

COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL E RESÍDUO DE COURO APLICADO COMO ISOLANTE TÉRMICO DE EDIFÍCIOS

Maria Alessandra Bacaro Boscoli⁽¹⁾

Renivaldo José dos Santos⁽²⁾

Flávio Camargo Cabreira⁽¹⁾

Guilherme Dognani⁽¹⁾

Eduardo Budemberg⁽¹⁾

Ado Eloiso Job⁽¹⁾

⁽¹⁾Laboratório de Tencologia de Borrachas e Aplicações da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP – Campus de Presidente Prudente

⁽²⁾Faculdade de Engenharia de Energia da UNESP – Campus experimental de Rosana

Rua Dr. Cyro Bueno, 40, Jardim Cinquentenário, Presidente Prudente – SP.

allyboscoli@gmail.com

RESUMO

A qualidade de vida urbana vem sendo comprometida por fatores relacionados com conforto térmico. Ilhas de calor urbanas provocam uma demanda crescente consumo de energia elétrica para ventilar e refrigerar os ambientes. O isolamento térmico das edificações com materiais apropriados tem sido encarado como uma das soluções imediatas de grande eficiência. O objetivo deste trabalho é testar o potencial de um compósito desenvolvido a partir de borracha natural e resíduo industrial da produção do couro wet blue como revestimento térmico para isolamento de envoltórias de edifícios. Os resultados iniciais apontam para a viabilidade de o compósito ser utilização como isolamento térmico de edificações, auxiliando na mitigação das ilhas de calor e proporcionando eficiência energética. A substituição dos isolantes tradicionais por este compósito reduziria impactos ambientais além de ser uma opção de reciclagem do resíduo de couro rico em cromo III gerado em grandes quantidades por curtumes em todo o país.

Palavras-chave: isolamento térmico, resíduo de couro wet blue, borracha natural

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos principais problemas que impactam a qualidade de vida dos habitantes das cidades é o aquecimento do ambiente urbano, que normalmente acontece simultaneamente à queda da qualidade do ar. Esta configuração, aliada a um meio urbano constituído principalmente por materiais construtivos inadequados, provoca elevadas amplitudes térmicas, altas variações de umidade, alteração do padrão de deslocamento do ar e composição físico-química do mesmo [1].

Os materiais e sistemas construtivos utilizados raramente são adequados ao clima local. Ainda, para amenizar o desconforto resultante da atuação do clima urbano no interior dos ambientes, foram introduzidos sistemas artificiais de iluminação e climatização. A introdução destes sistemas gerou o aumento do consumo de energia dos edifícios, ocasionando impactos ambientais e tornando os ambientes externos mais desconfortáveis. Isso se reflete nos interiores destes edifícios, e retoma-se o círculo vicioso da instabilidade e insalubridade dos microclimas urbanos [1,2,3]. A expressão mais concreta da mudança do balanço de energia nos ambientes urbanos configura-se na geração das ilhas de calor, sendo a ilha de calor urbana a manifestação do aumento das temperaturas causado por características físicas (alta densidade de construções, concentração de materiais construtivos de grande potencial energético de emissividade e refletância) e as atividades urbanas [4,5]. Após anos de estudos sobre relações térmicas entre cidades e edifícios, pesquisadores de todo o mundo tem proposto como medida emergencial o isolamento térmico das edificações. As estratégias para planejamento urbano e o eventual controle do balanço térmico das cidades se torna cada vez mais distante, já que depende de um número crescente de fatores, sendo que atualmente demandaria esforços consideráveis de toda a população mundial, configurando um panorama improvável. Desta forma, a indicação é introduzir na construção civil materiais que possam trabalhar como revestimentos termoisolantes de edificações, ou seja, algo que possa ser instalado de maneira rápida, econômica e sustentável tanto em edificações existentes quanto em novos edifícios que necessitem de tratamento térmico. A medida que a temperatura no interior dos edifícios permanece mais estável por conta do isolamento, o aporte energético e a demanda de recursos que envolve o suporte dos seus sistemas de aquecimento ou refrigeração seriam consideravelmente reduzidos, e ainda como *feedback*, o balanço térmico urbano tenderia ao equilíbrio [6]. A substituição dos termoisolantes tradicionais que geram consideráveis impactos para serem produzidos por um material que imobiliza grandes quantidades de um resíduo industrial de alto impacto ambiental negativo é de grande importância para a gestão de resíduos industriais [7,8]. Assim, a viabilidade deste projeto fica clara se considerarmos a alta demanda para revestir grandes áreas de coberturas, paredes e eventualmente pisos com um material isolante proveniente de um resíduo industrial de alto impacto negativo, como o resíduo da produção de couro. O mesmo é produzido em grande escala e apresenta

