

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO DE BANDAS DE RODAGEM COM MENOR RESISTÊNCIA AO
ROLAMENTO E MENOR IMPACTO AMBIENTAL

SUÉLEN MORESCO

ORIENTADOR: JANAINA DA SILVA CRESPO
CO-ORIENTADOR: LARISSA NARDINI CARLI

CAXIAS DO SUL
2016

SUÉLEN MORESCO

DESENVOLVIMENTO DE BANDAS DE RODAGEM COM MENOR RESISTÊNCIA AO
ROLAMENTO E MENOR IMPACTO AMBIENTAL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo e co-orientação da Prof^a. Dr^a Larissa Nardini Carli.

CAXIAS DO SUL, 2016.

M843d Moresco, Suélen

Desenvolvimento de bandas de rodagem com menor resistência ao rolamento e menor impacto ambiental / Suélen Moresco. – 2016.

124 f. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Coorientação: Larissa Nardini Carli.

1. Bandas de rodagem. 2. Cinza da casca de arroz. 3. Óleo vegetal. 4. Pneus de alto desempenho. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Carli, Larissa Nardini, coorient. III. Título.

DESENVOLVIMENTO DE BANDAS DE RODAGEM COM MENOR RESISTÊNCIA AO
ROLAMENTO E MENOR IMPACTO AMBIENTAL

Suélen Moresco

Tese de Doutorado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 29 de Julho de 2016.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo (Orientadora)

Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a Larissa Nardini Carli (Co-orientadora)

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Dr^a Cristina Russi

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Heitor Ornaghi Jr.

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a Marly Antonia Maldaner Jacobi

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

1) Artigo Publicado

Periódico: Journal of Cleaner Production, 2016; 117: 199 – 206.

Título: Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant.

Autores: Suélen Moresco, Marcelo Giovanela, Larissa N. Carli e Janaina S. Crespo.

2) Palestras apresentadas em Congressos e Seminários

Congresso: 15º Congresso Brasileiro da Tecnologia da Borracha – 2014.

Título: Desenvolvimento de bandas de rodagem para pneus de automóvel com aditivos alternativos.

Autores: Suélen Moresco, Larissa Nardini Carli, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

Congresso: International rubber conference – IRC – 2015.

Título: Characterization of passenger tire tread obtained from eco-friendly materials.

Autores: Suélen Moresco, Larissa Nardini Carli, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

Congresso: 16º Congresso Brasileiro da Tecnologia da Borracha – 2016.

Título: Avaliação da influência do processo de silanização em formulações com a utilização de matérias-primas de fontes renováveis.

Autores: Suélen Moresco, Larissa Nardini Carli, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

Seminário: 3º Seminário de Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Social – 2016.

Título: A busca pela utilização de matérias-primas provenientes de fontes renováveis na indústria da borracha: Formulações e novos desenvolvimentos.

Autores: Suélen Moresco, Larissa Nardini Carli, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

3) Artigos publicados em anais de congressos

Congresso: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - 2013.

Título: Desenvolvimento de bandas de rodagem de pneu de automóvel com aditivos alternativos.

Autores: Suélen Moresco, Larissa Nardini Carli, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

Congresso: XIV Latin American Symposium on Polymers e XII Ibero American Congress on Polymers – 2014.

Título: Desenvolvimento de bandas de rodagem para pneu de passeio com menor teor de zinco e com óleo proveniente de fonte vegetal.

Autores: Suélen Moresco, Larissa Nardini Carli, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

Congresso: Les Doctoriales – 2015.

Título: Formulações para bandas de rodagem com menor consumo de combustível, maior segurança ao passageiro e maior durabilidade utilizando um resíduo agroindustrial.

Autores: Suélen Moresco, Larissa Nardini Carli, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei
para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser,
mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”
(Marthin Luther King)*

*"Se você pensa que pode ou sonha que pode, comece.
Ousadia tem genialidade, poder e mágica. Ouse fazer e o
poder lhe será dado." (Ghoethe)*

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado forças e por estar ao meu lado para enfrentar todas as adversidades encontradas e superar todos os momentos de dificuldade.

Às minhas preciosas orientadoras, Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo e Prof^a. Dr^a. Larissa N. Carli, pelo apoio, pela amizade, dedicação, orientação e por acreditarem e confiarem em mim. Agradeço-as por oferecerem a oportunidade de aprender visando à aplicação prática de nossas pesquisas e por me tornar uma profissional com coragem para enfrentar novos desafios. Sempre me apoiando e incentivando nos desafios mais “desafiadores”, confiando e acreditando em mim mais do que eu mesma.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul e a empresa Borrachas Vipal S.A. pela possibilidade de execução desse trabalho.

Ao Professor Dr. Marcelo Giovanela, por toda a ajuda, apoio, incentivo e ensinamentos transmitidos.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, pelos ensinamentos nas disciplinas cursadas.

À Margarida Henz Borges, pela amizade, carinho, atenção e ajuda em todos os momentos.

As colegas/irmãs Gelsa Carpenedo e Gislaine Hermenegildo pela amizade, coleguismo e companheirismo inexplicável em todas as etapas deste trabalho, onde proporcionaram a junção do útil com o agradável nas inúmeras viagens para a UCS. Agradeço por terem entrado na minha vida, vocês são parte desta conquista.

As colegas de trabalho e amigas Rubiane Cortellini, Camila Taliotto e Sabrina Tedesco por todo suporte e incentivo na realização deste trabalho.

Aos meus pais Rosmael Moresco e Geni G. Moresco por apoiaram-me, com ternura e amor incondicionais, em todos os momentos marcantes da minha vida e por me darem suporte para a realização dos meus ideais. Amo vocês além da minha vida.

Aos meus irmãos Susane, Cilene, Simone, Sirlei e Lindomar, pelo amor, paciência e apoio incondicional e principalmente por entenderem os momentos de ausência, vocês são a minha inspiração.

Ao meu noivo, amigo e companheiro Adriano De Souza que com amor e energia, ajudou-me a superar os momentos de incerteza, sempre presente em todos os momentos. Meu expert em computação, obrigado por todo auxílio e ajuda. Sempre compreensível em todas as minhas “inúmeras” ausências.

À CAPES pelo auxílio financeiro concedido pela taxa PROSUP.

A Vipal Borrachas S.A., pela disponibilidade dos laboratórios para a realização desta pesquisa.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. Bandas de rodagem.....	23
2.2 Formulações elastoméricas.....	25
2.2.1 Borracha natural	26
2.2.2 Ativadores em compostos de borracha.....	26
2.2.3 Plastificantes/lubrificantes em compostos de borracha.....	29
2.2.4 Cargas em compostos de borracha	33
2.2.5 Os resíduos agroindustriais.....	40
2.3 Avaliação do desempenho de composições de bandas de rodagem.....	44
3 MÉTODOS E TÉCNICAS.....	52
3.1 Matérias-primas	52
3.2 Caracterização das matérias-primas	52
3.3 Preparação dos materiais	54
3.4 Caracterização das formulações não vulcanizadas.....	58
3.4.1 Reometria	58
3.4.2 Viscosidade Mooney	59
3.4.3 Analisador de processamento de borracha	60
3.5 Confecção dos corpos de prova	60
3.6 Caracterização das formulações vulcanizadas.....	60
3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura	61
3.6.2 Densidade	61
3.6.3 Densidade de ligações cruzadas	62
3.6.4 Dureza.....	63
3.6.5 Resistência à tração	63
3.6.6 Resistência ao rasgamento.....	63
3.6.7 Resistência à abrasão	64
3.6.8 Análise térmica dinâmico-mecânica.....	64

	xi
3.6.9 Dispersão	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 Caracterização das matérias-primas	65
4.2 Avaliação da substituição do negro de fumo pela CCA.....	71
4.2.1 Propriedades reométricas da composição padrão e das composições.....	71
4.2.2 Propriedades físico-mecânicas da composição padrão e das composições com CCA e NF	74
4.3 Avaliação comparativa da CCA com a sílica e avaliação da reação de silanização	77
4.3.1 Propriedades reométricas das composições com cinza da casca de arroz e sílica com a reação de silanização	77
4.3.2 Propriedades físico-mecânicas das composições com cinza da casca de arroz e sílica com a reação de silanização.....	80
4.3.3 Propriedades reológicas e dinâmico-mecânicas das composições com cinza da casca de arroz e sílica com a reação de silanização em 1 etapa	83
4.4 Avaliação comparativa das cargas com a cinza da casca de arroz tratada (CCAT) e da reação de silanização em 1, 2 e 3 etapas.....	89
4.4.1 Propriedades morfológicas das composições.	89
4.4.2 Propriedades reológicas e reométricas das composições.	93
4.4.3 Propriedades físico-mecânicas das composições	100
4.4.4 Propriedades dinâmico-mecânicas das composições	103
4.5 Avaliação da utilização do zinco orgânico em substituição ao óxido de zinco.....	106
4.5.1 Propriedades reológicas, reométricas e densidade de ligações cruzadas das composições com a utilização do zinco orgânico.....	108
4.5.2 Propriedades físico-mecânicas das composições com a utilização do Znorg	112
4.5.3 Propriedades dinâmico-mecânicas das composições com a utilização do zinco orgânico	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Características necessárias para bom desempenho de pneumáticos	20
Figura 2: Partes constituintes da estrutura típica de pneus de veículo de passeio.....	25
Figura 3: Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas.....	34
Figura 4: Esquema da estrutura do negro de fumo	35
Figura 5: Dimensões relevantes nas interações borracha-carga	36
Figura 6: Representação esquemática das reações primária e secundária da sílica com o silano bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (TESPT)	39
Figura 7: Representação esquemática da reação do silano bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (TESPT) com um polímero insaturado.....	39
Figura 8: Imagem da (a) CCA e (b) CCAT	42
Figura 9: Etiquetagem de pneu: (a) resistência ao rolamento, (b) aderência no molhado e (c) ruído.....	45
Figura 10: Efeitos contribuintes para o módulo de cisalhamento de artefatos de borracha reticulada, contendo negro de fumo ou sílica como carga de reforço	47
Figura 11: Ilustração do ângulo de fase (δ) para o atraso da tensão de resposta na deformação senoidal.....	48
Figura 12: Parâmetros dinâmicos em função da temperatura para um composto vulcanizado de SBR 715 sem carga.....	49
Figura 13: Avaliação do desempenho desejado de um pneumático através do $\tan \delta$	51
Figura 14: Fluxograma do processo e caracterização dos materiais.	57
Figura 15: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque versus tempo.	59
Figura 16: Isoterma de adsorção/dessorção do N_2 (a) pela sílica precipitada (b) pelo negro de fumo N-330 (c) pela CCA e (d) pela CCAT. P/P_0 representa a pressão relativa de vapor e V o volume de N_2 adsorvido/dessorvido.	67
Figura 17: Distribuição do tamanho de partículas da amostra (a) da sílica (b) negro de fumo (c) CCA e (d) CCAT.	69
Figura 18: Propriedades reométricas da composição padrão e das composições com CCA e NF: M_L , M_H e viscosidade Mooney.	71
Figura 19: Propriedades reométricas da composição padrão e das composições com CCA e NF: t_{s1} , t_{90} e CRI.....	73

