de retardantes de chama é sua interferência no desempenho da matriz polimérica. Conforme já mencionado, para se atingir o resultado esperado de retardância de chama, deve-se utilizar altas concentrações de ATH, fato que contribui na queda de importantes propriedades mecânicas e químicas (GACHTER, 1993; TROITZSCH, 2004). Devido a esse fato, optou-se nesta

pesquisa por avaliar o comportamento antichama de teores baixos de alumina, característicos de aditivos poliméricos.

### 5.3.1 Propriedades físicas

Os resultados relacionados à densidade das amostras desenvolvidas nesta terceira etapa estão mostrados na Figura 34.

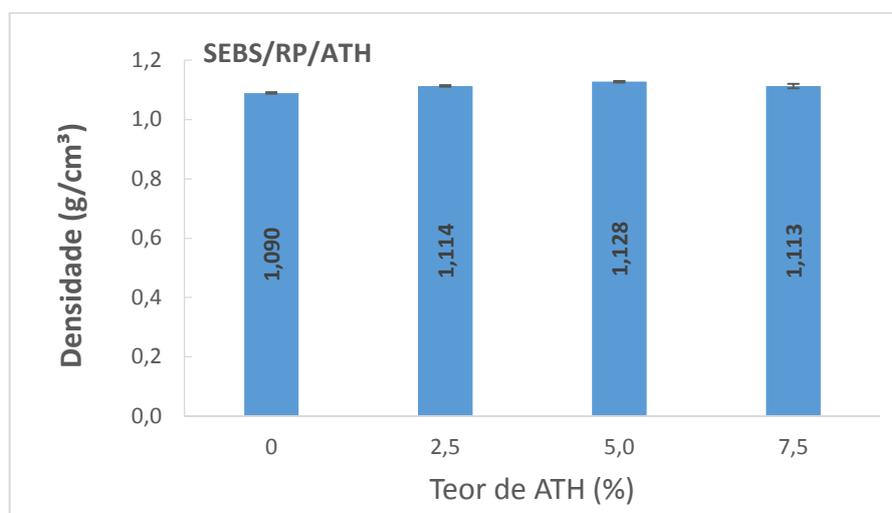


Figura 34– Densidade dos compostos da Etapa 3.  
Fonte: Autora, 2018.

Os resultados obtidos com a análise de densidade dos compostos desenvolvidos na Etapa 3 foram avaliados mediante técnica estatística ANOVA (Anexo C). Verificou-se que as diferenças são significativas em pelo menos uma das composições testadas. Entretanto, percebe-se que não há uma linearidade desta variação em função de seu teor, visto que há pequenas oscilações dentre as três amostras desenvolvidas com a presença da carga mineral. Deve-se ponderar ainda que o desvio padrão das amostras com ATH torna seus resultados próximos, apresentando uma média de 1,118 g/cm<sup>3</sup>, ou seja, cerca de 2,6% superior em relação a amostra sem a presença do aditivo.

Na Figura 35 são apresentados os resultados do ensaio de Dureza Shore A. Os resultados demonstram que a alumina tri-hidratada causou uma diminuição na dureza do material. Esta diminuição não mostrou relação com o teor de ATH, visto que as três composições se mantiveram com valores muito próximos de Dureza.

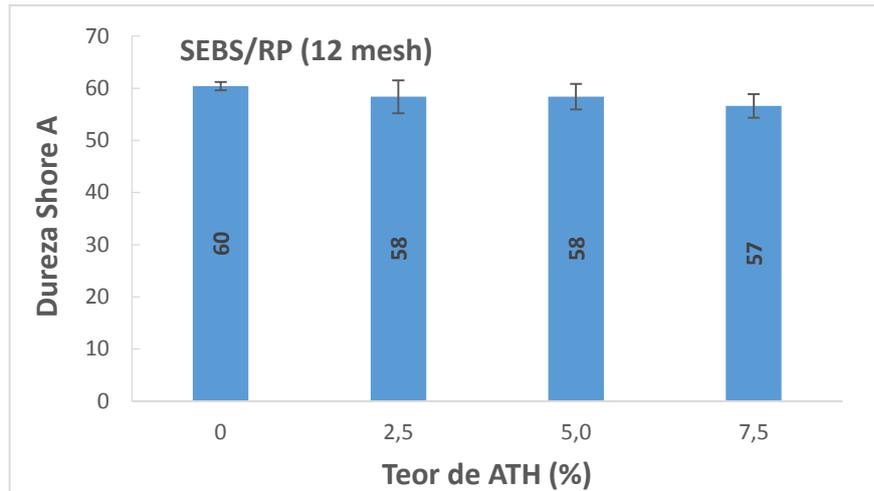


Figura 35 - Resultados de Dureza Shore A dos compostos desenvolvidos na Etapa 3.  
 Fonte: Autora, 2018.

Na maioria dos estudos realizados com base na adição de ATH em matriz polimérica, a carga mineral causou um aumento na dureza dos compostos. Entretanto, percebe-se que em todos estes estudos o percentual em massa de ATH é superior a 25%, podendo alcançar índices de até 60%. Arfiana (2017) comenta que a dispersão das partículas minerais na estrutura do polímero aumenta a dureza do material e, além disso, o local em que o penetrador aferiu a dureza do composto pode variar de acordo com a densidade de partículas minerais no local, encontrando ou não uma maior resistência e conseqüentemente alteração na dureza. Considerando-se a análise estatística mostrada no Anexo C, conclui-se que não houve variação significativa na dureza dos compostos avaliados nesta etapa.

Na Figura 36 estão mostradas as curvas de absorção de água obtidas após 21 dias de imersão.

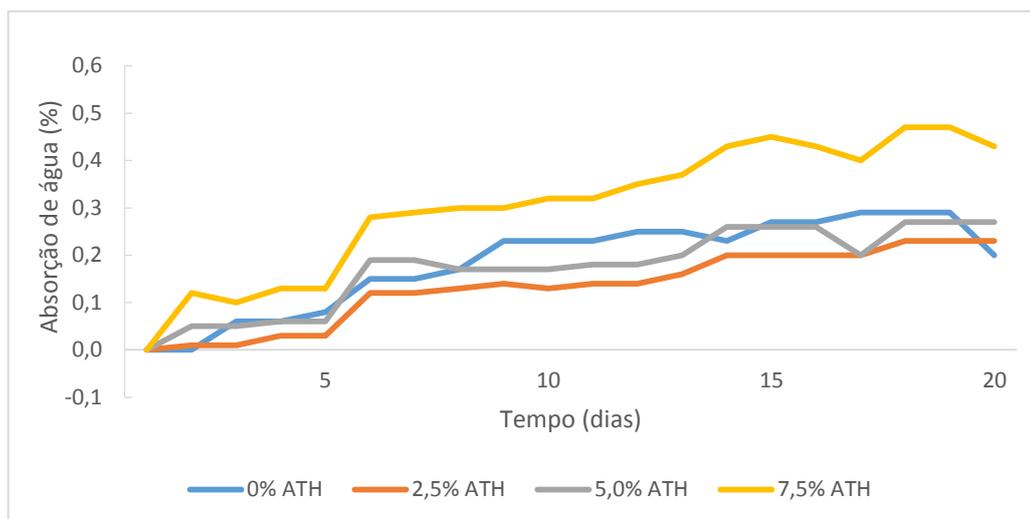


Figura 36– Resultados de absorção de água após 21 dias de análise das amostras da terceira etapa.  
Fonte: Autora, 2018.

Observa-se que a amostra constituída por 2,5% de alumina teve o melhor resultado, superando inclusive àquela sem qualquer teor de alumina. As amostras sem e com 5,0% de alumina mantiveram-se com valores bastante próximos, intercalando os pontos de maior absorção. O teor de 7,5% de ATH, por sua vez, apresentou a maior absorção durante todo o período de 21 dias, fato que pode ser explicado pela presença de bolhas no interior do composto, conforme visto nas imagens microscópicas, que podem servir como pontos de acúmulo para a água absorvida. Este comportamento hidrofóbico nas amostras de 2,5 e 5,0% pode ser explicado por sua baixa tensão superficial, que tende a repelir as gotículas de água. Resultados semelhantes foram encontrados por Ribeiro et al (2013), que em sua pesquisa constatou que quanto maior a concentração de alumina, menor o percentual de absorção de água. Uma vez que, nos resultados da Figura 36 não se observa uma relação direta entre o teor de alumina e o percentual de absorção de água, devem ser levados em conta problemas com a adesão e a compatibilização dos componentes do composto final, que tendem a provocar vazios e falhas na estrutura interna do material, que podem também servir para o acúmulo de água absorvida.

### 5.3.2 Propriedades Mecânicas

A propriedade de Deformação Permanente a Compressão também foi avaliada, conforme Figura 37.

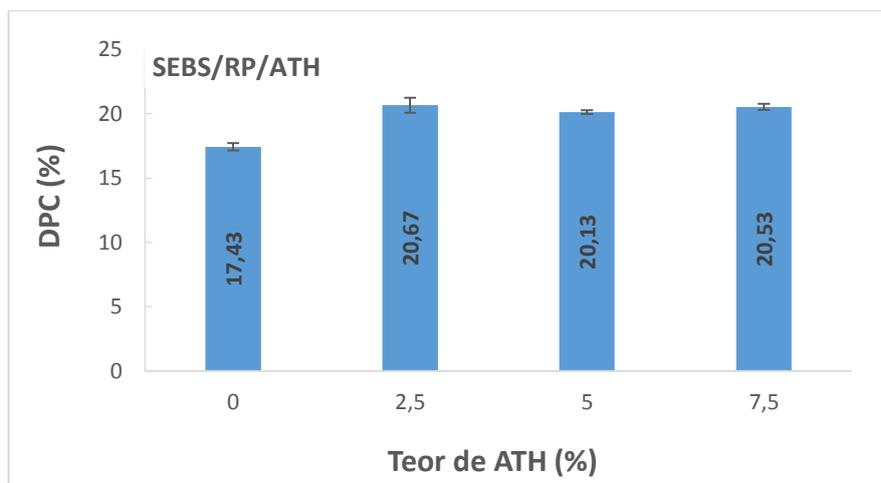


Figura 37– Resultados de DPC dos compostos desenvolvidos na Etapa 3.  
Fonte: Autora, 2018.

Considerando-se os desvios padrões, não são mostradas variações significativas entre as amostras com ATH. Em contrapartida, avaliando-se o resultado obtido para o composto constituído somente por SEBS e RP, percebe-se que a presença da carga mineral causou um aumento na deformação das amostras. Estes resultados são justificados pela menor flexibilidade das cadeias poliméricas devido a presença da carga (Martins *et al*, 2002).

Na Figura 38 estão exibidos os valores de perda relativa de volume encontrados para cada uma das amostras no ensaio de abrasão.

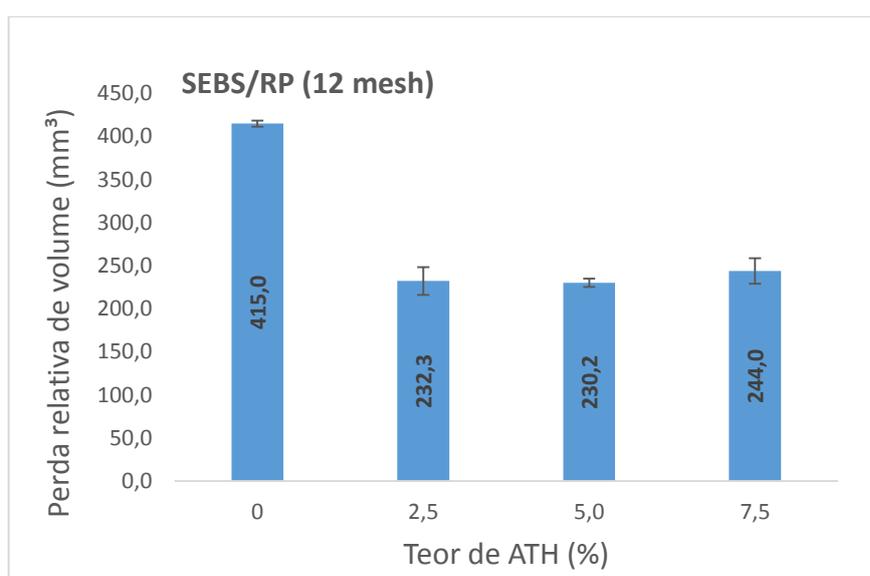


Figura 38 - Perda relativa de volume por abrasão de cada uma das amostras da Etapa 3.  
Fonte: Autora, 2018.

A presença de alumina aumentou significativamente a resistência à abrasão dos materiais. A amostra com teor de 5% de ATH foi a que apresentou o melhor resultado, já que obteve um índice 54,5% menor de perda de volume por abrasão do que àquele encontrado na amostra sem a presença de ATH. Uma das propriedades mais atrativas da alumina é a sua resistência à abrasão. De acordo com Silva *et al* (2014), sua alta resistência à abrasão aliada à sua resistência química faz desta carga mineral ser indicada para ser utilizada em ambientes agressivos. Entretanto, a presença de ATH costuma proporcionar baixos rendimentos para resistência a tração, flexão e impacto. A alumina também costuma ser utilizada para recobrimentos de materiais e é capaz de reter algumas propriedades mecânicas de polímeros que sofrem o processo de envelhecimento.