baixo custo, e desta forma, se utilizado na produção do compósito para revestimento de materiais construtivos, pode ajudar a de reduzir consideravelmente gastos com energia além de melhorar a qualidade de vida das pessoas, tanto dentro quanto fora dos edifícios.

Materiais para isolamento térmico de edifícios

Os materiais utilizados para isolamento térmico de edifícios têm um papel fundamental para a eficiência energética dos mesmos. Existem vários materiais utilizados como isolamento em edificações, e entre eles, os classificados como “renováveis”, “recicláveis” ou “amigos do meio-ambiente” tem inúmeras vantagens sobre os materiais tradicionais, e assim se tornam muito promissores para utilização na construção civil [9,10]. O compósito que será obtido e testado neste trabalho já foi anteriormente produzido e caracterizado pelos pesquisadores do LBTA. Os resultados dos testes com este material demonstraram a viabilidade da produção do compósito de borracha natural com resíduo de couro, para produção de artefatos como bolsas, calçados e afins [11]. Na atual pesquisa, as proporções de resíduo de couro e borracha natural serão alteradas, o processo de produção do material será refeito para que as características do compósito sejam estudadas, de maneira que a aplicação como revestimentos termoisolantes para edificações possa ser otimizada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os compósitos serão preparados em um misturador aberto, a partir da incorporação a seco de resíduo de couro na borracha natural (crepe claro) juntamente com agentes de reticulação. De um modo geral o trabalho de preparo e caracterização dos compósitos de borracha natural com raspa de couro acontecem em misturadores abertos, onde a raspa de couro, os agentes de cura, ativadores e aceleradores são incorporados. Os compósitos serão preparados através da obtenção de uma mistura homogênea de borracha natural com pó de raspa de couro juntamente com agentes de cura. A mistura será submetida a um teste de reometria para identificar o tempo ótimo de cura (T_{90}). Após esta análise iniciará o processo de termoprensagem com espessura e dimensões padronizadas, variando a pressão e a temperatura, para obter um compósito com melhor estabilização morfológica. A

unidade de medida phr (*per hundred rubber*) será utilizada durante a preparação dos compósitos.

Técnicas de caracterização

Nesta fase inicial, serão executadas duas metodologias de caracterização: calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizada principalmente para estudar a miscibilidade dos compostos, as condições de cura e vulcanização nas diversas blends e compósitos preparados e a análise termogravimétrica (TG), para medidas da perda de massa pela evaporação da água, do solvente ou do dopante e a degradação de um material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas na faixa de -100 a 500°C , com objetivo de verificar as transições de fases dos constituintes bem como dos compósitos. Para efeito de comparação, a Figura 1 mostra as curvas de DSC da BN, do couro, da lignina e do compósito BN/LG. Para a curva de DSC da BN vulcanizada observa-se um desnível da linha de base, na faixa de -60°C , característico da temperatura de transição vítrea. Na literatura são encontrados valores em torno de -65°C para esta transição. Esta diferença na Tg está relacionada com as ligações de enxofre do tipo di e polissulfídicas presente nas cadeias poliméricas da BN.

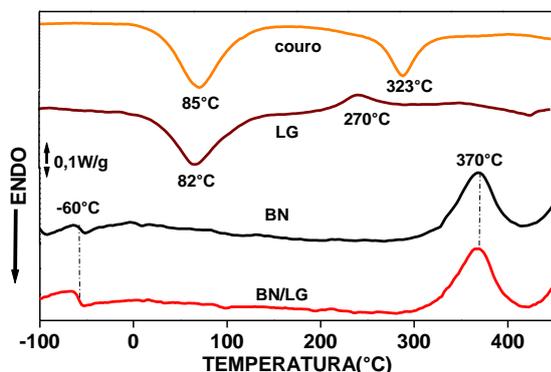


Figura 1 – Curvas de DSC da BN, couro, lignina e BN/LG.