Figura 20: Propriedades físico-mecânicas da amostra padrão e das composições com CCA e NF: resistência à tração.....	74
Figura 21: Propriedades físico-mecânicas da amostra padrão e das composições com CCA e NF: desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.	76
Figura 22: Propriedades reométricas da composição 40 NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica: M_L , M_H e viscosidade Mooney.....	78
Figura 23: Propriedades reométricas da composição com 40NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica: t_{s1} , t_{90} e CRI.....	79
Figura 24: Propriedades da composição com 40NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica: resistência à tração.	80
Figura 25: Propriedades físico-mecânicas da composição com 40NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica: desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.....	82
Figura 26: Módulo de cisalhamento elástico dos compostos não vulcanizados em função da deformação da composição 40 NF e das composições com CCA e sílica.	85
Figura 27: Curvas de $\tan \delta$ da composição 40 NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica.....	87
Figura 32: Propriedades reométricas da composição com 40NF e das composições com CCA, sílica e CCAT com etapas de silanização (1 ^a , 2 ^a e 3 ^a): t_{s1} , t_{90} e CRI.	99
Figura 36: Influência do número de etapas de silanização nos valores de $\tan \delta$ a 60 °C das composições 40NF, CCA, sílica e CCAT.	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do negro de fumo.....	37
Tabela 2: Formulações utilizadas	55
Tabela 3: Resultados de pH das cargas utilizadas.	70
Tabela 4: Diferença nos valores de módulo elástico em função da deformação (Efeito Payne) e dispersão da composição 40 NF e das composições com CCA e sílica.	85
Tabela 5: Valores de T_g e $\tan \delta$ da composição 40 NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica.	87
Tabela 6: Efeito Payne da composição 40 NF e das composições com CCA, sílica e CCAT em 1, 2 e 3 etapas de silanização.	94
Tabela 7: Propriedades reológicas e reométricas da composição 40NF1s e das composições com CCA, 30NF/10CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org: Efeito Payne, M_L , M_H , t_{s1} , t_{90} , CRI, viscosidade Mooney e densidade de ligações cruzadas.....	109
Tabela 8: Propriedades físico-mecânicas da composição 40NF1s e das composições com CCA, 30NF/10CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org: resistência à tração, desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento, dureza e dispersão.....	112
Tabela 9: Valores de $\tan \delta$ da composição 40 NF1s e das composições com CCA, 30NF/10CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org.	114

SIGLAS E ABREVIATURAS

α	Conversão
AAS	Espectrometria de absorção atômica
ABR	Associação Brasileira de Recauchutadores
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials Standards</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BR	Polibutadieno
CBS	<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
CCA	Cinza da casca de arroz
CCAT	Cinza da casca de arroz tratada
CO ₂	Dióxido de carbono
CRI	Índice de cura
DAE	Extratos aromáticos destilados
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
DFT	Teoria da densidade funcional
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DMA	Análise térmica dinâmico-mecânica
DOP	Diociltalato
DPC	Deformação permanente por compressão
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
Ea	Energia de ativação
EDS	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>

EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana
EPDM	Terpolímero de etileno, propileno, dieno
EPM	Copolímero de propileno e etileno
EV	Sistema de aceleração eficiente
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KEMI	Organização Sueca de Inspeção de Produtos Químicos
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MBT	2-mercaptobenzotiazol
MBTS	Dissulfeto de 2,2-dibenzotiazol
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo
M_H	Torque máximo
M_L	Torque mínimo
n	Ordem de reação
NBR	Borracha nitrílica
NF	Negro de fumo
NR	Borracha natural
ODR	Reômetro de disco oscilatório
ON	Óleo naftênico
OV	Óleo vegetal
PCA	Compostos aromáticos policíclicos
phr	Partes por cem de borracha
R^2	Coeficiente de correlação linear

RPA	Analisador de processamento de borracha
RR	Resistência ao rolamento
SBR	Copolímero de butadieno e estireno
S-SBR	Copolímero de butadieno e estireno obtido por polimerização em solução
Semi-EV	Sistema de aceleração semi eficiente
t	Tempo
T	Temperatura
TBBS	<i>N</i> -t-butil-di(2-benzotiazol) sulfenamida
TESPT	Bis(trietoxisililpropil) tetrasulfeto
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
t ₉₀	Tempo ótimo de vulcanização
T _p	Temperatura de pico
t _{s1}	Tempo de pré-vulcanização
TMQ	1,2-dihidro-2,2,4-quinolina polimerizada
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
Zn org	Zinco orgânico

RESUMO

A indústria de pneumáticos está em constante desenvolvimento com o intuito de que seus produtos sejam mais seguros, duráveis, ecológicos e, ainda, proporcionem economia de energia. Para alcançar essas metas são necessárias melhorias nas propriedades de resistência à abrasão, aderência em pista molhada e resistência ao rolamento, além da utilização de matérias-primas ecologicamente corretas. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma formulação elastomérica para banda de rodagem de pneu de automóvel com essas características técnicas e menor impacto ambiental, através do uso de aditivos alternativos. Assim, o óleo naftênico foi substituído por um lubrificante proveniente de fonte vegetal, e o óxido de zinco (ZnO) por um aditivo com menor percentual de zinco. Além disso, foi avaliada a substituição total/parcial do negro de fumo (NF) pela cinza da casca de arroz (CCA). A caracterização destes aditivos foi realizada através de análises de área superficial específica, distribuição de tamanho de partículas e poros e análise de pH. Foi desenvolvida uma formulação padrão para bandas de rodagem para pneu de passeio (6phr de óleo naftênico e 40 phr de negro de fumo). A partir desta formulação foram desenvolvidas formulações com a substituição total do NF (40 phr) pela CCA (20, 40, 60, 80 e 100 phr) e com a substituição parcial desta carga (30NF/10CCA e 20NF/20CCA). Nestas formulações, o óleo proveniente de fonte vegetal (3phr) foi utilizado em substituição ao óleo naftênico (6 phr). A CCA foi avaliada comparativamente à sílica e à cinza da casca de arroz tratada (CCAT), onde foi avaliada a reação de silanização em uma, duas e três etapas de reação. Na última etapa do trabalho foi escolhida a formulação com as melhores propriedades para avaliação da substituição do ZnO pelo zinco orgânico. Os resultados demonstraram que o aumento do número de etapas de silanização ocasiona uma diminuição nos valores de efeito Payne, relacionada a uma melhor interação polímero-carga. Porém, não foram observadas melhoras significativas nas propriedades mecânicas com o aumento do número de etapas. Os resultados mostraram que é possível substituir totalmente o óleo naftênico pelo óleo vegetal, o óxido de zinco padrão pelo zinco orgânico, e substituir parcialmente o NF pela CCA com ganhos de 21,7% na resistência a abrasão e 18,8% na resistência ao rolamento da banda de rodagem. Estes resultados são de grande importância para a indústria pneumática, uma vez que aliam a sustentabilidade à utilização de matérias-primas de fontes renováveis e o reaproveitamento de um resíduo agroindustrial.

Palavras-chave: bandas de rodagem, cinza da casca de arroz, óleo vegetal, pneus de alto desempenho.

ABSTRACT

The tire industry is in constant development in order to make its products safer, more durable, ecologic and energy saving. To achieve these objectives, improvements in the properties of abrasion resistance, wet grip and rolling resistance are necessary, beside the use of eco-friendly raw materials. The aim of this study was to develop an elastomeric formulation of tire treads for passenger car in order to improve these technical characteristics and to reduce the environmental impacts through the use of alternative additives. Therefore, the naphthenic oil was replaced by a vegetable oil, and zinc oxide (ZnO) by an additive with a lower percentage of zinc. Moreover, full/part carbon black replacement by rice husk ash was performed. The characterization of these ingredients was carried out by analyzing the specific surface area, the distribution of the particle size and pores and the pH analysis. A standard formulation for passenger car tire treads was developed (6 phr of naphthenic oil and 40 phr carbon black). From this formulation, new formulations were developed with total replacement of carbon black (NF) (40 phr) by ash rice husk (CCA) (20, 40, 60, 80 and 100 phr) and partial replacement of NF (30NF/10CCA and 20NF/20CCA). In these formulations, vegetable oil (3 phr) was used instead of naphthenic oil (6 phr). The CCA was evaluated in comparison with silica and treated rice husk ash (CCAT). Moreover, the silanization process was evaluated in one, two and three step processes. In the last stage of this study, the formulation with the best properties was chosen for studying the replacement of ZnO by organic zinc. The results showed that increasing the number of silanization steps caused a reduction of the Payne effect values related to a better polymer-filler interaction. However, no significant improvements were found in the mechanical properties by increasing the number of stages. The results showed that it is possible to completely replace the naphthenic oil by vegetable oil, zinc oxide for organic zinc and to partially replace the CCA by NF gaining 21% in abrasion resistance and 18.8% in rolling resistance properties. These results are of great importance for the tire industry, combining sustainability to the use of raw materials from renewable sources and reuse of an agro-industrial waste.

Keywords: tire treads, rice husk ash, vegetable oil, high-performance tires.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de pneumáticos está em constante desenvolvimento com o intuito de que seus produtos sejam cada vez mais seguros, duráveis, ecológicos e, ainda, proporcionem economia de energia. Para alcançar essas metas é necessária uma otimização das propriedades de resistência à abrasão, aderência em pista molhada e resistência ao rolamento. Para a elucidação do antagonismo e da dificuldade em se conciliar essas propriedades, as mesmas estão correlacionadas conforme está apresentado na Figura 1.

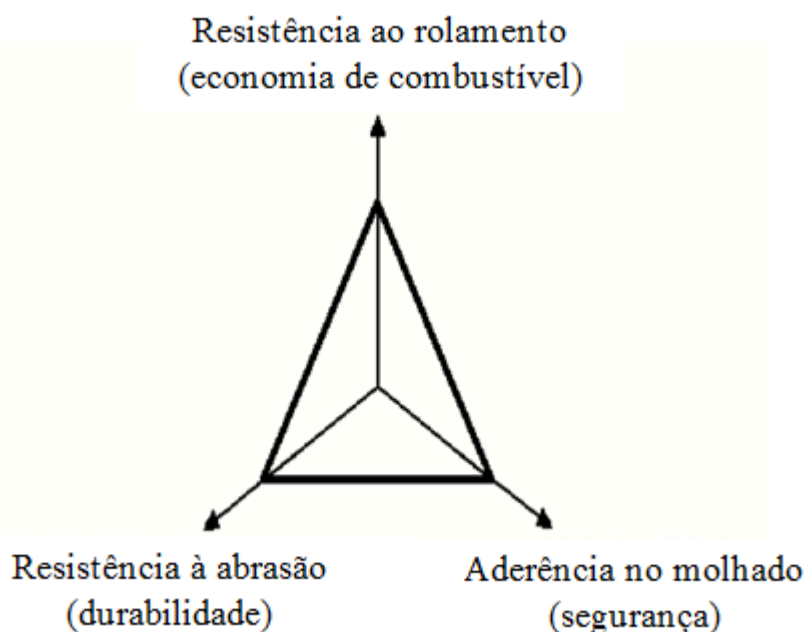


Figura 1: Características necessárias para bom desempenho de pneumáticos [1].

A resistência à abrasão está relacionada com o uso e a durabilidade da banda de rodagem, ou seja, quanto maior for a resistência à abrasão, maior será a vida útil do pneu. Já a aderência no molhado está associada à capacidade do pneu em se manter estável na pista de rolamento, diminuindo os efeitos de derrapagem, principalmente em pista molhada. A segurança de um pneumático é dependente de quanto maior for essa aderência ao solo. O terceiro componente satisfaz a condição de economia, pois quanto menor for a resistência ao

rolamento, menor será a energia requerida para rodar, e conseqüentemente, menor será o consumo de combustível [1].

Para cada parte de um pneu, há um composto específico, com propriedades físicas e químicas diferentes. O composto elastomérico elaborado para confecção da banda de rodagem de pneus requer a adição de vários componentes, tais como elastômeros, cargas, plastificantes/lubrificantes, agentes de proteção, agentes de vulcanização e demais componentes que variam de acordo com o produto final desejado.

Os elastômeros reticulados são materiais poliméricos que possuem a capacidade de retornar às dimensões originais, quando submetidos a um esforço ou deformação externa que aumente sua dimensão em pelo menos duas vezes. A reação de reticulação em borrachas acontece com a utilização de um agente vulcanizante e sob a ação de calor e pressão. A reticulação força as macromoléculas das diferentes cadeias poliméricas a se interligarem através de ligações covalentes cruzadas, formando uma rede molecular tridimensional. Essa nova estrutura altera as propriedades, provocando um aumento de elasticidade e redução de plasticidade, ou seja, possibilita recuperar a forma original do composto elastomérico após ser submetido a grandes deformações mecânicas [2].

Basicamente são três os principais agentes que provocam a reticulação das borrachas: o enxofre, os peróxidos e os óxidos metálicos. As composições de elastômeros empregam ativadores de vulcanização, constituído de um óxido metálico, geralmente óxido de zinco (ZnO) na proporção de até 5 partes por cem de borracha (phr) e do ácido esteárico na proporção de 0,5 a 3 phr. Recentemente, a redução de ZnO em compostos de borracha tornou-se uma questão importante, devido à preocupação com os níveis de zinco em rodovias e os efeitos nocivos para os organismos aquáticos [3]. Segundo dados coletados em vários ecossistemas ao redor do mundo, a União Européia e a EPA - Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana classificaram o ZnO como produto perigoso para o meio ambiente.

