



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências
Câmpus de Rosana

Arthur Pimentel de Carvalho

**Redução do impacto ambiental provocado pela indústria de refrigeração com a
reciclagem do resíduo de Poliuretano na produção de compósitos a base de Borracha
Natural/Borracha Sintética**

Rosana - SP
2022

Arthur Pimentel de Carvalho

Redução do impacto ambiental provocado pela indústria de refrigeração com a reciclagem do resíduo de Poliuretano na produção de compósitos a base de Borracha Natural/Borracha Sintética

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento do Curso de Engenharia de Energia do Campus de Engenharia e Ciências de Rosana, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção da Graduação em Engenharia de Energia.

Orientador(a): Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos

Rosana - SP
2022

Carvalho, Arthur Pimentel

Redução do impacto ambiental provocado pela indústria de refrigeração com a reciclagem do resíduo de Poliuretano na produção de compósitos a base de Borracha Natural/Borracha Sintética / Arthur Pimentel Carvalho. -- Rosana, 2022

59 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Energia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de

1. Polímeros. 2. Materiais compostos. 3. Resíduos.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências
Câmpus de Rosana

Arthur Pimentel de Carvalho

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“**GRADUADO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos
Orientador/UNESP-Rosana

Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto
UNESP-Rosana

Prof. Ms. Carlos Toshiyuki Hiranobe
Membro Externo

Dezembro de 2022

*Dedico esse trabalho a todos que
contribuíram para eu estar aqui hoje.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha família pelo apoio e por me possibilitarem estudar. Ao meu, Pai Jair Carlos Lima, que cuidou de mim, da minha mãe e da minha irmã, pelos ensinamentos, músicas e risadas. A minha irmã por ser sempre tão companheira. E em especial a minha mãe, Juliana Maria Vaz Pimentel, que sempre teve muita garra e nunca desistiu frente aos obstáculos da vida, que me educou e garantiu que eu tivesse o possível para chegar até aqui. Agradeço por ter sempre acreditado e confiado em mim bem mais do que eu mesmo. Agradeço imensamente por ter a senhora como mãe, amiga e como exemplo e referência maior de ser humano. Ao meu avô, que desde cedo me ensinou a olhar pelo próximo e a respeitar todos igualmente, por ter cuidado de mim e da minha mãe com muito apreço, cada vitória será sempre em sua memória.

Separo esse parágrafo em especial para o meu orientador, Renivaldo José dos Santos, que foi responsável por me motivar a entrar no curso de Engenharia de Energia, por ter me aceitado como orientando, por ter sido Professor, Orientador e Amigo, por ter me dado suporte e auxiliado em todas as conquistas ao longo da graduação.

Deixo meu agradecimento aos Professores(as) Giovani Boaventura, Leandro Ferreira Pinto, Leonardo Lataro Paim, Claudia Gonçalves de Azevedo, Michael Jones da Silva, Renivaldo José dos Santos e Wallace de Oliveira Casaca que contribuíram para o meu desenvolvimento como profissional e por compartilharem tanto comigo. Também deixo meus agradecimentos ao Bruno Costa, Valdir e Jefferson por todo o auxílio com as burocracias da faculdade. Agradeço a equipe de manutenção do campus por sempre nos receberem com sorrisos e permitirem que utilizássemos o espaço nas melhores condições possíveis.

Aos amigos conquistados durante a graduação, Felipe Augusto, Henrique Bergamo, Lucas Gomes, Leonardo Fini, Matheus de Paula. Obrigado por todas as risadas, discussões teóricas e groselhas ao longo dessa jornada. Também aos amigos que ganhei na minha breve estadia no Velho Mundo, Javier, Ambre, Vitor, Maya e Axelle.

Aos amigos de vida que tenho a honra de poder compartilhar boa parte dos meus momentos, Eduardo Camargo, Gabriel Rodrigues, Geovani Maluta, Haypha Mendes, Joni Becari, Leandro Mesa, Lucas Gomes, Pedro Leite, Samuel Victor, Thales Dardis e Vitor Galvão.

Ao Fundo de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro cedido durante a graduação.

“Acredite que você pode chegar no fim do
arco-íris e um pote de ouro encontrar”
Edi Rock

RESUMO

O presente trabalho de conclusão de curso consiste na obtenção e caracterização do compósito de borracha natural (BN) e borracha sintética de estireno-butadieno (SBR), na proporção de 50/50 com adição de resíduo poliuretano (PU) micronizado como reciclagem do resíduo proveniente da indústria de refrigeração. O sistema de vulcanização utilizado foi o semi-eficiente (SEV). Investigou-se o reforço da interação da carga na matriz polimérica e as propriedades mecânicas dos compósitos. Os compósitos foram caracterizados por meio das técnicas de reometria, envelhecimento térmico acelerado, densidade, dureza, densidade de ligações cruzadas por inchamento em solventes orgânicos utilizando a equação de Flory-Rehner, além da realização dos ensaios de resistência à tração, à abrasão e ao rasgo. Além disso, os compósitos foram submetidos a análise de Lorenz-Park para estudar o efeito de interação entre a carga e a matriz polimérica. Os resultados obtidos indicaram o possível efeito de reforço da carga quando inserida na matriz polimérica, visto que houve o aumento do torque máximo, bem como da dureza e da densidade de ligações cruzadas conforme a proporção de carga aumentava na formulação. A inserção de carga não impactou na densidade do compósito nem no tempo necessário para que houvesse a cura do compósito. Por fim, a caracterização do compósito a partir da técnica de espectroscopia no infravermelho permitiu observar as bandas características da borracha natural e estireno-butadieno (SBR), bem como a banda referente a presença das ligações cruzadas no compósito. Os ensaios mecânicos evidenciaram o aumento da rigidez do compósito conforme o aumento da carga, no qual para o compósito de 40 phr foi notado a saturação da carga na matriz o que acarretou a perda de deformação do material e também a maior perda de volume. Por fim, para a microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram estudados as superfícies e regiões de fraturas dos compósitos, assim foi possível verificar a interação carga-matriz e também a saturação da carga para o compósito de 40 phr.

Palavras-chave: Reticulação, poliuretano, resíduos, borracha-natural, SBR.

ABSTRACT

This work consists on obtaining and characterizing the compound of natural rubber (BN) and synthetic rubber of styrene-butadiene (SBR), in the proportion of 50/50 and dropping of micronized polyurethane (PU) residue as an end to Waste from the refrigeration industry. The vulcanization system used was the semi-efficient (SEV). The reinforcement of the filler interaction in the polymeric matrix and the mechanical properties of the composites were investigated. The composites were characterized by means of rheometry techniques, accelerated thermal aging, density, hardness, cross-linking densities by swelling in organic solvents using the Flory-Rehner equation, in addition to carrying out tensile strength, abrasion and resistance tear. Furthermore, composites were received from Lorenz-Park analysis to study the effect of interaction between the filler and the polymeric matrix. The results obtained indicated the possible filler effect when inserted in the polymeric matrix, since there was an increase in the maximum torque, as well as in the hardness and density of cross-links according to the proportion of increased filler in the formulation. Insertion of filler did not impact the density of the composite or the time required for the composite to cure. The characterization of the composite from the infrared spectroscopy technique allowed observing the characteristic bands of natural rubber and styrene-butadiene (SBR), as well as the band referring to the presence of crosslinks in the composite. The mechanical tests showed an increase in the rigidity of the composite as the load increased, in which for the composite of 40 phr it was noted the saturation of the load in the matrix, which led to the loss of deformation of the material and also the greater loss of volume. Finally, for scanning electron microscopy (SEM), the surfaces and fracture regions of the composites were studied, so it was possible to verify the load-matrix interaction and also the load saturation for the 40 phr composite.

KEYWORDS: Crosslink. Polyurethane. Natural Rubber.SBR

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tipos de ligação de enxofre formada na borracha	23
Figura 2 – Fluxo de atividades	26
Figura 3 – Estudo da interação carga/matriz polimérica	37
Figura 4 – Comportamento da interação carga/matriz polimérica	38
Figura 5 – Espectroscopia de infravermelho dos compósitos de borracha natural/SBR e poliuretano.....	39
Figura 6 – Ensaio de tração (a) e ensaio de deformação (b) para as amostras de BN/SBR sem e com poliuretano.....	40
Figura 7 – Perda por Abrasão para as amostras de BN/SBR e poliuretano.....	42
Figura 8 – Ensaio de resistência ao rasgo dos compósitos de borracha natural/SBR e poliuretano.....	43
Figura 9 – micrografia da superfície (9.a), compostos químicos presentes (9.b) e das regiões de ruptura (9.c) dos compósitos de BN/SBR sem poliuretano.....	44
Figura 10 – micrografia da superfície (10.a), compostos químicos presentes no compósito (10.b) e das regiões de ruptura (10.c) dos compósitos de BN/SBR com 10 phr de poliuretano.....	45
Figura 11 – micrografia da superfície (11.a) compostos químicos presentes no compósito (11.b) e das regiões de ruptura (11.c) dos compósitos de BN/SBR com 20 phr de poliuretano.....	47
Figura 12 – micrografia da superfície (12.a) compostos químicos presentes no compósito (12.b) e das regiões de ruptura (12.c) dos compósitos de BN/SBR com 30 phr de poliuretano.....	48
Figura 13 – micrografia da superfície (13.a) compostos químicos presentes no compósito (13.b) e das regiões de rompimento (13.c) dos compósitos de BN/SBR com 40 phr de poliuretano.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razão entre o acelerador e enxofre nos sistemas vulcanizados	22
Tabela 2 – Formulação dos compósitos no sistema semi-eficiente	28
Tabela 3 – Dados de reometria dos compósitos vulcanizados na blenda 50 BN/50 SBR.	33
Tabela 4 – Densidade dos compósitos.	34
Tabela 5 – Dureza antes e após o envelhecimento acelerado.	35
Tabela 6 – Densidade de ligações cruzadas para amostras antes e após o envelhecimento	36
Tabela 7 – resultados mecânicos e de caracterização e requisitos da indústria calçadista.....	51

LISTA DE SÍMBOLOS

A	valor da propriedade antes do envelhecimento
<i>a</i>	constante, coeficiente angular da reta;
<i>b</i>	constante, coeficiente linear da reta.
CRI	Índice de velocidade de cura
D	valor da propriedade depois do envelhecimento
<i>d_l</i>	densidade da borracha padrão, mg/cm ³
<i>d_t</i>	densidade da borracha teste, mg/cm ³
IR	índice de resistência à abrasão, em porcentagem
M_H	torque mínimo
ML	torque máximo
m_A	massa da amostra sem fio no ar
m_B	massa da amostra sem fio no líquido
m_l	massa da borracha padrão, mg;
m_t	massa da borracha teste, mg
ρ	densidade
ρ_L	densidade do etanol na temperatura de análise
Q	massa do tolueno absorvido por grama de borracha
Q_f / Q_g	razão da massa absorvida do tolueno por grama de borracha
t_{s1}	tempo de pré-cura
t₉₀	tempo ótimo de vulcanização
V₀	volume molar do solvente
V_B	fração de volume de borracha da forma inchada, determinada a partir do aumento de peso
W_s	massa do compósito inchado, após o equilíbrio atingido
W_d	massa do compósito seco
W_r	massa da borracha no compósito seco
W_f	massa total da formulação
χ	parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory)
z	razão entre a massa absorvida do tolueno por grama de borracha
1/(2Mc)	densidade de ligações cruzadas

Sumário

1 Introdução.....	15
1.1 Revisão Bibliográfica	17
1.1.1 Indústria calçadista	17
1.1.2 Poliuretano	18
1.1.3 Borracha Natural	19
1.1.4 Borracha estireno butadieno (SBR).....	20
1.1.5 Mistura de borracha natural e SBR	21
1.1.6 Processo de Vulcanização	21
2 Objetivos	25
2.1 Objetivos Específicos	25
3. Metodologia	26
3.1 Borracha Natural	26
3.2 Borracha SBR.....	27
3.3 Poliuretano	27
3.4 Produção dos compósitos	27
3.5 Técnicas de caracterização	28
3.5.1 Determinação dos parâmetros reométricos	28
3.5.2 Processo de envelhecimento acelerado	29
3.5.3 Densidade	29
3.5.4 Dureza	29
3.5.5 Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento (Flory-Rehner).....	30
3.6 Estudo da interação Carga-Matriz.....	30
3.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	31
3.8 Ensaios mecânicos.....	31
3.8.1 Resistência à Tração	31
3.8.2 Resistência à abrasão.....	31
3.8.3 Resistência ao rasgo	32
3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV.....	32
4 Resultados e discussão	33
4.1 Parâmetros reométricos	33
4.2 Densidade	34
4.3 Dureza	34
4.4 Densidade de Ligações Cruzadas	35
4.5 Estudo da interação carga-borracha	36
4.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	38
4.7 Resultados ensaios mecânicos.....	39

4.7.1 Resistência à tração	39
4.7.2 Resistência à abrasão.....	41
4.7.3 Resistência ao rasgo	42
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV	43
5 Conclusão	52
6 Bibliografia.....	54

1 Introdução

Após a Revolução Industrial com o desenvolvimento das máquinas a vapor, a criação dos motores a combustão e o domínio da eletricidade, houve o aumento exponencial no consumo de recursos naturais e de origem fóssil para a geração de energia e, consequentemente, para o desenvolvimento socioeconômico da humanidade¹. Consequentemente, com o surgimento da Conferência das Partes (COP) e do protocolo de Kyoto a temática acerca do consumo de energia e desenvolvimento sustentável passou a ganhar espaço com os impactos causados pela exploração excessiva e consumo irresponsável dos recursos naturais e de origem fóssil (GOLDEMBERG e LUCON, 2012; COYLE e SIMONS, 2014; REI et al., 2017).

Com a necessidade de desvincular a dependência energética das fontes de origem fóssil por questões econômicas e sustentáveis, a exploração de recursos renováveis vem ganhando cada vez mais destaque no âmbito político, acadêmico e de desenvolvimento sustentável (GRODZICKI, T., & JANKIEWICZ, M. 2022). A energia renovável, segundo (LAURANCE et al., 2017), é uma peça importante para atender as crescentes demandas de energia e mitigar as mudanças climáticas.

Além da necessidade de explorar novas fontes de energia que contribuíssem para a redução de emissão dos gases de efeito estufa, também se tornou necessário a difusão da ideia de consumo consciente/eficiente dos recursos utilizados pela sociedade. Nesse sentido, a gestão de consumo e a gestão de resíduos se tornou uma ferramenta importante para o desenvolvimento sustentável e para atingir as metas estabelecidas pelo Plano do Milênio e as Conferências das Partes. Ainda, a gestão de recursos e resíduos também se faz mais presente uma vez que também são uma característica intrínseca a cidades inteligentes. A reutilização inteligente de materiais e resíduos permite minimizar a quantidade de rejeitos, a quantidade de poluentes na atmosfera, propagação de doenças e de emissão de químicos nocivos e também compõem o quadro de medidas de eficiência energética que caracterizam a Indústria 4.0, e consequentemente as cidades inteligentes, visto que, segundo SOUZA et. Al., 2019 a eficiência energética pode ser definida como a obtenção de um mesmo serviço energético, utilizando menos energia durante o processo. Nesse contexto, é possível proporcionar o uso racional e eficiente da energia em todas as etapas do processo, desde sua obtenção em forma primária até o consumo final.

¹ EDUARDO, Thales José Pitombeira. A consciência, o incentivo e o método como instrumentos de promoção da sustentabilidade a partir da ruptura do modelo de desenvolvimento clássico: viabilizando a gestão energética dos resíduos decorrentes do consumismo. 2015

Junto a essa perspectiva os materiais, sempre utilizados no setor civil, industrial e de bens de consumo, também passaram a se adequar para atenderem a premissa do desenvolvimento sustentável. Logo, surgiram os materiais verdes, que tem como premissa utilizar resíduos industriais, biopolímeros e afins para o desenvolvimento de materiais e compósitos sustentáveis que permitam um destino seguro para os resíduos industriais utilizados, além de baratear o processo e tornar sua cadeia de produção mais eficiente e sustentável. Dessa maneira, o desenvolvimento desses materiais que buscam incluir componentes originários de fontes renováveis, possibilita a redução de custo junto a redução do impacto ambiental. Assim, a utilização de fibras naturais e resíduos agroindustriais para a produção de compósitos vem caracterizando o desenvolvimento dos chamados materiais verdes.

