

## Incorporação de resíduos de borracha SBR-r em sistemas de PVC/carbonato

### Incorporation of SBR-r rubber waste into PVC/carbonate systems

Hygo Gomes Gonzaga<sup>1\*</sup>, Crislene Rodrigues da Silva Morais<sup>1</sup>, Carlos Thiago Candido Cunha<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Av. Aprígio Veloso, 882, 58429-900, Campina Grande, PB, Brasil.

e-mail: hygogonzaga@gmail.com, crislenemorais@ufcg.edu.br, carlos.thiago@ufcg.edu.br.

#### RESUMO

Avaliou-se a funcionalização do sistema polimérico PVC/Carbonato diante da incorporação de resíduos de borracha SBR-r. As amostras foram preparadas em um misturador interno do tipo Haake e avaliado o torque aos serem incorporados os resíduos no sistema polimérico. Nas diversas concentrações de SBR-r estudadas e considerando as condições de equilíbrio durante o processamento, as misturas foram caracterizadas através de ensaios físico-químicos e mecânicos. Nos espectros de FTIR, pode se observar que a incorporação do resíduo, mesmo nas maiores concentrações, não alterou as bandas características do PVC/CaCO<sub>3</sub> o que pode indicar que houve apenas interação física no sistema. A resistência mecânica foi reduzida com o aumento no percentual de incorporação do resíduo de borracha ao sistema PVC/CaCO<sub>3</sub>, e observou-se uma discreta elevação na dureza do compósito. Com o aumento das incorporações verificou-se uma redução na cristalinidade dos sistemas. Os sistemas apresentaram comportamento térmicos semelhantes, com três etapas de decomposição. Tendo o sistema PVC SBR-r-25 Ca-75 apresentado maior estabilidade térmica (178 °C). O aumento do percentual de incorporação do SBR-r ao PVCCa, provocou uma leve diminuição das temperaturas T<sub>D10%</sub> e T<sub>D50%</sub>, no entanto, para o T<sub>D90%</sub> essa redução foi mais efetiva. Os resultados obtidos na fluidez dos sistemas, foi de 93% de eficácia do índice de escoamento, em comparação ao esperado do PVCCa100. Embora o aumento da incorporação dos resíduos de borracha tenha indicado mudanças físico-químicas e mecânicas das caracterizações, os resultados de uma forma geral foram bastante significativos, possibilitando neste presente trabalho uma alternativa para aplicação em escala industrial dos sistemas PVC SBR-r-25 Ca-75 e PVC SBR-r-50 Ca-50.

**Palavras-chave:** Policloreto de vinila; Resíduos de borracha; Carbonato; Reaproveitamento; Propriedades.

#### ABSTRACT

The functionalization of the PVC/Carbonate polymer system was evaluated in face of the incorporation of SBR-r rubber residues. The samples were prepared in an internal Haake-type mixer and the torque was evaluated when the residues were incorporated into the polymeric system. In the different concentrations of SBR-r studied and considering the equilibrium conditions during processing, the mixtures were characterized through physical-chemical and mechanical tests. In the FTIR spectra, it can be observed that the incorporation of the residue, even in the highest concentrations, did not change the characteristic bands of PVC/CaCO<sub>3</sub>, which may indicate that there was only physical interaction in the system. The mechanical strength was reduced with the increase in the percentage of incorporation of the rubber residue to the PVC/CaCO<sub>3</sub> system, and a slight increase in the hardness of the composite was observed. With the increase in incorporations, there was a reduction in the crystallinity of the systems. The systems presented similar thermal behavior, with three stages of decomposition. The PVC system SBR-r-25 Ca-75 showed greater thermal stability (178 °C). The increase in the percentage of incorporation of the SBR-r to the PVCCa caused a slight decrease in the TD10% and TD50% temperatures, however, for the TD90% this reduction was more effective. The results obtained in the fluidity of the systems, was of 93% of efficiency of the flow index, in comparison to the expected of the PVCCa100. Although

the increase in the incorporation of rubber residues has indicated physical-chemical and mechanical changes in the characterizations, the results in general were quite significant, allowing in this present work an alternative for application in industrial scale of the PVC SBR- r-25 Ca-75 and PVC SBR-r-50 Ca-50.

**Keywords:** Polyvinyl chloride; Waste rubber; Carbonate; Reuse; Properties.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, plásticos e borrachas estão sendo amplamente utilizados para produzir uma extensa gama de produtos e em diversas aplicações, desde os setores de embalagens até a indústria automotiva, construção civil, entre outros. No entanto, após o consumo, estes materiais não se degradam facilmente no ambiente e o aumento da geração desses resíduos poliméricos tem levado a necessidade de desenvolver métodos adequados para reciclagem e reaproveitamento, a fim de minimizar os efeitos do descarte ineficaz [1].

Outro fator relevante consiste não apenas na destinação dos resíduos pós-consumo, mas nos próprios resíduos oriundos do processo de fabricação, o que vem em uma crescente constante devido ao aumento da produção industrial, implicando em um dos principais problemas enfrentados pelo setor em todo o mundo [2]. A ecologia industrial e a sustentabilidade tem sido pilares que norteiam o desenvolvimento de novos materiais a fim de minimizar os impactos ambientais do destino dos resíduos sólidos, reinserindo-os através da reciclagem na cadeia produtiva [3].

O Brasil vem se destacando como um dos principais produtores de borrachas sintéticas, entre as quais se destacam a borracha nitrílica (NBR), copolímeros de estireno-butadieno (SBR-r), terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), entre outros [4]. Atualmente, do total de borracha sintética produzida, cerca de 68% é utilizada pela indústria de pneus, 17% para produção de artigos mecânicos e automotivos, 5% pela indústria de calçados, 5% pela construção civil, sendo o restante para produção de outros produtos diversos [5]. O Brasil responde por 3% da produção mundial de 12 milhões de toneladas de borracha sintética, além disso, o país importa em torno de 40% do consumo doméstico [6].

A reutilização de polímeros termofixos e borrachas é dificultada pelo fato de os materiais possuírem uma composição complexa e heterogênea, o que em muitos casos pode inviabilizar o reprocessamento [7]. Por isso, novas tecnologias de reciclagem vêm sendo desenvolvidas a fim de possibilitar o reaproveitamento desses resíduos no desenvolvimento de novos materiais. Os avanços tecnológicos no setor industrial nas últimas décadas permitiram ainda mais estudos sobre compósitos de materiais poliméricos tradicionais e especiais devido ao seu amplo uso como matéria-prima e correlacionado ao desempenho de novas propriedades mecânicas [8].

O PVC (Policloreto de vinila) é um termoplástico de uso comum com grande versatilidade de aplicações devido ao uso de aditivos em sua formulação, o que possibilita alterar suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas. As propriedades do PVC podem variar de um polímero extremamente flexível a um polímero extremamente rígido [9]. O PVC apresenta como principais características a boa resistência às intempéries, boa resistência mecânica e química, boa tenacidade e flexibilidade, apresentando também compatibilidade com diversos polímeros.

O SBR (copolímero de estireno-butadieno) é um elastômero considerado de uso geral. Possui propriedades como razoável resistência ao envelhecimento, boa resistência à abrasão, boa resistência à água do mar [7]. O SBR é comumente usado como carga e aditivo na melhoria do processamento e propriedades finais (a exemplo da resistência mecânica) de vários sistemas. Essas características também são evidentes em outra carga, o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), comumente usado na indústria calçadista associado ao PVC. A funcionalização do SBR-r na incorporação com policloreto de vinila (PVC) visa estudar a proporção ideal na compatibilidade de misturas poliméricas. Já a sinergia visa atender a tensão por energia exercida pelos polímeros, o que pode resultar em melhoria nas propriedades mecânicas.