Seguindo essa tendência pode-se esperar para o setor a exigência de redução nos teores de ZnO nos compostos de borracha. Até o momento, não foram encontradas legislações vigentes no Brasil referente aos problemas ocasionados pelo zinco em formulações elastoméricas.

Os lubrificantes são substâncias orgânicas adicionadas aos polímeros para melhorar a processabilidade [4]. Extratos aromáticos destilados (DAE) com teor elevado de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PCA) são amplamente utilizados como lubrificantes em processos para a fabricação de borracha estendida com óleo, seja ela natural ou sintética, e também em pneus acabados. Porém, esses lubrificantes são potencialmente cancerígenos [5, 6]. Dessa forma, os óleos vegetais surgem como uma nova família de óleos plastificantes/lubrificantes que vem sendo estudada para ser utilizada em compostos elastoméricos, visto a crescente demanda por produtos ecologicamente corretos.

As cargas podem ser classificadas como reforçantes ou de enchimento e são utilizadas para melhorar as propriedades físicas ou reduzir o custo do artefato final. As cargas reforçantes mais utilizadas são o negro de fumo e a sílica. A adição de negro de fumo confere à borracha propriedades de resistência mecânica, durabilidade e desempenho. A sílica apresenta energia superficial elevada e caráter polar, devido à grande concentração de grupos silanol (Si-O-H) em sua superfície. Devido a essas características, a sílica apresenta difícil dispersão na matriz elastomérica e forte tendência em formar aglomerados, ou seja, a interação carga-carga é muito elevada. Para minimizar problemas devido ao uso de sílica em formulações, comumente são utilizados agentes de acoplamento tipo organossilanos que melhoram a interação carga-polímero, promovendo ligações químicas entre a matriz polimérica e a sílica, com redução do número de grupos silanol livres, melhorando assim a sua dispersão [1, 7].

Do processo de beneficiamento do arroz tem-se como resíduo a casca de arroz. A casca de arroz é um resíduo muito atraente devido ao seu elevado poder calorífico que

possibilita a geração de energia. Do processo de queima das cascas de arroz sobram, ainda, as cinzas, cujo destino está em aberto. A cinza da casca de arroz é um subproduto rico em sílica (SiO_2) (teores superiores a 90%), que pode se tornar uma fonte de menor custo desta carga. Considerando-se que, do total de arroz colhido, 23% correspondem à casca do arroz e 4% correspondem à cinza, conclui-se que 443.591 toneladas deste resíduo são geradas no país por ano [8]. Desse total, de acordo com o Instituto Riograndense do Arroz, o Estado do Rio Grande do Sul contribuiu com 322.796 toneladas de cinza na safra de 2012/2013. Neste sentido, alguns trabalhos [9-12] destacam a utilização da cinza da casca de arroz como carga em compostos de borracha. A cinza da casca de arroz tem atraído um interesse crescente devido ao seu baixo custo, preservação ambiental e ênfase em recursos renováveis.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é desenvolver uma formulação elastomérica típica de banda de rodagem de pneu de automóvel com baixa resistência ao rolamento e menor impacto ambiental, através do uso de aditivos alternativos. Assim, o óleo naftênico foi substituído por um lubrificante proveniente de fonte vegetal, o ZnO padrão por um aditivo com menor percentual de zinco e foi avaliada a substituição total/parcial do negro de fumo pela cinza da casca de arroz.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Bandas de rodagem

Depois da descoberta da reação de vulcanização por Charles Goodyear em 1845, a principal aplicação da borracha vulcanizada tem sido a fabricação de pneumáticos, comumente chamados de pneus. O Brasil produz cerca de 45 milhões de pneus por ano [13]. Os pneus e as câmaras de ar consomem cerca de 70% da produção nacional de borracha, apesar do alto índice de reaproveitamento nos processos de recapagem, recauchutagem e

remoldagem de pneus de caminhão no país [14], o que prolonga a vida dos pneus em aproximadamente 40% [13].

Os compostos de borracha utilizados na fabricação dos pneus são constituídos por várias matérias-primas. Para cada parte do pneu há um composto específico, com propriedades físicas e químicas distintas. Além das partes de borracha, a montagem dos pneus envolve o uso de tecidos e aço, conforme pode ser visualizado na Figura 2, podendo dividi-los nas seguintes partes [13, 15]:

- banda de rolamento ou banda de rodagem: é a parte do pneu que entra diretamente em contato com o solo. Oferece grande resistência ao desgaste, devido à sua composição de borracha e agentes químicos especiais. Seus desenhos, criteriosamente estudados, visam proporcionar boa tração, estabilidade e segurança ao veículo;
- cinturão: cinta circunferencial dos pneus radiais com função de estabilizar a carcaça;
- carcaça: composta de cordonéis de poliamida ou poliéster, formando a parte resistente do pneu. Sua função é reter o ar sob pressão que suporta o peso total do veículo;
- flancos: são constituídos de um composto de borracha com alto grau de flexibilidade, com o objetivo de proteger a carcaça contra os agentes externos;
- talão: é constituído internamente por arames de aço de grande resistência. Sua finalidade é manter o pneu acoplado firmemente ao aro, impedindo-o de ter movimentos independentes.

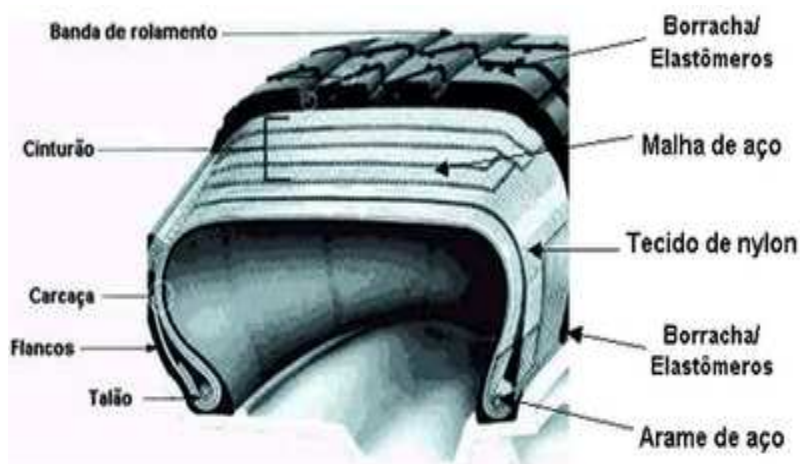


Figura 2: Partes constituintes da estrutura típica de pneus de veículo de passeio [15].

2.2 Formulações elastoméricas

Os elastômeros raramente são utilizados na sua forma pura. As propriedades de um artefato elastomérico são dependentes não só da estrutura da cadeia polimérica do elastômero, mas também de outros componentes, que em conjunto são chamados de formulação. Uma formulação típica para compostos elastoméricos é constituída por elastômeros, cargas, agentes de proteção, auxiliares de processo, agentes de vulcanização, aceleradores e produtos especiais que variam de acordo com a aplicação do produto final. O primeiro e mais importante fator a ser considerado na elaboração de uma formulação é a determinação das condições de serviço que será submetido o material. Além dos componentes da formulação, tanto o processo de mistura desses componentes, quanto o processo de conformação do artefato, afetam sensivelmente as propriedades do mesmo. Os componentes são selecionados e combinados de acordo com as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas desejadas ao produto final. O sinergismo desses componentes transforma a manipulação da borracha em um processo complexo. Para minimizar esta complexidade, houve um avanço na tecnologia com o surgimento de novos equipamentos de processo e controle [16].

2.2.1 Borracha natural

A borracha natural é o único elastômero extraído de fonte renovável, a seringueira (*Hevea brasiliensis*), e é constituída basicamente de unidades estruturais tipo cis-1,4-poliisopreno, apresentando uma longa cadeia polimérica linear e com densidade aproximadamente igual a $0,93 \text{ g/cm}^3$ a 20°C . O isopreno é o nome comum do composto químico 2-metilbuta-1,3-dieno. A borracha natural é um elastômero insaturado que apresenta elevada massa molar com larga distribuição e alta viscosidade. Invariavelmente, apresenta pouca uniformidade de propriedades em função de fatores climáticos, solo, processo de extração, entre outros.

Devido à sua alta insaturação (sítios reativos), requer elevado teor de enxofre (2,5 phr) e baixa dosagem de acelerador (1 phr) para obter bom nível de vulcanização. A borracha natural é compatível com a maioria dos elastômeros [17, 18]. Tem como características principais: resistência à abrasão, recuperação a quente/frio, adesão a tecidos e metais, resistência ao rasgamento, absorção de água e resistência à deformação por compressão. Os pneus radiais são fabricados com borracha natural, pois somente ela proporciona a resistência necessária nos flancos e a melhor qualidade de adesão com as cintas de aço [2, 17, 18].

2.2.2 Ativadores em compostos de borracha

O zinco é um componente onipresente em compostos de borracha vulcanizada com enxofre. No início da história da vulcanização da borracha foi descoberto que os óxidos metálicos podem melhorar significativamente a eficiência dos sistemas de cura à base de enxofre. O óxido metálico mais utilizado é o óxido de zinco (ZnO). O ZnO, juntamente com o ácido esteárico, é considerado um ativador indispensável para a vulcanização com enxofre, e é tradicionalmente utilizado em concentrações de 3 ou 5 phr [2].

Sabe-se que os íons Zn^{+2} reagem com os aceleradores orgânicos da formulação, formando complexos de zinco-acelerador, sendo esta uma das etapas da vulcanização. O ácido carboxílico adicionado juntamente ao ZnO (co-ativador da vulcanização), reage formando estearato de zinco, deixando o Zn^{+2} livre para formar os complexos com os aceleradores e também reagir com o enxofre presente [19]. Assim, durante a vulcanização ocorre a formação de uma rede de ligações cruzadas na cadeia do elastômero, nas condições de temperatura, pressão e tempo deste processo [20]. A capacidade dos íons Zn^{+2} na formação de complexos é o ponto-chave do mecanismo de ativação e depende fortemente da dispersão de ZnO na matriz polimérica e de sua estrutura cristalina. Na verdade, nanopartículas cristalinas não são facilmente dispersas na matriz da borracha, e apenas uma quantidade relativamente pequena do ZnO reage com os outros compostos de cura [21].

De acordo com a Diretiva Européia do Conselho 2004/73/CE, o ZnO é classificado como perigoso para o meio ambiente, com frase de risco R50/53. Além disso, é muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos. No sistema aquático, por exemplo, o excesso de zinco pode retardar o crescimento das plantas e interromper vários processos fisiológicos. Além disso, pode causar asfixia dos peixes, devido à coagulação do muco nos tecidos das guelras [22, 23]. Por esse motivo, existe uma preocupação em se reduzir o teor de ZnO em compostos elastoméricos para evitar a entrada de zinco no meio ambiente, devido ao descarte inadequado dos artefatos de borracha e ao desgaste de pneus durante seu uso [24].

Os produtos à base de zinco também podem ingressar nos ecossistemas aquáticos de maneira indireta, por meio da erosão do solo, pelo vento e escoamento da água de chuva. O zinco pode ser introduzido no meio ambiente durante a produção, utilização, reciclagem e uso de produtos de borracha, principalmente pneus. Uma das fontes potenciais de zinco na água dos solos é através do pó de borracha gerado durante a utilização dos pneus [3]. Em função

disto, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de reduzir o percentual de zinco em compostos elastoméricos. Um estudo do grupo realizado anteriormente [25, 26] avaliou o zinco orgânico como substituto ao ZnO, onde foi possível reduzir em 75% o teor de zinco na formulação sem causar prejuízos ao desempenho técnico do produto final. Demais estudos sobre a redução e substituição de ZnO em compostos de borracha são encontrados na literatura e utilizam complexos de zinco, nanopartículas de ZnO e óxido metálicos (óxido de magnésio) como ativadores de vulcanização com enxofre [19, 27-30].