Com a premissa de apoiar e cumprir a nova agenda de desenvolvimento sustentável, 193 países se comprometeram com os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos na Assembleia das Nações Unidas de 2015. Esses 17 ODS tem como intuito servirem como indicadores de sustentabilidade para as nações.

A fim de contribuir com o desenvolvimento de novos compósitos sustentáveis e, consequentemente, para o desenvolvimento sustentável, o presente Trabalho de Conclusão de Curso abrange o ODS 11 (Cidades Sustentáveis) que tem como um de seus objetivos reduzir o impacto ambiental negativo per capita das cidades, inclusive prestando especial atenção à qualidade do ar, gestão de resíduos municipais e outros. E principalmente o ODS 12 (Consumo e Produção Responsável) que abrange a redução de geração de resíduos a partir da prevenção, redução, reciclagem, reuso e quase todos os outros objetivos que englobam o ODS 12.

Tendo em vista a necessidade da adaptação de novos materiais compósitos que contribuam com o desenvolvimento sustentável, a premissa do presente Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) é utilizar o resíduo de poliuretano micronizado, que apresenta problemas ambientais em seu descarte, como carga na blenda polimérica de Borracha Natural (BN) e SBR a fim de estudar a sua compatibilidade como carga e, assim, apresentar um destino seguro para este resíduo. Ainda, reafirmando o caráter ambiental do projeto, o compósito desenvolvido será caracterizado a fim de o aplicar à indústria calçadista que também apresenta um impacto ambiental negativo, visto a quantidade de resíduos gerados, bem como a utilização de plásticos e outros passivos ambientais no seu processo de produção e finalização do produto. Nesse sentido, o intuito deste trabalho é contribuir para uma produção de produtos mais sustentáveis que, consequentemente, contribuirão para atingir os objetivos de desenvolvimento sustentável proposto.

1.1 Revisão Bibliográfica

Muito se estuda o desenvolvimento de novos compósitos que contribuam para o desenvolvimento sustentável e que se classifiquem como compósitos verdes, indicando um amigo do meio ambiente. Nesse sentido, a principal ferramenta e a mais estudada atualmente é a utilização de resíduos que se apresentam como passivos ambientais oriundos da agroindústria e demais processos industriais. Esses resíduos são utilizados como carga a fim de baratear o processo produtivo do compósito ou melhorar suas propriedades físicas.

Assim, ROY et al. 2020. Apresenta como a utilização da lignina como carga pode auxiliar no desenvolvimento de compósitos mais sustentáveis e com propriedades ótimas para aplicações industriais. Continuamente, ZHANG et al. 2019, discute a importância da reciclagem de elastômeros para a redução de resíduos e a contribuição para o desenvolvimento ecológico. AGUSTIANY et al. 2022, apresenta como a combinação de lignina e poliuretano podem ser utilizados como cargas de reforço para a otimização dos novos compósitos e LIU et al. 2019, apresenta como os resíduos de poliuretano termoplásticos podem ser utilizados como carga a fim de direcionar um descarte ambientalmente correto para esse passivo ambiental.

1.1.1 Indústria calçadista

A indústria calçadista é de extrema importância para a economia, visto a necessidade da população para a utilização de calçados para o desenvolvimento de atividades profissionais, lazer etc. Além do seu caráter econômico, esse mercado também participa ativamente na geração de resíduos, o que destaca uma participação significativamente negativa no meio ambiente. Ademais à quantidade considerável de resíduos gerados, o processo produtivo e de finalização ajuda a acentuar o passivo ambiental deste resíduo, já que em sua produção é utilizado, geralmente, plásticos, cromo e outros elementos químicos que caracterizam os problemas de descarte desse setor. Nesse sentido, a implementação de ações de desenvolvimento sustentável como a reutilização de resíduos, pode diminuir a geração de resíduos, baratear o processo e contribuir para a inserção do processo na economia circular já que contribuirá com as três dimensões da sustentabilidade (social, ambiental e econômica) segundo (KORHONEN et. al., 2018).

1.1.2 A indústria de refrigeração

O setor de refrigeração é um dos setores industriais que contribuem fortemente para a geração de empregos e captação de receita, já que apresenta uma estimativa de faturamento

anual de 27 bilhões de reais. Contudo, esse setor apresenta um impacto negativo do ponto de vista ambiental, visto que seus produtos, quando descartados incorretamente, podem resultar na liberação de metais pesados e demais elementos químicos que são nocivos para o meio ambiente e para a saúde pública. Esse fato está relacionado aos elementos químicos utilizados no seu processo produtivo, que na maioria das vezes não são reciclados ao fim de sua vida útil e são descartados incorretamente, tornando-se um passivo ambiental, como por exemplo o poliuretano que é utilizado para fabricação de borracha de isolamento térmico dos equipamentos. Nesse sentido, a introdução da logística reversa passou a ser explorada fortemente com o intuito de diminuir a quantidade de resíduos desses processos e tentar colaborar com o desenvolvimento sustentável. Entende-se por logística reversa a necessidade de elaborar estratégias de acompanhamento de toda a vida útil do produto, como pontos de coletas e descarte, já que pelo conceito, o produtor passa a ter responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto.

1.1.3 Poliuretano

Os poliuretanos (PUs) são um grupo de polímeros que são notados por suas excelentes propriedades físicas e, justamente por esse fato, estes polímeros são utilizados em diversas aplicações. Segundo Vilar (cap.4/4.8.2, 2004), o poliuretano apresenta propriedades não encontradas em borrachas, tais como: alta resistência a solventes e óleos, melhor propriedade de envelhecimento (menor tempo de degradação no meio ambiente), maior durabilidade, alta resistência a impactos, maior conforto, além de maior resistência em altas temperaturas. A sua variedade de estruturas macromoleculares permite dividir os poliuretanos em três grupos que têm como principal diferença a densidade e a rigidez. Sendo classificados como espumas flexíveis que contam como aplicação principal a produção de colchões e espumas poliméricas para preenchimento de estofados. Também são classificados como espumas rígidas, que são direcionadas para painéis de isolamento e em alguns eletrodomésticos como geladeiras. E por fim, como materiais não porosos, que são utilizados como elastômeros, revestimentos, adesivos, selantes e ligantes (CORNILLE, Adrien et al., 2017). De mesmo modo, ainda, os poliuretanos também podem ser formulados para a obtenção de termoplásticos, termorrígidos e elastômeros, com ou sem estruturas celulares.

A origem deste polímero é atribuída ao químico alemão Otto Bayer, pioneiro na reação de policondensação de isocianatos e polióis para a substituição da borracha durante a segunda guerra mundial. Suas excelentes propriedades e aplicações atribuídas a capacidade de ajuste das

suas características a partir de métodos químicos que permitem a melhorar as propriedades físicas deste polímero (CORNILLE, Adrien et al., 2016).

Vilar (cap.1/1.3.2, 2004) aponta que a estrutura química do PU é originária da poliadição de polióis (normalmente os polióis mais utilizados são os poliéteres, poliésteres e polibutadienos) e diisocianatos, além de conter extensores de cadeia que promovem a produção de estruturas lineares e reticuladas. Os componentes escolhidos participam de maneira direta nas propriedades finais dos PUs e nas condições de síntese como temperatura, estequiometria e tempo (KOHÁRI, Andrea; HALÁSZ, István Zoltán; BÁRÁNY, Tamás., 2019).

No entanto, a problemática da aplicação do uso de PUs se dá devido sua composição e reações de decomposição, assim, o poliuretano apresenta riscos à saúde e ao meio ambiente em todo o seu ciclo de vida, já que para a síntese do isocianato é necessário o uso de fosgênio (um gás letal), para que seja possível a conversão de aminas em isocianato. Ainda assim, o uso de MDI (diisocianato de metil difenil) e TDI (diisocianato de tolueno) são caracterizados como cancerígenos, mutagênicos e tóxicos (GUPTA, S.; UPADHYAYA, R., 2014). O descarte de PUs ao final da vida útil se apresenta como um fator de impacto ambiental considerável, já que estes são queimados e enterrados e durante a sua combustão, a degradação do polímero ocasiona a redução e formação de cianeto de hidrogênio HCN que é uma substância nociva. Nos aterros os poliuretanos sofrem o processo de hidrólise o qual gera aminas tão nocivas quanto (CORNILLE, Adrien et al., 2016).

Desta maneira, a utilização de PUs como carga reforçante se apresenta como um estudo e uma aplicação de suma importância já que possibilita o direcionamento de um material que demonstra problemas ambientais e de descarte como uma alternativa para a melhoria nas propriedades físicas quando misturado com elastômeros.

1.1.4 Borracha Natural

A borracha natural é obtida da extração do látex da seringueira *Hevea brasiliensis*, originária da região amazônica, na América do Sul, sendo a única espécie que gera borracha de alta qualidade. O Brasil já foi o maior produtor mundial de látex, atualmente contribui com apenas 1% da produção mundial (MASŁOWSKI, Marcin; MIEDZIANOWSKA, Justyna; STRZELEC, Krzysztof. 2017) com clones trazidos da Malásia e importa mais da metade da borracha que consome. O restante da demanda mundial é produzido por países situados em regiões tropicais do sudeste Asiático, como Malásia, Indonésia, Tailândia entre outros. Hoje em dia, o Brasil cultiva clones trazidos da Malásia, e importa mais da metade da borracha que consome (DE FRANÇA NOGUEIRA, Ravi et al., 2015).

A borracha natural é classificada como polímero natural, os primeiros estudos que foram realizados com esse material ocorreram antes do entendimento do conceito de polímeros. Esse conceito foi inicialmente citado pelo químico J. Berzelius em 1832 na tentativa de diferenciar elementos orgânicos com os mesmos elementos químicos, mas não as mesmas propriedades químicas. Posteriormente, surgiu o termo macromoléculas estabelecido por Hermann Staudinger e, finalmente, em 1922 o termo polímero ficou conhecido como um aglomerado de monômeros que dão origem a macromoléculas e delas originam-se as cadeias que formam os polímeros (HAGE JR, Elias., 1998). Porém, o real alavanque nos estudos e aplicações desse polímero se deu após a descoberta acidental do processo de vulcanização por Charles Goodyear. O processo consistia no aquecimento da borracha previamente misturada com enxofre que por sua vez aumentava a eficiência das propriedades físicas do material ao final do processo, porém apresentava um longo tempo de cura para que a borracha fosse totalmente vulcanizada. Ademais, a borracha natural vulcanizada apresenta boa aplicabilidade devido ao desempenho mecânico superior como: cristalização por deformação, resiliência, baixa sensibilidade a efeitos de deformação, alta resistência e resistência a fadiga (ROY, Kumarjyoti et al., 2019).

1.1.5 Borracha estireno butadieno (SBR)

A borracha do tipo estireno butadieno é um dos elastômeros sintéticos mais difundidos no mercado devido a sua aplicação em diversas áreas como: eletrônicos, de embalagem, de construção, utensílios domésticos, aeronáuticos e automotivos (LUNA, Carlos Bruno Barreto et al., 2017). O elastômero é formado pelos monômeros de estireno (entre 20% e 30%) e butadieno. A obtenção deste copolímero ocorre quando os monômeros se localizam dispersos em meio aquoso em fase contínua, seguido pela adição de um surfactante o qual promoverá a formação de fases imiscíveis por radicais livres oriundos da decomposição durante a fase contínua. Assim como as demais borrachas sintéticas como: policloropreno (CR), polibutadieno (BR), poliuretano (PU) a borracha de estireno-butadieno teve seu surgimento na Alemanha e, posteriormente, estudada nos Estados Unidos (MATOS, C. F., GALEMBECK, F., ZARBIN, A. J. G., 2016). Continuamente, o SBR pode ser classificado conforme a temperatura de polimerização, sendo caracterizada como “*hot rubber*” quando a temperatura de polimerização é cerca de 55°C, ou “*cold rubber*” quando a temperatura de polimerização é entre 5 e 10°C, ainda assim, também é possível caracterizá-las com base nos estabilizadores utilizados na polimerização, sendo elas como SBR manchante “*staining*” e SBR não manchante “*non-staining*” e, por fim, ainda temos os estes copolímeros na forma escura (SBR 1712) e na forma clara (SBR 1778) (SISANTH, K. S. et al., 2017).

1.1.6 Mistura de borracha natural e SBR

O termo “blenda polimérica” é utilizado com o viés de caracterizar um material que apresenta em sua composição dois ou mais polímeros, onde não existe uma ligação química entre eles. Ao realizar ensaios de caracterização será notado a presença de duas fases, já que normalmente os polímeros são imiscíveis, o que resulta em um produto não homogêneo. Contudo, o que torna a mistura de polímeros interessante é justamente o fato da imiscibilidade que resulta em um produto final com propriedades físicas individuais de cada polímero. Assim, a mistura de elastômeros se apresenta como um novo direcionamento no estudo da obtenção de novos materiais, no caso, essa mistura possibilita a obtenção de materiais com propriedades balanceadas, sem a necessidade de sintetizar novos materiais, e assim, diminuindo o preço do processo (FERREIRA, Ana Carolina et al., 2019).

A produção e análise de blendas poliméricas por si só se apresenta como um desafio considerável visto a necessidade de métodos de compatibilização, dos quais permitem melhorar a compatibilidade entre as matrizes poliméricas, evitando fraturas nas regiões de fase, o que permite a transferência de tensões entre as fases de maneira mais simples (ROCETTO, Luiza Bedin; ZENI, Mara Andrade; BRANDALISE, Rosmary Nichele., 2016). Dentre todos os métodos e compatibilização, o mais utilizado é o mecânico, por ser o mais barato e por não necessitar da presença de produtos químicos para que ocorra a compatibilização.

A prática da adição de cargas em blendas elastoméricas surge com o pretexto de otimizar ao máximo as propriedades dos novos compósitos e baratear ainda mais o processo. No entanto, a presença de cargas nestas blendas se apresenta como uma atividade desafiadora, pois além da necessidade da compatibilidade entre as matrizes ainda é necessário levar em consideração a natureza e proporção da carga, bem como a sua distribuição e compatibilidade com as matrizes. Esses fatores estarão intimamente relacionados com os resultados e com as propriedades mecânicas obtidas, uma vez que o comportamento mecânico é sensível a compatibilidade entre os elastômeros, a distribuição da carga e às condições de cura.

1.1.7 Processo de Vulcanização

O processo de vulcanização dos elastômeros é definido como sendo a conversão da macromolécula da borracha em um retículo tridimensional pela formação, por um agente reticulante, de ligações cruzadas. A estrutura formada aumenta a resistência e a elasticidade da borracha, minimiza a tendência à deformação permanente à compressão e reduz a sensibilidade ao calor e ao frio. O processo de cura pode ocorrer com os mais diversos agentes reticulantes,

como o selênio, telúrio, polissulfetos, peróxidos entre outros. O agente de reticulação mais usado é o enxofre, devido a sua eficiência de formação de ligações cruzadas dentro de um curto intervalo de tempo na presença de aceleradores (HERNANDEZ, Marianella et al., 2015) e também outras vantagens, tais como:

- Fácil ajuste no controle do início da vulcanização;
- Alta flexibilidade durante a compostagem;
- Possibilidade de utilização de ar quente;
- Melhores propriedades mecânicas;
- Possibilidade de controlar o tamanho da reticulação;
- Baixo custo.

As principais características que estão relacionadas ao processo de cura da borracha são: o tempo necessário para iniciar o fenômeno da reticulação, industrialmente chamado de *scorch time* (resistência à vulcanização prematura), a taxa de formação dos retículos após o seu início, a extensão da reticulação ao término do processo, o torque mínimo (M_L), o torque máximo (M_H) e o tempo ótimo de vulcanização (T_{90}), que é o tempo em que noventa por cento do torque máximo já foi atingido e portanto, noventa por cento da reticulação alcançada (RABIEI, Sima; SHOJAEI, Akbar., 2016).

A razão entre o agente de cura e o acelerador é um dos fatores cruciais na determinação das propriedades físicas do material, uma vez que essa razão influenciará na quantidade, estrutura, e no comprimento das ligações sulfídicas. Convencionou-se três sistemas de vulcanização conforme mostrado na Tabela 1, nos quais há predominância do tipo de ligação sulfídicas presente no material, sendo esses tipos: monossulfídicas, dissulfídicas ou polissulfídicas (POSADAS, P. et al., 2016).

