

Pneus de qualidade sem usar óleos aromáticos

Foram comparados pneus contendo e não contendo óleos altamente aromáticos em um projeto cooperativo entre empresas de transporte e autoridades ambientais na região oeste da Suécia. Um dos resultados foi o desenvolvimento de um método para medir o conteúdo poliaromático (PAC) nas bandas de rodagem superficiais dos pneus. Um estudo da toxicidade aguda na borracha da banda de rodagem também revela que são fatores alheios ao PAC que parecem ter maior importância, mas que o efeito do PAC não pode ser excluído.

Em três outros estudos que fizeram parte do mesmo projeto foram analisadas as propriedades dos pneus em relação à durabilidade, características de direção e ruído. Esses estudos indicaram que os pneus com PAC diferentes têm propriedades comparáveis no que diz respeito à qualidade e segurança.

O background do projeto é um debate que vem acontecendo nos últimos anos sobre a adequação do uso de um óleo com alto conteúdo poliaromático (PAC). A discussão começou de verdade quando o Swedish National Chemical Inspectorate (superintendência de produtos químicos na Suécia) publicou, em 1994, um relatório mostrando quais substâncias os pneus contêm e qual o impacto que essas substâncias podem ter sobre o ambiente. O estudo estabeleceu que pode haver entre 15% e 20% de óleos altamente aromáticos em um pneu de carro e entre 5% e 10% em um pneu de caminhão. Das 60 mil toneladas de pneus de carros que são usados a cada ano na Suécia (cujos habitantes somam quase 9 milhões), cerca de 10 mil toneladas de partículas de borracha vão parar em zonas rurais. Os métodos de medição não são exatos, como pode ser visto a seguir. Mas se assumirmos que o PAC real é de 0,7%, isso significa que 14 toneladas de poliaromáticos são espalhadas ao longo de ruas e rodovias. Esse número aumenta quase 10 vezes em países como a Alemanha e a França.

O BLIC (Bureau de Liaison des Industries du Caoutchouc de la C.E.E.) e outros órgãos posteriormente alegaram que houve dificuldades técnicas na transição dos óleos altamente aromáticos e que houve incertezas sobre as consequências sobre a qualidade e a segurança. E nisso eles estão absolutamente certos. É difícil alterar um ingrediente em um produto complexo que precisa satisfazer exigências muito altas, e isso não pode ser feito da noite para o dia. Não houve pesquisa sobre as consequências na qualidade e na segurança - portanto, é claro que há uma quantidade considerável de incerteza. O projeto apresentado aqui é uma etapa importante para

aumentar o conhecimento na área.

O fato de várias empresas fabricantes terem mudado de óleos altamente aromáticos para alternativas não classificadas significa que foi possível conduzir um estudo comparativo.

Como o PAC de um pneu é verificado

Medir o PAC em óleo é problemático. O método-padrão usado para determinar se um óleo tem que rotulado ou não é o IP346. Esse é um método indireto que na verdade não mede o PAC, e sim a concentração de substâncias que podem ser extraídas com o DMSO. O que torna o IP346 um método confiável é que ele fornece uma boa indicação da carcinogenicidade do óleo. O IP346, no entanto, não se aplica ao extrato de borracha do pneu, já que este contém vários aditivos que afetam o resultado e cuja relação com a carcinogenicidade é desconhecida. Conseqüentemente, foram testados três outros métodos.

Um fato comum a todos os métodos é que como ponto inicial foram usados 5 gramas de amostras moídas da banda de rodagem superficial dos pneus. A diferença está na maneira pela qual o PAC foi extraído da amostra.

No método nº 1, a técnica foi a extração do fluido superficial (EPS); na técnica 2, o EFS modificado com 10% de etil acetato e, no método 3, extração Soxhlet de acordo com o ASTM D 297-93.W

Nos três métodos, o extrato foi dissolvido em heptano e analisado pelo método HPLC, empregado para determinar o HPA no óleo diesel (SS155116, uma versão modificada do IP 391/1990).

A análise foi conduzida em pneus de carros para passageiros e veículos utilitários, em pneus novos e recauchutados, em pneus de verão e de inverno, com aditivos de óleo altamente aromático (AA) e com óleo não classificado (NC). Além disso, a análise HPLC foi realizada em três óleos aromáticos e dois óleos não classificados. Os resultados podem ser vistos na tabela 1 (o estudo especial feito com borracha granulada de pneus não foi incluído aqui). Foi demonstrado que os vários métodos revelaram concentrações divergentes, mas o relacionamento recíproco entre as amostras de pneu foi semelhante em várias extrações. Na literatura, há suporte para o EFS como método de extração do óleo da borracha. Deve ser possível padronizar a extração com EFS e posterior análise HPLC como método analítico

Pneu	Óleo na banda de rodagem	PAC declarado no óleo (% de acordo com IP346)	PAC analisado no extrato/óleo (% de acordo com SS155116)
Novo			
carro de passageiros	AA	>3	20,2
Recauchutado			
carro de passageiros	NC	<3	6,9
Recauchutado			
carro de passageiros	NC	<3	3,3
Recauchutado			
veículo utilitário	AA	>3	20,3
Recauchutado			
veículo utilitário	NC	<3	9,5
Recauchutado			
veículo utilitário	NC	<3	2,2
Óleo			
AA		>17	20,7
AA		>17	19,8
AA		>17	25
NC		<3	1,2
NC		<3	10

AA = óleo altamente aromático, NC = óleo não classificado. Os valores analisados se referem ao EFS sem etil acetato.

do PAC em borracha de pneu. Teste de toxicidade para extração de água da borracha da banda de rodagem do pneu

Um estudo canadense de 1993 mostra que os pneus de carro colocados na água liberam substâncias muito tóxicas aos peixes. O estudo não conseguiu identificar as substâncias venenosas, mas uma hipótese era que poderiam ser os óleos altamente aromáticos. O grupo do projeto sueco, então, começou a investigar se havia uma conexão entre o uso dos óleos altamente aromáticos e a toxicidade aos peixes.