Atualmente, existem estudos buscando tecnologias para reduzir ao máximo os níveis de zinco em compostos elastoméricos. Experimentos incluem a utilização de ZnO ativo com elevada área específica, carboxilatos de zinco alternativos, ativadores baseados em outros tipos de óxidos metálicos, e novos ativadores que não incluem metais ou que os usem moderadamente [19, 22-24, 28]. Helaly *et al.* [24] estudaram as características de cura e as propriedades mecânicas de compósitos de borracha natural com estearato de zinco como ativador de vulcanização em substituição ao ZnO e ácido esteárico na presença de diferentes cargas. Outros estudos [19, 22, 28] utilizaram óxidos de zinco ativos e monometacrilato de zinco como ativadores de vulcanização na presença de enxofre em compostos de borracha natural e S-SBR (copolímero de butadieno e estireno obtido por polimerização em solução). O uso de estearato e de glicerato de zinco demonstrou que este último é um melhor substituto para o ZnO como ativador em sistemas de vulcanização por enxofre, sem prejudicar as características de cura e provocando um aumento na densidade de ligações cruzadas.

Vatansever e Polat [31] verificaram a utilização de dois diferentes ZnO ativos em uma composição com copolímero de butadieno e estireno (SBR) em substituição ao ZnO convencional. As propriedades mecânicas antes e após envelhecimento foram investigadas. Os autores verificaram que parâmetros similares de cura e propriedades mecânicas antes e após envelhecimento foram obtidas usando menores teores de ZnO. Akhlaghi *et al.* [32]

relatarem que as constantes de vulcanização e energia de reação são dependentes do tamanho de partícula do ZnO, do teor de ZnO e da temperatura de vulcanização, além de as propriedades mecânicas serem favorecidas com a utilização de ZnO ativo nanoparticulado em compostos com EPDM.

Henning [22] utilizou em seu estudo monometacrilato de zinco como ativador em compostos de vulcanização com enxofre. Quando comparado com ZnO em quantidades molares equivalentes, o monometacrilato de zinco produziu um aumento da densidade de reticulação, sendo que a concentração molar de zinco na formulação foi reduzida em até 80%. Heideman *et al.* [19] e Pykslo *et al.* [28] usaram complexos de zinco e óxidos metálicos alternativos como ativadores de vulcanização na presença de enxofre e ZnO ativo com nanopartículas. O estudo demonstrou que o glicerato de zinco é um possível substituto para o ZnO como ativador em sistemas de vulcanização por enxofre, sem prejudicar as características de cura e provocando um aumento na densidade das ligações cruzadas dos compostos, sendo que ocorreu uma redução da quantidade de zinco de 10 a 20%.

Em 2014, Gujel *et al.* [29, 30] avaliaram a utilização do MDCER (estrutura típica de um carboxilato de zinco) como substituto ao ZnO padrão para compostos de etileno-propileno-dieno (EPDM), onde foi possível reduzir em 60% o teor de zinco sem causar prejuízos ao desempenho técnico do produto final.

2.2.3 Plastificantes/lubrificantes em compostos de borracha

Plastificantes são substâncias orgânicas adicionadas aos polímeros para melhorar a sua flexibilidade e processabilidade. Eles aumentam o alongamento e a flexibilidade à baixa temperatura, diminuem as forças intermoleculares e a temperatura de transição vítrea, além de afetar todas as propriedades mecânicas e físicas, mas não alteram a natureza química das macromoléculas dos polímeros [4, 16, 18].

Os lubrificantes são utilizados para facilitar o processamento, através da melhoria das propriedades de escoamento, reduzindo a fricção interna e externa. De acordo com a miscibilidade com o polímero podem ser classificados como lubrificantes internos e externos. Os lubrificantes internos atuam reduzindo o atrito entre as moléculas e melhorando o fluxo. Já os lubrificantes externos reduzem o atrito em nível macroscópico entre o polímero e o equipamento [33].

Em 1994, a Organização Sueca de Inspeção de Produtos Químicos, KEMI, publicou um relatório que iniciou a discussão sobre o uso dos óleos com alto teor de compostos aromáticos em bandas de rodagem. Esses óleos aromáticos têm um alto teor de compostos policíclicos aromáticos. De acordo com o Jornal Oficial da União Europeia, os principais hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são: benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e dibenzo[a,h]antraceno. Os óleos de diluição não podem ser colocados no mercado nem utilizados na produção de pneumáticos ou partes de pneumáticos se contiverem mais de 1 mg/kg (0,0001% em massa) de benzo[a]pireno, ou mais de 10 mg/kg (0,001% em massa) da soma de todos acima citados, onde muitos dos quais são identificados como carcinogênicos. A União Europeia define na diretiva 67/548/EEC [34] que esses óleos têm de ser rotulados com a frase de risco R45: podem causar câncer. Durante o uso, os pneus dos automóveis de passageiros perdem até 2 kg, e pneus de caminhões até 12 kg da sua massa por abrasão, o que corresponde a aproximadamente 20% do pneu. A maior parte do material desgastado é disperso no chão próximo às estradas, e removido com o escoamento superficial, contaminando corpos hídricos superficiais e subterrâneos [35]. A Europa, através desta diretiva, definiu a partir de 1º de janeiro de 2010 que as empresas fabricantes de pneumáticos devem reduzir as quantidades de óleos com alto teor de PCA, a fim de evitar a introdução deste material nocivo no meio ambiente [36].

Avaliando também a preocupação em reduzir materiais provenientes do petróleo, verifica-se o fato de ser quase unânime na literatura que esse combustível fóssil, enquanto não-renovável, irá se esgotar, já que há uma tendência de crescimento contínuo do consumo, a uma taxa média de 3% ao ano no mundo desde 1985 [37]. Dado que as reservas mundiais de petróleo totalizam 1.147,80 bilhões de barris e o consumo anual deste combustível fóssil está estimado em 80 milhões de barris/dia, chega-se à conclusão que as reservas mundiais de petróleo se esgotarão por volta do ano de 2046 [38]. Por outro lado, é de se prever que antes do esgotamento das reservas, o preço do petróleo ficará tão elevado que a utilização de seus derivados não será mais interessante, denotando uma necessidade da obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a sua substituição.

Neste contexto, os óleos vegetais surgem como uma nova família de óleos plastificantes/lubrificantes que vem sendo estudada para ser utilizada em compostos elastoméricos, visto a crescente demanda por produtos ecologicamente corretos. Estes óleos são de fonte renovável, a maioria não tóxica, biodegradáveis, produzindo menos resíduos, menor custo de produção e processamento. Na literatura são descritos alguns estudos com óleo de palma [39-41], óleo de mamona e óleo de soja [35, 42] em aplicações de compostos elastoméricos. O trabalho anteriormente realizado no grupo [25] demonstrou no conjunto dos resultados obtidos que o óleo proveniente de fonte vegetal (estrutura típica de ácido carboxílico aromático (ácido anacárdico)) pode ser utilizado em substituição ao óleo naftênico sem afetar adversamente as propriedades reométricas e físico-mecânicas do artefato. A utilização do mesmo em uma formulação para banda de rodagem para pneus de automóvel ocasionou em uma redução do teor de lubrificante em 50%.

No trabalho de Ismail *et al.* [39], foi observado que os ácidos carboxílicos presentes no óleo de palma atuam retardando o início da vulcanização e aumentando também os valores de torque mínimo (M_L) e torque máximo (M_H) das composições. Em relação às propriedades

mecânicas, foi constatado um aumento no módulo a 100% e 300% de alongamento, na dureza Shore A, na tensão de ruptura e na resistência ao rasgamento, com o aumento dos ácidos carboxílicos presentes nas composições em função do aumento da densidade de ligações cruzadas e rigidez molecular.

Em estudo realizado por Sirqueira *et al.* [43], o óleo vegetal modificado foi utilizado na substituição do dioctilftalato (DOP) em borracha nitrílica pré-plastificada. O uso de 50% de óleo vegetal reduziu o tempo de vulcanização dos compostos, melhorou a processabilidade e diminuiu o consumo de energia, facilitando a incorporação de aditivos (principalmente cargas reforçantes como o negro de fumo), além de manter as propriedades mecânicas semelhantes às da borracha pré-plastificada com DOP.

A caracterização de compostos de borracha natural (NR) com a utilização de diversos óleos vegetais (óleo de soja, mamona, etc.) em comparação com óleos aromáticos, naftênicos e parafínicos e com baixos teores de PCA foi realizada por Dasgupta *et al.* [35, 36, 42]. Os autores indicam que a adição destes óleos afetou o sistema de vulcanização das composições, apresentando menores valores de M_L , M_H e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) em relação aos compostos com óleos derivados do petróleo. As propriedades mecânicas, principalmente com o uso do óleo de soja, apresentaram redução no módulo a 100% e 300% de alongamento, na tensão de ruptura e na dureza Shore A. Consequentemente, o alongamento na ruptura sofreu um aumento em função da maior mobilidade das cadeias do elastômero provocada pelo uso destes óleos vegetais.

Em 2014, Gujel *et al.* [29, 30] também utilizaram óleo de soja como lubrificante em uma formulação de perfil automotivo de EPDM e observaram que as características de cura foram afetadas levando a um menor t_{90} quando utilizado o óleo lubrificante proveniente da soja.

2.2.4 Cargas em compostos de borracha

As cargas são materiais adicionados à borracha visando aumentar características mecânicas e físicas, modificar propriedades de processo e reduzir o custo. O uso de cargas é de primordial importância para a obtenção das propriedades desejadas aos compostos curados. A diversidade de cargas utilizadas em compostos de borracha é grande e elas podem ser divididas em cargas de reforço, semi-reforçantes e de enchimento, como mostra a Figura 3 [44].

Uma carga reforçante aumenta a dureza, a tensão na ruptura, o módulo, a resistência ao rasgamento e ao desgaste de um composto. Incluem-se em cargas reforçantes a maior parte dos negros de fumo, as sílicas, alguns silicatos sintéticos e, em menor grau, alguns tipos especialmente tratados de caulim e carbonato de cálcio [16, 17].

A característica de reforço de uma carga depende, principalmente, da área superficial e do tamanho de partícula; quanto menor o tamanho da partícula, maior será o reforço em função do aumento da área superficial. O negro de fumo (NF) é obtido a partir da combustão incompleta de derivados do petróleo. É composto de um arranjo complexo de partículas esféricas, cujo diâmetro varia de 10 a 90 nm. Estas partículas existem em várias formas de agregação, dependendo do processo de fabricação.

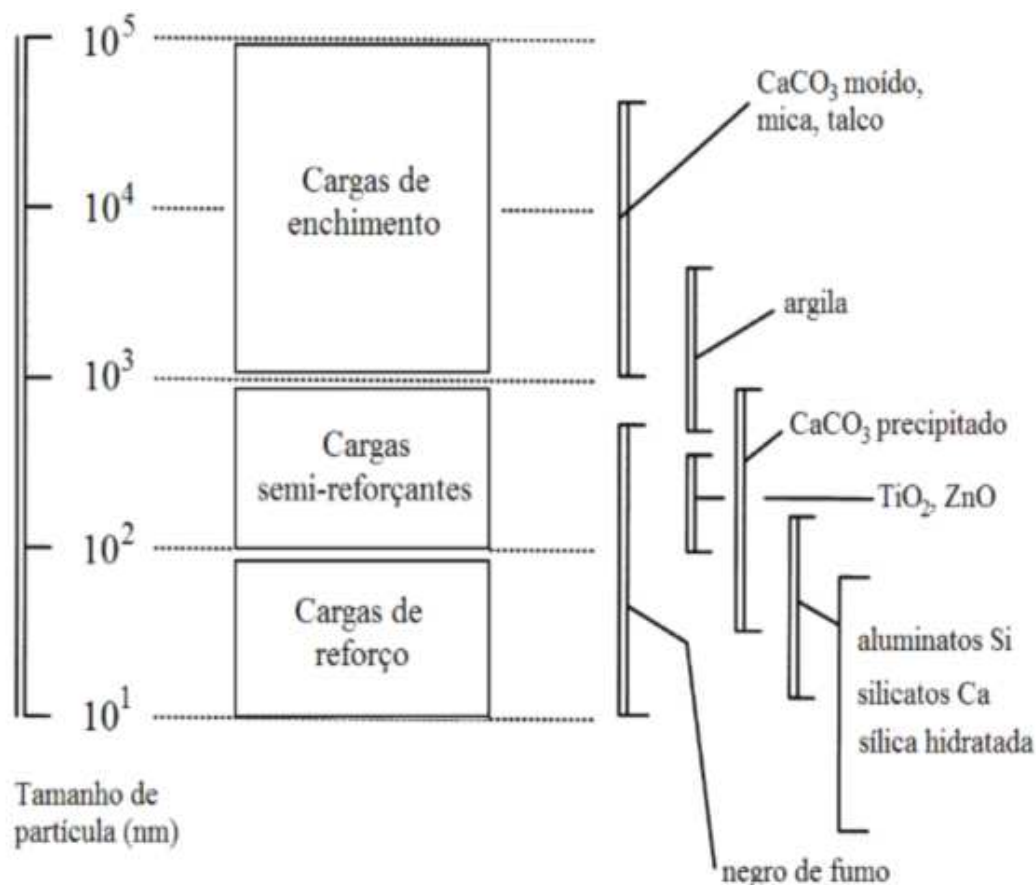


Figura 3: Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas. Adaptado de [44].