Tabela 1 – Razão entre o acelerador e enxofre nos sistemas vulcanizados.

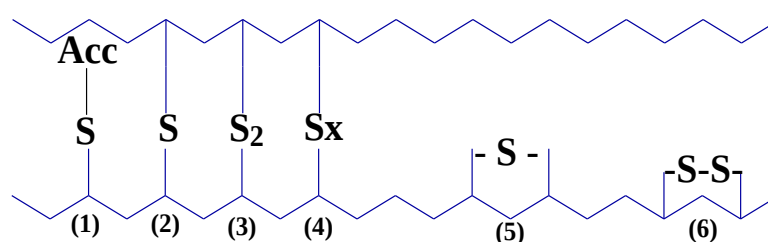
Características	Sistemas de vulcanização		
	Convencional	Semi-eficiente	Eficiente
Razão (A)/(S)	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,5 – 12

Fonte: Santos, 2014.

O primeiro sistema é o convencional (CV) que tem a predominância de ligações do tipo polissulfídicas, fornecendo ao material maior resistência mecânica devido à capacidade das ligações de se romperem e se rearranjarem formando novas ligações de menor comprimento. O

segundo sistema é denominado eficiente (EV) e tem a predominância de ligações do tipo monossulfídicas que fornece ao material uma ótima resistência térmica devido à alta energia térmica necessária para quebrar ligações desse tipo. Já o último sistema é Semi-eficiente (SEV) e apresenta propriedades térmicas e mecânicas intermediárias quando comparado aos outros dois sistemas citados anteriormente (DE SOUZA OLIVEIRA, Maria Aparecida et al., 2016). A Figura 1 ilustra os tipos de ligações que são formadas pelo enxofre nas cadeias poliméricas da borracha.

Figura1 – Tipos de ligação de enxofre formada na borracha.



Fonte: (SANTOS, Renivaldo José dos.2014)

- (1) grupos sulfídicos pendentes terminados pelo acelerador
- (2) ligações monossulfídicas
- (3) ligações dissulfídicas
- (4) ligações polissulfídicas ($x > 2$)
- (5) e (6) mono e dissulfídicas cíclicas.

Com o aperfeiçoamento das técnicas de produção de materiais elastoméricos houve um aumento significativo na busca da utilização desses materiais nas mais diversas áreas industriais, pelo fato de o custo da sua produção ser baixo e, ainda, ocorrer o direcionamento das propriedades do produto final. Porém, novas pesquisas mostraram um potencial para novas aplicações como é o caso de elastômeros magneto-reológicos (SUN, Shuaishuai et al., 2016) usado para absorção de vibração mecânica, onde a borracha é preparada com partículas de material ferromagnético que ao ser submetida a um campo magnético tem suas propriedades físicas alteradas. Quando isso ocorre, pode-se controlar o amortecimento de sistemas vibrantes, podendo ser aplicadas na área da construção civil como sistemas que diminuem o dano causado por terremotos e nos sistemas de transporte de carga (WAHAB, Nurul Ain Abd et al., 2016).

A grande quantidade de automóveis resulta em prejuízos ambientais quanto ao descarte das bandas de rodagem, que é passível de fiscalização das legislações locais. A concentração de automóveis presentes, principalmente, em grandes centros, ocasiona o aumento da poluição sonora nos meios urbanos. Novas pesquisas mostram que ao confeccionar concreto com

pedaços de borracha, torna-se possível a diminuição da interferência de ruídos externos para o ambiente interno. Dessa forma, direcionando o uso de pneus que não poderiam ser reaproveitados, possibilitaria o isolamento de ambientes no cerne urbanos, possibilitando a redução de dois grandes problemas atuais, quais sejam: o descarte de pneus e a poluição sonora (SUN, Shuaishuai et al., 2015). No mesmo contexto, ainda é possível a utilização de pneus que não são mais reaproveitados para a confecção de pavimento de rodovias.

2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar a mistura de borracha natural e SBR na proporção de 50/50 em sistema Semi-Eficiente (SEV), com a adição de resíduo de poliuretano micronizado, visando a produção de materiais compósitos, de modo que haja um destino seguro e ambientalmente correto para este resíduo proveniente da indústria de refrigeração.

2.1 Objetivos Específicos

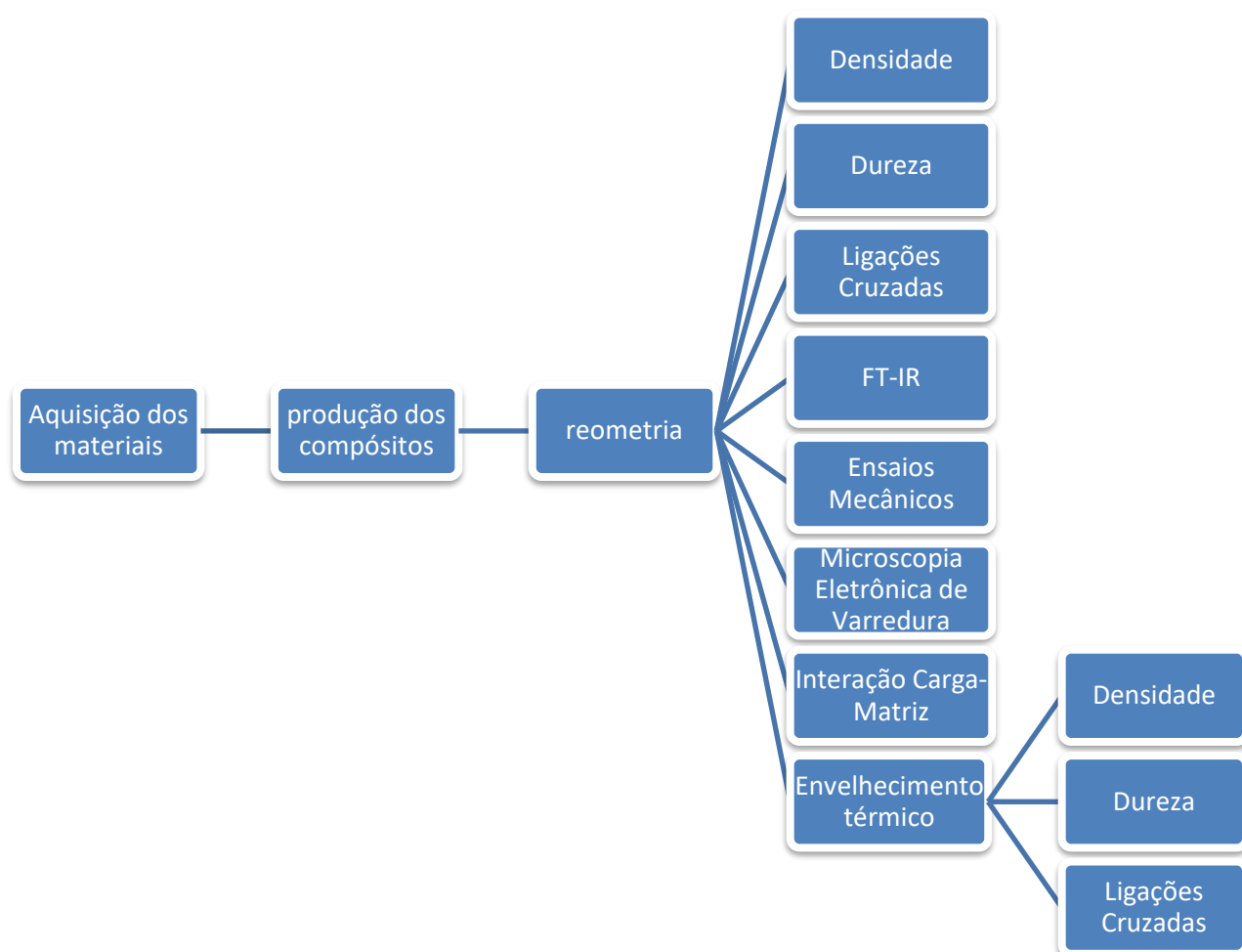
Estudar a influência do resíduo de poliuretano como carga de reforço na matriz polimérica do compósito de borracha natural e borracha de estireno-butadieno por diversas técnicas e verificar a sua viabilidade como uma carga de reforço. Assim, destacam-se;

- Obter a melhor proporção de PU para a mistura de 50/50 de BR/SBR na produção dos compósitos;
- Analisar a interação e compatibilidade do resíduo com os elastômeros utilizados;
- Estudar o processo de cura das borrachas na presença de resíduo de PU;
- Analisar a influência do PU na densidade de ligações cruzadas;
- Avaliar as propriedades mecânicas a partir de ensaios de tração, dureza, resistência a abrasão e envelhecimento acelerado.
- Avaliar a compatibilidade do compósito quando aplicado à indústria de solados.

3. Metodologia

O presente trabalho se pautou na metodologia utilizada por Santos, 2014. e Hiranobe, 2020. Já que os autores propõem uma metodologia característica da análise de elastômeros e compósitos a base de borracha. Desta maneira, a Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas e técnicas utilizadas nesse trabalho. Todas as etapas estão explanadas nos tópicos a seguir.

Figura 2: Fluxograma de atividades.



3.1 Borracha Natural

A borracha natural (NR) do tipo crepe claro brasileiro com viscosidade Mooney acima de 98,0 (medida em 100 C°) foi fornecida pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada na estrada que liga as cidades de Poloni a Monte Aprazível, km 03, Poloni – SP.

3.2 Borracha SBR

A borracha sintética (SBR 1502) com viscosidade Mooney acima de 49,0 (medida em 100 C°) e com teor de estireno ligado de 23,5% foi fornecida pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada na estrada que liga as cidades de Poloni a Monte Aprazível, km 03, Poloni – SP.

3.3 Poliuretano

O resíduo foi coletado numa indústria de refrigeradores localizada na cidade de Três Lagoas-MS, micronizado e peneirado até a granulometria de 30 mesh.

3.4 Produção dos compósitos

Os compósitos foram produzidos no Núcleo Morumbi da UNESP de Presidente Prudente (FCT), sendo preparados num misturador aberto de cilindros, com razão de fricção 1:1,25 e suas massas foram medidas em phr (*per hundred rubber*), segundo norma **ASTM 3182**. As formulações utilizadas neste trabalho são mostradas na Tabela 2.

Inicialmente as borrachas foram cisalhadas durante 10 minutos, para que se formasse uma banda em torno do rolo e ocorresse uma perda momentânea da característica elástica através do cisalhamento das cadeias poliméricas, tornando-se plástica com baixa viscosidade, facilitando a incorporação da carga (PU) e dos reagentes como-óxido de zinco e o ácido esteárico. Para os demais reagentes adquiridos comercialmente e utilizados (óxido de zinco, ácido esteárico, enxofre, dissulfeto de benzotiazol e dissulfeto de tetrametiltiuram), não houve nenhum tratamento prévio destes reagentes. Após a mistura, o composto descansou por 24 horas para que o processo de reticulação fosse potencializado para a formação do estearato de zinco que é produto da reação entre óxido de zinco e o ácido esteárico, facilitando a ação dos aceleradores e do enxofre que foram adicionados após período de repouso.

Tabela 2 – Formulação dos compósitos no sistema semi-eficiente.

Formulação dos compósitos					
Materiais	PHR				
SBR	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
BN	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Poliuretano	0,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Ácido esteárico	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Óxido de zinco	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Enxofre	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
MBTS*	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
TMTD**	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

* Dissulfeto de Benzotiazol **Dissulfeto de Tetrametiltiuram

Fonte: próprio Autor

Em seguida os aceleradores e o enxofre, o composto descansou por mais 12 horas para que ocorresse a reação entre o estearato de zinco e os aceleradores. Após o preparo dos compostos submeteu-se ao ensaio reométrico de acordo com a norma **ASTM D 5289** para a determinação do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), torque máximo (M_H) e também torque mínimo (M_L). A moldagem dos compósitos foi realizada por termoprensa hidráulica sob temperatura de 150°C.

3.5 Técnicas de caracterização

Neste item serão apresentadas as técnicas de caracterização do compósito.

3.5.1 Determinação dos parâmetros reométricos

Os ensaios reométricos dos corpos de prova no Núcleo Morumbi da UNESP de Presidente Prudente (FCT). Os parâmetros de vulcanização foram determinados a partir de curvas obtidas no reômetro de disco oscilatório, operando com arco de 1° e temperatura de 150 °C, de acordo com a norma **ASTM D 5289**. Por meio destas curvas e o auxílio da equação (1) foram determinados os seguintes parâmetros:

$$t_{90} = (M_H - M_L) * 0,9 + M_L \quad (1)$$

3.5.2 Processo de envelhecimento acelerado

O processo de envelhecimento foi realizado de acordo com a norma **ASTM D573**, em que o corpo de prova permaneceu em estufa de ar circulante durante 70 horas sob temperatura de 70°C. Este percentual de perda de propriedade foi calculado segundo a equação (2):

$$P = \left(\frac{A-D}{A} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

P: percentual de perda da propriedade física avaliada;

A: valor da propriedade antes do envelhecimento;

D: valor da propriedade depois do envelhecimento.

Este processo foi realizado após a confecção dos corpos de prova, pois o objetivo era analisar os compostos antes e após o envelhecimento acelerado para determinar o percentual de propriedade mecânica que se perde com a degradação térmica das ligações de enxofre.

3.5.3 Densidade

O método empregado para a determinação da densidade das composições seguiu a norma **ASTM D297**, que considera a massa da amostra no ar e no líquido de densidade conhecida. As massas medidas foram aplicadas na equação (3) a seguir.

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B} \quad (3)$$

Onde:

ρ = densidade da amostra (g/cm³);

ρ_L = densidade do etanol na temperatura de análise (g/cm³);

m_A = massa da amostra sem fio no ar (g);

m_B = massa da amostra sem fio no líquido (g).

3.5.4 Dureza

A dureza das amostras foi determinada em durômetro Shore A, de acordo com a norma **ASTM D2240**, utilizada para a determinação da dureza de borrachas macias. foram registradas 3 medidas em pontos diferentes, tomando-se a média como resultado para esta propriedade.

3.5.5 Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento (Flory-Rehner)

A densidade de ligações cruzadas dos compósitos foi determinada pela técnica de inchamento, onde as amostras foram pesadas com massa de aproximadamente $0,25 \pm 0,05$ g e imersas em tolueno por 5 dias. Em seguida, as amostras foram retiradas, secadas para eliminar o excesso do solvente e pesadas. Então as amostras foram colocadas na estufa, sob temperatura de 60°C por 24 horas e pesadas novamente. Estes valores foram anotados e utilizados, juntamente com os valores da massa da amostra seca, massa da amostra após inchamento e massa do solvente preso na amostra, para o cálculo do valor de V_B , assim a densidade de ligação cruzada será calculada, utilizando a equação (4) desenvolvida por Flory-Rehner:

$$\nu = \frac{-(\ln(1 - V_B) + V_B + \chi(V_B)^2)}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2})} \quad (4)$$

Onde:

ν : densidade de ligações cruzadas (mol/cm^3)

χ : parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory);

ρ_B : densidade da borracha;

V_0 : volume molar do solvente;

V_B : fração de volume de borracha da forma inchada, determinada a partir do aumento de peso pelo inchamento.

3.6 Estudo da interação Carga-Matriz

O estudo da interação do poliuretano com a mistura de borracha natural e SBR foi determinado utilizando a metodologia de Lorenz-Park com os parâmetros obtidos no ensaio de inchamento em solvente com conforme a equação (5) a seguir (O. Lorenz; C. R. Parks., 1961):

$$\frac{Q_f}{Q_g} = a e^{-z} + b \quad (5)$$

Onde:

Q_f / Q_g : razão da massa absorvida do tolueno por grama de borracha;

z : razão entre a massa da carga por unidade de massa da borracha;

a : constante, coeficiente angular da reta;

b : constante, coeficiente linear da reta.