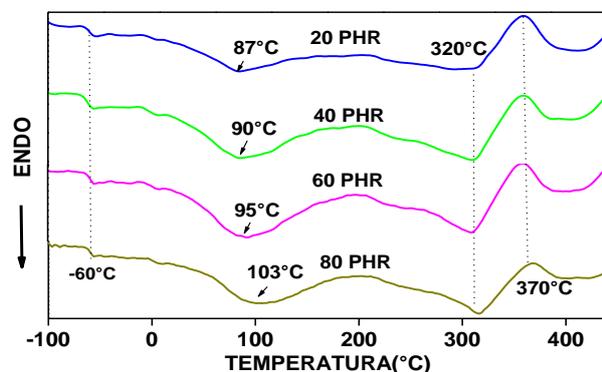


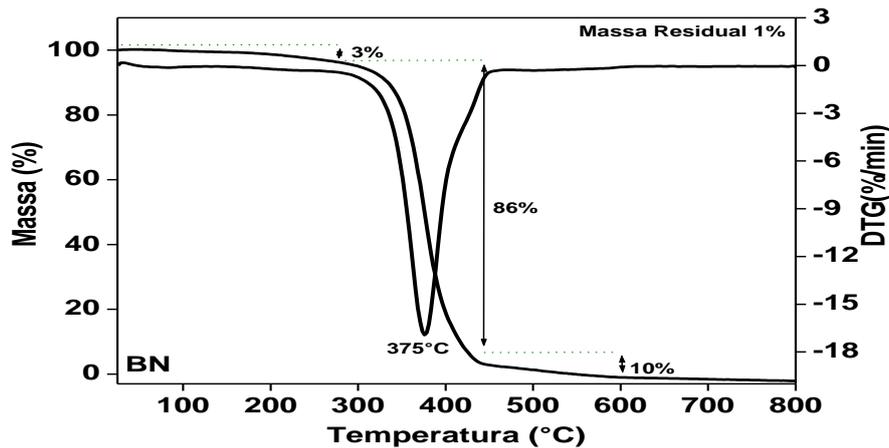
Figura 2 – Curvas de DSC dos compósitos: 20 PHR, 40 PHR, 60 PHR e 80 PHR.

Em 370°C temos um pico exotérmico associado a degradação da estrutura da borracha natural [12]. A curva de DSC do couro apresentou dois picos endotérmicos.

O primeiro em torno de 85°C que está associado ao processo de desnaturação do colágeno. Neste processo, são rompidas as ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura do colágeno. Este hidrogênio é liberado na forma de água, em função disso, a estrutura do colágeno é rearranjada de forma aleatória, ocorrendo um encurtamento linear e superficial da peça de couro, também conhecida como retração do couro [13]. A temperatura de desnaturação depende da rede de reticulação formada pelo cromo na estrutura do colágeno, além de fatores de natureza biológica como a espécie animal, região do corpo onde foi retirada a amostra de couro, condições climática em que o animal foi criado, etc. [14]. Um segundo pico endotérmico é mostrado em 323°C, que está associado com a degradação da estrutura do couro, predominantemente composta por colágeno [Erro! Indicador não definido.,14,17]. Para a lignina tem-se um pico endotérmico por volta de 82°C, que está associado a remoção de água presente na estrutura do material. Um pico exotérmico é mostrado na região de 270°C que está associado ao processo de degradação da estrutura principal da lignina [18,19]. A Figura 2 apresenta as curvas de DSC para os compósitos com couro, sendo todos vulcanizados e prensados nas mesmas condições de temperatura e pressão, e com quantidades de agentes ativadores, vulcanizantes e aceleradores iguais. Todos os compósitos apresentaram temperatura de transição vítrea numa faixa de -60°C, de acordo com valores encontrados na literatura, o que mostra que o processo de vulcanização não interferiu na mobilidade das cadeias da matriz. A desnaturação do couro ocorre numa faixa de temperatura entre 85 e 103°C, devido ao aumento da quantidade de couro na amostra, o que acarreta uma maior liberação de água e reconformação da estrutura do colágeno. Tal fato fica evidente quando comparado às temperaturas de desnaturação dos compósitos com quantidades de couro entre 20 e 80 phr. Em 320°C ocorre a degradação do colágeno presente no couro, verificada por um pico exotérmico e em 370°C ocorre a degradação da estrutura polimérica da borracha natural.