O negro de fumo pode ser organizado em três tipos de arranjos: partícula, agregado e aglomerado, conforme ilustra a Figura 4. O agregado é um arranjo de partículas esféricas de carbono que se fundiram e foram unidas por ligações químicas, e são a menor forma de um dado tipo de negro de fumo que pode ser disperso em um elastômero. Além disso, é o tamanho da partícula ao lado da estrutura do agregado que são responsáveis pelo efeito reforçante da carga [44]. A combinação de agregados os quais estão unidos por interações secundárias é denominado de aglomerado. O tamanho e a forma do agregado determinam a estrutura do negro de fumo, podendo ser classificada em i) alta estrutura, em que os agregados são constituídos por diversas partículas primárias com ramificações e encadeamentos

significativos, e ii) baixa estrutura, onde os agregados são formados por pequena quantidade de partículas primárias [45].

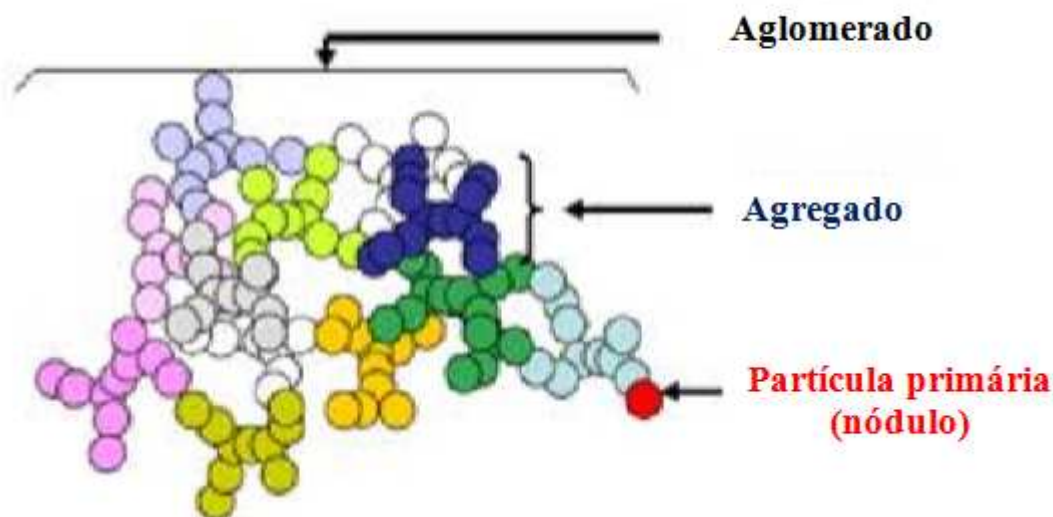


Figura 4: Esquema da estrutura do negro de fumo [45].

Os negros de fumo possuem compatibilidade com a maioria dos polímeros naturais e sintéticos, apresentando boa dispersão. Quatro formas podem ser reconhecidas para agregados de negro de fumo: esfera, elipse, linear e ramificada. Embora algumas correlações possam ser esperadas entre tais aspectos estruturais e a capacidade de reforço da carga, não há relação singular entre um tipo particular de forma do agregado e a classificação padrão do negro de fumo. Além disso, várias formas podem coexistir em um dado tipo de negro de fumo [44]. A Figura 5 ilustra as dimensões relevantes nas interações borracha-carga, utilizando dimensões típicas para a sílica, negro de fumo e para as cadeias do elastômero [44].

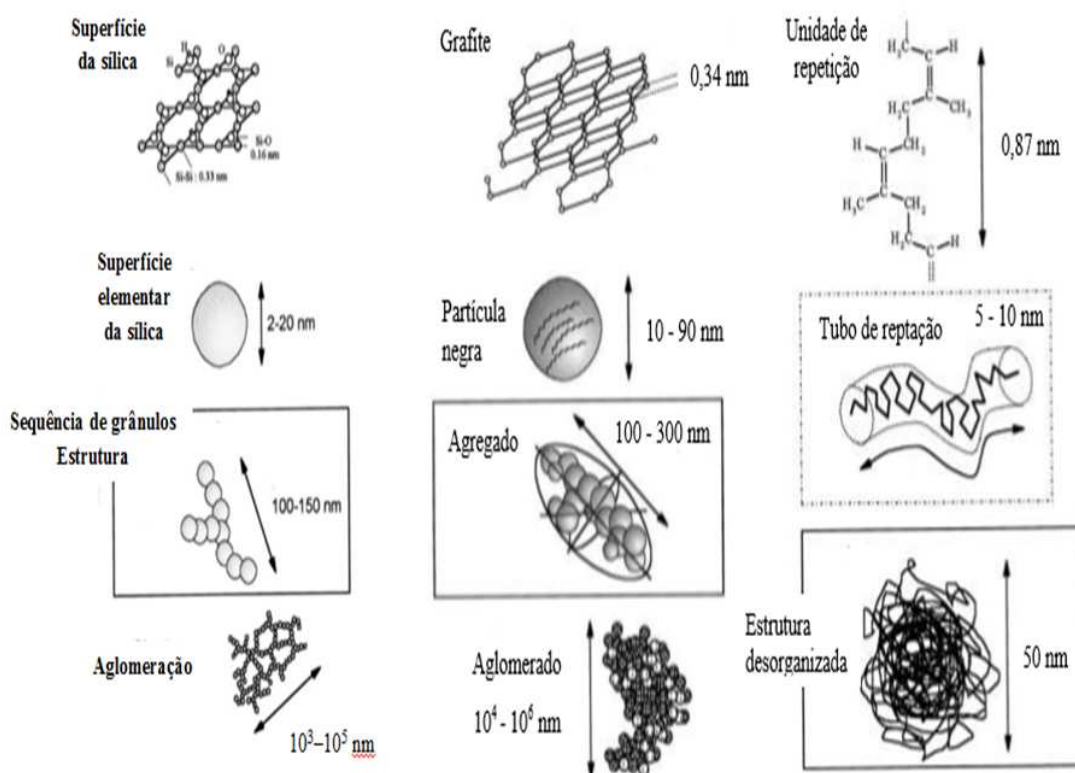


Figura 5: Dimensões relevantes nas interações borracha-carga. Adaptado de [44].

O caráter de reforço do negro de fumo está relacionado ao tamanho da partícula elementar e à estrutura do agregado, essencialmente. A classificação ASTM (*American Society for Testing and Materials*) do negro de fumo reflete a importância da sua estrutura, como mostrado na Tabela 1. Todos os negros de fumo são classificados com respeito a quatro caracteres, Nxyz, onde N significa ‘cura normal’, ou seja, a carga não interfere na química de vulcanização, e xyz são três dígitos que descrevem o caráter de reforço. O primeiro dígito, x, se refere ao tamanho médio típico da partícula elementar conforme ASTM D1765-13 [19] e é inversamente proporcional à área específica média. Os outros dois dígitos, yz, formam um número que descreve a estrutura do agregado: quanto mais alto yz, mais complexa é a estrutura do agregado e por isso seu caráter de reforço é maior [17].

Tabela 1: Classificação do negro de fumo. Adaptado de [42].

<i>Classificação Nxyz</i>	<i>ASTM D1765-13</i>
<i>X</i>	<i>Tamanho médio da partícula elementar (nm)</i>
0	1-10
1	11-19
2	20-25
3	26-30
4	31-39
5	40-48
6	49-60
7	61-100
8	101-200
9	201-500

A sílica (SiO_2) é obtida a partir da areia após sucessivos tratamentos físico-químicos e apresenta uma geometria complexa semelhante ao negro de fumo, podendo ser obtida por precipitação ou por reação pirogênica. Tanto a sílica precipitada quanto a pirogênica exibe uma geometria similar e complexa de partículas elementares esféricas, agregados e aglomerados [46]. A sílica pirogênica é a que oferece partículas de menor tamanho e, conseqüentemente, maior grau de reforço. Ela é produzida pela alta temperatura de hidrólise do tetracloreto de silício, processo que resulta em uma sílica mais pura, com baixos teores de silanol e água. No entanto, problemas de processo e o alto custo limitam seu uso ao mercado de compostos de silicone e outros elastômeros especiais [47].

Desta forma, a sílica precipitada está recebendo maior atenção e, atualmente, está sendo utilizada para produção dos chamados pneus verdes [46], uma vez que essa carga

também melhora as propriedades dinâmicas e diminui a geração de calor [48]. A forma de obtenção parte da areia de estrutura cristalina que é submetida a uma reação química com hidróxido de sódio, dando origem ao silicato de sódio suspenso em água. Posteriormente, passa por um processo de precipitação, limpeza, filtração e secagem [47].

Em função do processo de produção, essas cargas apresentam diferentes características, incluindo o tamanho de partícula e área superficial. As superfícies elementares da sílica estão unidas por ligações químicas para formar uma estrutura de grânulos (ou agregados) com dimensões na faixa de 50-500 nm [44].

Com a introdução da sílica como carga reforçante, no início da década de 1990, a tecnologia dos pneumáticos avançou, melhorando propriedades como resistência ao rolamento e aderência no molhado. A sílica atribui à borracha um grau de reforço menor do que o negro de fumo, devido a sua fraca interação com o polímero. Isso ocorre em função da presença de grupos silanol (Si-OH) em sua superfície. Os grupos silanol atribuem à superfície da sílica uma alta energia superficial e um caráter polar que dificulta a sua dispersão, gerando um produto final com propriedades físicas inferiores quando comparado ao negro de fumo. Para solucionar esse problema, a superfície dessa carga passou a ser tratada com agentes de acoplamento, reduzindo assim a energia livre superficial e permitindo uma melhora na sua dispersão [44].

A reação primária das moléculas de silano com os grupos silanol presentes na superfície da sílica ocorre em duas etapas, conforme é mostrado nas Figuras 6 e 7 para o silano TESPT (bis(trietoxisililpropil) tetrasulfeto).

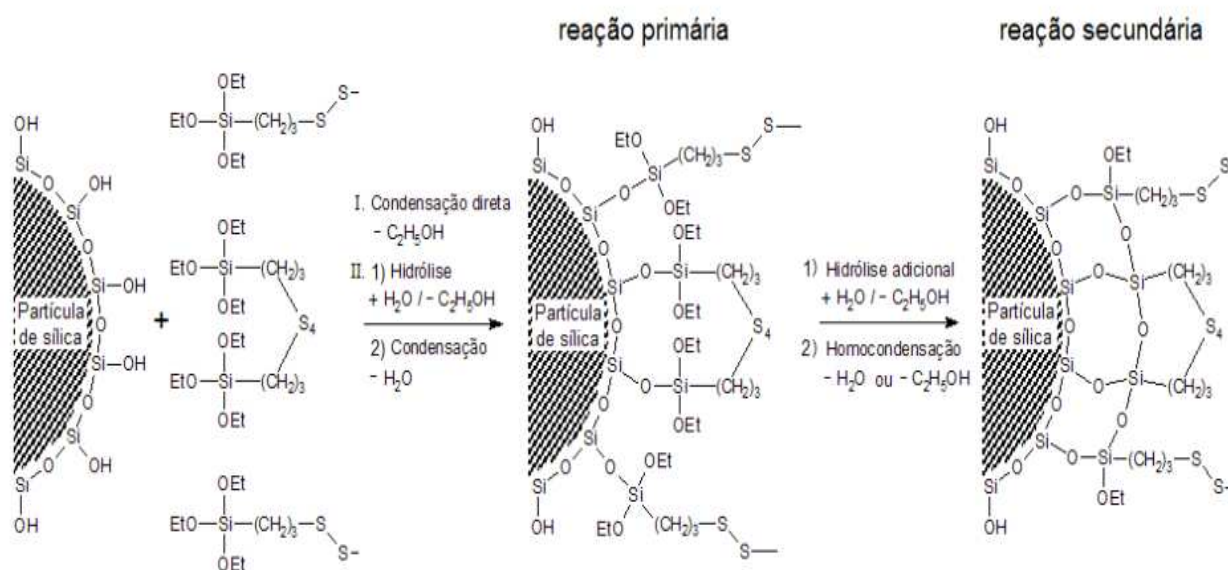


Figura 6: Representação esquemática das reações primária e secundária da sílica com o silano bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (TESPT) [47].