Onde os subscritos “f” e “g” se referem a vulcanizados com *filler* (carga) e de *gum* (goma pura) Q é o peso do tolueno absorvido por grama de borracha e determinado pela equação (6):

$$Q = \frac{W_s - W_d}{W_r \times 100} \times W_f \quad (6)$$

Onde:

Q: massa do tolueno absorvido por grama de borracha;

W_s : massa do compósito inchado, após o equilíbrio atingido (g);

W_d : massa do compósito seco (g);

W_r : massa da borracha no compósito seco (g);

W_f : massa total da formulação (g);

3.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia FT-IR modo ATR foi realizada em um equipamento da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre 4000 e 600 cm^{-1} , com 32 scans.

3.8 Ensaios mecânicos

3.8.1 Resistência à Tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma **ASTM D412**, Método A, em um equipamento da marca EMIC modelo DL 2000, a velocidade de 500 mm/min. com célula de carga de 500 N. Para realizar o ensaio mecânico foram utilizados corpos de prova cortados em formato gravata tipo C.

3.8.2 Resistência à abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados, segundo a norma **ASTM D5963**, em um abrasímetro da marca Maqtest de rolo de rotação constante com frequência 40 ciclos por minuto. O cilindro tem diâmetro de 150 mm com curso de abrasão de 40 m, o deslocamento lateral do corpo de prova por uma volta do cilindro é 4,2 mm, e a força aplicada pelo corpo de prova sobre o cilindro é de 5,0 N. A inclinação em relação à vertical do centro do eixo do suporte do corpo de prova é de 3°.

O corpo de prova foi fixado na pinça de diâmetro variável e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro, translação sobre o cilindro e compressão sobre a lixa. O cálculo do índice de resistência à abrasão foi obtido utilizando a equação (7) abaixo.

$$A_A = \frac{\Delta m_t S_0}{d_t S} \quad (7)$$

Onde:

A_A : perda por abrasão em mm³;

Δm_t : perda de massa da borracha teste, mg;

S: abrasividade, mg;

S_0 : abrasividade padrão, 200 mg;

d_t : densidade da borracha teste, mg/cm³.

3.8.3 Resistência ao rasgo

O ensaio de resistência à rasgo foi realizado conforme a norma **ASTM D624** tipo “C” com um equipamento da marca EMIC e modelo DL 2000 à temperatura ambiente e com velocidade de 500mm/min.

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

A investigação da superfície dos compósitos e a região de fratura foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeiss modelo EVO LS15, utilizando um detector de elétrons secundários em alto vácuo e temperatura constante com voltagem de 20 kV. As amostras foram fixadas com fita condutora dupla face de carbono na porta amostra (stub). Na sequência, a amostra foi metalizada com uma fina camada de ouro utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150R ES.

4 Resultados e discussão

4.1 Parâmetros reométricos

A partir dos resultados obtidos por meio do ensaio reométrico, foram determinados os seguintes parâmetros: torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), tempo de pré-cura (t_{s1}) e tempo ótimo de cura (t_{90}) que estão contidos na Tabela 3. A partir dos resultados obtidos pelo ensaio reométrico, e assim analisando a priori o torque mínimo (M_L), tem-se que esta grandeza está relacionada apenas com a viscosidade do material, visto que nesta etapa o compósito ainda não apresenta ligações cruzadas na sua matriz, sendo o esforço medido referente apenas a viscosidade do material. Assim, de modo geral, o aumento na quantidade de carga proporcionou o aumento da viscosidade do material (ABD, Abeer Adnan., 2016) exceto pelo compósito de 10 phr onde não houve variação considerável.

Tabela 3: Dados de reometria dos compósitos vulcanizados na blenda 50 BN/50 SBR.

Dados Reométricos				
Amostras	Torque mínimo M_L (dN.m)	Torque máximo M_H (dN.m)	Tempo de pré- cura t_{s1} (min)	Tempo ótimo de cura t_{90} (min)
0 PU	4,40	34,12	1:49	3:15
10 PU	4,40	41,70	1:41	2:47
20 PU	6,10	49,94	1:40	2:46
30 PU	5,87	57,23	1:47	2:54
40 PU	6,33	59,10	2:03	3:25

Fonte: próprio Autor.

Para o torque máximo (M_H), notou-se que com o aumento da carga houve o aumento do torque máximo. Este fato está relacionado com a formação de ligações cruzadas ao final do processo que tendem a promover maior rigidez ao material, sendo assim maior esforço necessário para que ocorresse a rotação de 1° no reômetro. A inserção de maiores quantidades de carga tende a atuar como um reforço na matriz do compósito, o que resulta em um maior esforço necessário para a rotação do reômetro. O efeito de reforço notado, normalmente está relacionado a estrutura formada pela interação da carga e da matriz e também do tamanho da partícula de carga utilizada (MOSTAFA, Ahmed et al., 2010).

Por fim, para o tempo de pré-cura (t_{s1}) e o tempo ótimo de cura (t_{90}), o aumento de carga não acarretou uma variação significativa no processo de cura do compósito, assim notando

apenas uma pequena variação de segundos referente a amostra de goma pura e a de 40 phr que apresentou o maior tempo de pré-cura e ótimo de cura.

4.2 Densidade

A densidade do compósito foi determinada de modo experimental segundo a norma **ASTM D297**. Os resultados obtidos estão contidos na Tabela 4.

Tabela 4: Densidade dos compósitos.

Amostras	Densidade (g/cm ³)
0 PU	1,005
10 PU	1,005
20 PU	1,007
30 PU	1,027
40 PU	1,040

Fonte: próprio Autor.

De modo geral, a densidade do material se apresentou coerente, visto que a carga utilizada apresenta baixa densidade, assim não afetando de maneira impactante a densidade do compósito. Aqui podemos validar o enquadramento do compósito na norma **ABNT NBR 14453** que determina a densidade necessária de compósitos de borracha para a produção de calçados.

4.3 Dureza

Os resultados obtidos no ensaio de dureza antes e após o envelhecimento são apresentados na Tabela 5 a seguir. De modo geral, notou-se que com o aumento da carga houve o aumento da dureza, visto o caráter de reforço da carga adicionada (o poliuretano). De maneira similar, após o envelhecimento, houve o aumento da dureza no material, fator que está relacionado com o efeito de pós cura (HAROONABADI, Leila; DASHTI, Ali; NAJIPOUR, Mahsa., 2018) uma vez que a dureza do compósito está relacionada de maneira intrínseca à sua densidade de reticulação, que será discutido no tópico a seguir. Ainda, podemos verificar que a dureza atingida pelo compósito se enquadra nos pré-requisitos para a aplicação em solados, segundo a norma **ABNT NBR 14454**, já que está estabelece uma dureza mínima de 55 e podendo chegar até 75-80 na escala Shore A dependendo de sua aplicação.

Tabela 5: Dureza antes e após o envelhecimento acelerado.

Amostras	Dureza (Shore A)	Dureza após o envelhecimento (Shore A)
0 PU	50	52
10 PU	55	59
20 PU	64	65
30 PU	70	73
40 PU	75	76

Fonte: próprio Autor.

4.4 Densidade de Ligações Cruzadas

Os ensaios de inchamento por solventes orgânicos permitiram quantificar a densidade de ligações cruzadas das amostras antes e após o envelhecimento acelerado, estes dados estão contidos na Tabela 6 a seguir.

Para os resultados obtidos antes do envelhecimento, nota-se que conforme há o aumento da carga na composição do material também há o aumento na densidade de reticulação. Este fato está relacionado com a capacidade do poliuretano de agir como uma barreira para o tolueno (solvente utilizado para degradar a fração de borracha que não contém ligações cruzadas em sua matriz), e a característica da carga de agir como uma barreira para o solvente, assim fazendo com que o tolueno seja adsorvido pela carga utilizada. Desta maneira, como a equação de Flory-Renher (equação utilizada para mensurar a reticulação do material) parte do princípio de variação de volume, logo este é afetado pela capacidade do PU de reter a penetração deste solvente. Contudo, na variação de goma pura para 10 phr, não houve variações significativas na densidade de ligações cruzadas das amostras, fato que pode estar relacionado a baixa quantidade de PU ou também com o erro experimental da análise, uma vez que a diferença se encontra dentro do erro estimado. Ainda, os compósitos de 20, 30 e 40 phr se adequam a dureza necessária para serem aplicados a fabricação de solados, visto que a indústria calçadista estabelece uma dureza Shore A de 65 a 80 para solados produzidos a partir de borrachas vulcanizadas.

Tabela 6: Densidade de ligações cruzadas para amostras antes e após o envelhecimento

Amostras	Média de densidade de ligações cruzadas $\cdot 10^{-4}$ (mol/cm ³)	Média Número de ligações por cm ³ $\cdot 10^{20}$
0 PU	1,95 $\pm$ 0,01*	1,17 $\pm$ 0,00*
10 PU	1,90 $\pm$ 0,02*	1,15 $\pm$ 0,01*
20 PU	2,04 $\pm$ 0,02*	1,23 $\pm$ 0,00*
30 PU	2,43 $\pm$ 0,04*	1,46 $\pm$ 0,00*
40 PU	2,68 $\pm$ 0,04*	1,61 $\pm$ 0,02*
AMOSTRAS ENVELHECIDAS		
0 PU	2,23 $\pm$ 0,22*	1,35 $\pm$ 0,13*
10 PU	2,31 $\pm$ 0,01*	1,40 $\pm$ 0,00*
20 PU	2,31 $\pm$ 0,02*	1,40 $\pm$ 0,01*
30 PU	3,02 $\pm$ 0,04*	1,82 $\pm$ 0,02*
40 PU	3,25 $\pm$ 0,03*	1,96 $\pm$ 0,01*

*Desvio padrão

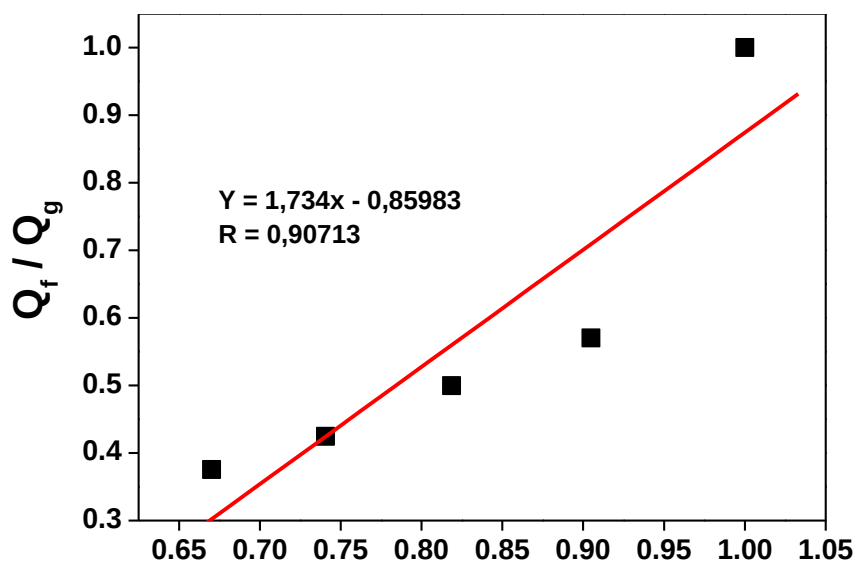
Fonte: próprio Autor.

Continuamente, para a reticulação após o processo de envelhecimento, de modo geral, notou-se o efeito de pós cura, que é caracterizado pela formação de novas ligações cruzadas a partir da quebra de ligações mais longas ou também da ativação de enxofre e/ou aceleradores que não reagiram a primeiro momento no processo de vulcanização. Assim, este fato somado ao fato de o PU agir como uma barreira para o solvente como dito anteriormente, ocasionou em uma maior densidade de ligações cruzadas conforme a quantidade de carga aumentava.

4.5 Estudo da interação carga-borracha

Os valores de Q_f/Q_g , são calculados conforme a metodologia sugerida e apresentados na Figura 2. A relação linear com inclinação positiva é mostrada com a curva Q_f/Q_g por e^{-z} . Os parâmetros **a** e **b** são constantes com valores numéricos de **1,734** e **0,85983** respectivamente, com o coeficiente de correlação (R) igual a **0,91**. A variação entre essas constantes revela a ótima interação carga matriz e sinergismo entre as cargas (ABHISHA, V. S., et al., 2020). Segundo Lorenz e Park, valores da constante **a** superiores a 0,7 indicam forte interação do poliuretano com a borracha, dificultando a penetração do solvente no compósito.

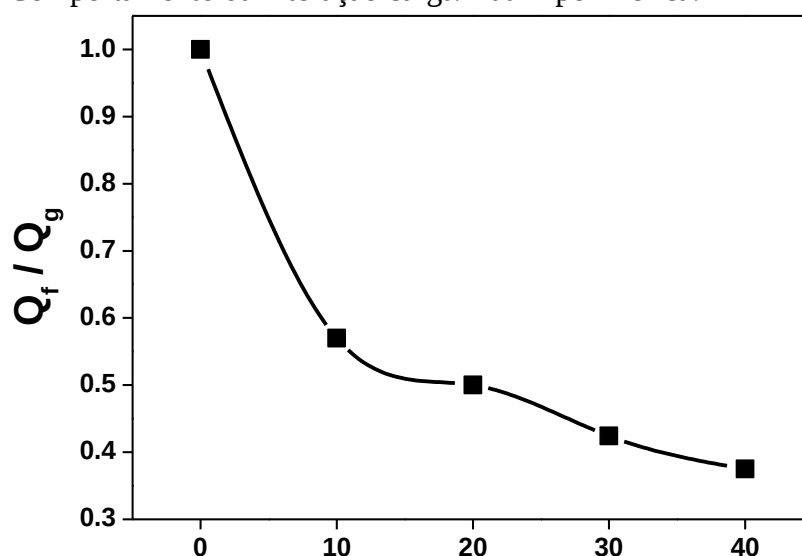
Figura 3: Estudo da interação carga/matriz polimérica.



Fonte: próprio Autor.

Como todos compósitos são constituídos do mesmo elastômero, com o mesmo sistema de reticulação, pode-se afirmar que uma diminuição na razão Q_f/Q_g , como é observada na Figura 3, devido ao aumento de poliuretano, indica uma melhoria importante na interação interfacial carga-borracha, refletindo nas propriedades mecânicas dos compósitos. Valores mais altos de Q_f/Q_g indicam interações mais baixas da carga/borracha (HAYEEMASAE, NABIL, and ISMAIL., 2020).

Figura 4: Comportamento da interação carga/matriz polimérica.



Fonte: próprio Autor.

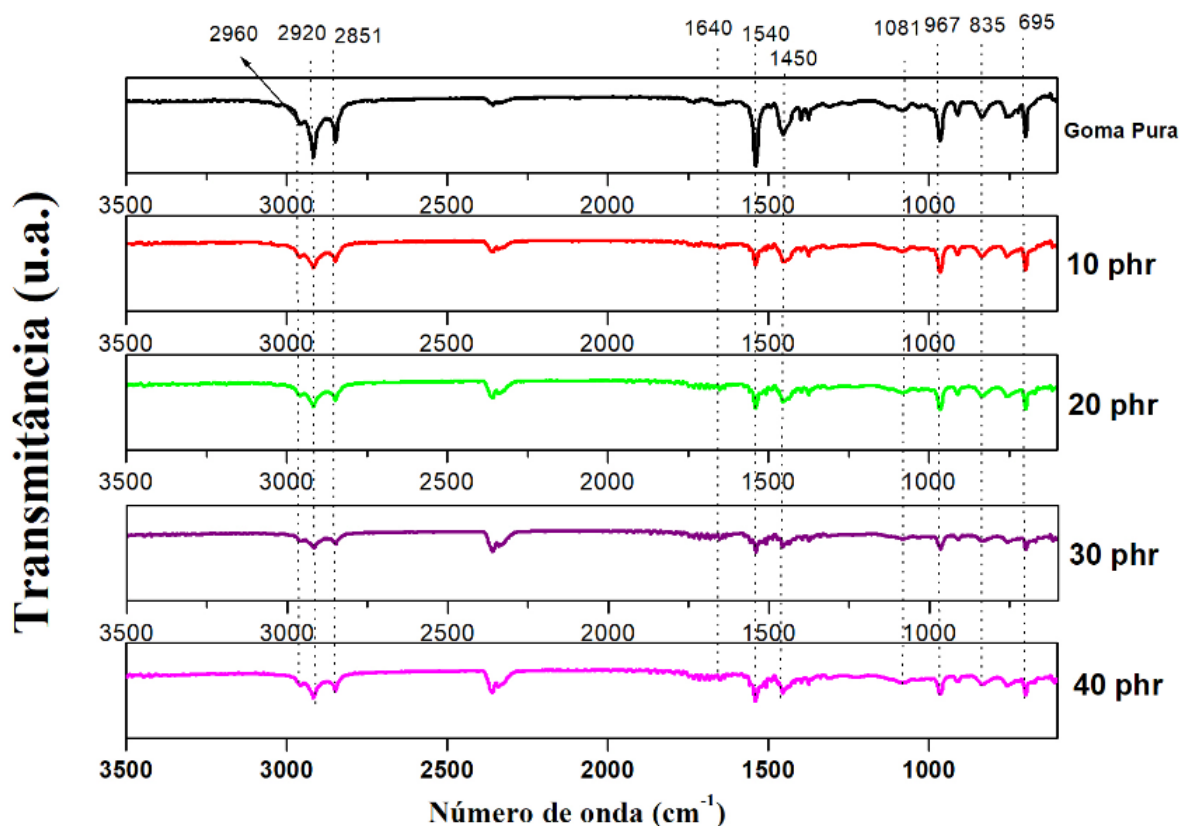
4.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foi realizada nos compósitos de borracha natural/SBR curados com enxofre e preenchidos com poliuretano sendo o range de estudo de 600 a 3500 cm^{-1} e todos os picos obtidos para as demais formulações estão contidos na Figura 4.