Para o ensaio de abrasão, utilizou-se os corpos de prova padrão do ensaio de compressão e cortou-se as amostras circulares com o auxílio de uma faca de corte. Para fins de comparação do volume perdido após o ensaio, recolocaram-se as amostras circulares novamente no molde inicial utilizado para o corte. Na Figura 39 tem-se imagens comparativas dos corpos de prova antes e após os ensaios de abrasão, demonstrando visualmente a perda do volume por abrasão.



Figura 39- Comparação da perda de volume após ensaio de abrasão das amostras com: (A) 2,5% de ATH (B) 5,0% de ATH (C) 7,5% de ATH.

Fonte: Autora, 2018.

Outro ponto relevante é o citado por Canevarolo (2006). Segundo o autor, o perfil elastomérico do resíduo de pneu tende a reduzir a cristalinidade do composto

final e esta diminuição do número de cristais tende a interferir em diversas propriedades mecânicas como rigidez, resistência à abrasão e nas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_f$ ). As cargas, por sua vez, também possuem forte influência na cristalinidade do material, já que o tamanho das partículas e sua forma podem interferir no empacotamento e na nucleação das cadeias. Sua porosidade e tendência a aglomeração podem dificultar seu processamento e reduzir propriedades mecânicas (DROBNY, 2014).

Os resultados obtidos no ensaio de compressão das amostras da Etapa 3 estão expostos na Figura 40.

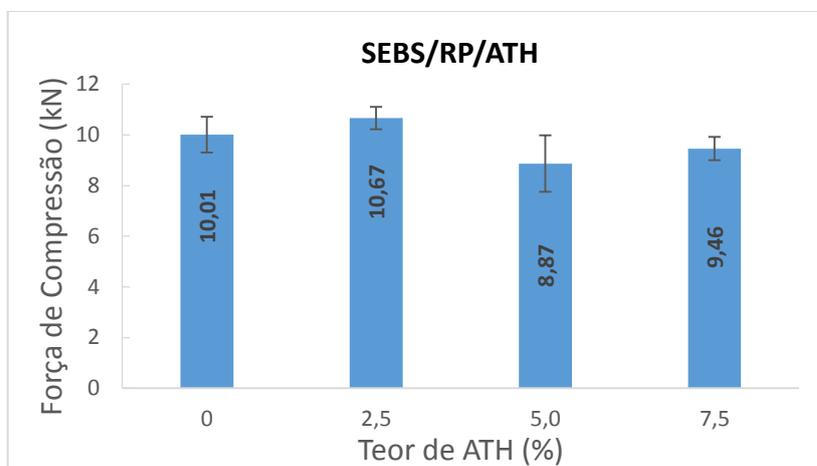


Figura 40—Resultados da força de compressão necessária para comprimir 25% do volume de cada uma das amostras da etapa 3.

Fonte: Autora, 2018.

Não foram percebidas alterações significativas entre as amostras, entretanto, observa-se que a amostra com 2,5% de ATH apresentou resultado levemente superior à amostra sem carga inorgânica.

Nas pesquisas de Silva (2006), as quais avaliaram o comportamento mecânico de compósitos de PP com alumina, a presença da carga diminuiu a resistência à compressão do material. A autora acredita que exista uma relação com a cristalinidade do polímero após seu processamento e homogeneização com a carga mineral.

Com relação ao ensaio de tração, na Tabela 12 estão mostrados os resultados das amostras avaliadas nesta etapa.

Tabela 12 - Resultados de tração para as amostras da Etapa 3.

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	% Deformação	Módulo 100% (MPa)
0%ATH	2,78±0,1	107±13	2,695±0,1
2,5% ATH	5,64±1,1	443±34	3,66±0,2
5,0% ATH	7,30±0,4	652±85	4,69±0,1
7,5% ATH	6,24±0,2	630±67	3,89±0,1

Fonte: Autora, 2018.

Os resultados encontrados na Tabela 12 indica que a incorporação de ATH contribui com o aumento do desempenho mecânico a tração das amostras avaliadas, visto que tornou o material mais resistente a esforços de tração. A análise estatística por ANOVA detalhada no Anexo C comprova que os valores obtidos nas propriedades de tensão de ruptura, deformação e módulo 100% apresentam diferenças significativas entre as composições testadas.

Os valores de módulo nas amostras com ATH são maiores que aquele encontrado com a amostra sem a carga inorgânica. Resultados semelhantes foram encontrados por Canaud *et al* (2001) e Martins *et al* (2002) e podem estar relacionados com o aumento da rigidez do material. Entretanto, não são encontradas relações diretas com o teor de alumina incorporado. Isto pode ser justificado por dificuldades de homogeneização da carga na matriz de SEBS ou por que o método não foi sensível à quantidade de ATH.

Siqueira *et al* (2001) diz que estes resultados podem significar uma maior ação da carga de pneu, que pode ter acarretado características de reforço no composto juntamente com a carga mineral.

Martins (2013), ao incorporar alumina em matriz de ABS, obteve maiores valores de módulo de elasticidade para todas as amostras com carga. Em relação ao alongamento na ruptura, obteve redução em todas as composições desenvolvidas, sugerindo que para o ABS, a alumina intensificou o comportamento frágil do material.

Zhao e Li (2005) estudaram a influência do teor de alumina em polipropileno. Seus resultados mostraram que tanto o módulo de Young quanto a resistência à tração aumentaram proporcionalmente ao aumento do teor da carga mineral. De acordo com os autores, estes resultados pressupõem uma relação interfacial forte entre as partículas da carga e a matriz polimérica.

Zhang *et al* (2005), também encontraram valores maiores de módulo em compostos de EVA com ATH, quando comparados os resultados ao copolímero puro. Entretanto, os resultados de deformação na ruptura e tensão de tração foram inversamente proporcionais ao teor da carga mineral.

### 5.3.3 Propriedades Morfológicas

As micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das composições desenvolvidas nesta etapa estão exibidas na Figura 41 (A), (B) e (C).

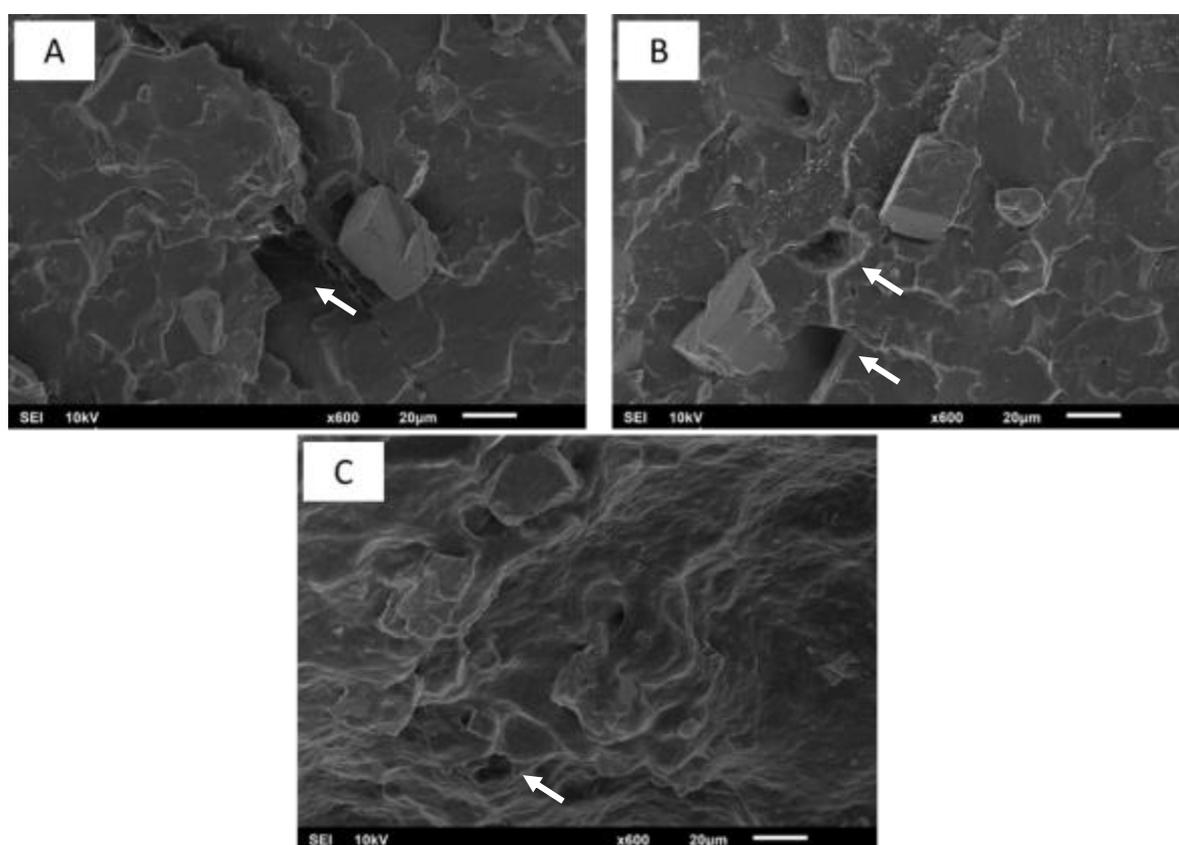


Figura 41– Imagens MEV com ampliação de 600x constituída com 10% de RP 12 mesh e: (A) 2,5% ATH (B) 5,0% ATH (C) 7,5% ATH.  
Fonte: Autora, 2018.

Assim como nas etapas anteriores, percebe-se que há falhas na distribuição das partículas de RP, ou seja, a distância média entre as partículas não é regular. Também são constatadas falhas na compatibilização entre as fases, pois se percebe nas imagens, alguns locais onde as partículas parecem ter sido “arrancadas” da matriz. Imagens semelhantes foram obtidas nas pesquisas de Araújo (1997), que ressalta que estas características referem-se a um cenário de baixa resistência interfacial. Os pontos esbranquiçados são atribuídos à carga de ATH, com

distribuição não homogênea. Silva (2006) avaliou microscopicamente a alumina. Observou que a carga se apresenta de diferentes tamanhos e formas irregulares, e tende a formar aglomerados, dificultando sua distribuição na matriz.

#### 5.3.4 Propriedades de flamabilidade

Durante os ensaios de flamabilidade, verificou-se que as classificações V-0, V-1 e V-2, próprias da norma UL94 pelo método de queima vertical, não seriam possíveis, já que o material não teve seu processo de queima extinguido, permanecendo queimando até alcançar o prendedor da haste universal utilizada para o teste, conforme mostrado na Figura 42.



Figura 42 - Imagem da amostra com 2,5% de alumina no teste de flamabilidade pela norma UL94, método vertical  
Fonte: Autora, 2018.

Sendo assim, o teste seguiu pelo método da queima horizontal. Para a classificação HB, deve-se obter algumas condições pré-determinadas pela norma, as quais incluem a auto-extinção da combustão antes de atingidos os 100mm, condição esta que também não foi atendida por nenhuma das amostras testadas, conforme exemplificado na Figura 43.

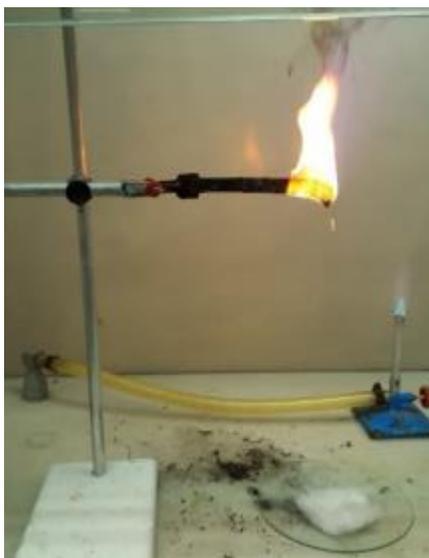


Figura 43 - Imagem da amostra com 2,5% de alumina no teste de flamabilidade pela norma UL94, método horizontal.  
Fonte: Autora, 2018.

Estes resultados podem ser justificados pelo baixo teor de alumina incorporado aos compostos, que variaram de 2,5 a 7,5% em massa. Conforme afirmado por diversos autores, para que a alumina atue efetivamente como retardante de chama, de modo a ser capaz de extinguir o processo de combustão e permitir que o material seja classificado pela norma UL94, faz-se necessário a incorporação de altas concentrações da carga, variando de 40 a 70%. Esta condição supostamente prejudica gravemente a processabilidade do material, além de ocasionar perdas significativas nas suas propriedades mecânicas.

Xiao e Kibble (2008) alcançaram a classificação V-0 somente com a concentração de 70% de ATH em matriz SEBS. Também testaram combinações de ATH com hidróxido de magnésio, e de mesmo modo a concentração necessária de antichama foi acima de 40%.

Aziz *et al* (2012) afirmam que para uma condição excelente de retardância de chama faz-se necessário o preenchimento de 60% em peso de alumina tri-hidratada ou hidróxido de magnésio, entretanto salienta que para estes percentuais de enchimento existem dificuldades no processamento e comprometimento de propriedades mecânicas. Estes autores sugerem a busca por um sinergismo entre diferentes tipos de cargas antichama no intuito de encontrar boas propriedades em menores concentrações.