Análise Termogravimétrica (TG)

Esta técnica foi realizada com o objetivo de estudar as etapas de degradação do material com suas respectivas perdas de massa. Os resultados obtidos para os materiais e para os compósitos serão apresentados a seguir.



TG e DTG da borracha Figura 3 – Curvas de natural.

A Figura 3 mostra que a perda de massa da BN ocorre em três estágios. O primeiro ocorre entre 150 e 250°C, com perda de massa de 3%, que pode estar relacionado com a liberação de subprodutos de menor estabilidade térmica como a água e também a formação de isopreno e outros componentes menores. No segundo estágio, entre 300 e 450°C, acontece a maior perda de massa, cerca de 86%, devido a despolimerização do isopreno e a cisão da cadeia principal com formação de pequenos segmentos de cadeias com radical na extremidade, ocorrendo a degradação de hidrocarbonetos. Pela curva de DTG, nota-se claramente que a perda de massa ocorre em três estágios, sendo que a maior degradação ocorre de forma acentuada em 375°C e a formação de pequeno ombro em torno de 425°C, que pode estar relacionado com os produtos termicamente mais estáveis formados na cisão da cadeia principal [20]. A curva termogravimétrica da amostra de couro wet-blue está apresentada na Figura 4. Nota-se que a degradação deste material ocorre em três estágios, o primeiro acontece entre 50 e 200°C, com perda de massa de 15% no máximo da temperatura em 65°C, atribuído a evaporação de água presente na estrutura do couro, em particular no colágeno, conforme já foi discutida nas análises de DSC. O segundo estágio, com perda de massa de 42% entre 200 e 450°C, ocorre a degradação do colágeno e as demais estruturas presentes no couro que são formadas durante o processo de curtimento [20-21].

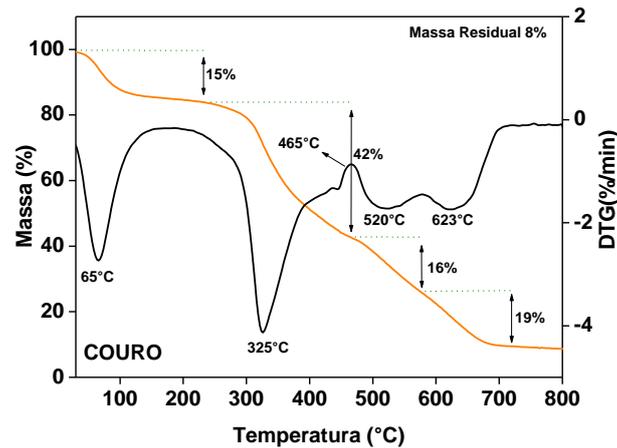


Figura 4 – Curvas de TG e DTG do couro *wet blue*.

O terceiro estágio, com perda de massa de 35%, ocorre entre 500 e 700°C, dividido em duas etapas, 520 e 623°C, respectivamente, pode estar relacionado com a degradação de material com maior estabilidade térmica não degradado no segundo estágio. A massa residual é de aproximadamente 8% atribuídos a materiais inorgânicos contidos na amostra, como cromo e outros produtos utilizados no processo de curtimento. A Figura 5 apresenta a curva termogravimétrica para lignina. Conforme mostrada pela curva de DTG, ocorreram perdas de massa em quatro estágios.