De modo geral todas as amostras apresentaram mesmas bandas, apenas com intensidades distintas. Assim, para a banda observada em torno de 697 cm^{-1} , atribui-se a substituição aromática ($\delta\text{C-H}$) (DUTRA, Rita CL et al. 2013). Continuamente, para a banda em torno de 835 cm^{-1} este está relacionado com as vibrações de dobramento do grupo CH. Para as bandas entre 950-1380 cm^{-1} estes estão relacionados com os grupos funcionais presentes na borracha, sendo que para a região de 950-1150 cm^{-1} tem-se as vibrações de balanço do grupo CH_3 e os modos vibracionais de torção e abano que ocorrem entre 1150-1380 cm^{-1} (JANA, G. K.; DAS, C. K., 2005). É interessante notar que para a goma pura, há uma banda de baixa intensidade em torno de 1080 cm^{-1} , e à medida que há o aumento da carga este pico diminui. Tal banda está relacionada com as vibrações simétricas de alongamento dos grupos C-S-C que são as ligações cruzadas, e à medida que se tem o aumento de carga, tem-se a alteração na taxa de absorção para estes compósitos. Assim para a amostra sem a presença de carga reforçante há maior absorção por parte do material. A banda notada em torno de 1452 cm^{-1} é atribuída aos modos de deformação axial do CH_3 , Para a banda em torno 1540 cm^{-1} , esta refere-se à oscilação do alongamento da dupla ligação conjugada ligada ao grupo metil (SHI, Jinwei et al., 2014) [,] A

pequena variação em torno de 1650cm^{-1} representa a banda C=C referente ao isopreno e butadieno. Para a banda de 2851cm^{-1} e 2960cm^{-1} tem-se o forte alongamento simétrico e assimétrico das bandas C-H ($\nu_s\text{CH}_2$) e ($\nu_{as}\text{CH}_2$), respectivamente relacionado a borracha natural, e para a banda de 2920cm^{-1} tem-se a banda C-H de CH_3 também relacionado a borracha natural, além disso, os picos entre $2900 - 3430\text{cm}^{-1}$ também podem estar relacionados com a banda O-H criada pela presença de ácido (PAL, Kaushik et al. 2010).

Figura 5: Espectroscopia de infravermelho dos compósitos de borracha natural/SBR e poliuretano.



Fonte: próprio Autor.

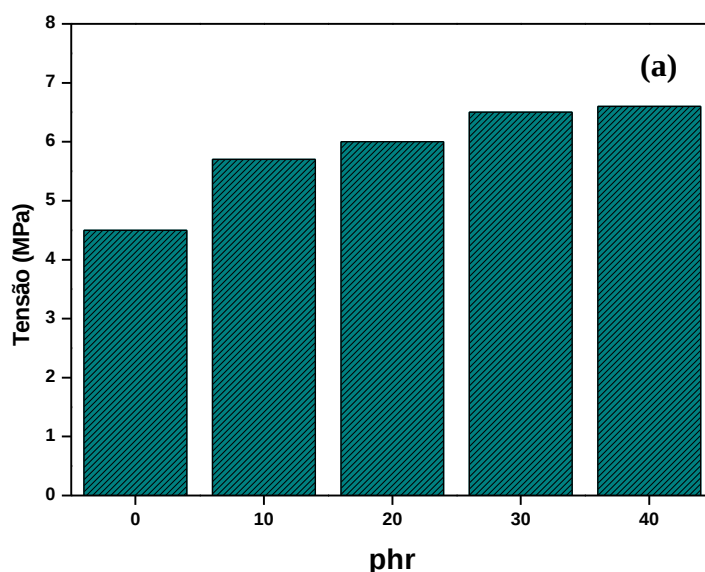
4.7 Resultados ensaios mecânicos

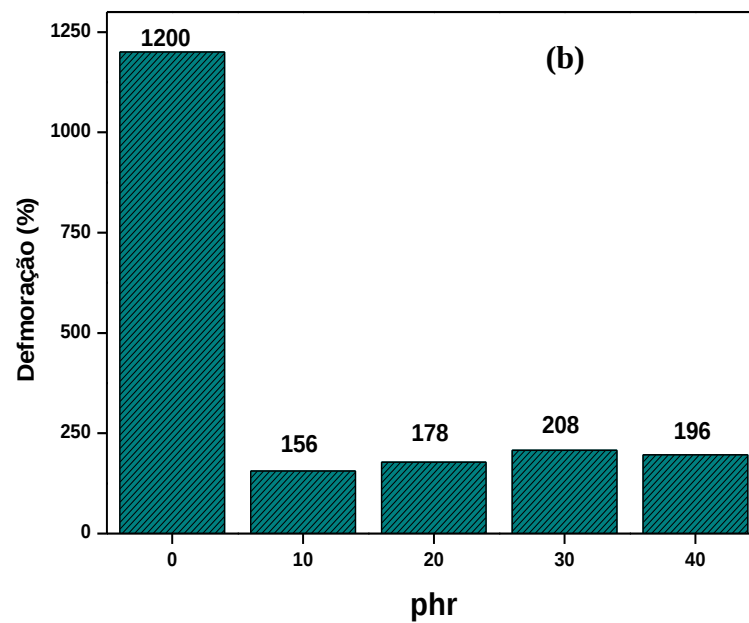
4.7.1 Resistência à tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado conforme a norma **ASTM D 412**, para as amostras de goma pura de borracha natural/SBR e para as variações de inserção de carga de dez em dez phr como ilustrado nas Figura 5.a e 5.b. Para a amostra de goma pura, ou seja, sem a presença da carga, notou-se um maior valor de deformação e menor valor de Tensão. Contudo, com o aumento da carga houve o aumento no valor máximo de tensão para as amostras, assim os valores ótimos foram obtidos para as amostras de 30 phr (DE MARIA, Vitor Peixoto

Klienchen et al., 2021). O aumento da tensão e perda de deformação com a inserção da carga pode estar relacionado com o caráter do sistema utilizado, já que o sistema semi-eficiente tem como predominância um intermédio entre ligações poli, di e monossulfídicas. Sendo que as ligações di e monossulfídicas são caracterizadas como ligações mais curtas e com baixo caráter mecânico. Além disso, a carga tende a formar pontos de reticulação físicos, levando a maior resistência à tensão do material, e também podemos dizer que a carga aderiu fisicamente com a matriz polimérica, o que acarretou ao reforço da matriz polimérica (ANANCHAROENWONG, Ekasit et al., 2021). Em contrapartida, para a amostra de 40 phr notou-se a perda das propriedades da amostra, caracterizando assim a saturação de carga na amostra o que leva a perda das propriedades mecânicas. Por fim, podemos dizer que a inserção de carga contribuiu para elevar a tensão máxima suportada pelos compósitos, e quando houve a saturação em 40 phr houve a perda destas propriedades.

Figura 6: Ensaio de tração (a) e ensaio de deformação (b) para as amostras de BN/SBR sem e com poliuretano.





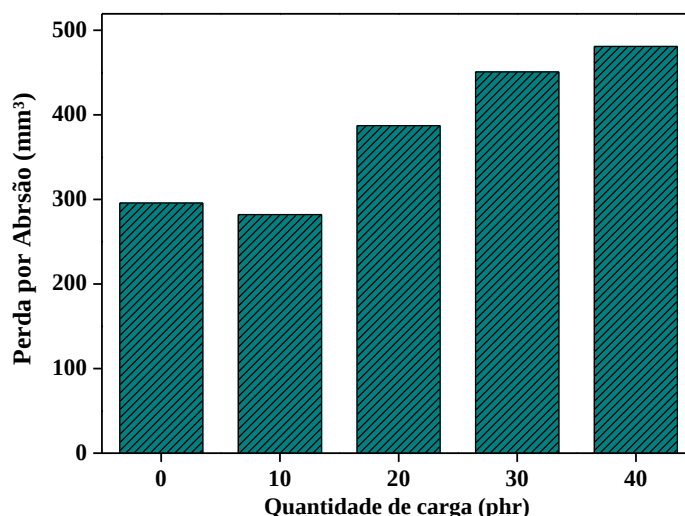
Fonte: próprio Autor.

Ao avaliar a tensão e deformação, quando avaliado segundo a norma **DIN 53504** verificamos que o compósito atinge o pré-requisito mínimo de 5MPa, contudo o mesmo não atende o padrão exigido de deformação que exige no mínimo 500% de deformação.

4.7.2 Resistência à abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados conforme a norma **ASTM D5963**, com o objetivo de investigar a perda de volume dos compósitos quando submetidos ao desgaste por atrito em uma superfície altamente abrasiva. A Figura 6 ilustra o comparativo entre os compósitos e a média da perda de volume para cada amostra.

Figura 7: Perda por Abrasão para as amostras de BN/SBR e poliuretano.



Fonte: próprio Autor.

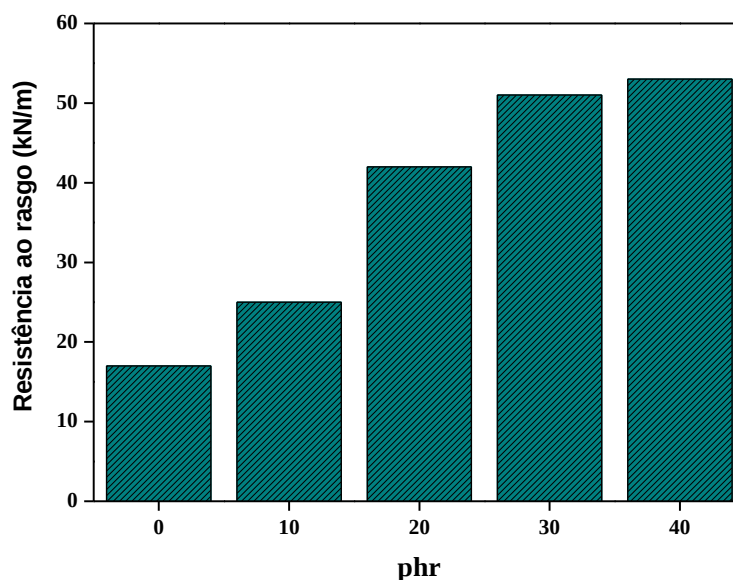
De modo geral, com o aumento da carga houve o aumento da perda de volume por abrasão, sendo que a maior perda de volume foi para o compósito de 40 phr, fato que pode ser explicado pela interação carga-carga que para este compósito é maior devido a quantidade de carga presente. Isso acarreta na formação de aglomerados que provocam irregularidades superficial bem como o aumento da rigidez do compósito e reduzem o seu caráter elástico (BONDAN, Aprillena T. et al., 2019). Em contrapartida, para a mostra de 10 phr notou-se a redução da perda por abrasão em comparação a amostra de goma pura, isso pode ser explicado pela boa dispersão da carga na matriz que promove o aumento da rigidez sem comprometer a elasticidade do compósito. Continuamente, o aumento da quantidade de carga resultou em um aumento na quantidade de ligações cruzadas presentes nos compósitos, fato que promove o aumento da dureza e da rigidez das amostras e consequentemente interfere na resistência à abrasão do compósito, assim explicando o aumento da perda de volume das amostras. Por fim, quando avaliado frente a norma **DIN 53516**, notamos que o material não atinge os requisitos mínimos de resistência a abrasão, já que a norma estabelece que perdas acima de 250mm³ não são aceitáveis. Uma possível solução seria ajustar a formulação aumentando a proporção de SBR.

4.7.3 Resistência ao rasgo

O ensaio de resistência ao rasgo foi realizado conforme a norma **ASTM D624** os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 7. Para este ensaio, nota-se que com o aumento da quantidade de carga houve o aumento da resistência para cada compósito, assim comprovando

que o poliuretano tende a agir como uma carga reforçante quando inserido na matriz polimérica de borracha natural/SBR (BARRERA, Cindy S.; CORNISH, Katrina., 2017).

Figura 8: Ensaio de resistência à rasgo dos compósitos de borracha natural/SBR e poliuretano.



Fonte: próprio autor.

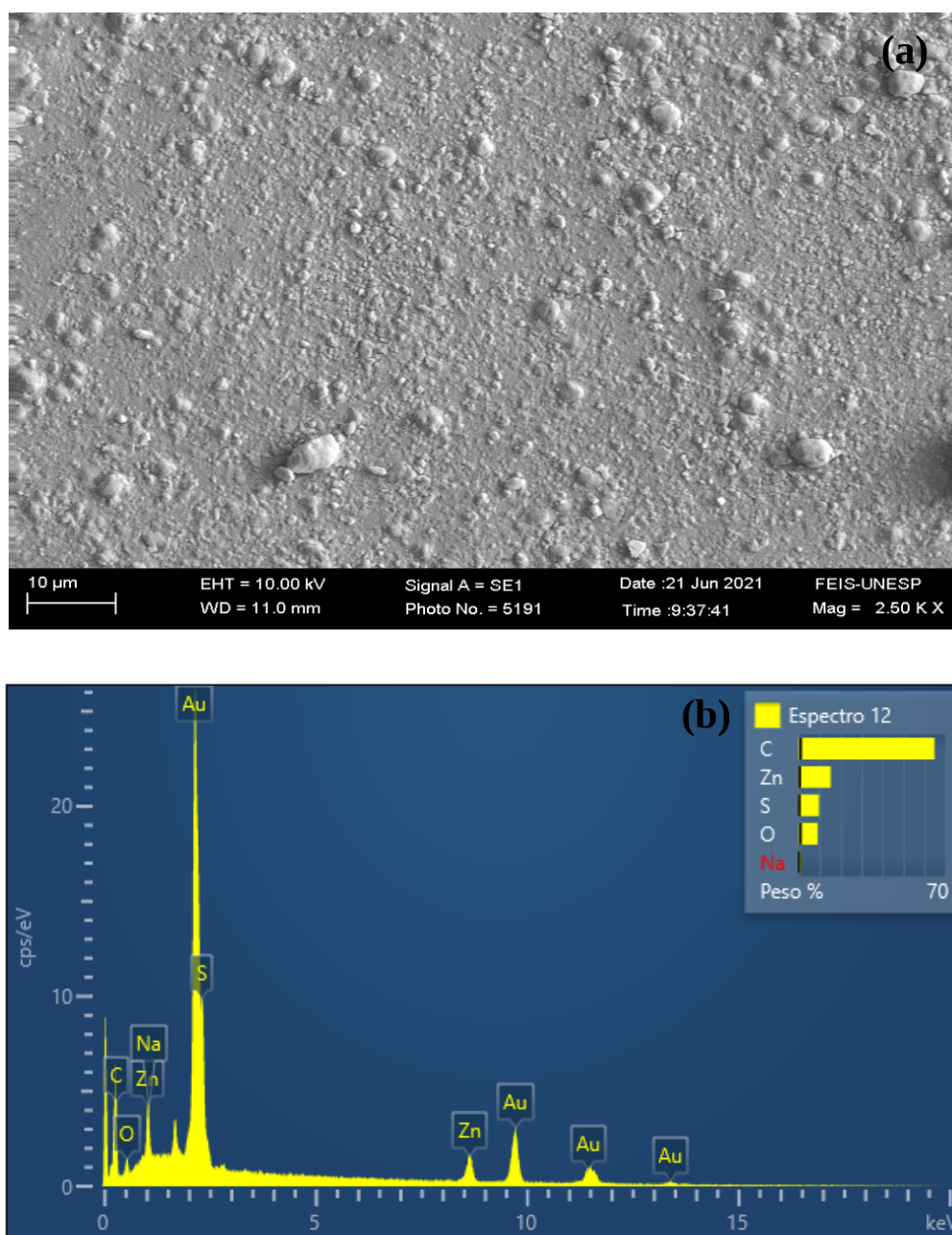
Por fim, quando avaliado a resistência ao rasgo frente a norma **DIN ISO 34-1**, que exige, no mínimo, 7 kN/m verificamos que os compósitos atendem à exigência da norma.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