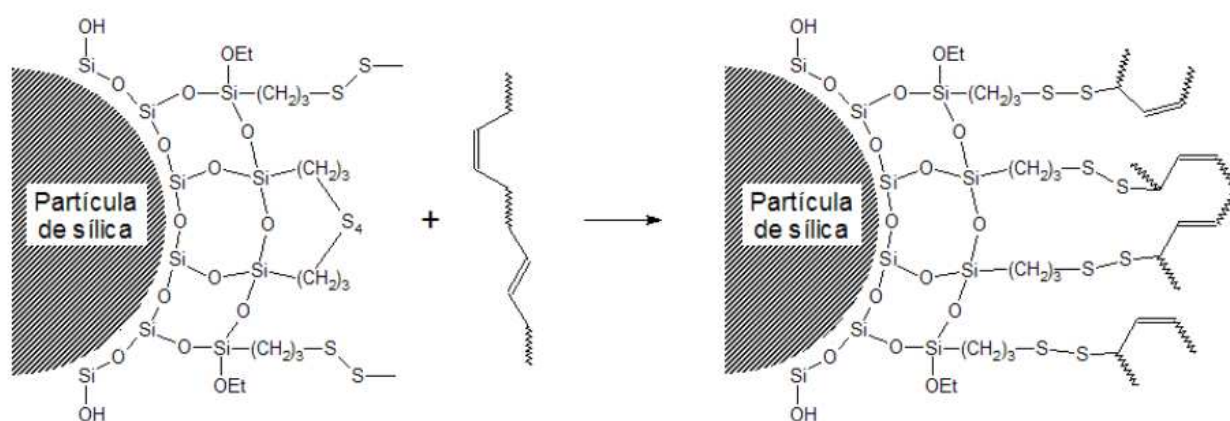


Figura 7: Representação esquemática da reação do silano bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (TESPT) com um polímero insaturado [47].

A 1ª rota envolve a condensação direta dos grupos etoxi do silano com os grupos silanol da sílica, gerando etanol como subproduto; a outra ocorre através de uma etapa preliminar de hidrólise de grupos etoxi, seguido por uma reação de condensação com os grupos silanol. O fato da velocidade de silanização ser influenciada pelo pH e umidade do meio é um indicativo de que a etapa de hidrólise esteja realmente envolvida.

A reação secundária, denominada de reticulação transversal, consiste de uma reação de condensação entre as moléculas de silano adjacentes, já ligadas à superfície da sílica, com liberação adicional de etanol. Esta reação é cerca de 10 a 20 vezes mais lenta do que a primária e requer a presença de água para ocorrer, haja vista a requerida etapa preliminar de hidrólise. Durante a reação de vulcanização ocorre a formação de um intermediário polisulfídico pela reação do organossilano já ligado à sílica com o acelerador [49-53].

2.2.5 Os resíduos agroindustriais

O setor agrícola do Brasil é muito expressivo, portanto o país é um grande produtor de resíduos oriundos dessa atividade. O arroz (*Oryza sativa L*) precisa ser beneficiado para ser consumido. O beneficiamento consiste principalmente na remoção da casca e no polimento dos grãos. Pode-se afirmar que do arroz tudo se pode aproveitar: os grãos limpos para alimentação e as cascas para a produção de energia e sílica, obtida a partir dos resíduos sólidos do processo de combustão das cascas.

O arroz está entre os cereais mais consumidos do mundo. O Brasil é o nono maior produtor mundial, a produção está distribuída nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso. O cultivo de arroz irrigado, praticado na região Sul do Brasil contribui, em média, com 54% da produção nacional, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor brasileiro. Em Santa Catarina, o plantio por meio do sistema pré-germinado responde pelo segundo lugar na produção do grão irrigado, com 800 mil toneladas anuais. As projeções de produção e consumo de arroz, avaliadas pela Assessoria de Gestão Estratégica do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), mostram que o Brasil vai colher 14,12 milhões de toneladas de arroz na safra 2019/2020. Este valor equivale ao aumento anual da produção de 1,15% nos próximos anos. O consumo deverá crescer a uma taxa média anual de 0,86%, alcançando 14,37 milhões de toneladas em 2019/2020. Assim, a

importação projetada para o final do período é de 652,85 mil toneladas. A taxa anual projetada para o consumo de arroz nos próximos anos de 0,86% está pouco abaixo da expectativa de crescimento da população brasileira [54]. A produção desse cereal estabelece um volume muito grande de resíduos, principalmente das cascas e, desse modo, torna-se um resíduo passível de aproveitamento como fonte biológica de sílica.

Para Cortez e Lora [55] deve-se levar em conta que os resíduos de algumas culturas não são devidamente aproveitados por falta de tecnologias adequadas, embora alguns já encontrem aplicações, como por exemplo, os resíduos de milho e de mandioca que são utilizados como ração animal. A tendência do aproveitamento integral de resíduos é uma necessidade cada vez maior na indústria moderna, devido à crise energética mundial e à busca de fontes alternativas de energia renovável. Neste sentido, as cascas residuais oriundas dos engenhos de beneficiamento de arroz vêm sendo utilizadas como combustível, visando o aproveitamento energético. Quando não queimadas, são descartadas no meio ambiente, em terrenos baldios ou em mananciais, provocando poluição ambiental [56].

A casca de arroz é um resíduo muito atraente devido ao seu elevado poder calorífico que possibilita a geração de energia. Do processo de queima das cascas de arroz sobram, ainda, as cinzas, cujo destino está em aberto. A casca de arroz é o resíduo vegetal que mais produz cinzas quando queimada. Essas cinzas, por serem compostas basicamente de sílica, podem ser utilizadas como matéria-prima na elaboração de diversos materiais, em diferentes ramos industriais, tais como o da construção civil, cerâmica e de vidros, a um custo reduzido. Nos últimos anos, tem-se investido cada vez mais em pesquisas para transformação das cinzas de casca de arroz, até então consideradas resíduos industriais, em subproduto de interesse comercial.

O processo de produção da cinza da casca de arroz (CCA) consiste basicamente na queima da casca de arroz em leito fluidizado a 700°C, seguido de micronização, obtendo-se

assim a CCA na coloração escura (Figura 8a). Os resíduos gerados por este processo são hidróxido de sódio e água. A cinza da casca de arroz tratada (CCAT) também é obtida pela queima em leito fluidizado na temperatura de 700 °C, seguida pelo processo de micronização, tendo como etapa adicional o tratamento com ácido sulfúrico, obtendo-se assim a CCAT na coloração branca (Figura 8b). Os resíduos gerados por esta etapa adicional são o sulfato de sódio e água. A CCA e a CCAT apresentam aproximadamente em sua composição 90% de sílica, 5% de resíduo de carbono e os demais 5% são impurezas (óxido de potássio (K_2O), pentóxido de fósforo (P_2O_5) entre outros).



Figura 8: Imagem da (a) CCA e (b) CCAT.

Chandrasekhar *et al.* [57] abordaram, em um artigo de revisão, o processamento, as propriedades e aplicações da sílica ativa obtida de casca de arroz. Eles concluíram que as cascas de arroz são um resíduo agrícola que pode ser fonte de muitos materiais baseados em sílica. Ressaltaram que a sílica ultrafina essencialmente amorfa e com elevada pureza química pode ser obtida a partir de tratamento ácido e combustão controlada das cascas de arroz. Dentre as muitas utilizações, afirmam que a sílica pode atuar como carga em polímeros e como aditivo na fabricação de concreto de alto desempenho.

Alguns pesquisadores [58] investigaram a extração de sílica pura a partir da casca de arroz. A sílica gel, ou pó de sílica, pode ser obtido a partir de cinza de casca de arroz por um método simples que consiste em submeter cascas de arroz a um tratamento químico, geralmente utilizando ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, seguida por aquecimento que varia de 600 a 800 °C, dependendo do processo. A partir destes processos pode-se obter uma sílica de alta pureza, variando de 99,5 a 99,7% de SiO₂ e com área superficial elevada, caracterizando uma boa reatividade. Uma patente de processo de extração de sílica contida na casca e na planta de arroz foi depositada no INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) em nome de Souza *et al.* [59]. Della *et al.* [60] obtiveram cinzas com cerca de 97% de SiO₂ e observaram que a cinza apresentava características refratárias, indicativo de um material em potencial para fabricação de tijolos refratários como os necessários em fornos siderúrgicos.

A cinza de casca de arroz pode ser utilizada como carga de reforço em compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para promover melhores propriedades mecânicas como tensão, dureza, alongamento e acréscimo de massa fornecendo, assim, um composto de borracha com melhor desempenho. Um dos primeiros trabalhos sobre o uso de cinzas de casca de arroz como carga em polímeros foi reportado em 1975 por Haxo e Mehta [61]. Entretanto, Ishak e Bakar em 1995 [62] foram os primeiros que sugeriram a utilização tecnológica de cinzas de casca como carga de borracha. Eles usaram cinzas de casca de arroz nas variedades branca e preta como carga em borracha natural epoxidada, e observaram que a cinza branca exibiu melhores propriedades físicas em relação à preta, mas inferior quando comparada com cargas comerciais como negro de fumo e sílica. Dependendo de como a cinza é gerada, duas variedades são produzidas, as quais diferem principalmente no percentual em sílica. A cinza branca origina-se a temperaturas maiores e é quase totalmente composta por sílica, enquanto a cinza preta, formada a temperaturas mais baixas, contém,

além da sílica, uma boa quantidade de material orgânico. Em outro trabalho [63], um aumento do teor de cinzas de casca de arroz como carga numa blenda polimérica formada por borracha natural e polietileno de baixa densidade resultou na redução da resistência à tração, alongamento e na densidade, porém no aumento da dureza e do módulo de elasticidade. Com a adição de um compatibilizante (poli(propileno-etileno-ácido acrílico)), observou-se um aumento na resistência à tração, dureza e alongamento, mas uma redução na densidade.

Em estudos recentes de Costa *et al.* [64], a cinza da casca de arroz foi utilizada para fins de comparação com duas cargas comerciais, sílica precipitada (Zeosil-175) e negro de fumo (N762). Foi observado que a adição da cinza da casca de arroz às composições de NR, em comparação às outras cargas utilizadas, aumentou a velocidade de reticulação e diminuiu a energia de ativação da vulcanização. Wanvimon *et al.* [12] estudaram os efeitos da aplicação da CCA como carga de enchimento em compostos de NR. Os resultados mostraram que a CCA diminuiu a resistência à tração e ao rasgamento e melhorou a propriedade de resiliência quando comparado à sílica e ao negro de fumo. Os autores concluíram que a CCA pode ser utilizada como uma carga de enchimento para artefatos de menor exigência técnica.

2.3 Avaliação do desempenho de composições de bandas de rodagem

A União Europeia possui um regulamento em vigor desde novembro de 2012 que obriga fabricantes de pneus novos a informarem ao consumidor a eficiência dos pneumáticos, considerando avaliações de níveis de aderência no molhado, resistência ao rolamento e ruído. As informações são disponibilizadas por um sistema de etiquetagem, semelhante à Figura 9, com classificação de A até G para os dois primeiros parâmetros e níveis de decibéis (dB) para a avaliação de ruído, reunindo de forma sucinta requisitos como consumo de combustível, segurança e conforto. No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

(INMETRO) através do regulamento 544/12 estipula que a partir de outubro de 2016 os pneus fabricados ou importados devam ser etiquetados [65, 66].