Um resumo com as principais características dos ensaios está mostrado na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados obtidos no ensaio de flamabilidade

	O fogo atingiu a garra	O material pingou	O material pingou e incendiou o algodão	Os gases apagaram a chama	A chama autoextinguiu-se antes da marcação de 100mm	Taxa de queima linear (mm/min)
Amostra SEBS + RP	SIM	SIM	SIM	NÃO	NÃO	38,79
Amostra SEBS + RP + 2,5% ATH	SIM	SIM	SIM	NÃO	NÃO	45,45
Amostra SEBS + RP + 5,0% ATH	SIM	SIM	SIM	NÃO	NÃO	38,71
Amostra SEBS + RP + 7,5% ATH	SIM	SIM	SIM	NÃO	NÃO	35,29

Fonte: Autora, 2018.

Apesar dos materiais não serem aptos para nenhuma das classificações pela norma UL94, verificou-se que a amostra com 7,5% de ATH apresentou redução na taxa de queima linear em comparação com as demais amostras. Verificou-se que o composto de SEBS e RP não foi sensível a presença de 2,5 e 5,0% de ATH, uma vez que quando comparados com a amostra sem a carga apresentou, no primeiro caso, uma velocidade maior de queima e, no segundo caso, velocidade muito semelhante.

Alves *et al* (2016) explica que a incorporação de alumina tende a provocar um atraso na velocidade de queima provavelmente pela diminuição da difusão das moléculas de oxigênio no interior do material. Esta diminuição pode ser causada pelas partículas da alumina, que atuam como uma camada protetora que dificulta a penetração do oxigênio no composto. Entretanto, verifica-se que baixos teores da carga não apresentam tal resposta.

O aumento na velocidade de queima encontrada para a amostra de 2,5% de alumina pode ser explicado por uma má homogeneização da mistura. Considerando que a carga se apresenta na forma de pó, a mistura é dificultada e podem ocorrer, inclusive, perdas no interior do equipamento de homogeneização e processamento. Além disso, é possível que a carga não tenha apresentado boa compatibilização à matriz polimérica, o que pode ocasionar uma “repulsão” entre os componentes capaz de criar vazios no interior do material. Estes vazios foram identificados nas imagens de MEV já discutidos anteriormente, e possivelmente tornaram-se acúmulos de moléculas de oxigênio que conseqüentemente acarretam no aumento da velocidade da propagação do fogo.

Para fins de comparação, foram testadas também a flamabilidade de duas amostras comerciais, uma de base nitrílica (NBR) e outra de base estirênica (SBR). As amostras apresentaram comportamento semelhante às aquelas de base SEBS desenvolvidas neste trabalho, porém a taxa de queima linear foi de 39,06 mm/min para a borracha NBR e 40,16 mm/min para a borracha SBR, ambas maiores que as obtidas com as amostras com 5,0 e 7,5% de ATH.

### 5.3.5 Resistência ao envelhecimento acelerado

Considerando a possibilidade de uso do composto desenvolvido para aplicações em que ocorra exposição a intempéries, submeteu-se os corpos de prova em processo de envelhecimento acelerado. Este processo fornece informações muito próximas das obtidas com o processo natural, mas com um tempo de 5 a 10 vezes menor (TAVARES, 2003). As amostras foram submetidas a condições pré-estabelecidas de temperatura, umidade e irradiação ultravioleta por 1.008 horas, as quais foram periodicamente acompanhadas através da análise de FTIR para acompanhamento da evolução do processo de degradação. Do mesmo modo com que foi avaliado o ensaio de flamabilidade, amostras comerciais de borrachas NBR e SBR foram também submetidas ao processo de envelhecimento. A amostra de SBR foi a que apresentou maior mudança em sua coloração, conforme mostrado na Figura 44.



Figura 44 - Amostras comerciais de SBR (A) e Nitrílica (B) antes e após envelhecimento (\*)  
Fonte: Autora, 2018.

Brydson (1988) afirma que as borrachas de base SBR não apresentam resistência ao calor tão eficaz quanto às borrachas saturadas como EPDM, policloropreno e nitrílica. Sua resistência ao envelhecimento é considerada razoável. Sousa (2003) afirma que a resistência ao envelhecimento da borracha NBR também é bastante limitada. Já em relação a borracha de base SEBS, Geddes (2018) e Trombeta (2007) afirmam que por possuir excelentes propriedades de resistência a intempérie, oxidação e ao ozônio, tendem a apresentar resultados satisfatórios de desempenho mecânico mesmo após ser submetido a processos de envelhecimento.

As amostras desenvolvidas a base de SEBS/RP/ATH não apresentaram variações significativas em seu aspecto visual, conforme mostrado na Figura 45. Na imagem, percebe-se uma leve opacidade na superfície exposta às condições de exposição. Na Figura 45, ao lado de cada amostra, encontram-se também os fragmentos após a fratura criogênica realizada para análise por MEV.

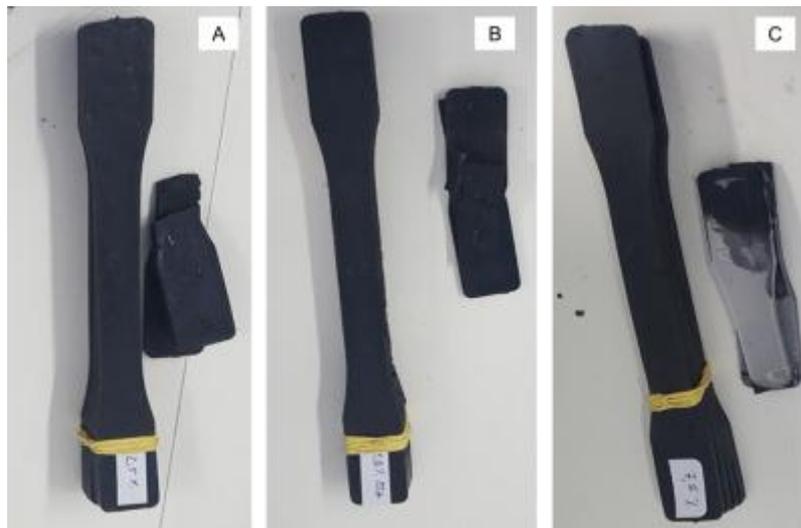


Figura 45 - Amostras após exposição a 1.008h de envelhecimento acelerado.  
Fonte: Autora, 2018.

No objetivo de avaliar possíveis modificações na microestrutura das amostras após o período de envelhecimento acelerado de 1.008h, foram capturadas imagens com o uso de Microscópio Eletrônico de Varredura, as quais estão expostas na Figura 46. Observa-se que, após o envelhecimento, as amostras apresentaram maior quantidade de vazios, além da presença de fissuras e uma grande quantidade de grãos que parecem ter sido “arrancados” da superfície polimérica.

Conforme Reis e Panzeri (2002), o processo de envelhecimento tende a afetar significativamente a superfície dos polímeros causando um aumento no número de poros e conseqüente redução em sua dureza superficial. De mesmo modo, há uma deterioração da coloração das amostras, além de causar manchas e aspectos de opacidade, ambas oriundas do processo de degradação do material polimérico.

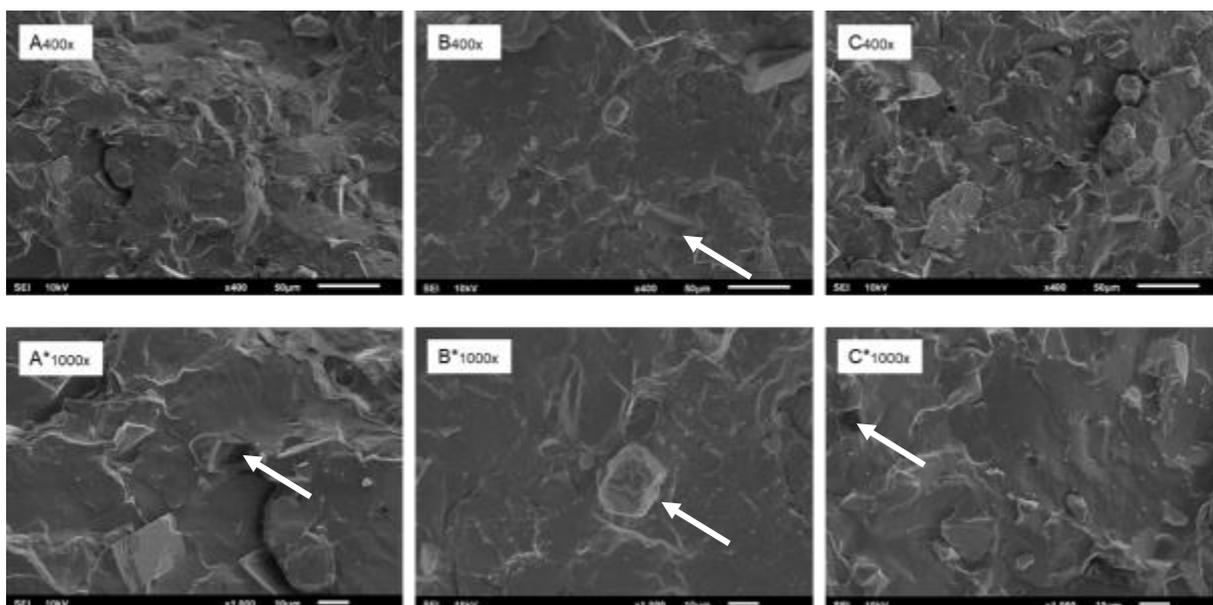


Figura 46- Imagens de MEV da superfície de fratura das amostras após envelhecimento acelerado com 2,5% (A), 5,0% (B) e 7,5% (C) com ampliações de 400x e 2,5% (A\*), 5,0% (B\*) e 7,5% (C\*) 1000x.

Fonte: Autora, 2018.

O envelhecimento também pode causar aspereza superficial, constatada pela elevada evidenciação dos componentes da carga na superfície analisada. Esta exposição das cargas é determinante para o aparecimento das manchas que são observadas no material, dado que as variações de cor estão ligadas diretamente à porosidade do material e a segmentação de seus constituintes (REIS; PANZERI 2002; AGNELLI, 1993).

O aumento na presença de trincas pode ser decorrente da inferência de fraturas oriundas da variação térmica a qual o material é submetido. As tensões associadas ao ciclo térmico podem ter ocasionado a formação de trincas na superfície do material. Além disso, os processos de oxidação e reticulação também impactam no desenvolvimento de trincas (CALLISTER, 2015).

No intuito de comparar com o comportamento dos elastômeros SBR e NBR, foram produzidos corpos de provas destes materiais também para o processo de

envelhecimento acelerado UV. Na Figura 47 são apresentadas as imagens da superfície de fratura das amostras antes e após envelhecimento obtidas por MEV após o condicionamento por 1.008h, sob as mesmas condições utilizadas para as amostras de base SEBS.

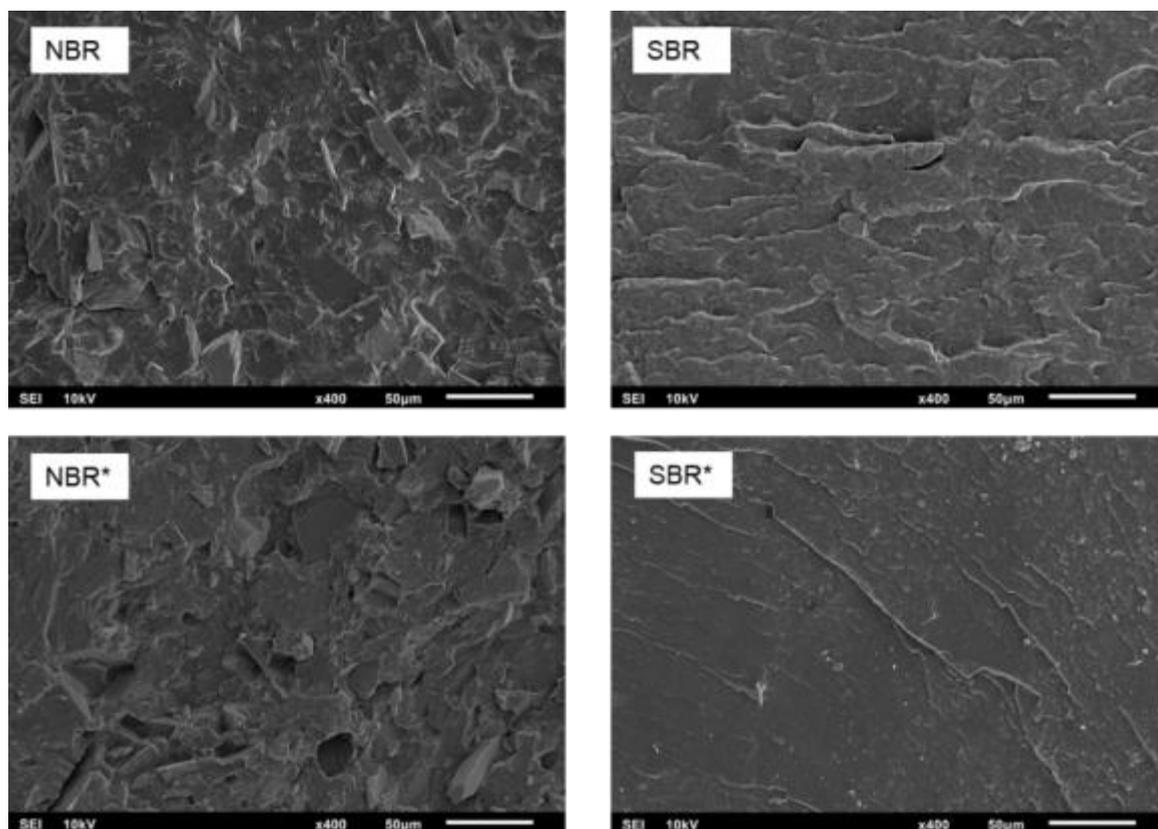


Figura 47– Imagens de MEV da superfície de fratura das amostras comerciais de NBR e SBR obtidas antes e após (\*) o processo de envelhecimento acelerado.