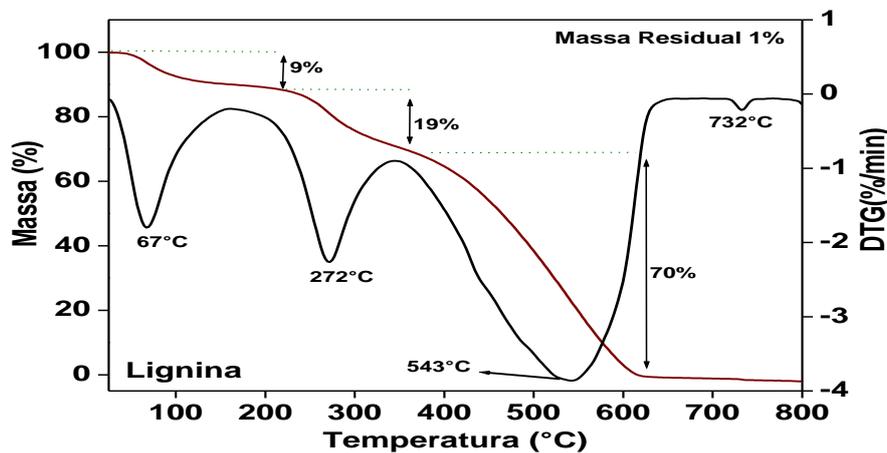


Figura 5 – Curvas de TG e DTG da lignina.

O primeiro estágio, na faixa de 70°C que está relacionado com a saída de água, cerca de 9%, presente na amostra. O segundo acontece em 272°C, cerca de 19% de perda de massa, e pode estar relacionado com a despolimerização dos grupos que constituem a estrutura da lignina, tais como, hidroxilas fenólicas, grupos

carbonilas e hidroxilas benzílicas. No terceiro estágio acontece a perda de massa de 70% em temperaturas superiores a 380°C, que pode ser atribuído a degradação dos grupos citados no estágio anterior seguido de decomposição e condensação de anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina. O quarto estágio, que ocorre de forma despercebida até mesmo pela curva de DTG, em 732°C, com perda de massa de 1%, é atribuído a materiais de maior estabilidade térmica, devido ao elevado grau de aromaticidade da lignina, resultantes da degradação ocorrida no terceiro estágio [22-23]. A termogravimetria do compósito de BN/LG, mostrada na Figura 6, apresenta estabilidade térmica em até aproximadamente 194°C, em seguida ocorre três estágios de degradação. O primeiro com perda de massa de 5% entre 100 e 200°C, atribuído a saída de água e outros produtos de baixa estabilidade térmica da BN. O segundo se deve a degradação dos constituintes da BN e também despolimerização da lignina com cerca de 81% de perda de massa.

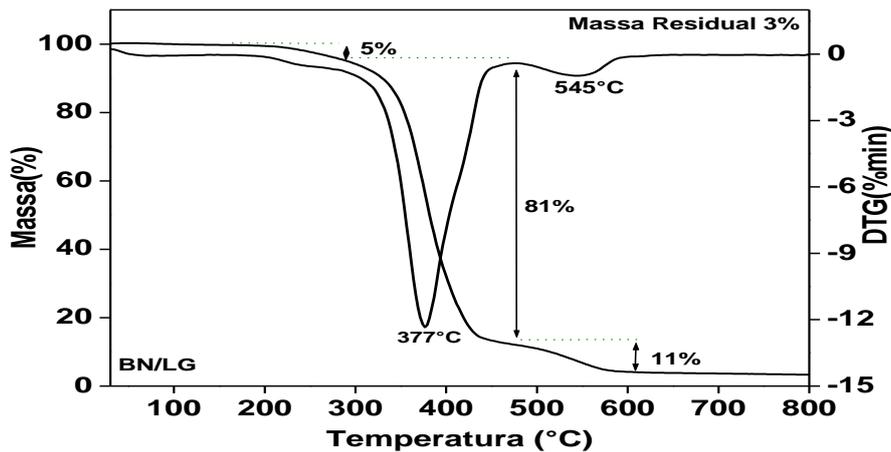


Figura 6 – Curvas de TG e DTG do compósito de borracha natural e lignina.