A maneira mais comum de examinar a toxicidade dos peixes é determinar o valor de LC50. Isso pode ser feito ao expor os peixes à substância do teste em diferentes concentrações e verificar em que concentração metade dos peixes morre após 96 horas. O método requer muitos peixes e é demorado. No caso descrito, poderia ser determinado um parâmetro de teste mais simples, conhecido como LT50. Nesse teste,

determinada concentração é tomada como ponto inicial e mede-se o tempo levado para metade dos peixes morrer. Um pré-requisito essencial para o LT50 é que desde o início é determinada uma indicação referente a qual concentração pode atingir uma toxicidade adequada para ser possível a diferenciação. Isso ficou conhecido graças ao estudo canadense.

Quando os resultados são comparados, podemos ver que no extrato dos dois pneus que contêm óleos altamente aromáticos (nº 1 e 4), metade dos peixes morreu após cerca de uma hora. A água estava indubitavelmente tóxica.

O resultado é mais ambíguo no que se refere ao extrato de pneu dos pneus produzidos com óleos não classificados. A amostra nº 5 é tão tóxica quanto às amostras nº 1 e 4. Se for estudado o resultado da análise do PAC (tabela 1), pode-se ver que o óleo na amostra nº 5 na análise HPLC tinha claramente um valor maior que outros óleos não classificados. Assim, não pode ser descartado o fato de o conteúdo poliaromá-

tico estar por trás da toxicidade. Por outro lado, é óbvio que os outros extratos de pneu também são tóxicos, mesmo se houver uma diferença clara.

Um experimento de acompanhamento foi realizado envolvendo pneus usados na amostra nº 5, onde um antiozonante (resistente à idade) solúvel em água foi misturado. Então, a toxicidade foi consideravelmente menor (LT50 = 48-72 horas).

CONCLUSÃO:

Na amostra nº 5, foi o antiozonante o fator mais importante na toxicidade. Serão necessários outros estudos para se ter absoluta certeza da causa da toxicidade nos outros casos. É possível dizer que o método, bastante simples, pode ser usado com vantagens para esse tipo de teste de toxicidade, e que uma padronização dos métodos é desejável.

Pneu	Óleo na banda de rodagem LT 50 (horas).
Novo, carro de passageiros	AA
Recapuchado, carro de passageiros	NC
Recapuchado, carro de passageiros	NC
Recapuchado, veículo utilitário	AA
Recapuchado, veículo utilitário	NC
Recapuchado, veículo utilitário	NC

AA = óleo altamente aromático, NC = óleo não classificado.

Nenhuma diferença conclusiva em qualidade e segurança

Foram conduzidos três estudos sob os aspectos de qualidade e segurança. Um deles, que envolvia os pneus de uma frota de veículos, investigou se a escolha do óleo afetou o desgaste após um total de 1.600.000 quilômetros e um período de um ano. Observou-se que o desgaste foi praticamente idêntico com pneus diferentes. Como parte do estudo, foi pedido aos motoristas que dessem um julgamento subjetivo dos pneus. Mesmo nesse caso não foram observadas diferenças.

Em um segundo estudo, foi comparada a fricção úmida em pneus com e sem óleo altamente aromáticos. O experimento, no entanto, foi muito limitado para se chegar a quaisquer conclusões mais profundas sobre a importância do óleo. Em geral, parece que outros fatores, como o padrão da banda de rodagem e a mistura da borracha, têm importância maior. Se alguma tendência puder ser distinguida, ela se deve ao fato de que o óleo altamente aromático pode fornecer uma

característica melhor de aderência no molhado.

A terceira investigação analisou o ruído, que produziu resultados cujas diferenças eram tão pequenas que, enquanto eram mensuráveis, não era possível ouvi-las.

Uma conclusão geral de todo o projeto é que é possível fabricar pneus de alta qualidade e boa segurança sem utilizar óleos altamente aromáticos. Existem sinais que indicam que a borracha da superfície da banda de rodagem pode ter um efeito negativo sobre o ambiente, ainda que isso não esteja comprovado. O que está claro, entretanto, é que muitos poliaromáticos contidos em óleos e extratos altamente aromáticos utilizados em pneus são mutagênicos, carcinogênicos e tóxicos aos organismos aquáticos. Eles também apresentam o potencial para prejudicar o meio ambiente, inclusive a longo prazo, por meio do acúmulo e de um processo de biodegradação lento.

O relatório resumido aqui foi escrito por Ulf Duus, Bokoxen AB e Jan Olof Arnäs, Transportbränsle TRB AB.