Fonte: Autora, 2018.

Verifica-se nas imagens que, assim como ocorreu nas amostras com SEBS, a borracha nitrílica também mostrou um aumento de vazios na superfície, sugerindo que grãos tenham sido desprendidos da superfície no momento da ruptura. Este sinal evidencia sinais de degradação e quebra de ligações químicas, que resultaram na diminuição da tensão superficial que mantinham as cargas/aditivos aderidos à matriz elastomérica. São identificados grãos de tamanhos variados distribuídos de maneira não uniforme em meio a trincas e aspecto de elevada aspereza superficial.

Em contrapartida, o comportamento do elastômero SBR apresenta-se compacto e homogêneo. Pequenas partículas são identificadas, principalmente na micrografia pós-envelhecimento, provavelmente resultante de uma má

homogeneização dos aditivos, problema comum neste tipo de borracha (VISCONTE et al, 2001).

Gomes (2018) explica que a borracha nitrílica possui uma baixa resistência ao envelhecimento, embora ainda seja superior à apresentada pela borracha de butadieno/estireno. Seu comportamento está relacionado a fatores como sistemas de vulcanização, teor de acrilonitrila e do tipo e quantidade de plastificante utilizado durante sua formulação. Como alternativa à sua baixa resistência ao envelhecimento e ao ozônio, o autor indica a utilização da NBR com outros tipos de borrachas, sendo comum, por exemplo, a combinação com borrachas como SBR e EPDM.

Ensaio de tração foram realizados com as amostras provenientes do processo de envelhecimento. O objetivo foi avaliar o comportamento do material quando submetido a esforços de tração, considerando uma possível alteração nas cadeias poliméricas e na microestrutura do polímero, resultantes das condições de exposição ao UV. Nas Figuras 48 e 49 estão mostrados os resultados obtidos com as mesmas amostras antes e após o envelhecimento.

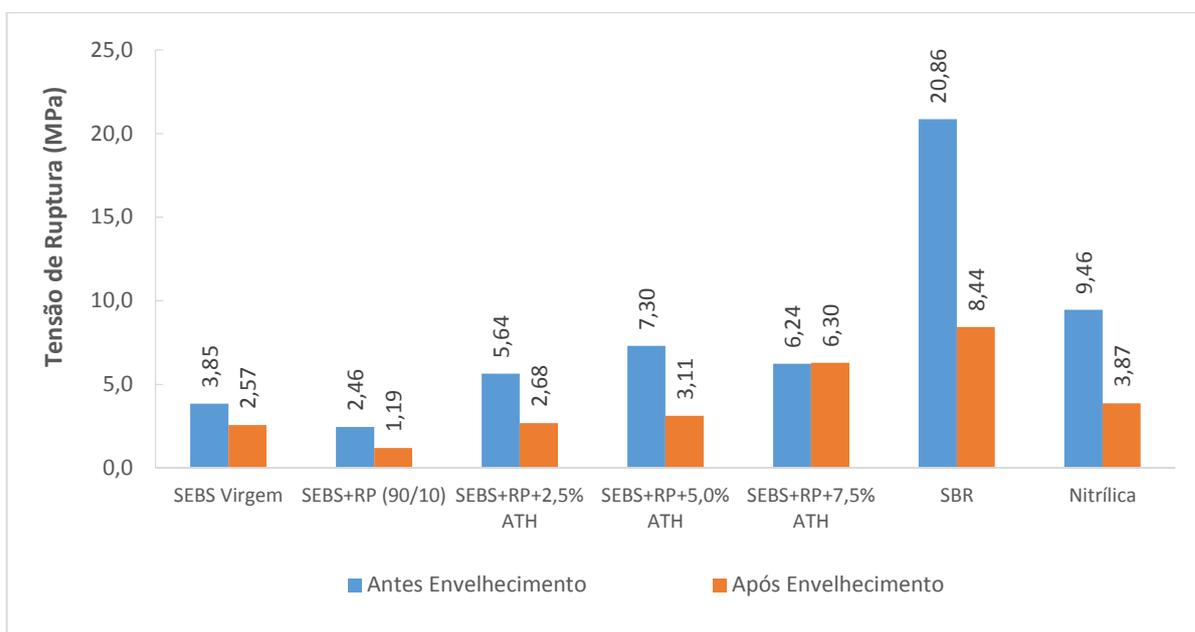


Figura 48- Tensão de Ruptura antes e após o envelhecimento acelerado  
Fonte: Autora, 2018

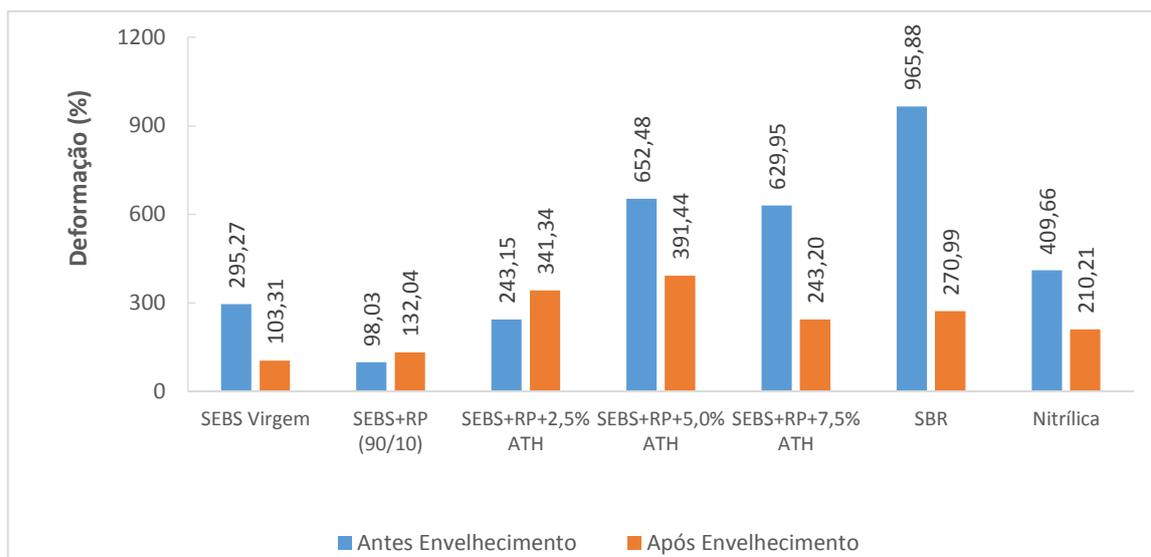


Figura 49 - Deformação antes e após o envelhecimento acelerado  
 Fonte: Autora, 2018

Com os resultados mostrados, é perceptível a consequência do processo de envelhecimento na perda de propriedades de tração em todos os compostos analisados. A ausência da dupla ligação na cadeia polimérica do SEBS tende a oferecer maior estabilidade térmica ao composto e, desta maneira, uma boa resistência ao envelhecimento já que duplas ligações são sítios iniciais de processos degenerativos como os fotooxidativos, termooxidativos e termomecânicos (JUAREZ, 2013). Entretanto, percebe-se que após 1.008h de exposição, todos os compostos apresentaram perdas significantes nos valores de tensão de ruptura e deformação.

A redução na capacidade do material em deformar-se pode ser compreendida em razão das modificações que ocorrem no polímero, em especial àquelas que acontecem em sua superfície. Durante o processo de envelhecimento é possível que seja desenvolvida uma camada fotooxidativa na superfície do material, que age como uma película rígida sob uma base amolecida (DELOBELLE, 2002 apud TAVARES, 2003). Além disso, a rigidez do material também pode estar relacionada com o aumento da reticulação das cadeias, que reduz a capacidade de o material deformar. As ligações cruzadas, responsáveis pelo processo de reticulação é consequência do processo de dissociação das ligações C-C e C-H, comum de ocorrer com borrachas e termoplásticos como polietileno e poliestireno.

A redução da tensão na ruptura é possivelmente resultado do enfraquecimento da matriz devido a ruptura de segmentos elastoméricos, bem como

da formação de ligações cruzadas que diminui significativamente esta propriedade (ESCÓCIO et al, 2004).

Com a finalidade de identificar mudanças nas cadeias poliméricas e sua morfologia, foram realizados durante o período de envelhecimento acelerado por UV, análises por espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Na Figura 50 são apresentados os espectros de infravermelho obtidos com a amostra composta por SEBS/RP + 2,5% ATH. Foram realizadas análises por FTIR nos tempos zero, 24h, 72h, 168h, 336h, 504h e 1008h.

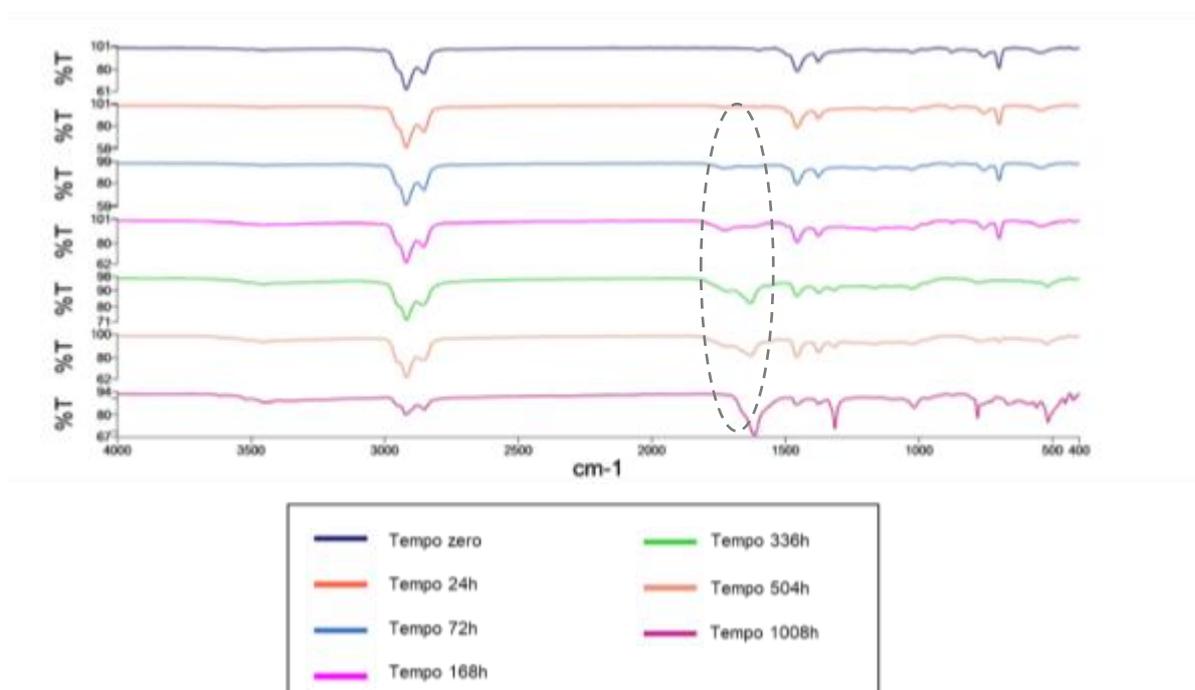


Figura 50- Espectros de FTIR da amostra de SEBS/RP/2,5% ATH em função do tempo de exposição a luz UV.

Fonte: Autora, 2018

Na Figura 50 é observado que até o período de 72 horas os espectros permanecem semelhantes. Identifica-se um pico de absorção próximo ao número de onda de  $540\text{ cm}^{-1}$ , característica de interações entre unidades de estireno (PS) e butileno (PB). Duas outras bandas por volta de  $698$  e  $754\text{ cm}^{-1}$  referem-se a vibrações de grupos CH no anel aromático, bastante comuns de serem identificadas também em outros copolímeros. O pico de  $875\text{ cm}^{-1}$  é possivelmente correspondente a grupos CH ligados ao butileno. As bandas em  $1.025$  e  $1.166\text{ cm}^{-1}$  são identificadas como vibrações de estireno em unidades de polibutadieno. A próxima banda em

1.376cm<sup>-1</sup> expõe vibrações características de CH<sub>2</sub>, mais especificamente de deformações de grupos vinculados a unidades de polibutadieno. A absorção em 1.455cm<sup>-1</sup> é fortemente representativa de materiais copolímericos. Sugere-se que seja característica de vibrações de átomos de carbono do anel aromático. Em 2.854cm<sup>-1</sup>, encontram-se vibrações pertencentes a vibrações simétricas de alongamento de grupos CH<sub>2</sub> em unidades de PB, enquanto que em 2.920cm<sup>-1</sup> sugere-se também vibrações de CH<sub>2</sub> em PB, mas de estiramento assimétrico. A última absorção identificada por volta de 3.458cm<sup>-1</sup> indica possivelmente as vibrações de estiramento de grupos OH ligados ao Al<sup>+3</sup>, em virtude da presença de moléculas de água (MUNTEANU; VASILE, 2005; SARTORI et al, 2016; LIMA, 2016).