O terceiro estágio, com 10% de perda de massa, pode ser atribuído à degradação da estrutura de maior estabilidade térmica da lignina com decomposição e condensação dos anéis aromáticos presentes na lignina. Em 800°C permanece um resíduo de 3%, que pode ser determinado pelos estudos de raios-X. Para os compósitos de BN, lignina e couro contendo 20 phr de couro, mostrada na Figura 7, verifica-se que a perda de massa se dá em três etapas, conforme ocorre com os materiais individualmente, a primeira etapa, entre 100 e 200°C, com perda de cerca de 14% esta relacionada à saída de água presente no couro e na lignina, além da eliminação de produtos de baixa estabilidade térmica presentes na BN. Por volta de

370°C ocorre a maior perda de massa, 73%, que é atribuída a degradação da BN com cisão e reticulação das cadeias poliméricas, além da degradação do colágeno presente no couro. Por volta de 545°C a curva de DTG apresenta um pequeno vale que pode ser atribuído à decomposição e condensação dos anéis aromáticos presentes na lignina, ocorrendo perda de massa de cerca de 11%.

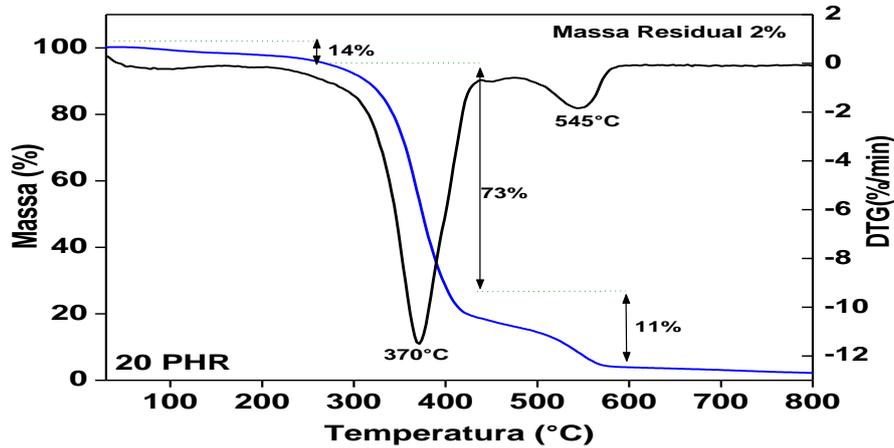


Figura 7 – Curvas de TG e DTG do composto 20 PHR.

Como pode ser visto na Figura 8, para os compostos de BN, lignina e couro contendo 40 phr de couro a perda de massa se dá em três etapas, ocorrendo em faixa de temperaturas próximas a do composto com 20 phr de couro, a primeira etapa, entre 100 e 200°C, com perda de cerca de 3% esta relacionada à saída de água presente no couro e na lignina, além da eliminação de produtos de baixa estabilidade térmica presentes na BN.

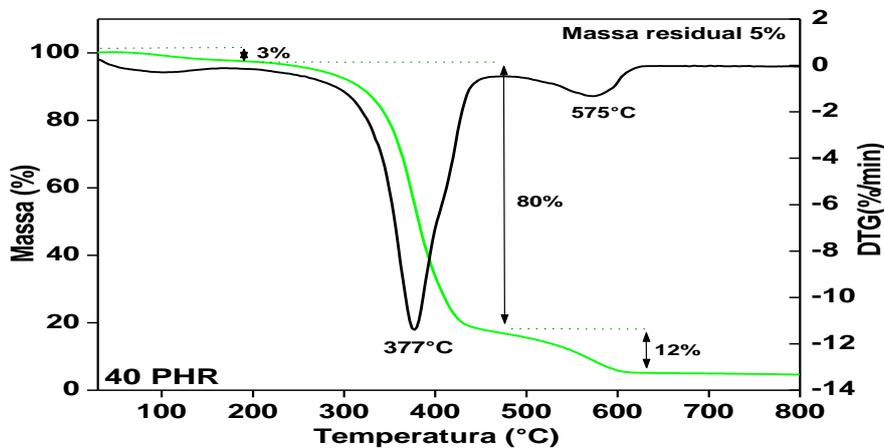


Figura 8 – Curvas de TG e DTG do composto 40 PHR.