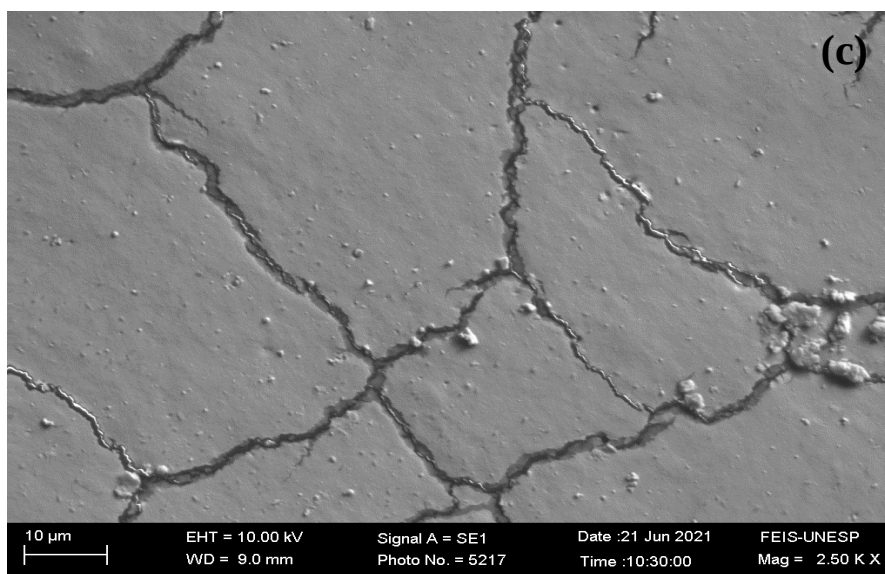
A fim de conhecer a estrutura do poliuretano e buscar compreender sua interação e sua distribuição na matriz do compósito de borracha natural/SBR, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura nas regiões de rompimento obtida no ensaio de tração e da superfície dos compósitos.

A Figura 8.a ilustra a superfície, a Figura 9.b mostra quais são os componentes químicos presentes no compósito e a Figura 9.c ilustra as regiões de rompimento dos compósitos sem a presença do poliuretano. Para a Figura 9.a, nota-se uma superfície homogênea com pequenas partículas dispersas pela superfície. Estas partículas estão relacionadas aos aditivos utilizados na preparação do material que não reagiram com a borracha, como o zinco proveniente do óxido de zinco, isto é evidenciado pelo EDX conforme ilustra a Figura 9.b (EL-NASHAR, Doaa et al., 2017).

Figura 9: micrografia da superfície (9.a), compostos químicos presentes (9.b) e das regiões de ruptura (9.c) dos compósitos de BN/SBR sem poliuretano.



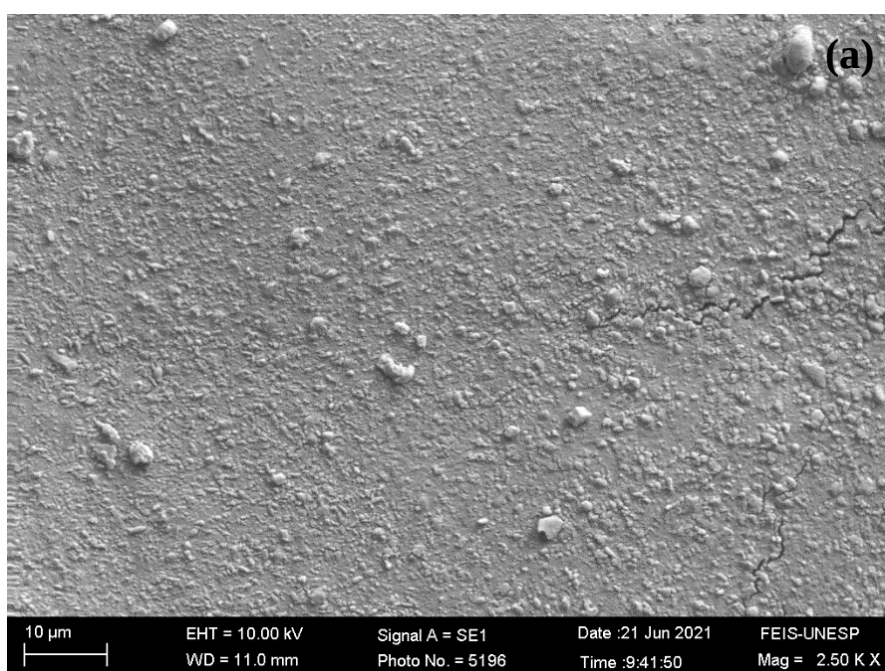
A Figura 9.c apresenta a região de rompimento do compósito sem a presença da carga. Para este, nota-se a presença de trincas características do processo de rompimento do elastômero.

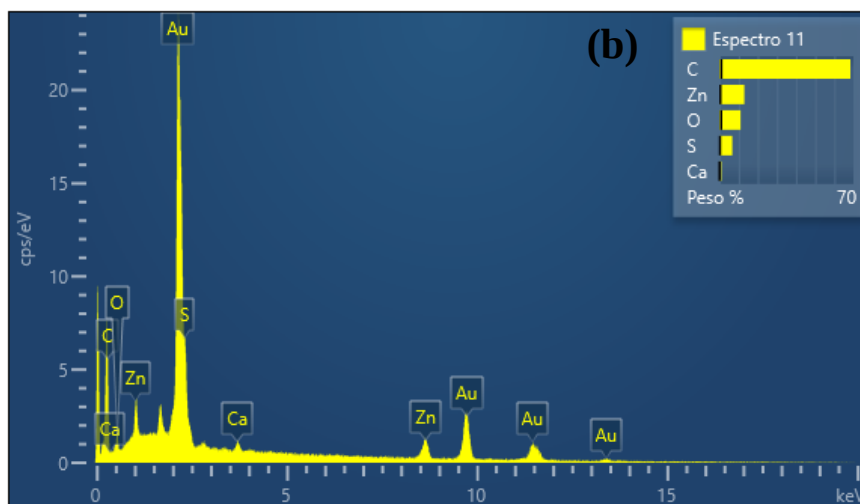


Fonte: próprio Autor.

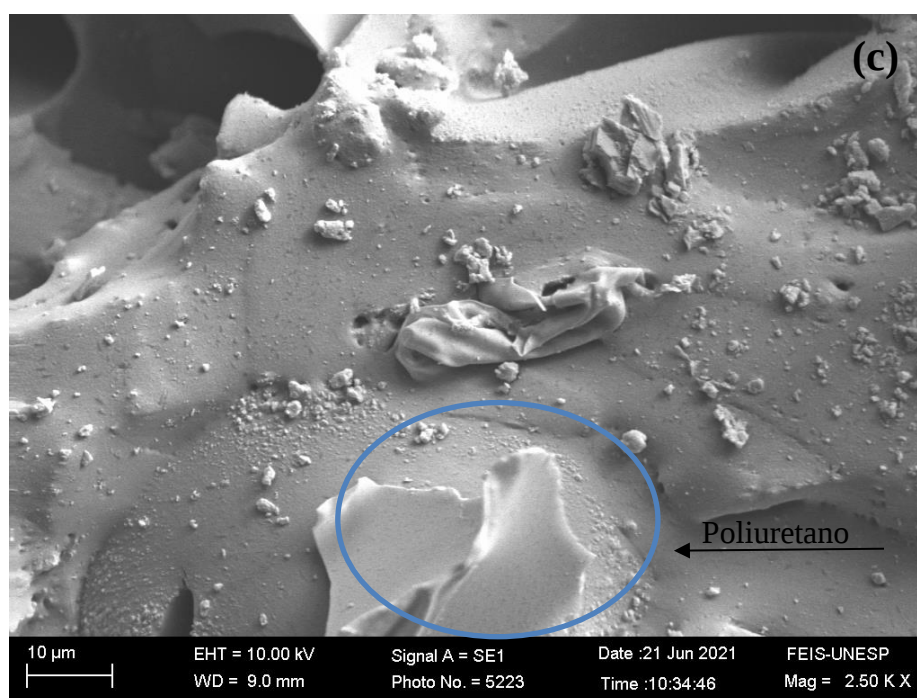
A Figura 10.a apresenta a superfície do compósito de 10 phr, para este, nota-se uma superfície homogênea o que comprova a boa dispersão da carga na matriz polimérica e a presença de pequenas partículas dispersas que são produto do óxido de zinco, conforme mostra o EDX, utilizado como ativador que não reagiu completamente na produção do material (HARIWONGSANUPAB, Nuttapong et al., 2017). Esta alegação pode ser verificada ao se analisar a Figura 10.b.

Figura 10: micrografia da superfície (10.a), compostos químicos presentes no compósito (10.b) e das regiões de ruptura (10.c) dos compósitos de BN/SBR com 10 phr de poliuretano.





Para a região de ruptura do compósito com 10 phr, observa-se a presença da carga, que está destacada na Figura 10.c. Além disso, nota-se irregularidades na superfície como aglomerados e fissuras, estes são resultado da forte interação entre a carga e a matriz polimérica que quando submetida a ruptura tende a apresentar irregularidades (NEMATOLLAHI, Mahsa; JALALI-ARANI, Azam; MODARRESS, Hamid., 2019).

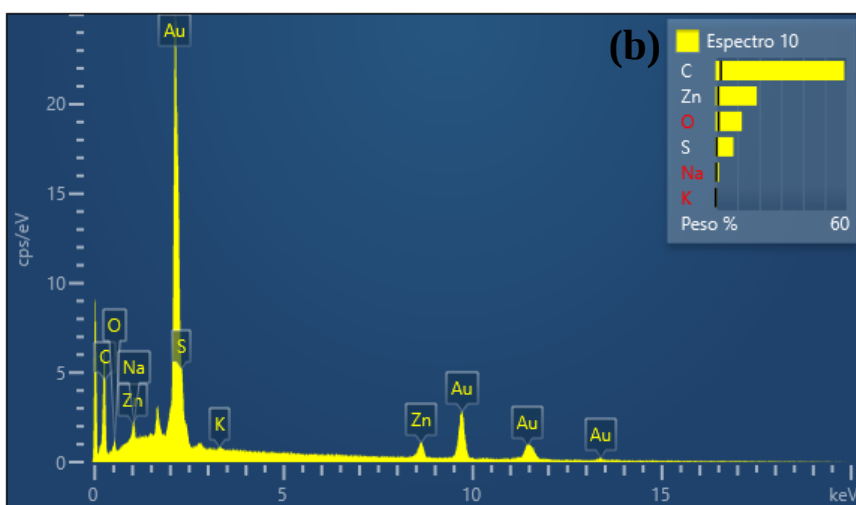
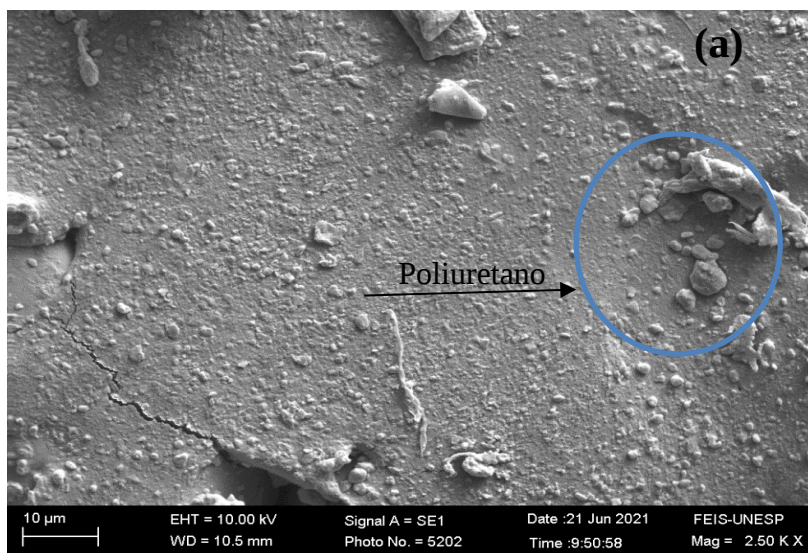


Fonte: próprio Autor.

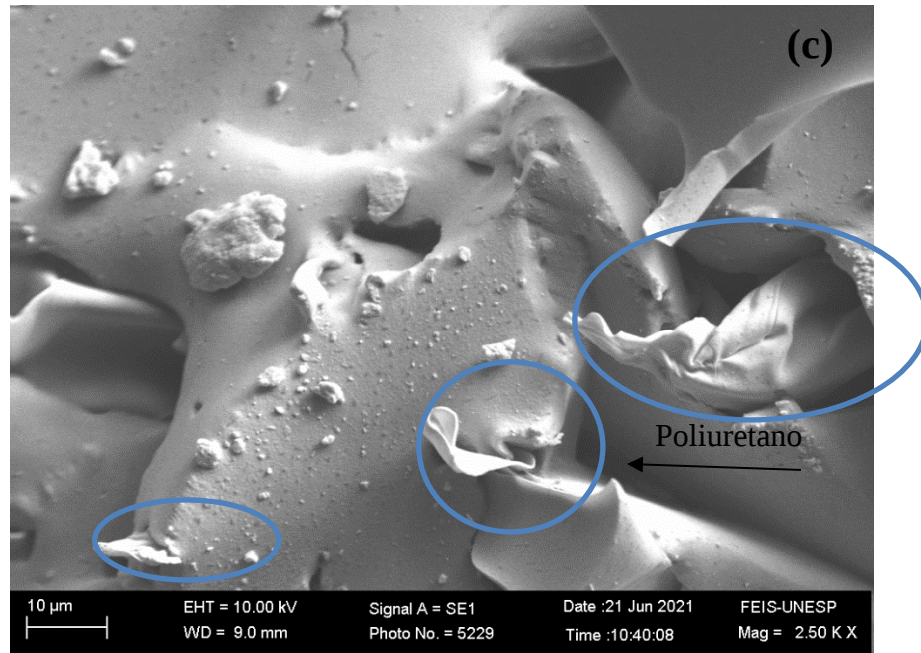
Com o aumento da carga para 20 phr, nota-se que a superfície do compósito passa a ser mais irregular justamente devido ao aumento da quantidade de carga, que. Assim, na Figura 11.a, é possível visualizar a presença da carga em maior quantidade quando comparado com o compósito de 10 phr. Aqui também podemos notar na superfície do compósito a presença do

óxido de zinco e enxofre que não foram consumidos durante o processo de vulcanização, fato que está evidenciado pelo EDX na Figura 11.b.

Figura 11: micrografia da superfície (11.a) compostos químicos presentes no compósito (11.b) e das regiões de ruptura (11.c) dos compósitos de BN/SBR com 20 phr de poliuretano.