Resíduos de borracha (SBR-r) das indústrias de calçados e pneus são fonte de poluição ambiental e desperdício de matéria-prima com boas propriedades e alto valor agregado, e, portanto, tanto os aspectos econômicos quanto a poluição ambiental encontram-se entre as justificativas no sentido de promover o reaproveitamento desses materiais poliméricos [10]. Este trabalho tem como objetivo principal a recuperação do resíduo do copolímero butadieno estireno (SBR-r) da indústria calçadista da região de Campina Grande – PB, que gera cerca de 51 t/ano de resíduos, dos quais 8,9% são descartados de SBR-r.

Portanto, verificou-se influência da incorporação dos resíduos de SBR-r em diversas proporções no sistema PVC-Carbonato. Os materiais foram processados em um misturador interno Haake PolyLab QC Rheometer da Thermo Scientific, no Laboratório de Reologia e Processamento da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, e, posteriormente, realizados ensaios de tração, dureza Shore A e índice de fluidez (MFI).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Os seguintes materiais utilizados nesta pesquisa foram:

O Poli (cloreto de vinila) – PVC NORVIC® SP 1000, produzido pela Braskem, na forma de grânulos em pó na cor natural transparente Valor K 65 + 1, densidade  $0,52 + 0,03 \text{ g/cm}^3$ , granulometria  $\geq 95 \%$ .

O carbonato de cálcio  $\text{CaCO}_3$  utilizado foi o carbonato de cálcio precipitado (Grade S600F10 NC010), fabricado pela empresa QUIMVALE, fornecido também pela indústria calçadista Alpargatas S/A. Na forma de grânulos na cor natural, inodoro, densidade absoluta  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , insolúvel em água, pH 9,0 a 10,20 (solução branca a 10%), sendo indicado para processo de injeção.

Os resíduos de borracha são provenientes das aparas de palmilhas expandidas que foram coletadas da indústria calçadista Alpargatas S.A., sediada na cidade de Campina Grande/PB. Sabe-se que os resíduos são provenientes da borracha de estireno-butadieno (SBR-r) na forma de pó preto constituído pela mistura complexa de copolímero de estireno-butadieno e aditivos, tais como: cargas minerais, elastômero de butadieno e estireno, pigmentos, aceleradores, agentes de vulcanização [11].

### 2.2. Composição dos sistemas poliméricos

Os resíduos de borrachas (SBR-r) coletadas foram cominuídos em moinho, modelo MA580 da Marconi passados em peneira de malha ABNT 40 ( $425 \mu\text{m}$ ), seguindo a norma ASTM D-1921.

A incorporação do resíduo ao Sistema, realizada no misturador interno Haake PolyLab QC Rheometer da Thermo Scientific Rheomix 3000, operando com rotores do tipo rolete, velocidade de rotação de 60 rpm sob temperatura de  $160^\circ\text{C}$ , amostras com 190g por 10 minutos, em uma atmosfera de ar. Os perfis de temperatura e torque nas reações de até  $160^\circ\text{C}$ , para todas as amostras.

O reômetro com perfil do parafuso utilizado foi configurado com módulos distributivos e dispersivos, para melhor homogeneidade. E após saída do extrusor foi realizada peletização e padronização de secagem das amostras sob vácuo a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Os corpos de prova de tração foram injetados e moldados conforme ASTM D638 (Tipo I), respectivamente na injetora Arburg Modelo Allrounder 207C Golden Edition (Radevormwald, Alemanha), com perfil de temperatura de  $175^\circ\text{C}$  em todas as zonas, e molde a  $60^\circ\text{C}$  e pressão de injeção de 1200 bar.

A Tabela 1 apresenta os dados de composição (% em peso) para os respectivos sistemas estudados.

### 2.3. Caracterização dos sistemas poliméricos

Os testes de reometria de torque foram realizados no mesmo equipamento, em condições citadas anteriormente, durante a incorporação do resíduo, no misturador Haake Rheomix 3000.

A espectroscopia de absorção infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um equipamento Perkin Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR, em modo de refletância total atenuada, variando de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

A análise de difração de raios X foi realizada em corpos de prova de impacto, utilizando um difratômetro de raios X BRUKER, modelo D2 PHASER, com radiação  $K\alpha$  de cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, com  $2\theta$  variando de  $2^\circ$  a  $30^\circ$  e taxa de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

A Análise Termogravimétrica (TGA) foram realizadas em um equipamento SHIMADZU, modelo DTG-60H – Simultaneous DTA-TGA Apparatus, usando amostras de 5 mg, aquecidas da temperatura ambiente ( $\sim 23^\circ\text{C}$ ) a  $500^\circ\text{C}$ , com velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e fluxo de nitrogênio de  $100 \text{ ml}/\text{min}$ .

**Tabela 1:** Composição dos sistemas PVC Ca com incorporação dos resíduos SBR-r (% em peso).

COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS	PVC (%)	$\text{CaCO}_3$ (%)	RESÍDUO SBR-R (%)
PVC Ca100	93,0	7,0	–
PVC SBR-r-25 Ca-75	93,0	5,3	1,7
PVC SBR-r-50 Ca-50	93,0	3,5	3,5
PVC SBR-r-75 Ca-25	93,0	1,7	5,3
PVC SBR-r-100	93,0	–	7,0

O ensaio de tração foram realizado em corpos de prova injetados de acordo com a norma ASTM D638–03 adaptada, com corpos de prova tipo IV (tie) com espessura de 10 mm utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 com taxa de alongamento de 50 mm/min e célula de carga de 20 kN em temperatura ambiente (~ 23°C). Os resultados apresentados são uma média de dez experimentos.

O ensaio de dureza foi realizado, conforme a norma ASTM D2240, em um equipamento Shore-Durometer Tipo “A” Woltest, com carga de 0 a 100 controlada por molas calibradas com penetradores padronizados. Os resultados relatados são uma média de cinco experimentos.

As propriedades de fluidez dos corpos de prova poliméricos foram avaliadas utilizando o equipamento Modular MELT Flow da Ceast MF20 do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais. Os testes de fluxo foram realizados em comprimento padronizado conforme ASTM D 1238. Os resultados obtidos são a média de três testes individuais em cada amostra calculada pela equação (1).

$$MFI = m \ t \times 600 \tag{1}$$

Onde:

m = massa da amostra fundida obtida na saída do capilar;

t = é o tempo de coleta do fundido.

As condições de ensaio foram: massa inicial de 5 g, carga aplicada de 20 kg, temperatura de ensaio de 175°C e diâmetro capilar de 2,095 ± 0,005 mm.

As imagens de microscopia óptica (OM) foram capturadas na superfície das amostras injetados utilizando-se um microscópio óptico OLYMPUS DSX1000. O equipamento possui capacidade de 1.200x e foram adotados os aumentos de 300 e 600x para verificar a superfície das amostras.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Gráficos de reometria de torque dos sistemas PVC/Ca100, PVC/SBR-r e PVC/SBR-r/Ca são evidenciados na Figura 1. Procurou-se através das medidas de torque avaliar a processabilidade, estabilidade dinâmica e reatividade dos sistemas estudados. Ocorre uma destruição parcial dos grãos em partículas primárias, reduzindo assim os valores de torque ao mínimo, processo este conhecido como gelificação. Com a aplicação progressiva do cisalhamento sob calor, as partículas passam por um novo processo de densificação formando um estado de gel homogêneo [12].

Inicialmente, entre 0 e 1 minuto há um aumento de torque devido à entrada do material sólido na câmara, o que demanda muita energia para a rotação. Após 3 minutos, evidencia-se uma tendência à estabilidade do torque para os sistemas, com diminuição gradativa ao longo do tempo. Esta tendência de estabilização dentro de uma mesma faixa de valores, pode indicar que a incorporação de resíduo SBR-r, se equivale ao sistema padrão PVC/Ca100, e, portanto, apresentaria boas condições de processabilidade e sem indícios de degradação do sistema.