Para os compósito com 60 e 80 phr de couro o comportamento térmico em relação a degradação é semelhante aos materiais que os constituem, como pode ser observado nas curvas termogravimétricas dos compósitos 60 PHR e 80 PHR apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

A primeira perda de massa com cerca de 3% para o compósito 60 PHR e 5%, para o 80 PHR acontece em temperaturas entre 100 e 200°C. Com a saída de água e materiais voláteis presentes na BN, em 375°C e 380°C ocorre a degradação da BN com a cisão das cadeias poliméricas para os dois compósitos e também degradação do colágeno com cerca de 72 e 77% de perda de massa e para temperaturas acima de 570°C a decomposição e condensação dos anéis aromáticos presentes na lignina, em ambos os compósitos, conforme já foi discutido.

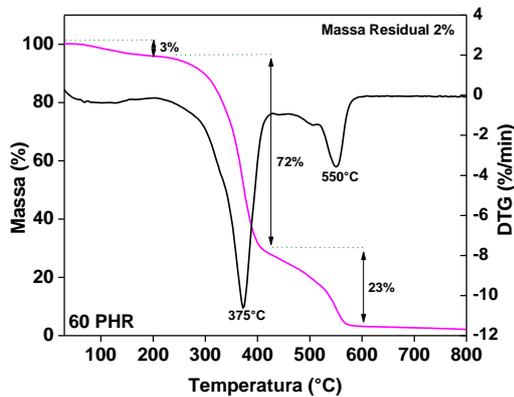


Figura 9 – Curvas de TG e DTG do compósito 60 PHR.

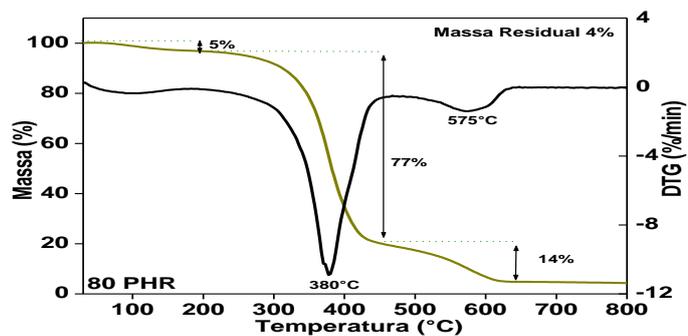


Figura 10 – Curvas de TG e DTG do compósito 80 PHR.

CONCLUSÃO

Através das discussões dos resultados das análises iniciais de DSC e TG, concluímos que o material apresenta estabilidade térmica e um perfil de degradação compatível com as temperaturas as quais o mesmo estaria submetido, sendo assim atendidas as características necessárias para isolamento térmico de envoltórias de edifícios. No entanto, ainda serão executados outros ensaios, inclusive com variação de formulações e composições a fim de refinar, nos próximos trabalhos, as especificações do compósito, principalmente em função de diferentes espessuras e eventualmente diversidades climáticas.