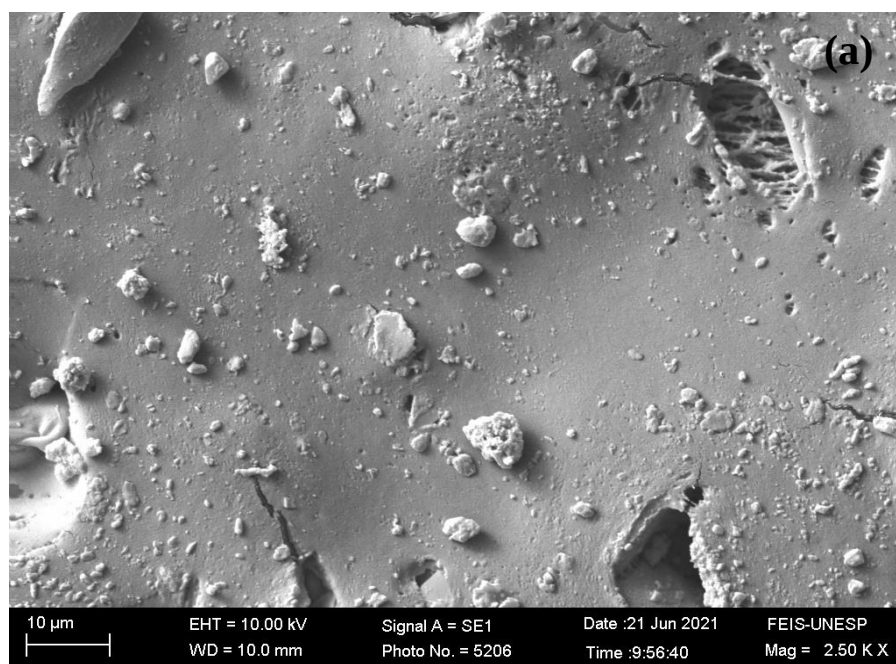
Para a imagem da região de ruptura, novamente observa-se a presença da carga e de aglomerados que são justificados devido a alta interação entre a carga e a matriz. Também, nota-se que a carga está em maiores quantidades, como ilustrado na Figura 11.c.

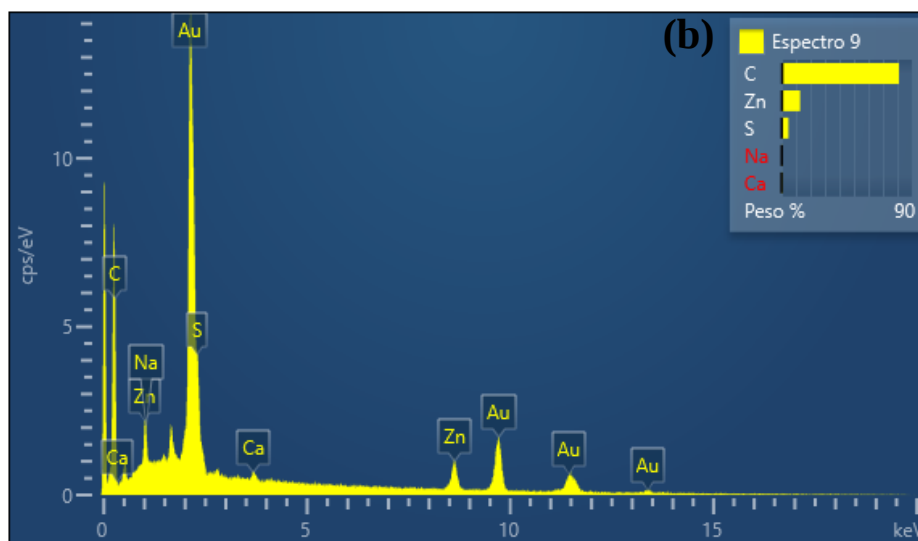


Fonte: próprio Autor.

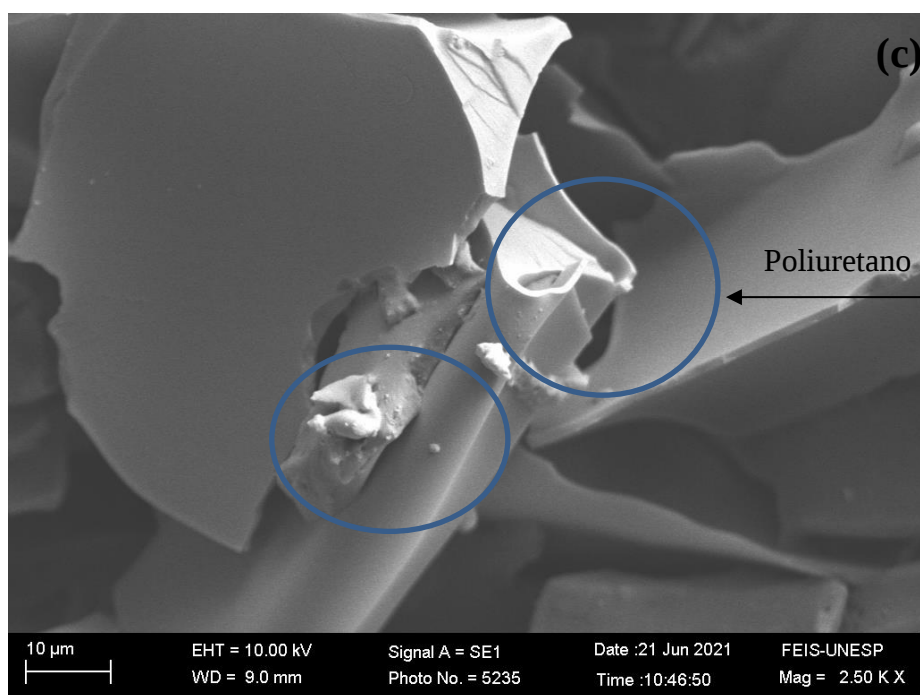
No compósito com 30 phr, a Figura 12.a ilustra a superfície deste, que por sua vez apresenta irregularidades na superfície devido a quantidade de carga inserida na matriz. Também é visível a presença de materiais que não reagiram durante o processo de vulcanização, este fato é afirmado com base na Figura 12.b (EDX) que ilustra quais são os componentes químicos presentes no compósito.

Figura 12: micrografia da superfície (12.a) compostos químicos presentes no compósito (12.b) e das regiões de ruptura (12.c) dos compósitos de BN/SBR com 30 phr de poliuretano.





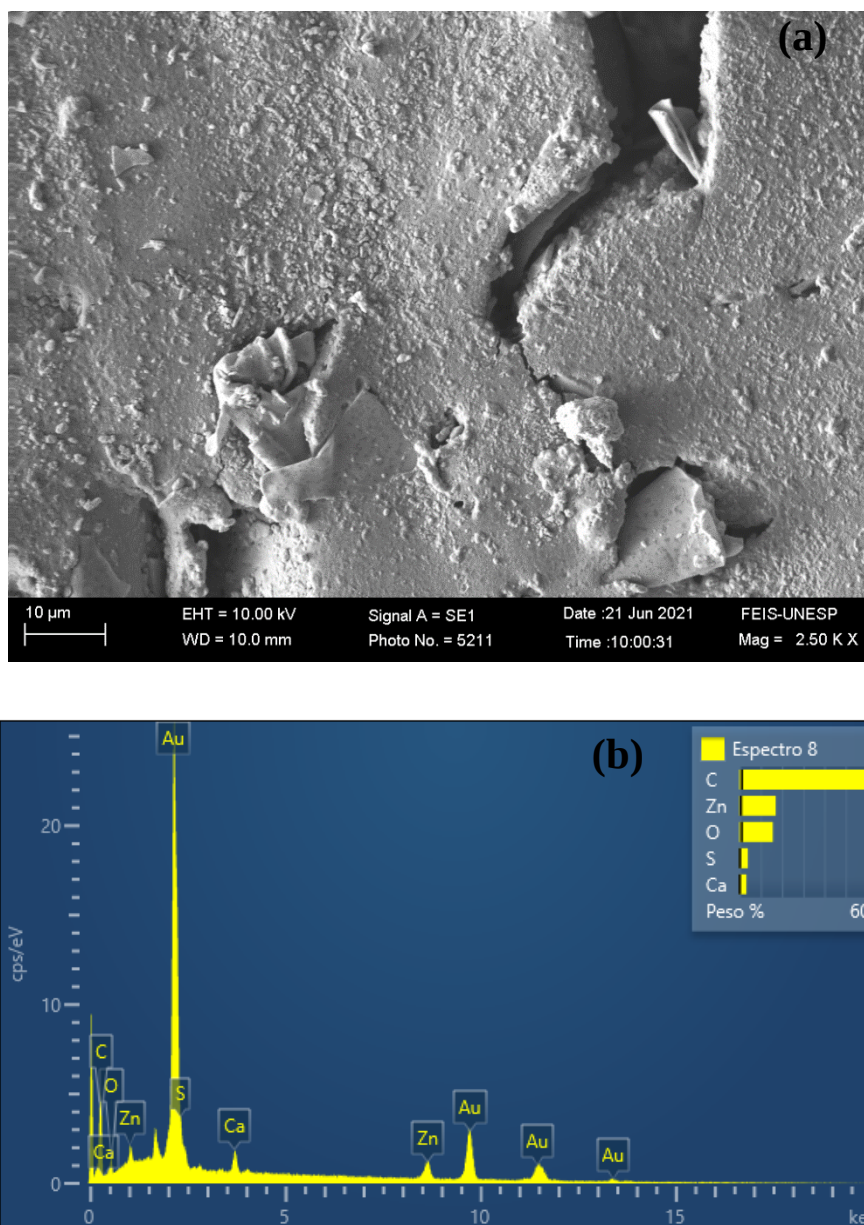
Para a região de ruptura, a Figura 12.c apresenta uma superfície bem irregular devido a quantidade de carga.



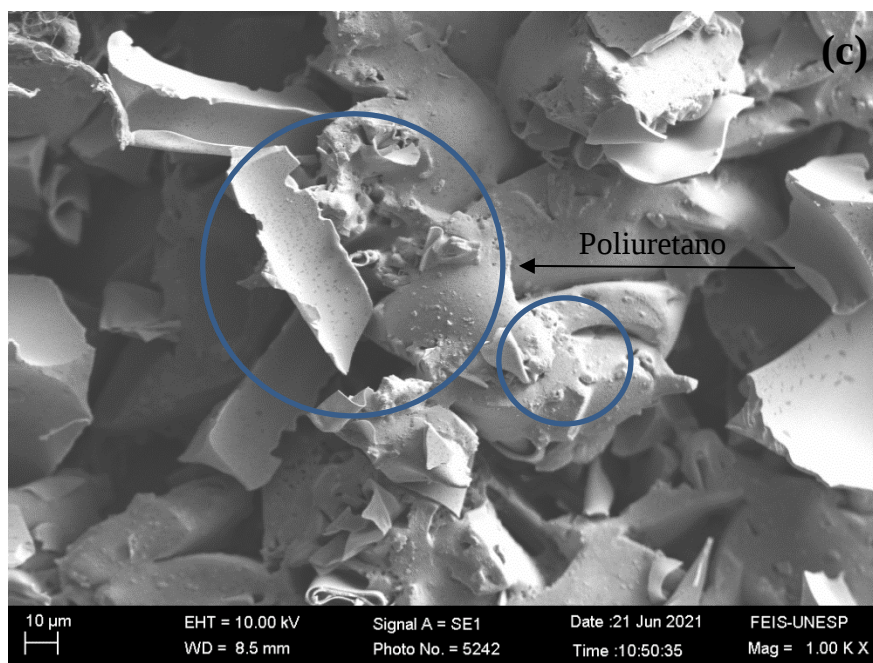
Fonte: próprio Autor.

Por fim, a Figura 13.a ilustra a superfície do compósito de 40 phr, que por sua vez apresenta uma superfície irregular e com a presença de ruptura que evidenciam a saturação de carga na matriz polimérica. A Figura 13.b apresenta os componentes químicos que não reagiram durante o processo de vulcanização e que podem ser visualizados na superfície do compósito.

Figura 13: micrografia da superfície (13.a) compostos químicos presentes no compósito (13.b) e das regiões de rompimento (13.c) dos compósitos de BN/SBR com 40 phr de poliuretano.



A Figura 13.c apresenta a região de ruptura para o compósito de 40 phr. Nota-se que para esta região temos uma região totalmente irregular com grande quantidade de poliuretano. Isso pode ser explicado devido a saturação da carga na matriz polimérica, que passou a interagir entre si, ou seja, uma interação carga-carga que resulta em uma fraca interação de carga-matriz e consequentemente na perda das propriedades físicas do compósito.



Fonte: próprio Autor.

4.9 Ensaios mecânicos frente a indústria calçadista

A Tabela 7 a seguir apresenta o comparativo entre os resultados mecânicos e de caracterização frente as normas e requisitos mínimos da indústria calçadista para elastômeros. Notamos que os resultados de deformação e resistência a abrasão ficaram fora do exigido, fato que indica a necessidade de adequação da formulação para garantir a aplicabilidade do compósito para este fim. Contudo, os demais resultados se apresentaram satisfatórios, assim, apenas a resistência à abrasão e a deformação precisam ser otimizadas para garantir a aplicação.

Tabela 7: resultados mecânicos e de caracterização e requisitos da indústria calçadista.

Ensaio	Norma	0 PU	10 PU	20 PU	30 PU	40 PU
Tensão (MPa)	5	4,5	5,7	6	6,5	6,6
Deformação (%)	500%	1200	156	178	208	196
Resistência à abrasão (mm³)	250	295,76	282,01	387,17	450,77	481,04
Resistência ao rasgo (kN/m)	7	17	25	42	51	53
Dureza	55	50	55	64	70	75
Densidade (g/cm³)	1,0 – 1,3	1,005	1,005	1,007	1,027	1,040

Fonte: Próprio Autor.

5 Conclusão

Com base nos resultados obtidos e com a metodologia utilizada, notou-se que o poliuretano (PU) apresentou um caráter reforçante na matriz polimérica, fato que foi confirmado pela metodologia adotada de Lorenz-Park. Ainda, com os dados reométricos obtidos foi possível verificar o aumento no torque máximo conforme o aumento de carga na formulação.

Para a densidade do compósito não houve alterações significativas com o aumento de carga, visto que, o PU apresenta uma densidade muito baixa, assim não influencia significativamente na densidade do compósito.

O ensaio de inchamento permitiu quantificar a densidade de ligações cruzadas que apresentou o aumento de carga a passo que a carga também aumentava, este é explicado pela capacidade da carga de agir como uma barreira contra o tolueno. Após o envelhecimento, notou-se o processo de pós cura, fato que corrobora para a qualidade do compósito.

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do material permitiu observar bandas características da borracha natural, bem como bandas relacionadas ao SBR. A análise de espectroscopia no infravermelho permitiu observar todas as bandas características da composição química da borracha natural e do SBR. Não houve formação de novas bandas portanto não houve reação química entre a blenda polimérica e o resíduo de poliuretano. De modo geral, os materiais apresentaram boa homogeneidade visto que para todas as amostras foram observadas as mesmas bandas, apenas com intensidades distintas.

O ensaio de resistência a tração mostrou a diferença de comportamento do compósito quando houve a inserção de carga. Assim, com o aumento da carga também houve o aumento da tensão o que comprova o caráter reforçante da carga na matriz. Também verificamos que os compósitos correspondem ao requisito mínimo para a aplicação industrial. Para a deformação do compósito, com a inserção de 40 phr na matriz polimérica houve a perda de deformação o que caracteriza a saturação do material e o início das perdas de propriedades físicas, fato que contribui para que o compósito não atingisse os requisitos estabelecidos pela norma para aplicação em solados.

Para o ensaio de resistência à abrasão, para o compósito de 10 phr houve a menor perda de volume devido a boa dispersão da carga no compósito, mas com o aumento da carga e consequentemente o aumento das ligações cruzadas também houve o aumento da rigidez do compósito e assim o aumento na perda de volume. Também verificamos que os compósitos não

atendem a norma para a aplicação em solados, resultado que pode estar relacionado com a saturação de carga para o compósito de 40 ph e com a quantidade de ligações cruzadas no compósito que promovem o aumentando da rigidez do compósito, assim levando a maior perda por abrasão.

O ensaio de resistência ao rasgo mostrou que com o aumento da carga houve o aumento da resistência ao rasgo devido ao aumento da rigidez do compósito promovido pela forte interação carga-matriz e pela formação das ligações cruzadas com o aumento da carga. Dessa maneira, a otimização da resistência ao rasgo permitiu que os compósitos atingissem o mínimo necessário de 7 N/m para aplicação na indústria de solados.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou a superfície dos compósitos e da região de fratura. Com o aumento da carga houve o aumento da presença de particulados nas imagens que foram mais evidenciadas para as amostras de 30 e 40 phr que permitiram visualizar a formação de de irregularidades no compósito. Isso é explicado pela forte interação carga-matriz e pela saturação da carga na matriz respectivamente.