A Figura 2 ilustra gráficos de temperatura em função do tempo para os sistemas estudados. Pode-se observar uma redução de temperatura entre 0–2 minutos, devido à alimentação no equipamento, e consequente absorção de energia pelos materiais. Aproximadamente em torno 4 minutos, os sistemas com percentuais

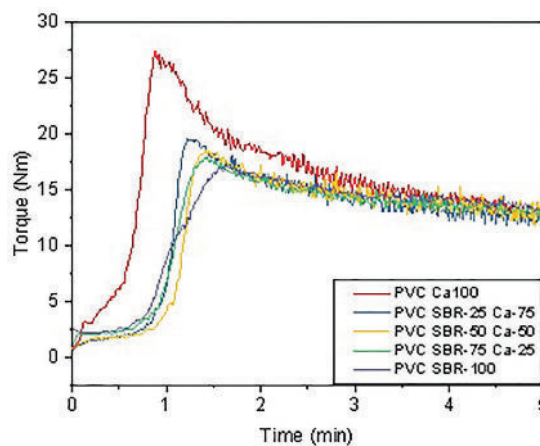


Figura 1: Torque versus tempo PVCCa, PVC/SBR-r e PVC/SBR-r/Ca.

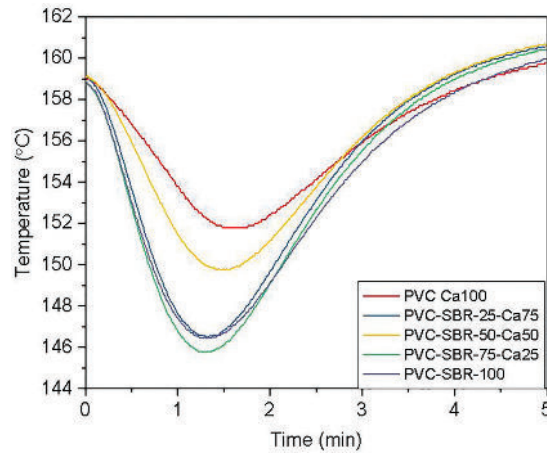


Figura 2: Temperatura em função do tempo para os sistemas de PVC.

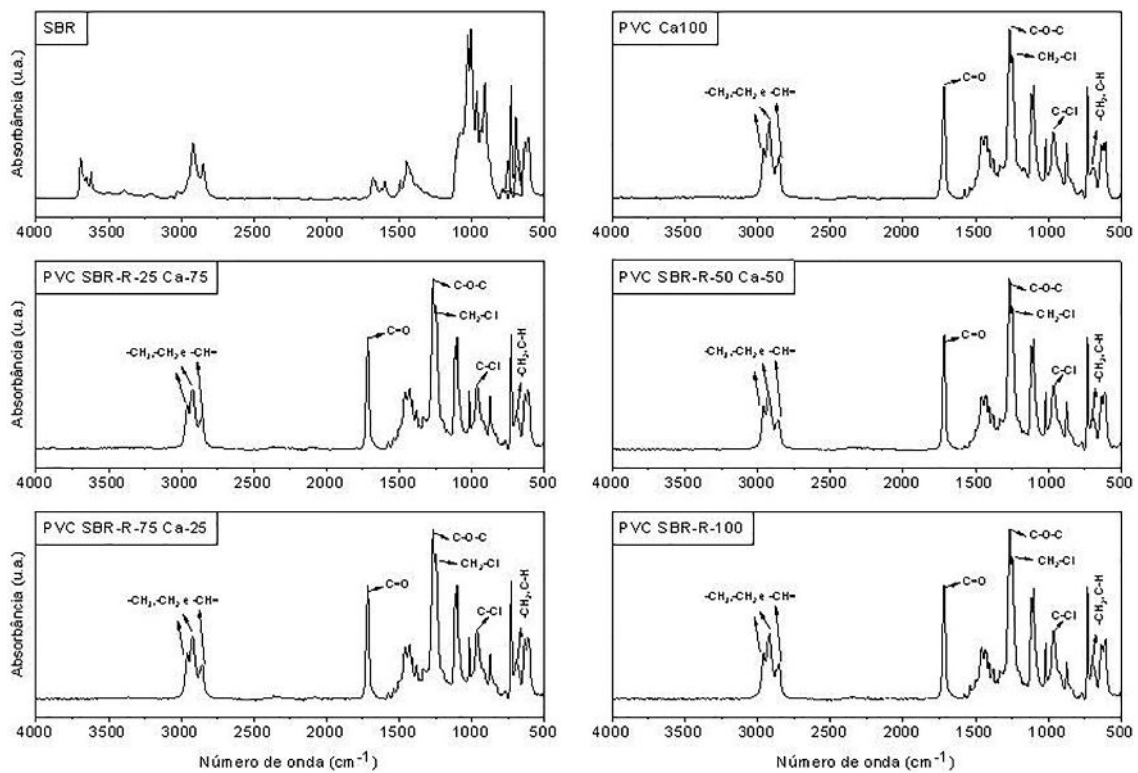


Figura 3: Espectros FTIR de SBR-r, PVC/Ca e PVC/SBR-r e PVC/SBR-r/Ca.

maiores de carbonato (PVC/Ca100 e PVC/SBR-r 25) apresentaram uma discreta diminuição da temperatura em comparada aos demais compostos, provavelmente devido ao aumento da viscosidade.

A Figura 3 apresenta os espectros FTIR dos precursores individualmente (SBR-r e PVCCa100) e dos sistemas poliméricos após as incorporações. Pode-se observar que os espectros de absorção dos sistemas incorporados apresentaram bandas características do composto PVCCa100, indicando os picos nas mesmas regiões, e que boa parte das bandas características do SBR-r são semelhantes aos espectros da matriz, se sobressaindo assim os do PVC.

Os picos abaixo de  $2960\text{ cm}^{-1}$  são resultado do estiramento assimétrico característicos do grupo  $\text{CH}_3$  entre dois modos vibracionais que estão se alongando, e o terceiro se contraindo. A outra banda surge do estiramento simétrico, onde todos os três modos vibracionais C-H (em  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{CH}=\text{}$ ) se alongam e se comprimem em fase. Uma outra banda próximo de  $1430\text{ cm}^{-1}$ , refere-se à deformação angular do  $\text{CH}_2$  da cadeia polimérica [13, 14].

As principais bandas características do PVC estão presentes em  $1250\text{ cm}^{-1}$  referente deformação angular simétrica do  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  e duas bandas em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  e  $620\text{ cm}^{-1}$ , referentes à deformação axial da ligação  $\text{C-Cl}$ . O grupo  $\text{C-Cl}$  ainda apresenta características de alongamento nas bandas em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$  [15].

Uma outra banda que merece destaque encontra-se entre  $1720\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  e normalmente são atribuídas à presença de plastificante e, às deformações axiais de  $\text{C=O}$  dos ésteres entre  $1220$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ , referindo-se a deformações axiais do agrupamento  $\text{C-O-C}$  dos mesmos ésteres [16, 17].

Para avaliar o efeito na cristalinidade dos compostos, foram realizadas análises de DRX. Os dados coletados dos resíduos de SBR-r e após sua incorporação nas formulações podem ser observados na Figura 4. Os resíduos de SBR-r apresentaram baixa cristalinidade, característico das fases amorfas dos resíduos elastoméricos. O PVC apresenta estrutura predominantemente amorfa, baixa cristalinidade esta, característica desse material e que varia de acordo com as condições de polimerização [18].

Os difratogramas permitem identificar que os sistemas de uma forma geral apresentam padrões característicos de materiais semicristalinos, com um largo halo amorfo e com picos cristalinos mais evidentes oriundos da presença do carbonato. No sistema com PVC e sem carbonato, apenas com resíduo, evidencia-se os três picos característicos do PVC em  $2\theta$ ,  $17,3^\circ$ ,  $18,7^\circ$  e  $24,1^\circ$ , os quais correspondem às distâncias basais estimadas segundo a Lei de Bragg de  $5,1\text{ \AA}$ ,  $4,8\text{ \AA}$  e  $3,7\text{ \AA}$ , respectivamente [19, 20]. Quanto aos sistemas PVC/SBR-r/Ca, a medida que inserimos o SBR-r no PVC/Ca há uma tendência a diminuição da intensidade das regiões amorfas, o que pode estar associado a presença de outros componentes no resíduo, como pode-se prever no difratograma do SBR-r isolado.