As curvas obtidas a partir do período de 72h de envelhecimento apresentam picos de absorção a 1.733cm<sup>-1</sup>, e a partir de 336h observa-se uma vibração em 1.631cm<sup>-1</sup>, correspondente ao grupo carbonila, produtos da degradação da borracha natural (NR) ou poliisopreno, componentes do pneu (PESSOA, 2012).

Partindo-se da premissa de que o tamanho de um pico de um espectro é diretamente proporcional a quantidade do componente da amostra, percebe-se que a partir da curva coincidente ao tempo de 336h, algumas bandas de vibrações não são mais identificadas, sugerindo a quebra de ligações químicas e degradações de componentes.

Nas Figuras 51 e 52 encontram-se os espectrogramas das amostras contendo 5,0 e 7,5% de ATH.

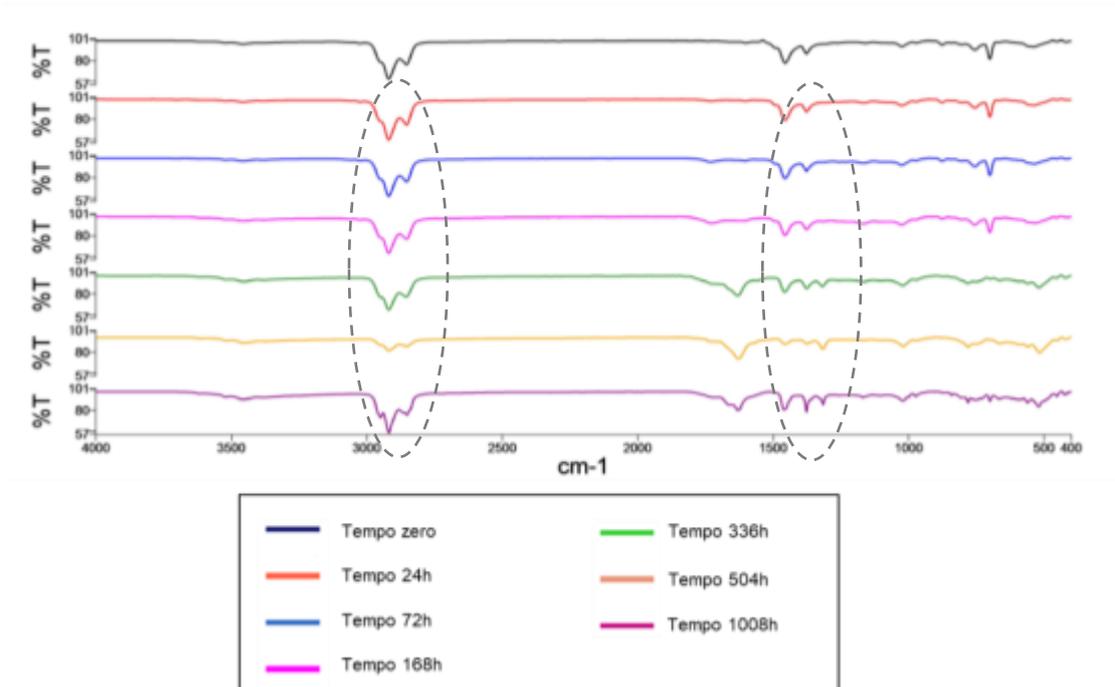


Figura 51– Espectrosde FTIR da amostra de SEBS/RP/5% ATH em função do tempo de exposição a luz UV.

Fonte: Autora, 2018

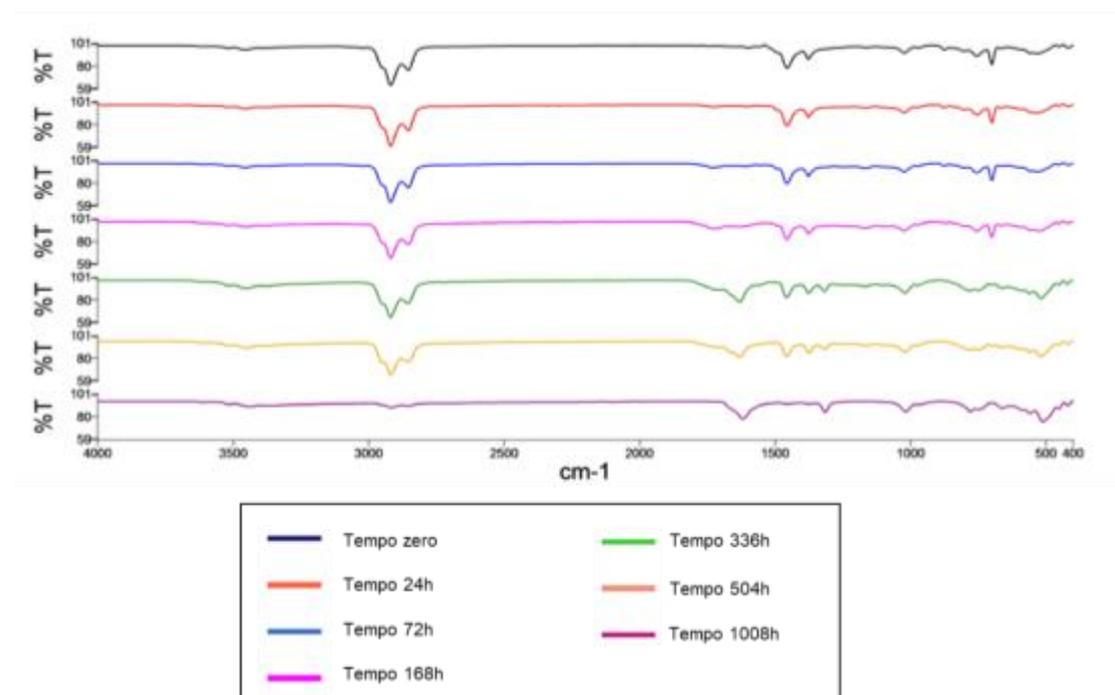


Figura 52- Espectros de FTIR da amostra de SEBS/RP/7,5% ATH em função do tempo de exposição a luz UV.

Fonte: Autora, 2018

Assim como na amostra de 2,5% de ATH, as composições com 5,0 e 7,5% da carga mineral permaneceram bastante semelhantes, com indícios evidentes de

mudanças na estrutura química a partir de 336h de exposição. De acordo com Escócio et al (2004), a presença de cadeias menores juntamente a um maior número de terminais de cadeia são resultados do processo de cisão molecular, comumente visto em processos de envelhecimento de compostos constituídos por frações elastoméricas. Entretanto, percebe-se que no tempo de 1.008h de exposição, o composto com 7,5% de ATH apresenta uma diminuição significativa dos picos em 2.854 e 2.920  $\text{cm}^{-1}$ .

No intuito de compará-las com a composição de SEBS/RP (90/10), foi plotado um gráfico comparando os espectrogramas obtidos com o tempo de 168h de envelhecimento acelerado, conforme Figura 53.

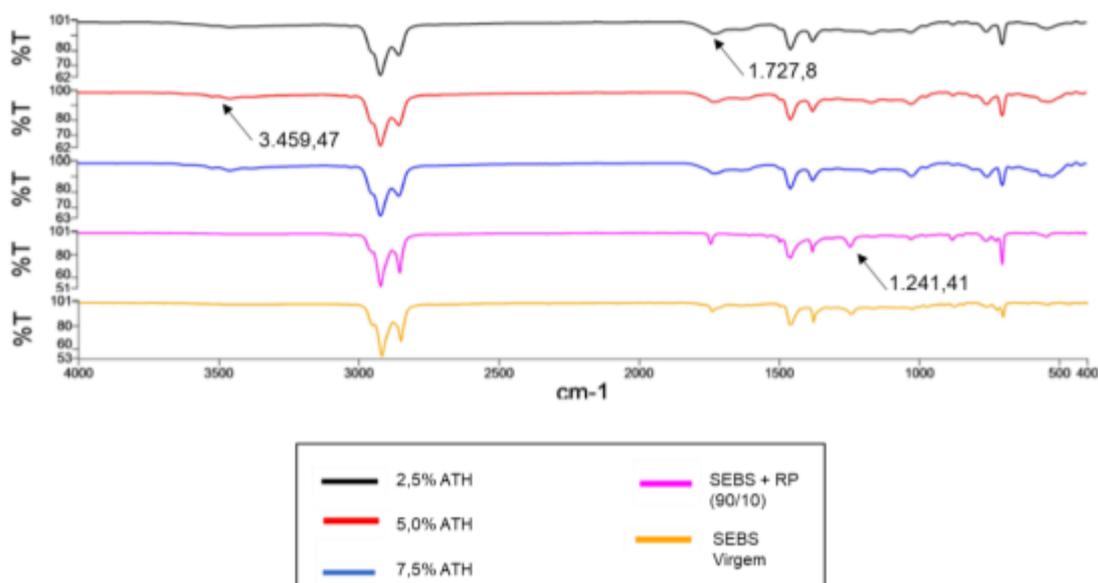


Figura 53– Comparação de espectros de FTIR obtidos após 168h de exposição ao envelhecimento acelerado.  
Fonte: Autora, 2018

Conforme exibido na Figura 53, os três espectros correspondentes às amostras com alumina apresentam leve pico de absorção próximo a  $3.500\text{cm}^{-1}$ , próprio de grupos OH ligados ao  $\text{Al}^{+3}$ . Tal absorção não é vista nas amostras de SEBS virgem e SEBS/RP. A banda identificada em  $1727\text{cm}^{-1}$  é mais evidente nas amostras sem a carga mineral e correspondem a ligações  $\text{CH}_2$  típicas de copolímeros.

Para fins de avaliação da durabilidade dos compostos desenvolvidos com relação aos materiais disponíveis comercialmente para aplicação em pisos industriais, realizou-se a mesma exposição a envelhecimento acelerado para amostras de SBR e NBR, cujos espectros estão mostrados nas Figuras 54 e 55, respectivamente.

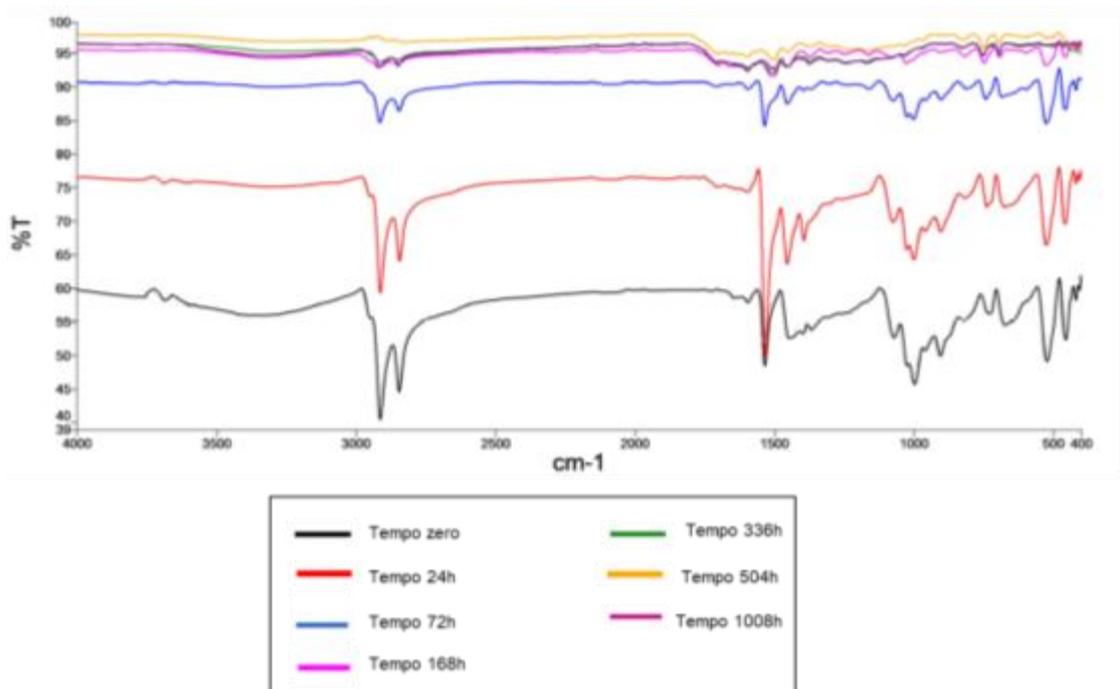


Figura 54– Espectros de FTIR da amostra comercial de SBR em função do tempo de exposição a luz UV.