REFERENCIAS

-
- [1] KRÜGER, Eduardo Leite; GONZALEZ, Dominique Elena Giordano. Impactos da alteração no albedo das superfícies no microclima e nos níveis de conforto térmico de pedestres em cânions urbanos. *Ambiente Construído*, v. 16, n. 3, p. 89-106, 2016.
- [2] DE SOUZA, Diego Oliveira; DO NASCIMENTO, Marília Guedes; DOS SANTOS ALVALÁ, Regina Célia. Influência do Crescimento Urbano sobre o Microclima de Manaus e Belém: Um Estudo Observacional (The influence of urban growth on the microclimate of Manaus and Belém: A observational study). *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 8, n. 4, p. 1109-1124, 2016.
- [4] SILVA, Inacio Andrade; FIALHO, Edson Soares; DE SOUZA ALVES, Rafael. Análise preliminar do sítio de duas pequenas cidades da zona da mata mineira: uma contribuição aos estudos de clima urbano. *Revista Geonorte*, v. 3, n. 9, p. 135-149, 2016.
- [5] SILVA, Inacio Andrade; FIALHO, Edson Soares; DE SOUZA ALVES, Rafael. Análise preliminar do sítio de duas pequenas cidades da zona da mata mineira: uma contribuição aos estudos de clima urbano. *Revista Geonorte*, v. 3, n. 9, p. 135-149, 2016.
- [6] COLUSSO, Izabele. Forças regionais, formas urbanas e estrutura interna da cidade: um estudo de relações. 2015.
- [7] ASDRUBALI, F. et al. Experimental thermo-acoustic characterization of innovative common reed bio-based panels for building envelope. *Building and Environment*, v. 102, p. 217-229, 2016.
- [8] SABLE, I. et al. Thermal Insulation from Hardwood Residues. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2015. p. 012027.
- [9] ASDRUBALI, Francesco; D'ALESSANDRO, Francesco; SCHIAVONI, Samuele. A review of unconventional sustainable building insulation materials. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 4, p. 1-17, 2015.
- [10] HADDADI, Manel et al. Experimental and modeling study of effective thermal conductivity of polymer filled with date palm fibers. *Polymer Composites*, 2015.
- [11] SANTOS, Renivaldo J. et al. Recycling leather waste: Preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber composite. *Polymer Composites*, v. 36, n. 12, p. 2275-2281, 2015.
- [12] ZHANG P., ZHAO F., YUAN Y., SHI X., ZHAO S., Network evolution based on general-purpose diene rubbers/sulfur/TBBS system during vulcanization (I). *Polymer*, 2010.
- [13] CLAIRE CHAHINE. Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study *Thermochimica Acta* 365 101-110, 2000.
- [14] GUTERRES, M; Métodos analíticos especiales aplicado sal cuero. *Boletín de la Asociación Química Espanola de La Industria Del Cuero*, , 56, p. 71-80, 2005.
- [15] FATHIMA N. N., DHATHATHREYAN A., Effect of surfactants on the thermal, conformational and rheological properties of collagen *International Journal of Biological Macromolecules*, 45, 274–278, 2009.
- [16] AHMAD M., BENJAKUL S., NALINANON S., Compositional and physicochemical characteristics of acid solubilized collagen extracted from the skin of unicorn leatherjacket (*Aluterus monoceros*). *Food Hydrocolloids* 1e7, 2010.
- [17] BUDRUGEACA P., BADEAB E., DELLA GATTAB G., MIUC L., COMANESCUA A. A DSC study of deterioration caused by environmental chemical pollutants to parchment, a collagen-based material *Thermochimica Acta*, 500 51–62, 2010.
- [18] TOLEDANO A., SERRANO L., A. GARCIA, MONDRAGON I., LABIDI J. Comparative study of lignin fractionation by ultra filtration and selective precipitation *Chemical Engineering Journal* 157, 93–99, 2010.
- [19] TOLEDANO A., GARCÍA A., MONDRAGON I., LABIDI J. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 71, 38–43, 2010.
- [20] FERNANDEZ-BERRIDI M. J., GONZALEZ N., MUGICA A., BERNICOT C. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR *Thermochimica Acta*, 444 65–70, 2006.
- [21] CATALDO F., URSINI O., ANGELINI G. Synthesis and chemical structure of natural rubber adduct with SO₂ and study of the thermal stability *Polymer Degradation and Stability* 94 921–928, 2009.
- [22] RANIMOL S. A, SENO J. A, KURUVILLA J. B, SABU T., ZACHARIAH O. Thermal stability and ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends *Polymer Degradation and Stability* 91 1717e1725, 2006.
- [23] AKIBA M.; HASHIM, A. S. *Program Polymer Science*.475, 1997.

APPLICATION OF NATURAL RUBBER AND LEATHER WASTE COMPOSITE AS A THERMAL ISOLATION FOR BUILDINGS

ABSTRACT

The quality of urban life has been compromised by factors related to thermal comfort. Urban heat islands cause a demand increasing consumption of electricity for ventilation and cooling environments. The thermal insulation of buildings of suitable materials has been regarded as one of the immediate solutions of high efficiency. The objective of this study is to test the potential of a composite developed from natural rubber and industrial waste of leather production wet blue as thermal coating for insulation envelopes of buildings. Initial results point to the viability of the composite to be used as thermal insulation of buildings, helping to mitigate heat islands and providing energy efficiency. The replacement of traditional insulation for this composite would reduce environmental impacts as well as being an option of recycling the rich leather waste chromium III generated in large quantities by tanneries across the country.

Key-words: thermal insulation, leather waste wet blue, natural rubber