A Figura 5 apresenta as curvas TGA/DTGA dos sistemas estudados, a razão de aquecimento  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio.

A Tabela 2 contém os dados de decomposição térmica (etapas, variação de massa, intervalo de temperatura e temperatura de pico) dos SBR-r, PVCCa, e dos sistemas estudados obtidos, a partir das curvas TGA/DTGA.

Pode-se observar que todos os sistemas apresentaram três etapas de decomposição, que também podem ser observadas no composto PVCCa. O resíduo de SBR-r apresentou apenas duas etapas de decomposição. Com o aumento do percentual de incorporação do resíduo de SBR-r aos sistemas, as temperaturas de estabilidades térmicas experimentais foram elevadas.

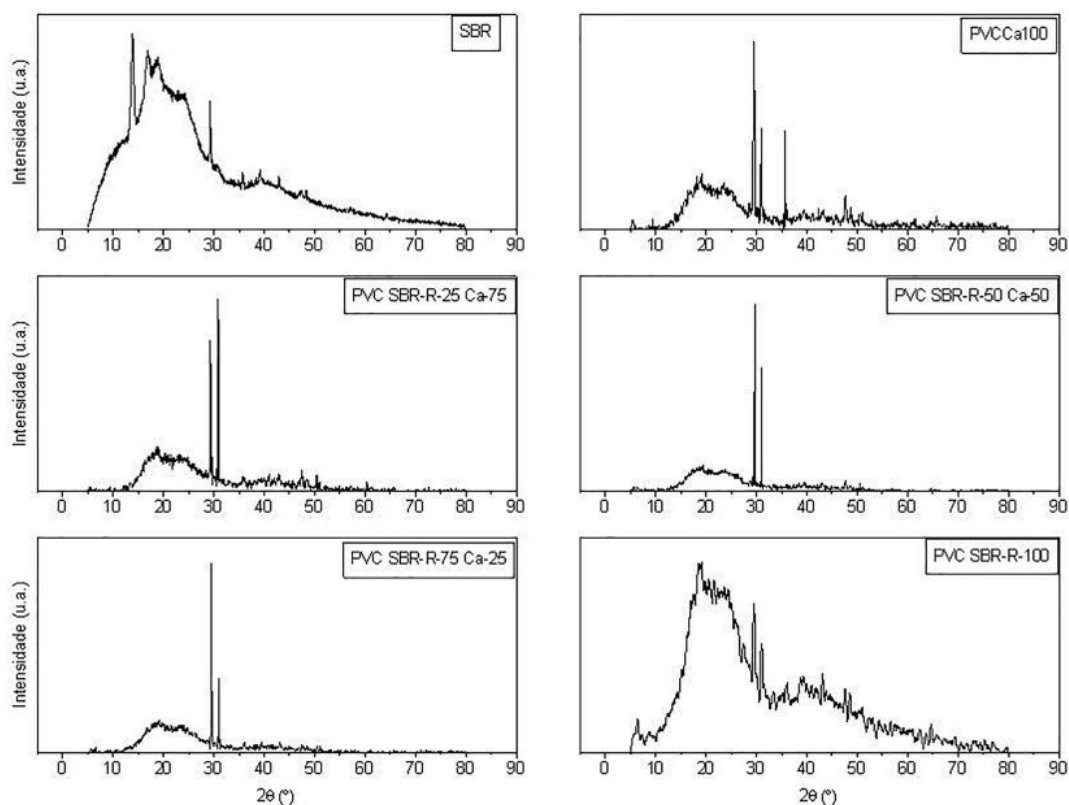


Figura 4: Difratogramas de raios X de SBR-r, PVC/Ca e PVC/SBR-r e PVC/SBR-r/Ca.

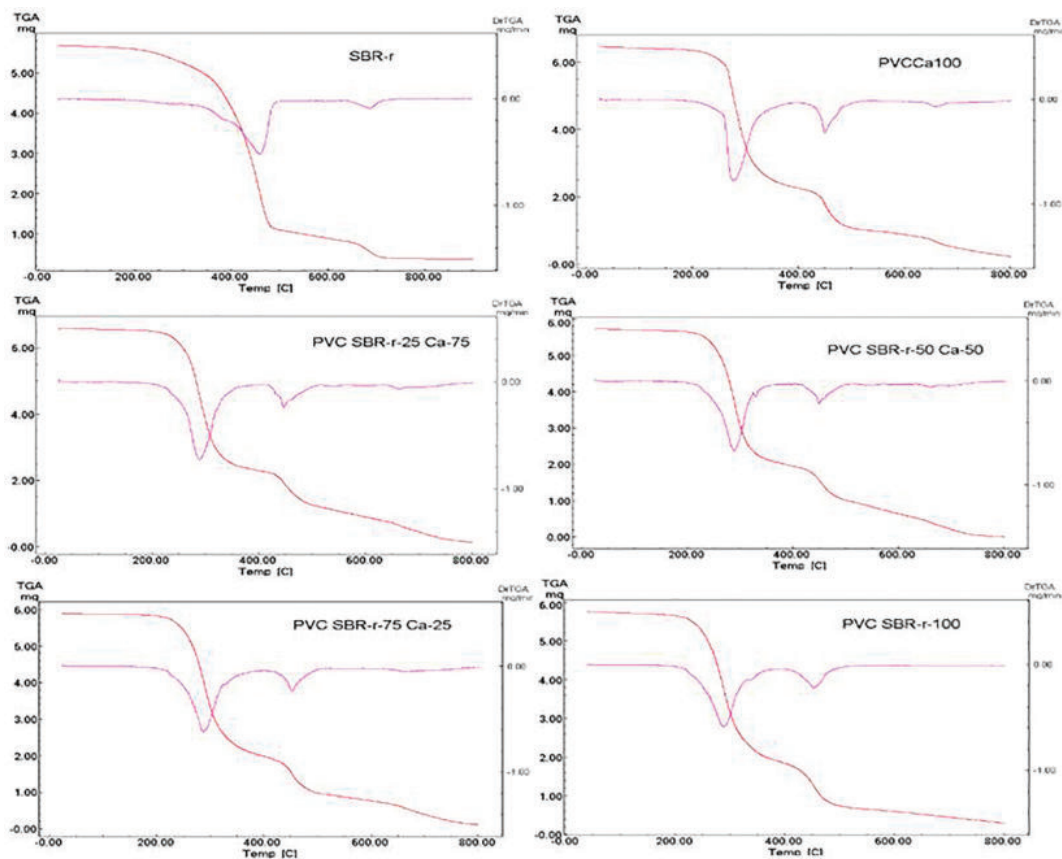


Figura 5: Curvas TGA/DTGA dos sistemas estudados, obtidos à razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Tabela 2: Dados da decomposição térmica dos sistemas estudados, obtidos das curvas TGA/DTGA.

COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS	ETAPAS	PERDA DE MASSA		INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	TEMPERATURA PICO (°C)
		(%)	(mg)		
SBR-r	1 <sup>a</sup>	80,9	4,599	189 – 540	427
	2 <sup>a</sup>	11,1	0,632	540 – 801	670
	3 <sup>a</sup>	–	–	–	–
PVC Ca100	1 <sup>a</sup>	63,6	4,096	139 – 387	284
	2 <sup>a</sup>	20,1	1,298	387 – 530	453
	3 <sup>a</sup>	12,1	0,782	530 – 801	663
PVC SBR-r-25 Ca-75	1 <sup>a</sup>	64,3	4,219	178 – 394	289
	2 <sup>a</sup>	17,0	1,113	394 – 515	451
	3 <sup>a</sup>	16,1	1,058	515 – 797	651
PVC SBR-r-50 Ca-50	1 <sup>a</sup>	64,1	3,658	163 – 377	285
	2 <sup>a</sup>	18,7	1,067	377 – 515	449
	3 <sup>a</sup>	16,8	0,955	515 – 800	643
PVC SBR-r-75 Ca-25	1 <sup>a</sup>	65,7	3,862	176 – 397	286
	2 <sup>a</sup>	19,4	1,142	397 – 558	451
	3 <sup>a</sup>	12,7	0,744	557 – 799	671
PVC SBR-r-100	1 <sup>a</sup>	66,0	3,808	152 – 386	285
	2 <sup>a</sup>	21,4	1,237	386 – 542	450
	3 <sup>a</sup>	6,4	0,370	542 – 800	679

Os sistemas apresentados PVC com SBR-r o se divide em três estágios, sendo que o primeiro estágio médio está localizado na faixa de temperatura entre 163–397°C, apresenta uma perda de massa média de 64,3% e temperatura de pico ( $T_p = 755 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que envolve a dehidrocloração da estrutura do polímero acompanhada da evolução de grandes quantidades de HCl, e pequenas quantidades de hidrocarbonetos, especialmente substitutos aromáticos como o benzeno, naftaleno e antraceno.

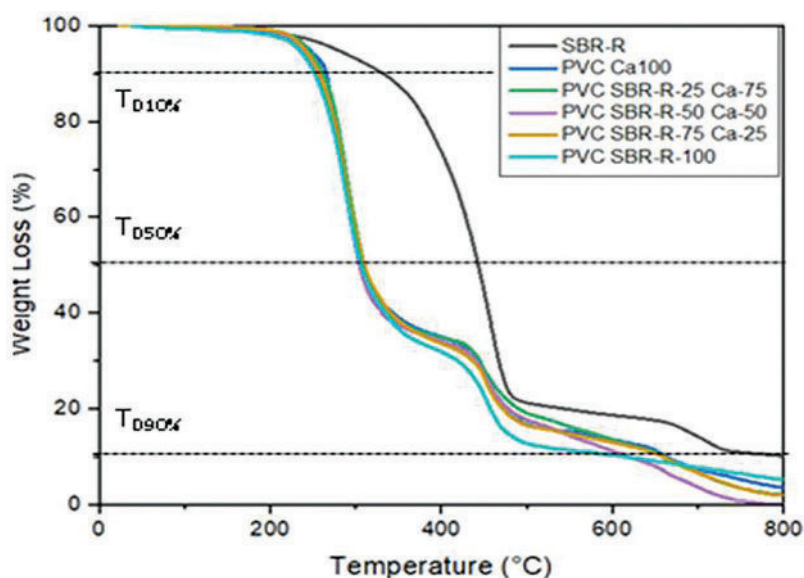
Já o segundo estágio conduz à formação do tolueno, junto com pequenas quantidades de alquilas aromáticas e à produção de um resíduo carbonizado. Localizado na faixa entre 377–558°C esse segundo estágio apresenta uma perda de massa de 18,7 % e seu pico médio das três amostras na DTG se situa a 450°C.

A terceira e última perda de massa médio dos três sistemas PVC com SBR-r relativa à liberação de  $\text{CO}_2$  do  $\text{CaCO}_3$  é observada entre 515–800°C ( $T_p = 755 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com uma perda de massa de 18,7 %.

A Figura 6 apresenta a sobreposição das curvas TGA do SBR-r, PVCCa, e dos sistemas estudados, obtidas à razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Com o propósito de melhor visualizar apresentar com o pro  $T_{D50\%}$ ,  $T_{D90\%}$ .

A Tabela 3 apresenta as temperaturas de decomposição térmica ( $T_D$ ) para as perdas de massa a 10, 50 e 90%. Logo,  $T_{D10\%}$  = temperatura em que 10% da massa foi perdida;  $T_{D50\%}$  = temperatura em 50% da massa foi perdida e  $T_{D90\%}$  = temperatura para 90% da massa foi perdida.

O  $T_{D10\%}$ ,  $T_{D50\%}$ ,  $T_{D90\%}$  do SBR-r apresentou três estágios de decomposição térmica, entre  $T_{D10\%}$  321  $T_{D50\%}$  441 e  $T_{D90\%}$  686 °C. Com o aumento no percentual de incorporação do SBR-r ao PVCCa, observou-se uma leve diminuição nas temperaturas, este comportamento se repetiu também para o  $T_{D50\%}$ . No entanto, para o  $T_{D90\%}$  essa variação, foi mais efetiva.



**Figure 6:** Curvas  $T_{D10\%}$ , sobrepostas de TGA do SBR-r, PVCCa, e dos sistemas estudados, obtidas à razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

**Tabela 3:** Temperaturas de decomposição térmica em diferentes percentuais.

COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS	$T_{D10\%}$ (°C)	$T_{D50\%}$ (°C)	$T_{D90\%}$ (°C)
SBR-r	321	441	686
PVC Ca100	266	308	661
PVC SBR-r-25 Ca-75	261	309	657
PVC SBR-r-50 Ca-50	255	304	612
PVC SBR-r-75 Ca-25	255	309	657
PVC SBR-r-100	252	307	611



As Figuras 7 e 8 ilustram os dados obtidos através do ensaio de tração, onde temos respectivamente dados de módulo e resistência. A Figura 9 é a curva de tensão vs deformação que nos indica o comportamento mecânico dos compostos estudados.

Identificou-se que os sistemas com resíduos apresentaram maior módulo comparado ao composto PVCCa. Esse comportamento está associado ao fato do resíduo SBR-r apresentar um módulo de elasticidade

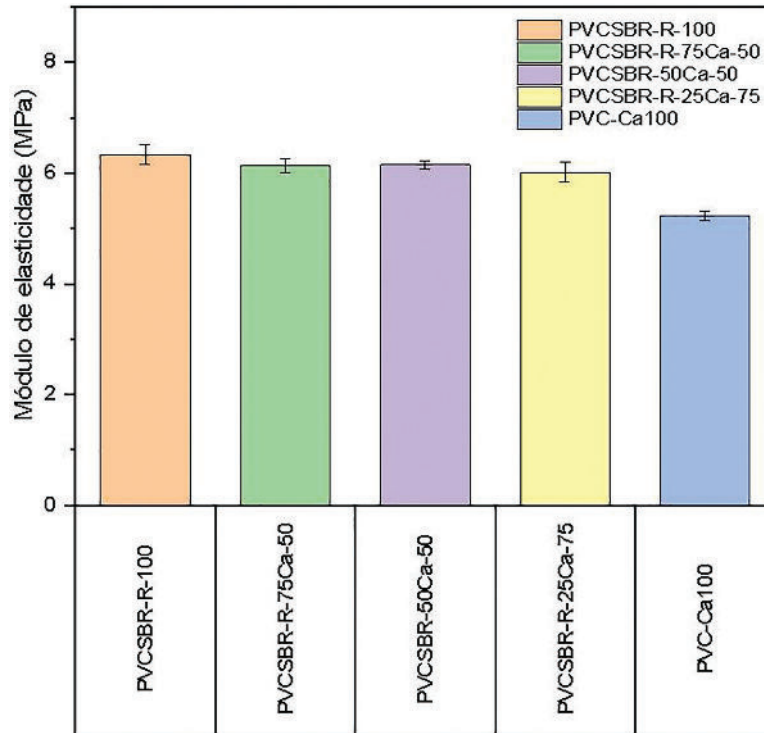


Figura 7: Módulo de elasticidade para PVCCa e dos sistemas estudados.