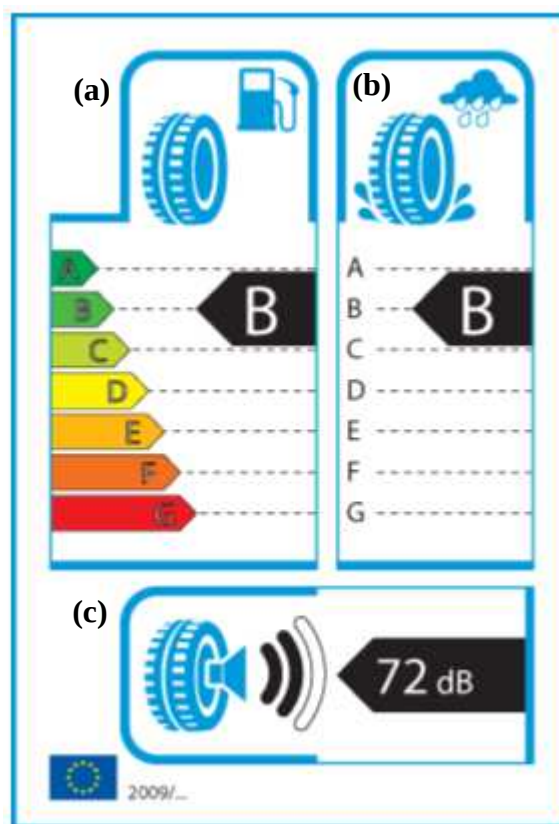


Figura 9: Etiquetagem de pneu: (a) resistência ao rolamento, (b) aderência no molhado e (c) ruído [63].

O principal problema que se quer resolver ou minimizar com um programa de etiquetagem para pneus é o baixo desempenho destes quanto à resistência ao rolamento (RR) ou a baixa evolução da sua melhora, o que ocasiona desperdício no consumo de combustível, trazendo prejuízo para o consumidor e impacto negativo ao meio ambiente, uma vez que ao se consumir mais combustível, emite-se mais CO₂ [65, 66]. Pelos dados do DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito e ABR – Associação Brasileira de Recauchutadores – a frota brasileira de veículos comerciais em 2012 era de 5,4 milhões de veículos, responsáveis pelo consumo de 51,4 bilhões de litros de diesel e 8 milhões de pneus comerciais reformados. Ou seja, 8 milhões de pneus de carga tem sua banda de rodagem substituída anualmente. De

acordo com o IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change* – a queima de 1 kg de óleo diesel gera 3,1 kg de CO₂, ou 2,7 kg de CO₂ por litro. Com base nos dados do DENATRAN e ABR sobre a frota e o consumo no Brasil, a redução de 1% no consumo de diesel representaria 513,9 mil litros economizados e 1,4 bilhões de CO₂ a menos lançados na atmosfera [67].

A avaliação do desempenho de composições de bandas de rodagem é geralmente realizada através das propriedades dinâmico-mecânicas do composto elastomérico. O comportamento viscoelástico dinâmico de elastômeros com carga em função da amplitude de deformação é conhecido como efeito Payne, e está ilustrado na Figura 10. Segundo o modelo de Payne, o reforço é o somatório das contribuições do efeito da rede de borracha sem carga, do efeito hidrodinâmico da carga e das interações borracha-carga e carga-carga. A contribuição da rede da borracha sem carga depende da natureza estrutural do polímero, bem como da densidade de ligações cruzadas [44, 68]. O efeito hidrodinâmico está relacionado com a grandeza da deformação, resultante da dispersão das partículas da carga na borracha, considerando que a carga é a fase rígida que não pode ser deformada. O efeito da interação da carga-polímero é atribuído à morfologia, à carga e à natureza química da matriz, e compreende interações secundárias (Van der Waals), bem como ligações químicas ou uma mistura de ambas.

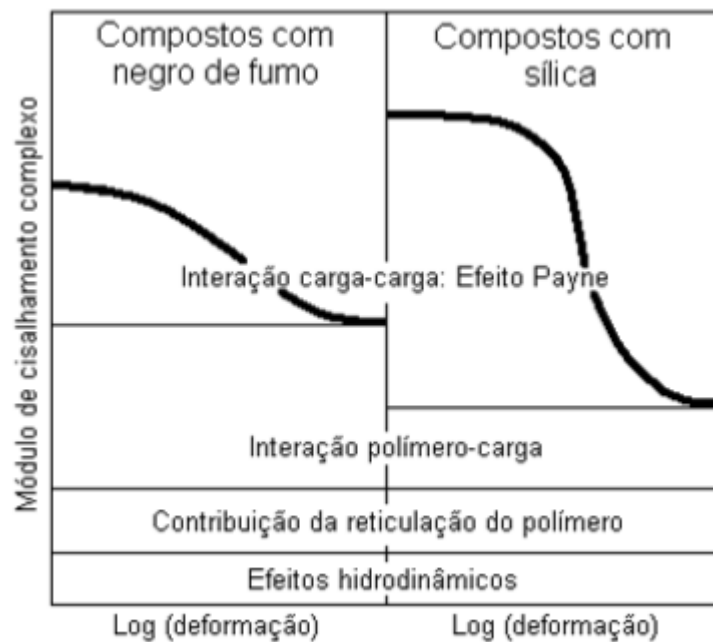


Figura 10: Efeitos contribuintes para o módulo de cisalhamento de artefatos de borracha reticulada contendo negro de fumo ou sílica como carga de reforço [68].

A diferença $\Delta G'$ entre o módulo elástico em baixas deformações (G'_0) e em altas deformações (G'_∞) é uma quantificação do efeito Payne atribuída à estrutura da rede de carga, e pode ser entendida como interações carga-carga presentes nos agregados (forças de Van der Waals) que são quebradas em altas deformações [68, 69].

Conforme já foi mencionado anteriormente, o desempenho de um pneumático está relacionado às propriedades dinâmico-mecânicas do composto da banda de rodagem. Quando é fornecida certa quantidade de energia a este material, parte dela é armazenada elasticamente e parte é dissipada sob a forma de calor. O fornecimento de energia a um material viscoelástico pode ser modelado como uma deformação de cisalhamento senoidal $\gamma(t)$ de frequência angular ω (Equação 1). A tensão de resposta $\sigma(t)$ (Equação 2) também é senoidal, mas está fora de fase em relação à deformação:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \text{Equação 1}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin(\omega t) \cdot \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \cdot \sin(\delta) \quad \text{Equação 2}$$

onde γ_0 é a amplitude de deformação máxima, σ_0 é a tensão de resposta à máxima deformação, t é o tempo e δ é o ângulo de fase. O ângulo de fase é ilustrado graficamente na Figura 11.

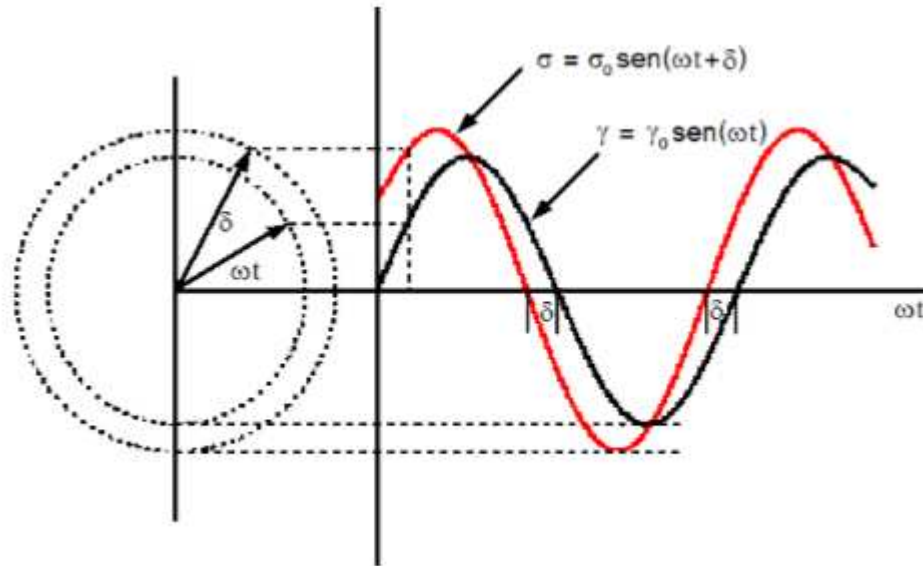


Figura 11: Ilustração do ângulo de fase (δ) para o atraso da tensão de resposta na deformação senoidal [67].

A tensão de cisalhamento pode ser separada em duas contribuições, uma em fase e outra 90° fora de fase com a deformação. As duas componentes podem ser descritas pela definição de dois módulos:

$$G' = (\sigma_0/\gamma_0) \cdot \cos(\delta) \quad \text{Equação 3}$$

$$G'' = (\sigma_0/\gamma_0) \cdot \sin(\delta) \quad \text{Equação 4}$$

onde G' é a componente em fase e G'' a componente fora de fase com a deformação dinâmica. A correlação entre tensão e deformação dinâmica é expressa pela combinação das Equações 3 e 4, conforme segue:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G' \cdot \sin(\omega t) + G'' \cdot \cos(\omega t)] \quad \text{Equação 5}$$

As duas componentes são as partes real e imaginária do módulo de cisalhamento G^* , quando descrito sob a forma complexa:

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Equação 6}$$

Onde G' é o módulo de armazenamento ou elástico e G'' é o módulo de perda ou viscoso. O ângulo de fase pode então ser definido em função destes dois módulos:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad \text{Equação 7}$$

Ambos os módulos dependem da temperatura e frequência da deformação aplicada, sendo esta dependência o resultado do nível de mobilidade das cadeias poliméricas e seus segmentos. A Figura 12 mostra a dependência na temperatura dos módulos de perda e armazenamento, bem como da tangente de perda ou fator de amortecimento ($\tan \delta$), para um composto vulcanizado de SBR 715, sem carga [70].

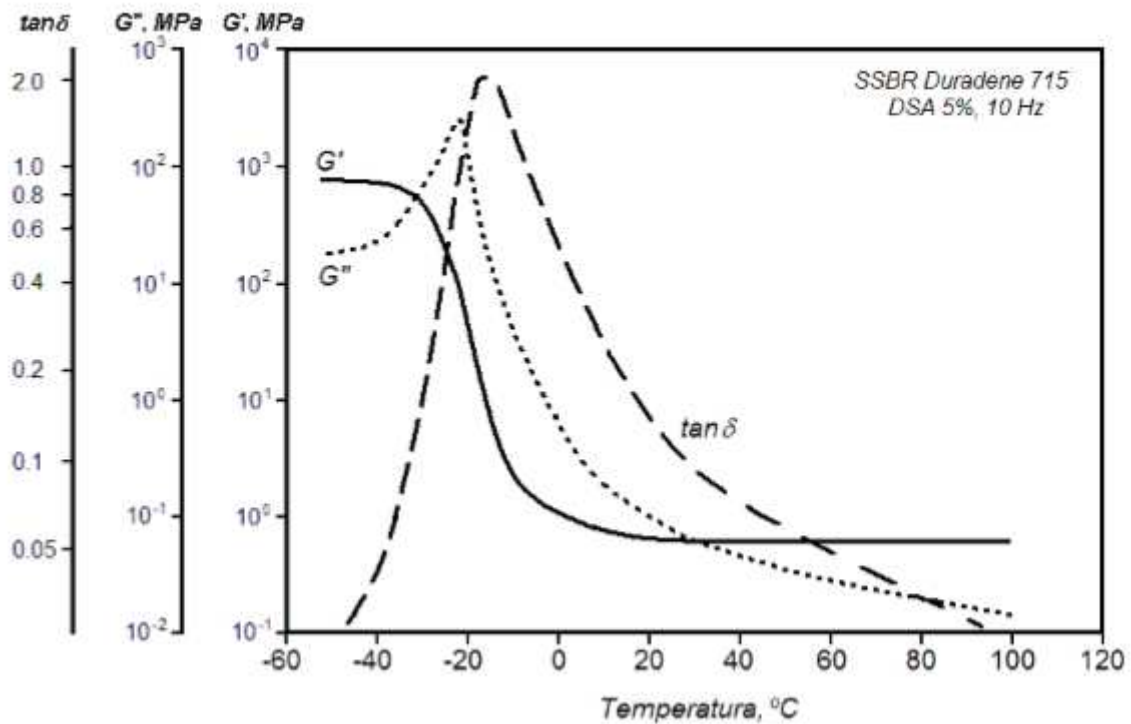


Figura 12: Parâmetros dinâmicos em função da temperatura para um composto vulcanizado de SBR 715 sem carga [68].