Fonte: Autora, 2018

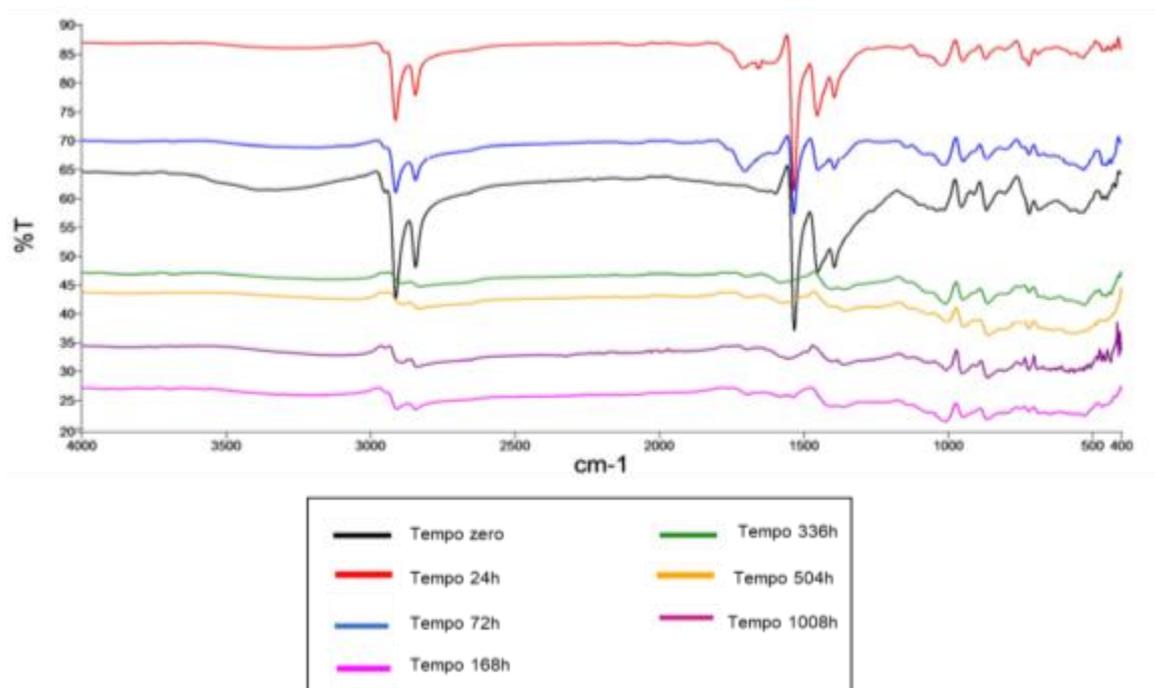


Figura 55- Espectros de FTIR da amostra comercial de NBR em função do tempo de exposição a luz UV

Fonte: Autora, 2018

Através dos espectros obtidos com a amostra de borracha SBR, é possível perceber mudanças significativas em suas estruturas químicas a partir de 72h de envelhecimento acelerado. Conforme afirma Zanchet (2011), as bandas encontradas nas regiões próximas a  $2900\text{cm}^{-1}$  e  $1400\text{cm}^{-1}$  são correspondentes a  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , próprias da estrutura do elastômero. São estas estruturas que costumam ser atacadas por moléculas de  $\text{O}_2$  durante o envelhecimento, o que acarreta na geração de outros grupos funcionais. O processo de oxidação do composto costuma ser evidenciado pela banda em  $1540\text{cm}^{-1}$ , respectiva ao estiramento de éster ( $\text{COO}$ ). As bandas em  $1710\text{cm}^{-1}$  e  $1620\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionado a grupos carbonila  $\text{C}=\text{O}$  e as absorções em  $2550\text{cm}^{-1}$  à  $\text{OH}$  de ácidos carboxílicos.

Nos espectros correspondentes à borracha NBR, são visualizadas alterações a partir do tempo de 168h de exposição ao envelhecimento acelerado. Souza et al (2003) cita que a termo oxidação da borracha nitrílica é evidenciada pela presença de bandas entre  $3000\text{-}3600\text{cm}^{-1}$  que indicam a formação de hidroperóxidos e álcoois, além das bandas próximas a  $1600\text{cm}^{-1}$ , correspondentes a formação de ácidos e cetonas. Outro fator indicativo do processo de degradação é a ausência da banda em  $970\text{cm}^{-1}$  característica de ligações insaturadas em elastômeros.

Os resultados obtidos com a análise colorimétrica estão mostrados na Tabela 14. Os valores de L não apresentaram mudanças significativas, entretanto, percebe-se uma leve tendência ao clareamento das amostras após envelhecimento.

Os valores de *a*, considerando-se os desvios padrões, permaneceram praticamente inalterados, com exceção da amostra de SBR, que apresentou uma perda da cor escura e um ganho de coloração avermelhada. Os valores do índice *b*, conforme mostrado separadamente na Figura 56, foram os que mostraram maior diferença entre as amostras testadas antes e após o envelhecimento.

De um modo geral, os compostos mostram uma tendência de amarelamento após a exposição, representando um efeito de descoloração possivelmente oriundo do processo de fotodegradação da superfície das amostras.

Tabela 14- Resultados da análise colorimétrica antes e após(\*) envelhecimento

<b>Amostra</b>	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>Gloss</b>
NBR	24,93±0,1	-0,19±0,1	-0,54±0,1	12,30±4,2
SBR	24,26±0,2	-0,30±0,1	-0,54±0,1	8,97±5,6
2,5% ATH	29,71±2,1	-0,45±0,1	-2,26±0,4	6,07±1,9
5,0% ATH	30,71±1,9	-0,36±0,1	-2,25±0,2	12,83±4,3
7,5% ATH	29,26±4,5	-0,52±0,1	-2,49±0,1	5,13±1,3
NBR*	25,13±0,9	0,18±0,5	1,06±1,7	14,83±7,7
SBR*	33,27±2,8	3,01±0,1	11,29±1,5	0,63±0,1
2,5% ATH*	31,56±1,5	-0,46±0,1	1,54±2,0	1,43±1,1
5,0% ATH*	35,56±1,0	-0,32±0,1	3,57±0,4	0,80±0,1
7,5% ATH*	36,66±0,3	-0,54±0,1	3,53±0,7	1,23±0,4

Fonte: Autora, 2018

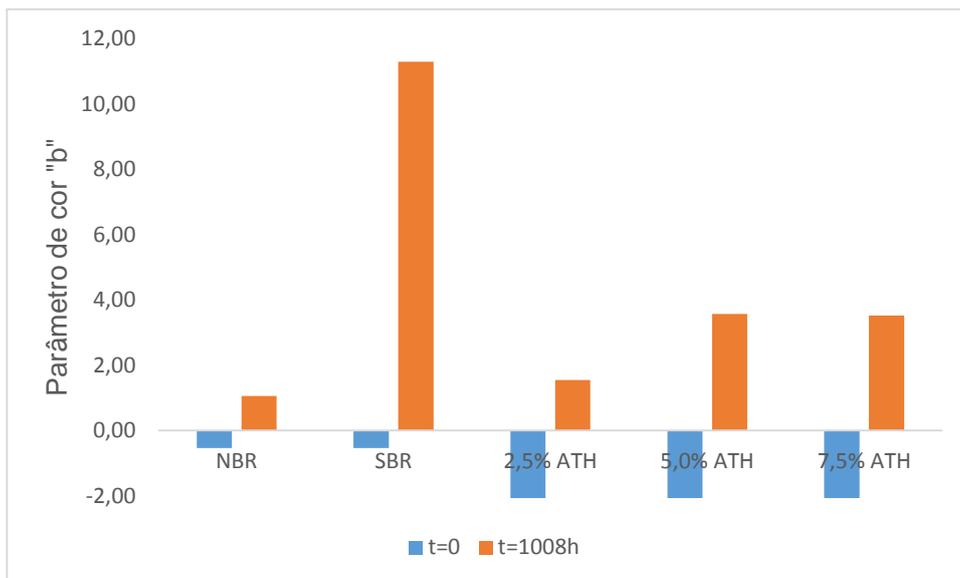


Figura 56- Comparação de escala de cor "b" das amostras no t=0 e t=1.008h de envelhecimento acelerado.  
 Fonte: Autora, 2018.

Pelos valores de brilho (*gloss*), percebe-se que de um modo geral os materiais apresentaram perda de brilho e ganho de opacidade, induzindo a um branqueamento superficial supostamente causado pela presença de trincas e deslocamento de partículas, podendo ser reflexo de enfraquecimento de ligações químicas (SILVA et al, 2017).

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo permitiram algumas conclusões a respeito da influência do resíduo de pneu e da alumina na matriz de SEBS.

Na Etapa 1, as propriedades físicas de densidade e dureza permaneceram bastante próximas, não sendo sensíveis à diferença no tamanho de grão de RP. As propriedades mecânicas dos compostos com RP, por sua vez, mostraram uma diminuição expressiva, 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* foi 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 representativas na densidade e dureza das amostras. No ensaio de tração, todas as composições com RP mostraram perda nas propriedades de alongamento e tensão de ruptura, sendo esta queda diretamente proporcional ao teor do resíduo. O índice de resistência à abrasão e o teor de absorção de água também tiveram resultados inferiores em função da presença de RP.

Mediante os resultados obtidos nas duas etapas anteriores, a etapa 3 foi desenvolvida com 10% de resíduo de pneu com grão 12 *mesh*, onde foram variados os teores de alumina tri-hidratada em 2,5, 5,0 e 7,5% em massa. As amostras apresentaram um leve aumento na densidade em relação ao composto sem ATH. A propriedade de dureza não apresentou variação relevante, enquanto que o percentual de absorção de água foi menor na amostra com 2,5% de alumina, possivelmente oriundo do comportamento hidrofóbico próprio da ATH. A deformação permanente a compressão foi maior nos compostos com alumina, não sendo sensível ao teor de carga, uma vez que o aumento foi semelhante para todas as composições testadas, fato este que pode indicar problemas de homogeneização da carga na matriz. Já com relação à resistência à abrasão, a carga mineral proporcionou melhora nos resultados, sendo as composições com 2,5 e 5,0% de

ATH os de melhor desempenho. O ensaio de tração demonstrou que a presença da ATH causou aumento na tensão e deformação na ruptura das amostras, principalmente na composição com 5,0% da carga. Com relação a capacidade dos materiais em resistir à chama, não se identificou a atuação da alumina como retardante de chama nos teores de 2,5 e 5,0% em massa de SEBS/RP, visto que os resultados permaneceram próximos daqueles obtidos com a amostra sem a carga. Somente o teor de 7,5% apresentou uma queda na taxa de queima linear das amostras. De mesmo modo, nenhuma das composições atendeu os requisitos para classificação pela norma UL94.

A análise de envelhecimento acelerado mostrou que as composições com ATH iniciam o processo de degradação de modo mais acentuado a partir de 336h de exposição, além de que, após o tempo total de 1.008h, a amostra com 7,5% de carga mineral apresentou maior modificação em suas estruturas químicas do que as demais. Entretanto, quando comparadas com amostras comerciais de SBR e NBR, todas as amostras de matriz SEBS apresentaram maior resistência ao processo de degradação por envelhecimento.

Os estudos desenvolvidos mostraram que a presença do resíduo de pneu e da carga de alumina tri-hidratada teve impacto significativo nas propriedades físicas, químicas, morfológicas e mecânicas dos compostos de matriz de SEBS. Entretanto, em um possível cenário de aplicabilidade em pisos industriais, sugere-se a composição de 10% de RP com tamanho de grão 12 *mesh*. Quanto ao teor de ATH, o índice a ser utilizado dependerá da finalidade do produto final. Se o objetivo for garantir boas propriedades mecânicas, indica-se a utilização de 5% de alumina, entretanto, se o objetivo for a propriedade de retardância de chama, o teor de 7,5% proporcionará menor taxa de queima ao material.

## REFERÊNCIAS

AGNELLI, J.A.M. **Degradação, estabilização e envelhecimento de polímeros.** Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Polímeros - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.

AGNELLI, J. A. M.; GALLO, J. B. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 23-38, 1998.

ALVES, A. M.; CAVALCANTI, S. N.; ARIMATEIA, R. R.; AGRAWAL, P.; FREITAS, N. L.; MÉLO, T. J. A. Influência do processamento e da alumina sintetizada em laboratórios das propriedades do polipropileno. **Revista eletrônica de materiais e processos**, Capina Grande, v. 11, n. 3, 2016. Disponível em <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap>>. Acesso em 10 de maio de 2018.

ASTM D3801 American Society for Testing and Materials - **Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position.** Pensilvânia-EUA, 2010.

ASTM D635-10 American Society for Testing and Materials - **Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position.** Pensilvânia-EUA, 2010.

ANDRIETTA, A. J. **Pneus e meio ambiente: um grande problema requer uma grande solução.** Disponível em: <<http://www.reciclarepreciso.hpg.ig.com.br/recipeus.htm>>. Acesso em 20 de setembro de 2016.

ANIP, **Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos.** Disponível em <<http://www.anip.com.br/?cont=fabricacao>> Acesso em 02 de março de 2017.

ARAUJO, E. M.; CARVALHO, L. H.; FOOK, M. V. L.; DÁLMEIDA, J. R. M. 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.

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](http://cdn.intechopen.com/pdfs/31705/InTech-Rubber_abrasion_resistance.pdf)>. Acesso em 03 de abril de 2018.

ARFIANA, A. H. S. Synthesis and Characterisation of Unsaturated Polyester Resin /Aluminium Hydroxide/ Magnesium Hydroxide Fire Retardant Composite. **Revista Chemical Engineering Transactions**, v. 56, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.006: Resíduos sólidos – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

AZIZ, A. A. A.; ALAUDDIN, S. M.; SALLEH, R. M.; SABET, M. Influence of Magnesium Hydroxide/Aluminum Tri-Hydroxide Particle Size on Polymer Flame Retardancy: An Overview. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, Taiwan, v. 3, n. 6, 2012.