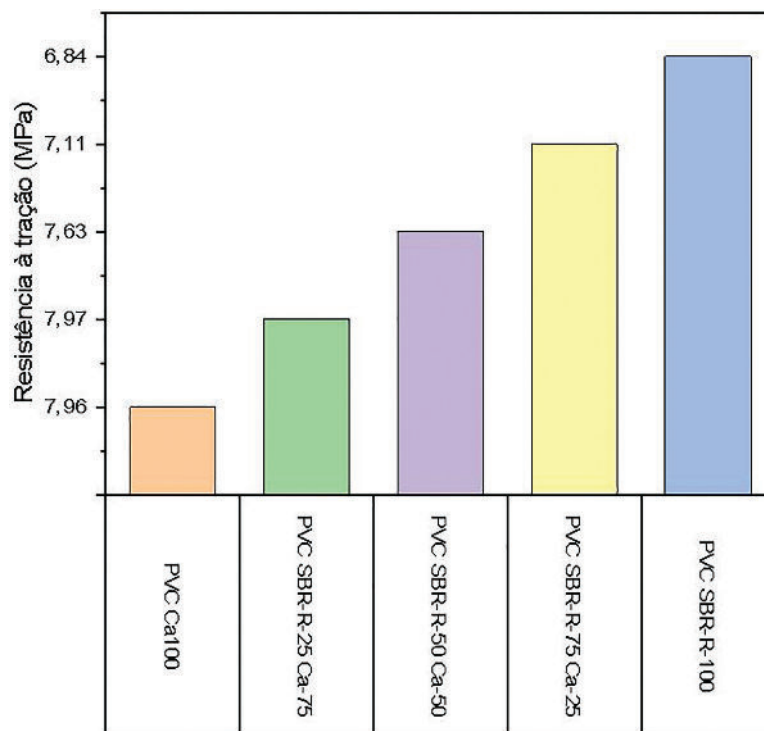


Figura 8: Dados de Resistência à Tração para o PVCCa e dos sistemas estudados.

superior ao PVCCa. O efeito também pode estar relacionado a materiais compósitos com uma fraca adesão interfacial entre a carga e a matriz polimérica que tendem a apresentar maior suscetibilidade à ruptura frágil, o que justificaria o aumento da rigidez [21, 22].

Na Figuras 7 vemos que enquanto o SBR-r interfere no módulo e rigidez do material, o carbonato é o responsável pelo aumento da resistência mecânica e tensão de ruptura dos sistemas. Quanto maior os teores de carbonato, maiores esses índices.

Segue na Figura 10 a análise dos materiais quanto a sua dureza. Evidencia-se que a incorporação de SBR-r levou a um discreto aumento na dureza, o que corrobora com os resultados obtidos quanto ao módulo. A dureza Shore A aumentou entre 5 e 10% em relação à amostra padrão de PVCCa.

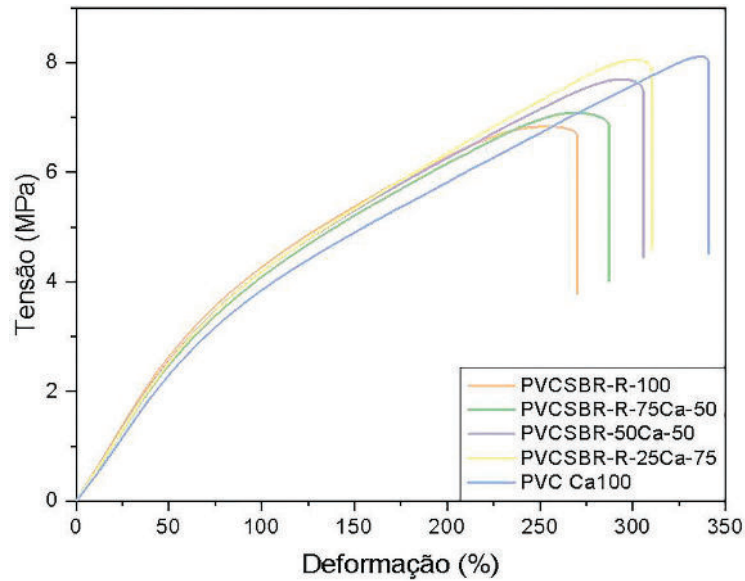


Figura 9: Curvas Tensão vs Deformação dos sistemas de PVCCa e dos sistemas estudados.

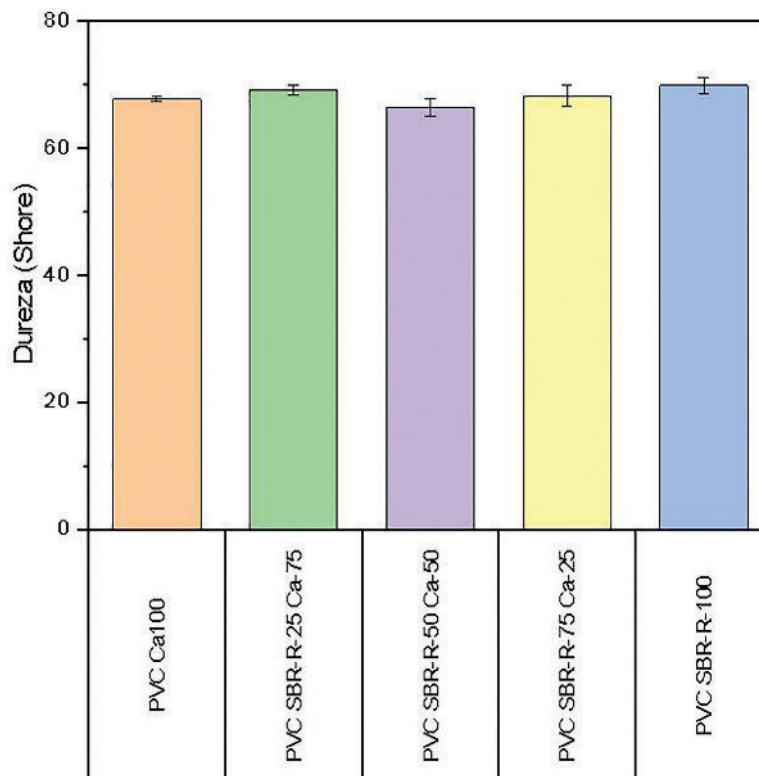


Figura 10: Dureza Shore A para os sistemas de PVCCa e dos sistemas estudados.

O índice de fluxo de fusão (MFI) é uma medida da viscosidade de um polímero em seu estado de fusão e é determinado pelo cálculo da massa (em gramas) que passa pela matriz em um intervalo de tempo. A fluidez é reduzida quando comparada aos valores de PVC/Ca. No entanto, ao considerar que a incorporação de um material reciclado, com reticulações no conteúdo, compromete significativamente a viscosidade do material onde as propriedades são impactadas.

Conhecer a vazão é vital para antecipar as condições e controlar seu processamento. Geralmente, materiais com maior fluidez dependendo da aplicação são utilizados na moldagem por injeção. Para as composições, há redução da MFR com a fração SBR-r até a proporção PVC SBR-r25 Ca-75% com eficácia de 93%.

No entanto, as proporções acima promovem eficiências menores a ponto de ter apenas 34%, para PVC SBR-r-100 em relação ao padrão desejado de PVCCa100 e conseqüentemente há um aumento considerável na viscosidade com o aumento de SBR-r, conforme pode ser visto na Figura 11.

As Figuras 12 e 13 apresentam as imagens da superfície dos corpos de prova obtidos por MO, com aumento de 300x e 600x, antes de serem submetidos aos ensaios de tração.

Pelas imagens é possível observar o aumento da superfícies rugosas, a medida que aumento do percentual de SBR-r dos sistemas, tipicamente mais frágeis.