Por fim, após correlacionar os resultados obtidos, foi possível afirmar que para esta formulação, a quantidade ótima de carga foi a de 30 phr, a qual apresentou resultados coerentes e que não apresentou a saturação de carga em sua matriz, assim possibilitando valores superiores quando comparado com as demais amostras. Contudo, acreditamos que seja necessário um aprofundamento dos estudos na formulação do material a fim de otimizar os resultados obtidos e adequar ainda mais o compósito para fins industriais.

6 Bibliografia

Abd El Kader, M. M., and A. S. El Deeb. "Preparation and characterization of low-cost waterproofing sheets from NR-loaded clay." *HBRC Journal* 16.1 (2020): 1-15.

ABD, Abeer Adnan. Study the Effect of Mica as Filler in Natural Rubber properties. *Journal of University of Babylon*, v. 24, n. 3, p. 773-781, 2016.

ABDEL-HAKIM, A.; EL-BASHEER, Tarek M.; ABDELKHALIK, Aksam. Mechanical, acoustical and flammability properties of SBR and SBR-PU foam layered structure. *Polymer Testing*, v. 88, p. 106536, 2020.

Abhisha, V. S., et al. "Effect of halloysite nanotubes and organically modified bentonite clay hybrid filler system on the properties of natural rubber." *Journal of Elastomers & Plastics* 52.5 (2020): 432-452.

ABHITHA, K.; THOMAS, K. Safe vulcanization system for heat resistant natural rubber products for engineering applications. *American Journal of Engineering Research*, v. 3, p. 13, 2013.

AGUSTIANY, Erika Ayu et al. Recent developments in lignin modification and its application in lignin-based green composites: A review. *Polymer Composites*, v. 43, n. 8, p. 4848-4865, 2022.

ANANCHAROENWONG, Ekasit et al. Propriedades termo-mecânicas e antimicrobianas de nanocompósitos de poliuretano à base de borracha natural para aplicações biomédicas. *Polymer Bulletin*.v. 78, n. 2, pág. 833-848, 2021.

BARRERA, Cindy S.; CORNISH, Katrina. Processing and mechanical properties of natural rubber/waste-derived nano filler composites compared to macro and micro filler composites. *Industrial Crops and Products*, v. 107, p. 217-231, 2017.

BONDAN, Aprillena T. et al. Natural rubber composites for solid tyre used for forklift tensile properties and morphological characteristics. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2019. p. 012061.

C. Sareena; M. T. Ramesan; E. Purushothaman (2012). Utilization of peanut shell powder as a novel filler in natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(3), 2322–2334.

CORNILLE, Adrien et al. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *European Polymer Journal*, v. 87, p. 535-552, 2017.

CORNILLE, Adrien et al. Promising mechanical and adhesive properties of isocyanate-free poly (hydroxyurethane). *European Polymer Journal*, v. 84, p. 404-420, 2016.

CORNILLE, Adrien et al. Room temperature flexible isocyanate-free polyurethane foams. *European Polymer Journal*, v. 84, p. 873-888, 2016.

DA COSTAA, Reginaldo Brito et al. Melhoramento e conservação genética aplicados ao Desenvolvimento Local—o caso da seringueira (*Hevea sp.* Interações (Campo Grande), v. 1, n. 2, 2016.

DE FRANÇA NOGUEIRA, Ravi et al. Mercado de borracha natural e viabilidade econômica do cultivo da seringueira no brasil. *Nativa*, v. 3, n. 2, p. 143-149, 2015.

DE MARIA, Vitor Peixoto Klienchen et al. Mechanical and rheological properties of partial replacement of carbon black by treated ultrafine calcium carbonate in natural rubber compounds. 2021.

DE SOUZA OLIVEIRA, Maria Aparecida et al. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural The influence of vulcanization method on mechanical properties and crosslink density of natural rubber. 2016.

DUTRA, Rita CL et al. Determinação do teor de NR/SBR em misturas: associação de dados DTG e FT-IR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 5, p. 334-338, 2013.

EL-NASHAR, Doaa et al. A comparative study of the cure characteristics, mechanical properties and abrasion resistance of silica and carbon black filled NBR/SBR blends. *Egyptian Journal of Chemistry*, v. 60, n. 5, p. 769-777, 2017.

FERREIRA, Ana Carolina et al. FT-IR/UATR and FT-IR transmission quantitative analysis of PBT/PC blends. *Polymer Testing*, v. 85, p. 106447, 2020.

GUNASEKARAN, S.; NATARAJAN, R. K.; KALA, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 68, n. 2, p. 323-330, 2007.

GUPTA, S.; UPADHYAYA, R. Cancer and p21 protein expression: in relation with isocyanate toxicity in cultured mammalian cells. *Int. J. Pharm. Res. Bio-Sci*, v. 3, p. 20-28, 2014.

HAGE JR, Elias. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. *Polímeros*, v. 8, n. 2, p. 6-9, 1998.

HARIWONGSANUPAB, Nuttapong et al. Improving the mechanical properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber by blending with acrylonitrile butadiene rubber. *Polymer Testing*, v. 57, p. 94-100, 2017.

HAROONABADI, Leila; DASHTI, Ali; NAJIPOUR, Mahsa. Investigation of the effect of thermal aging on rapid gas decompression (RGD) resistance of nitrile rubber. *Polymer Testing*, v. 67, p. 37-45, 2018.

Hayeemasae, Nabil, and Hanafi Ismail. "UTILIZATION OF TEA WASTE AS AN ALTERNATIVE FILLER FOR NATURAL RUBBER." *Jurnal Teknologi* 82.4 (2020).

HERNANDEZ, Marianella et al. Influence of the vulcanization system on the dynamics and structure of natural rubber: Comparative study by means of broadband dielectric spectroscopy and solid-state NMR spectroscopy. *European Polymer Journal*, v. 68, p. 90-103, 2015.

JAHROMI, Mohammad Reza Mojahedi. Rheology, Morphology, Mechanical Properties and Cure Characterization of Rubber Nanocomposite based on NBR/SBR Blends Filled with Montmorillonite: Effect of Feeding Sequence. *International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences*, v. 6, n. 4, 2017.

JANA, G. K.; DAS, C. K. Recycling natural rubber vulcanizates through mechanochemical devulcanization. *Macromolecular research*, v. 13, n. 1, p. 30-38, 2005.

JARATROTKAMJORN, Ruedee et al. Synthesis and characterization of elastomeric, biobased, nonisocyanate polyurethane from natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n. 42, p. 45427, 2017.

JONG, Lei. Particle reinforced composites from acrylamide modified blend of styrene-butadiene and natural rubber. *Polymer Composites*, v. 40, n. 2, p. 758-765, 2019.

JOSEPH, Anu Mary et al. Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: process of vulcanization. *Rubber Sci*, v. 28, n. 1, p. 82-121, 2015.

JOVANOVIĆ, Slaviša et al. Mechanical properties and thermal aging behaviour of polyisoprene/polybutadiene/styrene-butadiene rubber ternary blend reinforced with carbon black. *Composites Part B: Engineering*, v. 98, p. 126-133, 2016.

JOVANOVIĆ, Slaviša et al. Ternary NR/BR/SBR rubber blend nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 31, n. 2, p. 265-287, 2018.

KAMOUN, Elbadawy et al. Influence of Blend Ratio on The Electrical Characteristics of Vulcanized SBR/NBR Blends Compatibilized by Cis-polybutadiene Rubber. *Egyptian Journal of Chemistry*, v. 62, n. 5, p. 869-883, 2019.

KOHÁRI, Andrea; HALÁSZ, István Zoltán; BÁRÁNY, Tamás. Thermoplastic Dynamic Vulcanizates with In Situ Synthesized Segmented Polyurethane Matrix. *Polymers*, v. 11, n. 10, p. 1663, 2019.

KORHONEN, Jouni; HONKASALO, Antero; SEPPÄLÄ, Jyri. Circular economy: the concept and its limitations. *Ecological economics*, v. 143, p. 37-46, 2018.

KRUŽELÁK, Ján; SÝKORA, Richard; HUDEC, Ivan. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds—overview. *Chemical Papers*, v. 70, n. 12, p. 1533-1555, 2016.

LIMA, Luis Henrique Borges de. Influência da metodologia de incorporação de cargas de reforço sobre as propriedades finais de compósitos elastoméricos de borracha natural/argila. 2013.

LING, T. C.; NOR, H. M.; LIM, S. K. Using recycled waste tyres in concrete paving blocks. *Proceeding of the Institution of Civil Engineers*, p. 37-45, 2010.

LIU, Bohan et al. Green fabrication of leather solid waste/thermoplastic polyurethanes composite: Physically de-bundling effect of solid-state shear milling on collagen bundles. *Composites Science and Technology*, v. 181, p. 107674, 2019.

LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Comportamento reológico, mecânico, termomecânico e morfológico de blendas de poliestireno/resíduo de calçados com diferentes granulometrias. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 14, n. 3, p. 219-226, 2017.

LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Efeito do Compatibilizante SBS e da Granulometria nas Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/Resíduo de Borracha (SBRr). *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 35, n. 2, p. 149-158, 2014.

LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Efeito dos agentes de compatibilização SBS e SEBS-MA no desempenho de misturas de poliestireno/resíduo de borracha de SBR. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 21, n. 3, p. 632-646, 2016.

MASŁOWSKI, Marcin; MIEDZIANOWSKA, Justyna; STRZELEC, Krzysztof. Natural rubber biocomposites containing corn, barley and wheat straw. *Polymer Testing*, v. 63, p. 84-91, 2017.

MATOS, C. F., GALEMBECK, F., ZARBIN, A. J. G.. Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p.73-96, nov. 2016.

MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono. 2017.

MILANI, G. et al. Mechanistic modeling of reversion phenomenon in sulphur cured natural rubber vulcanization kinetics. *Polymer testing*, v. 32, n. 6, p. 1052-1063, 2013.

MOSTAFA, Ahmed et al. Rubber-filler interactions and its effect in rheological and mechanical properties of filled compounds. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 38, n. 3, p. 347-359, 2010.

NABIL, H.; ISMAIL, H.; AZURA, A. R. Properties of natural rubber/recycled ethylene–propylene–diene rubber blends prepared using various vulcanizing systems. *Iranian Polymer Journal*, v. 23, n. 1, p. 37-45, 2014.

NEMATOLLAHI, Mahsa; JALALI-ARANI, Azam; MODARRESS, Hamid. High-performance bio-based poly (lactic acid)/natural rubber/epoxidized natural rubber blends: effect of epoxidized natural rubber on microstructure, toughness and static and dynamic mechanical properties. *Polymer International*, v. 68, n. 3, p. 439-446, 2019.

NOOR AZAMMI, A. M. et al. Mechanical properties of kenaf fiber thermoplastic polyurethane-natural rubber composites. *Polimery*, v. 63, 2018.

NORMA, ASTM D 2240. Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. ASTM American Society for Testing and Materials, 2010.

NORMA, ASTM D 297. Test Method for Rubber Property – Chemical Analysis, ASTM American Society for Testing and Materials; 1986.

NORMA, ASTM D 412 - Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension. ASTM American Society for Testing and Materials; 2013

NORMA, ASTM D 5289 Test Method for Rubber Property--Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, ASTM American Society for Testing and Materials, 2012.

NORMA, ASTM D 573 Test Method for Rubber – Deterioration in an Air Oven, ASTM American Society for Testing and Materials, 2010.

NORMA, ASTM D 5963 Test Method for Rubber Property--Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader). ASTM American Society for Testing and Materials; 2010.

NORMA, ASTM D. 3182, Standard practice for rubber—materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets. ASTM American Society for Testing and Materials, 2007.

O. Lorenz; C. R. Parks (1961). The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. *Journal of Polymer Science*, 50(154), 299–312.

PAL, Kaushik et al. Influence of fillers on NR/SBR/XNBR blends. Morphology and wear. *Tribology International*, v. 43, n. 8, p. 1542-1550, 2010.

POSADAS, P. et al. ESR investigation of NR and IR rubber vulcanized with different cross-linking agents. *Express Polymer Letters*, v. 10, n. 1, p. 2, 2016.

RABIEI, Sima; SHOJAEI, Akbar. Vulcanization kinetics and reversion behavior of natural rubber/styrene-butadiene rubber blend filled with nanodiamond—the role of sulfur curing system. *European Polymer Journal*, v. 81, p. 98-113, 2016.

RAUE, Markus et al. Investigation of historical hard rubber ornaments of Charles Goodyear. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 215, n. 3, p. 245-254, 2014

RIOS, Fábio Remy de Assunção. Reuso dos resíduos da borracha sintética SBR/EVA, no asfalto ecológico para mitigação dos impactos ambientais. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental*, Pombal, v. 8, n. 1, p.07-13, jan. 2014.

ROCETTO, Luiza Bedin; ZENI, Mara Andrade; BRANDALISE, Rosmary Nichele. Utilização de Elastômeros como Modificadores de Impacto em Poliamidas. *Scientia cum Industria*, v. 4, n. 3, p. 135-147, 2016.

ROY, Kumarjyoti et al. Understanding the reinforcing efficiency of waste eggshell-derived nano calcium carbonate in natural rubber composites with maleated natural rubber as compatibilizer. *Polymer Engineering & Science*, v. 59, n. 7, p. 1428-1436, 2019.

ROY, Kumarjyoti; DEBNATH, Subhas Chandra; POTIYARAJ, Pranut. A review on recent trends and future prospects of lignin based green rubber composites. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, n. 2, p. 367-387, 2020.

SANTOS, Renivaldo José dos et al. Sugarcane bagasse ash: new filler to natural rubber composite. *Polímeros*, v. 24, n. 6, p. 646-653, 2014.

SANTOS, Renivaldo José dos. Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos. 2014.

SHI, Jinwei et al. Continuous production of liquid reclaimed rubber from ground tire rubber and its application as reactive polymeric plasticizer. *Polymer degradation and stability*, v. 99, p. 166-175, 2014.

SHUHAIMI, Nor Hasmaniza Husna et al. Effect of different types of vulcanization systems on the mechanical properties of natural rubber vulcanizates in the presence of oil palm leaves-based antioxidant. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 46, n. 8, p. 747-764, 2014.

SISANTH, K. S. et al. General introduction to rubber compounding. In: *Progress in rubber nanocomposites*. Woodhead Publishing, 2017. p. 1-39.

STANDARD, A. S. T. M. et al. Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. 2007.

SUN, Shuaishuai et al. An adaptive tuned vibration absorber based on multilayered MR elastomers. *Smart materials and structures*, v. 24, n. 4, p. 045045, 2015.

SUN, Shuaishuai et al. An innovative MRE absorber with double natural frequencies for wide frequency bandwidth vibration absorption. *Smart Materials and Structures*, v. 25, n. 5, p. 055035, 2016.

TODOROVA, Nina et al. Zinc resinate's influence on the properties of silica filled composites based on natural rubber. *Journal of chemical technology and metallurgy*, v. 49, n. 3, p. 213-219, 2014.

TRIPATHY, Amiya R. et al. A novel approach to improving the mechanical properties in recycled vulcanized natural rubber and its mechanism. *Macromolecules*, v. 35, n. 12, p. 4616-4627, 2002.

TUMNANTONG, Dusadee; REMPEL, Garry L.; PRASASSARAKICH, Pattarapan. Synthesis of polystyrene-silica nanoparticles via RAFT emulsifier-free emulsion polymerization. *European Polymer Journal*, v. 80, p. 145-157, 2016.

VILAR, Walter. QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS Capítulo 4 - Poliuretanos moldados, 4.8.2 – Processos de fabricação calçados. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em: Acesso em 27 de novembro de 2022.

VILAR, Walter. QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS. Fundamentos & matérias-primas – I reagentes, 1.3.2 – Polióis Poliésteres. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em: Acesso em 27 de novembro de 2022

WAHAB, Nurul Ain Abd et al. Fabrication and investigation on field-dependent properties of natural rubber based magneto-rheological elastomer isolator. *Smart Materials and Structures*, v. 25, n. 10, p. 107002, 2016.

ZHANG, Ganggang et al. Mechanically robust and recyclable EPDM rubber composites by a green cross-linking strategy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 7, n. 13, p. 11712-11720, 2019.