BOUCHONNEAU, N.; CARVALHO, A. R.; MACÊDO, A. R. L.; VIANA, L. U.; NASCIMENTO, A. P.; DUARTE, J. B. F.; MACÊDO, A. R. M. 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.

BRYDSON, J. A. **Rubbery Materials and their Compounds**. 1ª Edição, Springer Netherlands, London, 1988.

CAETANO, M. J. L. Elastômeros Termoplásticos. **Ciência e Tecnologia da Borracha**. Disponível em <[http://ctborracha.com/?page\\_id=866](http://ctborracha.com/?page_id=866)> Acesso em 02 de agosto de 2017.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 5ª Edição, 2015.

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.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**, São Paulo: ArtLiber, 2ª Edição, 2006.

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.

CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

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.

COLEN, I. F.; GARCIA, J.; SILVA, L. G.; SILVA, A.; NETO, N.. **Revestimentos de Pisos**. Departamento de Engenharia Civil, Arquitectura e Georrecursos da Escola Técnica de Lisboa – Portugal, 2017. Disponível em <<https://tecnico.ulisboa.pt/pt>>. Acesso em 08 de fev de 2018.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução Nº 416 de 30 de setembro de 2009. Publicada no Diário Oficial da União Nº 188, de 01/10/2009, p. 64 e 65, Brasil, 2009.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático**. Revista Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 400-498, 2002.

CONSTRUINDODECOR. **Pisos industriais: Concreto, Epóxi e Muito mais**. Disponível em < <http://construindodecor.com.br/piso-industrial/> >. Acesso em 08 de fev de 2018.

CUNHA, L. R. P. **Comparação interlaboratorial dos resultados de ensaios de desgaste abrasivo em polímeros segundo a norma ISO 4649**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

DELOBELLE, P., GUILLOT, L., DUBOIS, C., MONNEY, L., **Polymer Degradation and Stability**, In press, 2002

DROBNY, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: William Andrew Publishing, 2014.

ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. **Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica**. Revista Polímeros, v. 14, n.1, São Carlos, 2004.

FARZAD, R. H.; HASSAN, A.; PIAH, M. J. Mechanical Properties of Alumina Trihydrate Filled Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Monomer Composites for cable applications. **Sains Malaysiana Journal**, Malásia, v. 42, n. 6, p. 801-810, 2013.

GACHTER, R. H. **Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics**. New York: Gardner Publications, 4ª Edição, 1993.

GEDDES, C. **Understanding the difference between SBS & SEBS thermoplastic elastomers?** Hardie Polymers. Disponível em <<https://www.hardiepolymers.com/knowledge/understanding-the-difference-between-sbs-and-sebs-thermoplastic-elastomers/>> Acesso em 18 de janeiro de 2018.

GOMES, M. M. **Borracha Nitrílica (NBR)**. Disponível em <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-nitrilica.php>>. Acesso em 24 de julho de 2018.

GREEN SAVERS. **Maior aterro do mundo tem 7 milhões de pneus e é visível do espaço**. Disponível em <<https://greensavers.sapo.pt/maior-aterro-do-mundo-tem-7->

milhoes-de-pneus-e-e-visivel-do-espaco/>, 2013. Acesso em 26 de dezembro de 2017.

GRISON, E. C.; BECKER, E.; SARTORI, A. **Borrachas e seus aditivos: Componentes, influências e segredos**. Porto Alegre: Editora Suliani, 2010.

GUJEL, A. A.; BRANDALISE, R. N.; GIOVANOLA, M.; CRESPO, J. S.; NUNES, R. C. R. 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.

HOLDEN, G.; KRICHELDORF, H. R.; QUIRK, R. P. **Thermoplastic Elastomers**. New York: Hanser Publishers, 1996.

JUAREZ, D.; BALART, R.; FERRÁNDIZ, S.; GARCÍA, D. Estudio y Análisis de los polímeros derivados del estireno-butadieno. **Revista de Investigación**, Área de Innovación y Desarrollo, 3 Ciéncias, Alicante-Espanha, 2013.

LAGARINHOS, C. A. F.; CASSOLA, M. S. **Reciclagem de pneus inservíveis: valorização energética e novos usos**. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, Florianópolis, 2004.

LAGO, R. M.; GOMES, J. P. M.; SANTOS, E. J. M.; COSTA, L. C. M.; CHAVES, L. E. C. 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.

LEVCHIK, S. Introduction to flame retardant and polymer flammability. In: ALEXANDER B. M.; WILKIE, C. A. **Flame retardant polymer nanocomposites**. New York, 2007.

LIMA, J. C. C. **Blendas de Poli(Ácido Láctico) com copolímero tribloco de Estireno/Etileno-Butileno/Estireno**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; BEZERRA, E. O. T. Influence of SEBS-MA and SBS compatibilizers on properties and morphology of blends of polystyrene/rubber residue (SBRr) from the footwear industry. **International Engineering Journal**, Minas Gerais, 2017.

MACHADO, L. S. B.; PROCHNOW, E. A.; TUBINO, R.; SANTANA, R. M. C. **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.

MAIA, Y. F.; SILVA, A. A. L.; SOUZA, L. D.; BATISTA, A. C. M. C.; MARTINS, D. F. F. **Estudo da Estabilidade Térmica de Pneumáticos através da TG, DTG e DSC**. In: 5º Encontro Regional de Química, Mossoró, 2015.

MAINIER, F. B.; SALVINI, B. P.; MONTEIRO, L. P. C.; MAINIER, R. J. Recycling of tires in Brazil: A lucrative business or an imported problem. **International Journal of Engineering and Applied Sciences**, Jaipur – India, v. 2, n. 3, 2013.

MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and Technology of Rubber**. Massachusetts: Academic Press, 3ª Edição, 2005.

MARTINS, A. F.; NAPOLITANO, B. A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de composições de Policloropreno com Negro de Fumo. **Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 147-152, 2002.

MARTINS, P. A. **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

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.

MORRELL, P. R.; PATEL, M.; SKINNER, A. R. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings. **Polymer Testing Journal**, Amsterdam, v. 22, p. 651-656, 2003.

MOREIRA, M. H. P. **Elastômeros termoplásticos de EPDM/PP: Uso do enxofre e caulim na vulcanização dinâmica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MOTTA, F. G. A cadeia de destinação dos pneus inservíveis – o papel da regulação e do desenvolvimento tecnológico. **Revista Ambiente & Sociedade**, São Paulo, v. 6, n. 1, p. 167-184, 2008.

MUNTEANU, S. B.; VASILE, C. Spectral and Thermal Characterization of Styrenebutadiene Copolymers with Different Architectures. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 7, n. 6, p. 3135-3148, 2005.

NOSHAY, A.; MC GRATH, J. E. **Block Copolymers – Overview and critical survey**. New York: Academic Press, 1987.

OLIVEIRA, J. O.; CASTRO, R. **Estudo da destinação e da reciclagem de pneus inservíveis no Brasil**. In: XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Foz do Iguaçu, 2007.

OLIVEIRA, V.; SANTANA, R. M. C. **Reciclabilidade de resíduos de elastômeros termoplásticos**. In: 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves, 2012.

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 Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

PESSOA, D. F. **Evaluation of the influence of recycled rubber powder in the natural rubber compound properties by engineering parts of the automotive sector**. In: Congresso SAE Brasil, São Paulo, 2010.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

REIS, A. C.; PANZERI, H. Envelhecimento artificial acelerado de resinas compostas – Análise de superfície e estudo da alteração de cor por meio de colorímetro espectrofotométrico. Tese (Doutorado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, São Paulo, 2003.

RIBEIRO, L. M.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; GALVÃO, O. A.; BELARMINO, D. D. et al. Flamabilidade e retardância de chama do compósito: poliéster insaturado reforçado com fibra de abacaxi (PALF). **Revista HOLOS**, Natal, v. 1, ano 29, 2013.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H. P.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. São Leopoldo: SENAI CETEPO, 2007.

ROMUALDO, A. C. A.; SANTOS, D. E.; CASTRO, L. M.; MENEZES, W. P.; PASQUALETTO, A.; SANTOS, E. R. **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.

SANTOS, S. F. **Análise de filmes poliméricos densos de ACC/PHAMCL por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de contato e AFM**. Dissertação (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SARTORI, T. A. I. C.; FERREIRA, J. A.; OSIRO, D.; COLNAGO, L. A.; PALLONE, E. M. J. A. **Caracterização da Camada de Fosfato de Cálcio formada sobre superfície do nanocompósito poroso de Alumina-Zircônia usando as técnicas de Difração de Raio-X e Espectroscopia de Infravermelho próximo**. Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. Foz do Iguaçu – PR, 2016.

SILVA, V. L. D. **Comportamento mecânico e de flamabilidade de compósito de polipropileno reciclado com fibra de coco e hidróxido de alumínio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

SILVA, M. V.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 60, n. 355, p. 323-331, 2014.

SILVA, C. B.; MARTINS, A. B.; CATTO, A. L.; SANTANA, R. M. C. Effect of natural ageing on the properties of recycled polypropylene/ethylene vinyl acetate/wood flour composites. **Revista Matéria**, v. 22, n. 02, 2017.

SIQUEIRA, B. G.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/ hidróxido de alumínio. **Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v.11, n. 3, p. 89-93, 2001.

SOFTING LANDING. **What is styrene ethylene butylene styrene (sebs) and is it safe?**. Disponível em <<https://thesoftlanding.com/what-is-styrene-ethylene-butylene-styrene-sebs-and-is-it-safe/>>. Acesso em 18 de janeiro de 2018.

SOUSA, F.; FURTADO, A. M.; PERES, A. C. C.; VISCONTE, L.; NUNES, R. C. R.; RUSSI, C.; FURTADO, G. **Resistência ao envelhecimento da borracha nitrílica (NBR). Comparação entre sistemas de cura**. 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, Novembro 2003.

SPLABOR. **Equipamentos para Laboratório**. Disponível em <<http://www.splabor.com.br>>. Acesso em 13 de nov de 2017.

TAVARES, A. C. **Efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas superficiais do polietileno**. Dissertação (Mestrado em Ciências), Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

TONDOLO, R. R. P.; JUNIOR, S. D.; SANTOS, C. H. S. A quarta forma de verticalização da cadeia reversa: um estudo de caso no setor de borracha. **Revista Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, São Paulo, n. 2, ano 4, 2009.

TORMENTO, L. A. Elastômeros Termoplásticos. **Revista Borracha Atual**, v. 61, Edição Especial, 2003.

TROMBETA, F. **Dossiê técnico de Elastômeros Termoplásticos**. São Leopoldo: SENAI CETEPO, 2007.

TROITZSCH, J. Rigidez nas normas de segurança impulsiona o desenvolvimento dos agentes antichama. **Revista Plástico Industrial**, São Paulo, v. 7, n. 75, p.30-37, 2004.

UL 94. **Underwrites Laboratories - Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing**. United States of America, 2013.

VIEIRA, M. P. B. **Borato de Zinco em sinergia com óxidos e hidróxidos metálicos**, 2017. Disponível em <<https://www.plastico.com.br/borato-de-zinco-em-sinergia-com-oxidos-e-hidroxidos-metalicos/>> Acesso em 03 de agosto de 2018.

VISCONTE, L.; MARTINS, A.; NUNES, R. C. R.; SUAREZ, J. C. M. Misturas NR/SBR: Modos de preparação e Propriedades. **Revista Polímeros**, São Carlos, v. 11, n. 02, 2001.

XIAO, W. D.; Kibble, K. A. Comparison of Aluminium Hydroxide and Magnesium Hydroxide as Flame Retardants in SEBS-Based Composites. **Polymers & Polymer Composites Journal**, Kingston University, Reino Unido, v. 16, n. 7, 2008.

ZANCHET, A. **Caracterização de compósitos elastoméricos com resíduos industriais de copolímero de butadieno e estireno (SBR) desvulcanizado por micro-ondas**. Dissertação (Mestrado em Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

ZHANG, X.; GUO, F.; CHEN, J.; WANG, G.; LIU, H. Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites. **Revista Polymer Degradation and Stability**, n. 87, p. 411-418, 2005.

ZHAO, H.; LI, R. K. Y. Crystallization mechanical and fracture behaviors of spherical alumina-filled polypropylene nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics**, New Jersey, EUA, v. 43, n. 24, p.3652-3664, 2005.

ZULKEPLI, N. N.; ISMAIL, H.; RASHID, A. A. Effects of different 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.