O PVCCa e SBR-r com aumento do teor de resíduo de borrachas (SBR-r) combinados a uma superfícies ásperas com sinais de fragilidade, a reduzindo as propriedades de resistência mecânica. Para os sistemas PVC/SBR-Ca e PVC/SBR-r foram encontrados vazios nas superfícies, característicos do fenômeno de arrancamento

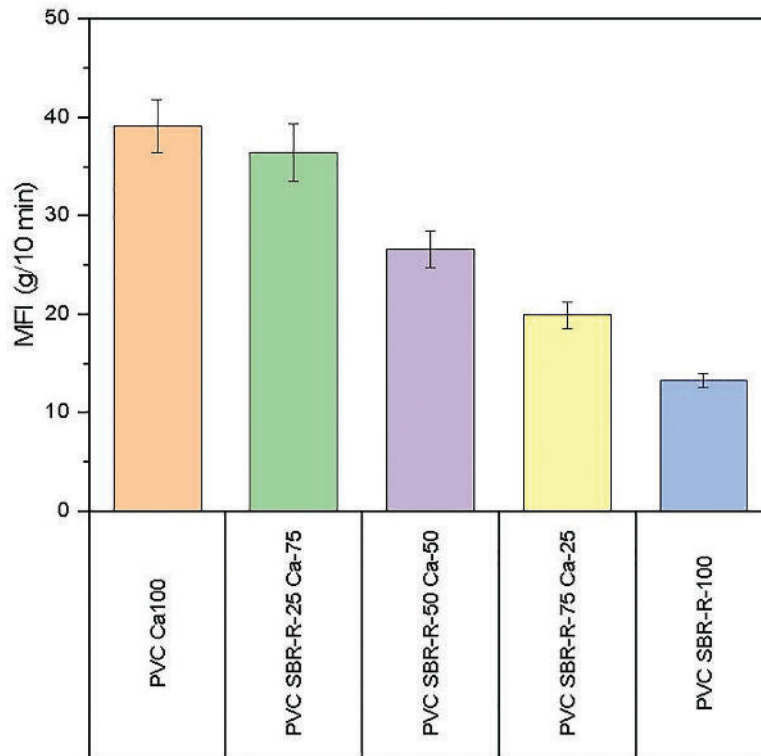


Figura 11: Índice de fluidez para PVCCa e dos sistemas estudados.

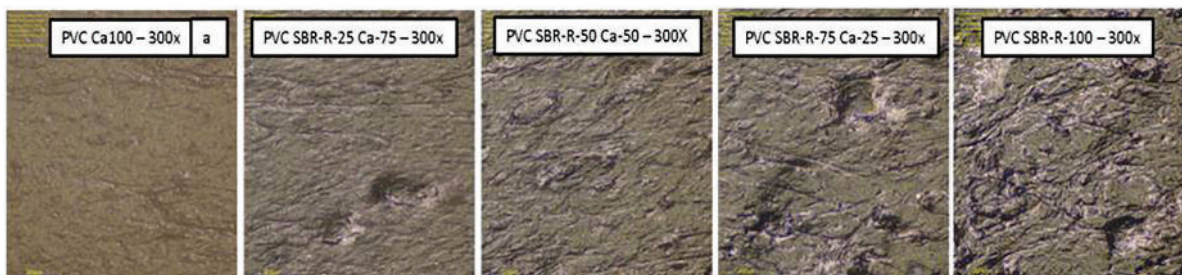


Figura 12: Imagens obtida dos sistemas para PVCCa e dos sistemas, com ampliações de 300x.

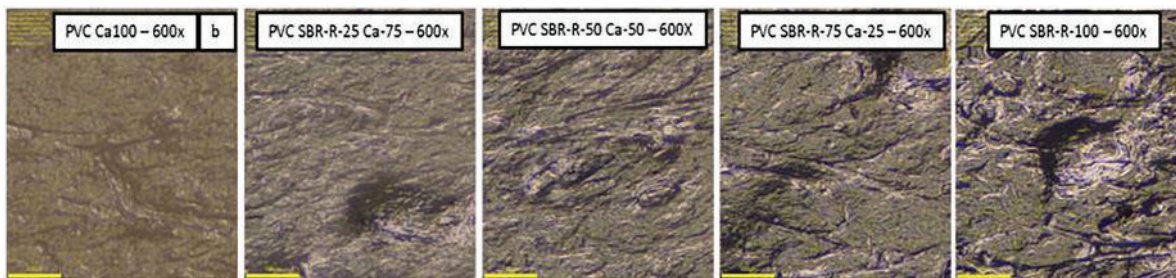


Figura 13: Imagens obtida dos sistemas para PVCCa e dos sistemas, com ampliações de 600x.

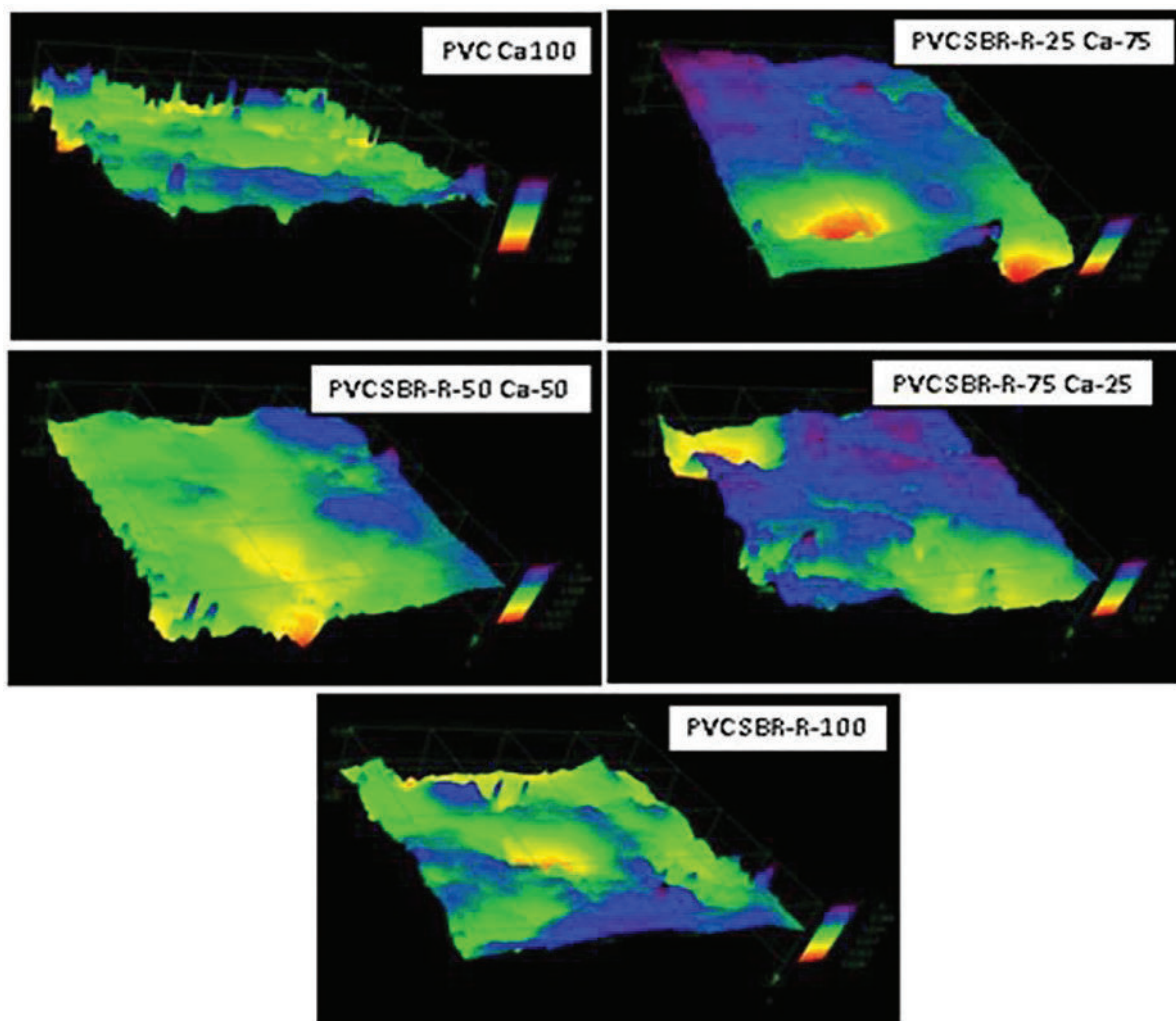


Figura 14: Imagens MO 3D dos sistemas para PVCCa e dos sistemas, com aumento de 600x.

com partículas de SBR-r, sendo uma superfície com maior rugosidade em relação ao PVCCa100 para as demais aumento de SBR-r.

Na microscopia foi possível comprovar imperfeições das superfícies dos sistemas, com o aumento do percentual de SBR-r, apresentando pontos de baixa adesão entre as fases poliméricas. A baixa adesão pode ter favorecido a formação de poros e consequentemente pontos de fragilidade.

A Figura 14 apresentam as imagens da superfície dos corpos de prova obtidos por MO em 3D, com aumento de 600x, antes de serem submetidos aos ensaios de tração.

As imagens em 3D permitem observar pontos com diferentes sobreposições de cores devido à alteração geométrica ou ângulo de passo para altura do plano das imagens capturada dos sistemas. As sobreposições de cores

são característicos nas imagens 3D. Para os sistemas com maior percentual no resíduo de borrachas (SBR-r), foi observado mais pontos de calor e sobreposições de cores no microscópio com imagem 3D devido às imperfeições e vazios dos corpos de prova.

#### 4. CONCLUSÕES

Os espectros de FTIR dos sistemas poliméricos apresentaram bandas característica do composto PVCCa100 e do resíduo SBR-r, indicando que as interações foram puramente físicas.

Pelos difratogramas foi possível observar que o aumento na incorporação de SBR-r ao composto de PVCCa, provocou uma redução na cristalinidade dos sistemas.

Os sistemas polimérico apresentaram comportamento térmicos semelhantes, com três etapas de decomposição. Tendo o sistema PVC SBR-r-25 Ca-75 apresentado maior estabilidade térmica (178 °C) e o sistema PVC SBR-r-50 Ca-50 com menor estabilidade térmica (163 °C). O aumento do percentual de incorporação do SBR-r ao PVCCa, provocou uma leve diminuição das temperaturas  $T_{D10\%}$  e  $T_{D50\%}$ , no entanto, para o  $T_{D90\%}$  essa redução foi mais efetiva.

Os sistemas com resíduos apresentaram maior módulo comparado ao composto PVCCa, comportamento está associado ao fato do resíduo SBR-r apresentar um módulo de elasticidade superior ao PVCCa.

Para o índice de fluidez do PVC SRB-r-25 Ca-75 com resultado de 36,4, é uma boa alternativa para carregamento e reciclagem de compostos SBR-r. A Dureza para os sistemas apresentou uma leve variação, porém com tendência, se manteve estável.

O aumento no percentual de incorporação de SBR-r ocasionou imperfeições nas superfícies dos sistemas, apresentando pontos de baixa adesão entre as fases poliméricas, favorecendo assim a formação de poros e consequentemente pontos de fragilidade, como apresentados nas imagens de MO.

Podemos concluir que esses resultados indicam uma alternativa para novas aplicações com a utilização de resíduos de borrachas SBR-r, dependendo das propriedades desejadas, antes mesmo de descartarmos esse resíduo industrial, o que pode promover e minimizar o efeito de custos de descarte indesejáveis no meio ambiente.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, a CAPES e ao PPG-CEMat (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) da UFCG.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] FAZLI, A., RODRIGUE, D., “Waste rubber recycling: a review on the evolution and properties of thermoplastic elastomers”, *Materials (Basel)*, v. 13, n. 3, pp. 782, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma13030782>. PubMed PMID: 32046356.
- [2] DIERKES, W., “Re-use of rubber waste: a recycling concept”, *International Polymer Science Technology*, v. 22, pp. 17–24, 1995.
- [3] SIQUEIRA, D.D., MORAIS, D.D.S., ARAÚJO, E.M., *et al.*, “Otimização da funcionalização de um polímero biodegradável utilizando planejamento fatorial”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 12, n. 3, pp. 192–198, 2017.
- [4] ROCHA, T.L.A.C., CRESPO, J.S., ZATTERA, A.J., *et al.*, “Caracterização e reaproveitamento de resíduos de SBR da indústria calçadista”, In: *Anais do 8º CBPOL*, Aguas de Lindoia, São Paulo, pp. 1144, 2005.
- [5] FORCATO, M., DIAS, J., DALBERTO, A., *et al.*, “A borracha sintética de chinelos descartados no design de produtos”, *DAT Journal*, v. 2, n. 2, pp. 1–16, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.29147/2526-1789.DAT.2017v2i2p3-18>.
- [6] SILVA, C.A.B., COUTINHO, A.R., “Avaliação da produção de anéis de vedação elastomérica: estudo de caso em uma empresa do setor automotivo”, *Research Society and Development*, v. 10, n. 8, pp. e16410817040, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17040>.
- [7] SILVA, D.F., ARAÚJO, E.M., MÉLO, T.J.A., “Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBRr)”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7, n. 2, pp. 104–110, 2012.
- [8] REZENDE, M.C., BOTELHO, E.C., “O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 2, pp. 4–10, 2000. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282000000200003>.

- [9] BECKER, D., KLEINSCHMIDT, A., BALZER, P., “Compósitos de PVC rígido e fibras de bananeira: efeito do tratamento da fibra”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 19, n. 3, pp. 257–265, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762014000300009>.
- [10] LUNA, C.B.B., SILVA, D.F., ARAÚJO, E.M., “Reaproveitamento dos resíduos de borracha em blendas com poliestireno”, *Revista Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v. 10, n. 1, pp. 1–9, 2014.
- [11] RABELLO, M., *Aditivação de polímeros*, São Paulo, ArtLiber, 2000.
- [12] ALVES, J.P.D., RODOLFO JUNIOR, A., “Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 2, pp. 165–173, 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000200018>.
- [13] CHAUDHRY, A.N., BILLINGHAM, N.C., “Characterisation and oxidative degradation of a room-temperature vulcanised poly(dimethylsiloxane) rubber”, *Polymer Degradation & Stability*, v. 73, n. 3, pp. 505–510, 2001. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00139-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00139-2).
- [14] ROUANE, A., ZERROUKI, D., BENANIBA, M.T., “Effect of sunflower oil on the mechanical permanence and the thermal properties of poly (Vinyl Chloride)”, *Energy Procedia*, v. 50, pp. 285–289, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.035>.
- [15] SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J., *Spectrometric identification of organic compounds*, 7 ed., Hoboken, John Wiley & Sons, 2005.
- [16] BELTRÁN, M., GARCÍA, J.C., MARCILLA, A., “Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion”, *European Polymer Journal*, v. 33, n. 4, pp. 453–462, 1997. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00213-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00213-3).
- [17] SILVA, G. B. S., “Avaliação do desempenho de diferentes plastificantes em composições de Poli (Cloro de Vinila)”, Tese de M.Sc., Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2016.
- [18] RODOLFO JUNIOR, A., TSUKAMOTO, C.T., *Tecnologia do PVC*, 3 ed., São Paulo, Olhares, 2018.
- [19] SCHMITT, H., GUIDEZ, A., PRASHANTHA, K., *et al.*, “Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch”, *Carbohydrate Polymers*, v. 115, pp. 364–372, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.004>. PubMed PMID: 25439906.
- [20] OURIQUE, P.A., GRIL, J.M.L., GUILLAUME, G.W., *et al.*, “Synthesis and characterization of the polyols by air oxidation of soybean oil and its effect on the morphology and dynamic mechanical properties of poly(vinyl chloride) blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 24, pp. 1–8, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/app.42102>.
- [21] COLOM, X., CARRASCO, F., PAGÈS, P., *et al.*, “Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites”, *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 2, pp. 161–169, 2003. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00248-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00248-8).
- [22] FELTRAN, M.B., DIAZ, F.R.V., “Compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro: utilização de técnicas de processamento convencionais da indústria brasileira”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 4, pp. 276–283, 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000400005>.