## ANEXO A –ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE E DUREZA OBTIDOS NA ETAPA 1

Densidade				
Virgem	35 mesh	24 mesh	12 mesh	
1,096	1,101	1,088	1,091	
1,093	1,085	1,083	1,096	
1,096	1,096	1,093	1,082	
1,093	1,083	1,081	1,101	
Soma	4,378	4,365	4,345	4,37
Média	1,0945	1,09125	1,08625	1,0925

Media total	1,09
-------------	------

d1	d2	d3	d4
0,0015	0,00975	0,00175	-0,0015
-0,0015	-0,00625	-0,00325	0,0035
0,0015	0,00475	0,00675	-0,0105
-0,0015	-0,00825	-0,00525	0,0085

d1 <sup>2</sup>	d2 <sup>2</sup>	d3 <sup>2</sup>	d4 <sup>2</sup>	
2,25E-06	9,50625E-05	3,0625E-06	2,25E-06	
2,25E-06	3,90625E-05	1,0563E-05	1,225E-05	
2,25E-06	2,25625E-05	4,5562E-05	0,0001102	
2,25E-06	6,80625E-05	2,7563E-05	7,225E-05	
Soma	9E-06	0,00022475	8,675E-05	0,000197

Soma total	0,0005175
------------	-----------

	Média	Média total	d	d <sup>2</sup>
Grupo 1	1,0945	1,09	0,0034	0,000011
Grupo 2	1,09125	1,09	0,0001	0,000000
Grupo 3	1,08625	1,09	-0,0049	0,000024
Grupo 4	1,0925	1,09	0,0014	0,000002
Soma				0,000037

Soma x n	0,00014825
----------	------------

GL	3
GL intra	12

QM dentro	4,3125E-05
QM entre	4,94167E-05

F	1,14589372
---	------------

Ftabelado	3,49
-----------	------

F > F <sub>tabelado</sub>	Rejeita-se a hipótese nula - as diferenças são significantes
F < F <sub>tabelado</sub>	Não há diferenças significativas

Dureza			
Virgem	35 mesh	24 mesh	12 mesh
64	56	62	63
63	61	62	58
63	62	60	63
62	62	61	62
64	60	62	59
316	301	307	305
63,2	60,2	61,4	61

61,45
-------

d1	d2	d3	d4
0,8	-4,2	0,6	2,00
-0,2	0,8	0,6	-3,00
-0,2	1,8	-1,4	2,00
-1,2	1,8	-0,4	1,00

d1 <sup>2</sup>	d2 <sup>2</sup>	d3 <sup>2</sup>	d4 <sup>2</sup>
0,64	17,64	0,36	4,00
0,04	0,64	0,36	9,00
0,04	3,24	1,96	4,00
1,44	3,24	0,16	1,00
2,16	24,76	2,84	18

47,76
-------

Média	Média tota	d	d <sup>2</sup>
63,2	61,45	1,7500	3,062500
60,2	61,45	-1,2500	1,562500
61,4	61,45	-0,0500	0,002500
61	61,45	-0,4500	0,202500
			4,830000

24,15
-------

3
16

15,92
8,05

0,505653
----------

3,24
------

## ANEXO B-ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE E DUREZA OBTIDOS NA ETAPA 2

Densidade				
Virgem	90/10	80/20	70/30	
1,096	1,087	1,095	1,104	
1,094	1,089	1,099	1,098	
1,096	1,090	1,097	1,104	
1,095	1,094	1,094	1,104	
Soma	4,381	4,36	4,385	4,41
Média	1,09525	1,09	1,09625	1,1025

Media total 1,10

d1	d2	d3	d4
0,00075	-0,003	-0,00125	0,0015
-0,00125	-0,001	0,00275	-0,0045
0,00075	0	0,00075	0,0015
-0,00025	0,004	-0,00225	0,0015

d1 <sup>2</sup>	d2 <sup>2</sup>	d3 <sup>2</sup>	d4 <sup>2</sup>	
5,625E-07	9E-06	1,5625E-06	2,25E-06	
1,5625E-06	1E-06	7,5625E-07	2,025E-05	
5,625E-07	0	5,625E-07	2,25E-06	
6,25E-08	0,000016	5,0625E-06	2,25E-06	
Soma	2,75E-06	2,6E-05	1,475E-05	0,000027

Soma total 7,05E-05

	Média	Média total	d	d <sup>2</sup>
Grupo 1	1,09525	1,10	-0,0008	0,000001
Grupo 2	1,09	1,10	-0,0060	0,000036
Grupo 3	1,09625	1,10	0,0002	0,000000
Grupo 4	1,1025	1,10	0,0065	0,000042
Soma				0,000079

Soma x n 0,0003155

GL	3
GL intra	12

QM dentro	5,875E-06
QM entre	0,000105167

F 17,90070922

Ftabelado 3,49

F > F <sub>tabelado</sub>	Rejeita-se a hipótese nula - as diferenças são significantes
F < F <sub>tabelado</sub>	Não há diferenças significativas

Dureza				
Virgem	90/10	80/20	70/30	
63	61	60	60	
63	60	61	61	
64	61	61	62	
62	61	61	61	
64	60	62	63	
	316	303	305	307
	63,2	60,6	61	61,4

61,55

d1	d2	d3	d4
-0,2	0,4	-1	-1,40
-0,2	-0,6	0	-0,40
0,8	0,4	0	0,60
-1,2	0,4	0	-0,40

d1 <sup>2</sup>	d2 <sup>2</sup>	d3 <sup>2</sup>	d4 <sup>2</sup>	
0,04	0,16	1	1,96	
0,04	0,36	0	0,16	
0,64	0,16	0	0,36	
1,44	0,16	0	0,16	
Soma	2,16	0,84	1	2,64

6,64

Média	Média tota	d	d <sup>2</sup>
63,2	61,55	1,6500	2,722500
60,6	61,55	-0,9500	0,902500
61	61,55	-0,5500	0,302500
61,4	61,55	-0,1500	0,022500
			3,950000

19,75

3
16

2,213333
6,583333

2,974398

3,24

## ANEXO C-ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE E DUREZA OBTIDOS NA ETAPA 3

Densidade				
SEBS + RP (90)	2,5% ATH	5,0% ATH	7,5% ATH	
1,087	1,116	1,127	1,118	
1,089	1,116	1,124	1,117	
1,09	1,110	1,127	1,115	
1,094	1,114	1,130	1,104	
Soma	4,36	4,456	4,508	4,454
Média	1,09	1,114	1,127	1,1135

Media total 1,11

d1	d2	d3	d4
-0,003	0,002	0	0,0045
-0,001	0,002	-0,003	0,0035
0	-0,004	0	0,0015
0,004	0	0,003	-0,0095

d1 <sup>2</sup>	d2 <sup>2</sup>	d3 <sup>2</sup>	d4 <sup>2</sup>	
9E-06	4E-06	0	2,025E-05	
1E-06	4E-06	9E-06	1,225E-05	
0	0,000016	0	2,25E-06	
0,000016	0	9E-06	9,025E-05	
Soma	2,6E-05	0,000024	1,8E-05	0,000125

Soma total 0,000193

	Média	Média total	d	d <sup>2</sup>
Grupo 1	1,09	1,11	-0,0211	0,000446
Grupo 2	1,114	1,11	0,0029	0,000008
Grupo 3	1,127	1,11	0,0159	0,000252
Grupo 4	1,1135	1,11	0,0024	0,000006
Soma				0,000712

Soma x n 0,00284875

GL	3
GL intra	12

QM dentro	1,60833E-05
QM entre	0,000949583

F 59,04145078

Ftabelado 3,49

F > F <sub>tabelado</sub>	Rejeita-se a hipótese nula - as diferenças são significantes
F < F <sub>tabelado</sub>	Não há diferenças significativas

Dureza			
SEBS + RP	2,5% ATH	5,0% ATH	7,5% ATH
61	61	59	59
60	59	61	58
61	55	56	54
61	55	56	54
60	63	60	60
Soma	303	293	292
	60,6	58,6	58,4
			57

58,65

d1	d2	d3	d4
0,4	2,4	0,6	2,00
-0,6	0,4	2,6	1,00
0,4	-3,6	-2,4	-3,00
0,4	-3,6	-2,4	-3,00

d1 <sup>2</sup>	d2 <sup>2</sup>	d3 <sup>2</sup>	d4 <sup>2</sup>	
0,16	5,76	0,36	4,00	
0,36	0,16	6,76	1,00	
0,16	12,96	5,76	9,00	
0,16	12,96	5,76	9,00	
Soma	0,84	31,84	18,64	23

74,32

Média	Média tota	d	d <sup>2</sup>
60,6	58,65	1,9500	3,802500
58,6	58,65	-0,0500	0,002500
58,4	58,65	-0,2500	0,062500
57	58,65	-1,6500	2,722500
			6,590000

32,95

3
16

24,77333
10,98333

0,443353

3,24

**ANEXO D – ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) DOS RESULTADOS DE TENSÃO DE RUPTURA, % DEFORMAÇÃO E MÓDULO 100% DAS AMOSTRAS DESENVOLVIDAS NA ETAPA 3**

	Tensão de ruptura			
	0% ATH	2,5% ATH	5,0% ATH	7,5% ATH
	2,79	4,06	7,19	6,00
	2,88	5,920	7,86	6,20
	2,61	6,500	6,80	6,30
	2,85	6,06	7,33	6,45
Soma	11,13	22,54	29,18	24,95
Média	2,7825	5,635	7,295	6,2375

Media total	5,49
-------------	------

d1	d2	d3	d4
0,0075	-1,575	-0,105	-0,2375
0,0975	0,285	0,565	-0,0375
-0,1725	0,865	-0,495	0,0625
0,0675	0,425	0,035	0,2125

d1 <sup>2</sup>	d2 <sup>2</sup>	d3 <sup>2</sup>	d4 <sup>2</sup>
5,625E-05	2,480625	0,011025	0,0564062
0,00950625	0,081225	0,319225	0,0014062
0,02975625	0,748225	0,245025	0,0039063
0,00455625	0,180625	0,001225	0,0451563
Soma	0,043875	3,4907	0,5765

Soma total	4,21795
------------	---------

	Média	Média total	d	d <sup>2</sup>
Grupo 1	2,7825	5,49	-2,7050	7,317025
Grupo 2	5,635	5,49	0,1475	0,021756
Grupo 3	7,295	5,49	1,8075	3,267056
Grupo 4	6,2375	5,49	0,7500	0,562500
Soma				11,168338

Soma x n	44,67335
----------	----------

GL	3
GL intra	12

QM dentro	0,351495833
QM entre	14,89111667

F	42,36498773
---	-------------

Ftabelado	3,49
F > F <sub>tab</sub>	As diferenças são significantes
F < F <sub>tab</sub>	Não há diferenças significantes

% Deformação				
0% ATH	2,5% ATH	5,0% ATH	7,5% ATH	
	97,09	422,60	553,97	650,80
	113,55	406,68	691,18	660,20
	123,03	480,10	712,28	680,10
	95,79	465,00	750,27	532,30
Soma	429,46	1774,38	2707,7	2523,4
Média	107,365	443,595	676,925	630,85

Media total	464,68
-------------	--------

d1	d2	d3	d4
-10,275	-20,995	-122,955	19,95
6,185	-36,915	14,255	29,35
15,665	36,505	35,355	49,25
-11,575	21,405	73,345	-98,55

d1 <sup>2</sup>	d2 <sup>2</sup>	d3 <sup>2</sup>	d4 <sup>2</sup>
105,575625	440,790025	15117,932	398,0025
38,254225	1362,717225	203,205025	861,4225
245,392225	1332,615025	1249,97603	2425,5625
133,980625	458,174025	5379,48903	9712,1025
Soma	523,2027	3594,2963	21950,6021

Soma total	39465,1911
------------	------------

	Média	Média total	d	d <sup>2</sup>
Grupo 1	107,365	464,68	-357,3188	127676,69
Grupo 2	443,595	464,68	-21,0887	444,74
Grupo 3	676,925	464,68	212,2413	45046,35
Grupo 4	630,85	464,68	166,1663	27611,22
Soma				200779,00

Soma x n	803115,9813
----------	-------------

GL	3
GL intra	12

QM dentro	3288,765925
QM entre	267705,3271
F	81,39993335
Ftabelado	3,49
F > F <sub>tabelado</sub>	As diferenças são significantes
F < F <sub>tabelado</sub>	Não há diferenças significantes

Módulo 100%				
	0% ATH	2,5% ATH	5,0% ATH	7,5% ATH
	2,65	3,66	4,71	3,97
	2,71	3,38	4,66	3,93
	2,70	3,82	4,51	3,84
	2,71	3,79	4,89	3,85
Soma	10,77	14,65	18,77	15,59
Média	2,6925	3,6625	4,6925	3,8975

Media total	3,74
-------------	------

d1	d2	d3	d4
-0,0425	-0,0025	0,0175	0,0725
0,0175	-0,2825	-0,0325	0,0325
0,0075	0,1575	-0,1825	-0,0575
0,0175	0,1275	0,1975	-0,0475

d1 <sup>2</sup>	d2 <sup>2</sup>	d3 <sup>2</sup>	d4 <sup>2</sup>
0,00180625	6,25E-06	0,00030625	0,00525625
0,00030625	0,07980625	0,00105625	0,00105625
5,625E-05	0,02480625	0,03330625	0,00330625
0,00030625	0,01625625	0,03900625	0,00225625
Soma	0,002475	0,120875	0,073675

Soma total	0,2089
------------	--------

	Média	Média total	D	d <sup>2</sup>
Grupo 1	2,6925	3,74	-1,0438	1,09
Grupo 2	3,6625	3,74	-0,0738	0,01
Grupo 3	4,6925	3,74	0,9563	0,91
Grupo 4	3,8975	3,74	0,1613	0,03
Soma				2,04

Soma x n	8,141075
----------	----------

GL	3	
GL intra	12	
QM dentro	0,017408333	
QM entre	2,713691667	
F	155,8846338	
Ftabelado	3,49	
F > F <sub>tabelado</sub>	As diferenças são significantes	
F < F <sub>tabelado</sub>	Não há diferenças significantes	