Em temperaturas suficientemente baixas, o valor de $\tan \delta$ é muito baixo em função de que a viscosidade da borracha é muito elevada e o volume livre no polímero é tão pequeno que o movimento dos segmentos de cadeia do polímero é grandemente dificultado na escala de tempo envolvida no experimento dinâmico (frequência). Isto resulta em uma dissipação de energia muito baixa e, portanto, uma baixa histerese. Sob estas condições o polímero se encontra no estado vítreo, com um módulo elástico muito elevado.

O movimento dos segmentos de cadeia aumenta com a elevação da temperatura. Quando a temperatura atinge certo nível, o volume livre do polímero aumenta mais rapidamente do que a expansão de volume das moléculas, facilitando o movimento segmental. A partir deste ponto, o qual é conhecido como temperatura de transição vítrea, T_g , a viscosidade do polímero cai muito rapidamente e as acomodações moleculares ocorrem com maior facilidade, de forma que o módulo elástico diminui e a dissipação de energia entre as moléculas do polímero aumenta, resultando em elevada histerese [70, 71].

As deformações cíclicas do composto de banda de rodagem, devido à rotação e frenagem, podem ser aproximadas com um processo de energia fornecida constante, porém envolvendo diferentes temperaturas e frequências. A razão entre a energia perdida em cada ciclo na forma de calor (G'') e a armazenada (G') representa o fator de perda, $\tan \delta = G''/G'$. As variáveis G' e G'' e portanto a $\tan \delta$ são fortemente dependentes da temperatura e da frequência da deformação aplicada [72, 73].

Através da curva de $\tan \delta$ é possível fazer inferências sobre as propriedades mais importantes de compostos de banda de rodagem, como pode ser observado na Figura 13 [70, 71], onde estão ilustradas (através das setas) as propriedades ideais de um pneumático.

Assim, a resistência ao rolamento está relacionada ao movimento do pneu como um todo, correspondendo a uma deformação com frequências de 10-100 Hz e temperatura

de 50-80 °C [1, 70]. Do ponto de vista das propriedades viscoelásticas, espera-se que um material que apresente um baixo valor de $\tan \delta$ no intervalo de temperatura de 30-70 °C proporcione uma baixa resistência ao rolamento. Quando comparada com as demais partes constituintes do pneu, a banda de rodagem contribui com 58% na resistência ao rolamento.

No caso da derrapagem ou aderência no molhado, a tensão é gerada pela resistência da superfície da pista ao movimento da banda de rodagem em contato com ela. Esse movimento tem relação com a rugosidade da pista, relacionado em torno de 10^4 a 10^7 Hz, à temperatura ambiente. Essas frequências são muito elevadas para avaliar este parâmetro experimentalmente. Por essa razão é aplicado o princípio da equivalência tempo-temperatura para reduzi-las a um nível mensurável, correspondendo à temperatura na faixa de 0-30 °C [1, 70]. Um composto ideal também deveria demonstrar elevada histerese a temperaturas mais baixas, de forma a se obter elevada resistência a derrapagens e aderência em pista molhada [1, 70, 71].

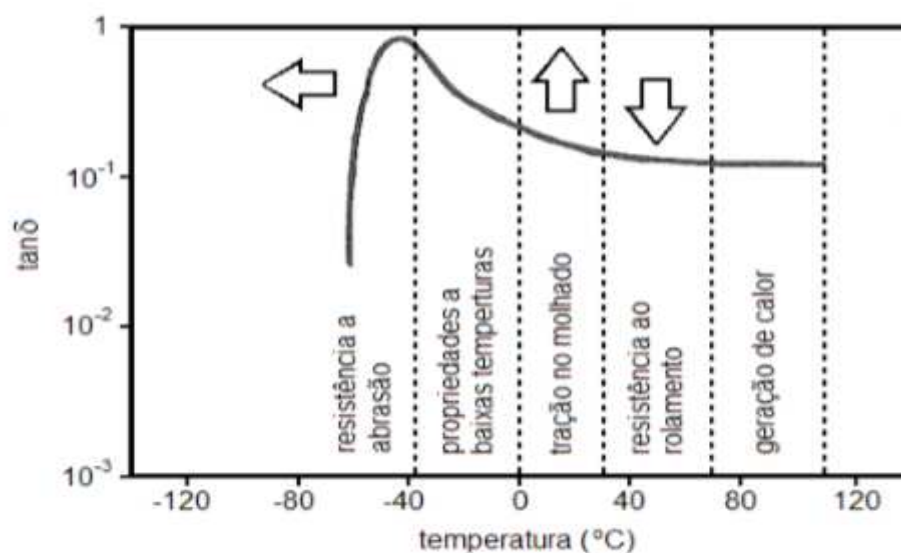


Figura 13: Avaliação do desempenho desejado de um pneumático através do $\tan \delta$. Adaptado de [68].

3 MÉTODOS E TÉCNICAS

3.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho estão apresentadas abaixo.

- A borracha natural utilizada foi do tipo SMR 5 L (Metalco Company Limited);
- óxido de zinco (Votorantim), com teor de zinco de 80%;
- zinco orgânico (LT Químicos) caracterizado em trabalho anterior [25, 26] e apresentou estrutura típica de um carboxilato de zinco aromático com teor de Zn de 33%;
- óleo vegetal extraído da casca da castanha do caju (Embacaps) caracterizado em trabalho anterior [25, 26], com estrutura típica de ácido carboxílico aromático (ácido anacárdico). O óleo naftênico (Nynas Brasil Ltda). Ambos os óleos foram caracterizados em trabalho anterior [25, 26] e apresentaram efeito de lubrificante externo na matriz elastomérica;
- negro de fumo N-330 com área superficial de $75 \text{ m}^2/\text{g}$ (Birla Carbon). Como substitutos ao negro de fumo foi utilizada sílica precipitada Zeosil 185 GR (Solvay), cinza da casca de arroz (CCA) e cinza da casca de arroz tratada (CCAT) (ECOSIL);
- agente de acoplamento TESPT – silano tetrasulfeto bis(trietoxisililpropil) (Struktol);
- agentes de vulcanização; enxofre (Basile Química Ltda), acelerador n-cicloexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS) (Interquímica Ltda).

3.2 Caracterização das matérias-primas

3.2.1 Determinação da área específica

Experimentos de adsorção e dessorção de gás nitrogênio foram realizados para obter informações sobre a área específica e a distribuição do tamanho de poros das amostras de negro de fumo, sílica, cinza da casca de arroz e cinza da casca de arroz tratada. Inicialmente,

100 mg de cada amostra foram degaseificadas, sendo os parâmetros utilizados de 383 K por 24 h a uma pressão de 0,01 Pa. Os procedimentos seguintes de análise foram executados a 77 K utilizando um analisador de área específica NOVA da Quantachrome Instruments. Os dados foram obtidos usando pressões de vapor relativas (P/P_0) de 0,05 a 0,99. A área específica foi determinada utilizando a equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET), considerando a área média ocupada por uma molécula de N_2 para formar uma monocamada completa (*cross-sectional area*) igual a $0,163 \text{ nm}^2$. A distribuição do tamanho dos poros foi calculado utilizando o software NOVWin de acordo com o métodos de BJH (Barret, Joyner and Halenda) e da teoria da densidade funcional (DFT). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) da Universidade de Caxias do Sul.

3.2.2 Determinação da distribuição do tamanho de partícula

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada em um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (Laser Scattering Spectrometer Mastersizer S, modelo MAM 5005 – Malvern Instruments Ltd.), utilizando-se isopropanol como líquido sedimentador, uma vez que a solubilização das partículas não ocorre nesse líquido. Um ultrassom acoplado ao equipamento foi utilizado para aumentar a dispersibilidade da amostra. O diâmetro médio foi determinado com base no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de Brouckere, D), geralmente utilizado para caracterizar partículas de pó.

3.2.3 Determinação do pH

O pH da sílica, da CCA e da CCAT foi determinado através de um pHmetro da marca Marte, onde 5 g foram dispersas em 100 mL de água.

3.3 Preparação dos materiais

A preparação dos materiais foi dividida em quatro etapas. Primeiramente foi avaliada a substituição do negro de fumo pela CCA, seguida pela avaliação comparativa com a sílica precipitada e a avaliação da reação de silanização. Na terceira etapa foi realizada a avaliação comparativa da CCA e da sílica com a cinza da casca de arroz tratada (CCAT), avaliando a reação de silanização em 1, 2 e 3 etapas. Por fim, foi escolhida a composição que apresentou melhores propriedades para avaliação da utilização do zinco orgânico em substituição ao óxido de zinco tradicional.

3.3.1 Avaliação da substituição do negro de fumo pela CCA

Através de uma formulação padrão para bandas de rodagem para pneu de passeio foram desenvolvidas composições (Tabela 2). A formulação padrão apresenta 6 phr de óleo naftênico e 40 phr de negro de fumo. Nessa formulação foi realizada a substituição total do negro de fumo NF (40 phr) pela CCA (20, 40, 60, 80 e 100 phr), bem como a substituição parcial destas cargas (30NF/10CCA e 20NF/20CCA).

Tabela 2: Formulações utilizadas

Formulações	Matérias-primas (phr)										
	NR	ZnO	Zn org	CCA /TESPTou CCAT/ TESPT	Ácido Esteárico	Sílica/ TESPT	NF	ON	OV	S	CBS
Padrão	100	5	-	-	2	-	40	6	-	2,25	0,65
40NF	100	5	-	-	2	-	40	-	3	2,25	0,65
20 CCA	100	5	-	20	2	-	-	-	3	2,25	0,65
40 CCA	100	5	-	40	2	-	-	-	3	2,25	0,65
60 CCA	100	5	-	60	2	-	-	-	3	2,25	0,65
80 CCA	100	5	-	80	2	-	-	-	3	2,25	0,65
100 CCA	100	5	-	100	2	-	-	-	3	2,25	0,65
30NF/10CCA	100	5	-	10	2	-	30	-	3	2,25	0,65
20NF/20CCA	100	5	-	20	2	-	20	-	3	2,25	0,65
40NFNs	100	5	-	-	2	-	40	-	3	2,25	0,65
30NF/10CCANs	100	5	-	10/0,75	2	-	30	-	3	2,25	0,65
20NF/20CCANs	100	5	-	20/1,5	2	-	20	-	3	2,25	0,65
30NF/10sílicaNs	100	5	-	-	2	10/0,75	30	-	3	2,25	0,65
20NF/20sílicaNs	100	5	-	-	2	20/1,5	20	-	3	2,25	0,65
30NF/10CCATNs	100	5	-	10/0,75	2	-	30	-	3	2,25	0,65
30NF/10CCA1s/ Znorg	100	-	3	10/0,75	2	-	30	-	3	2,25	0,65

NR (borracha natural), ZnO (óxido de zinco), Znorg (zinco orgânico), CCA (cinza da casca de arroz), CCAT (cinza da casca de arroz tratada), TESPT (silano bis(trietoxisililpropil) tetrasulfeto, NF (negro de fumo), ON (óleo naftênico), OV (óleo vegetal), S (enxofre) e CBS (n-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida). Ns refere-se ao número de etapas de silanização.

Além disso, o óleo proveniente de fonte vegetal (3 phr) foi utilizado em substituição ao óleo naftênico (6 phr). Esta redução na quantidade do óleo vegetal se deu através do estudo anteriormente realizado [25, 26]. Para fins comparativos, a formulação identificada como 40 NF que apresenta 3 phr de óleo vegetal e 40 phr de negro de fumo também foi avaliada, a fim de avaliar a influência do óleo vegetal em substituição ao óleo naftênico.

3.3.2 Avaliação comparativa com a sílica padrão e avaliação da reação de silanização

A partir das formulações desenvolvidas (Tabela 2) foram avaliadas e definidas as formulações com melhor desempenho, sendo elas: 30NF/10CCA e 20NF/20CCA. Estas formulações, que apresentaram melhores propriedades físico-mecânicas, as mesmas foram avaliadas comparativamente com a sílica padrão substituindo a CCA nos mesmos percentuais (30NF/10sílica e 20NF/20sílica). Em seguida, foi realizada a avaliação da influência da reação de silanização nestas formulações com o objetivo de melhorar a interação das cargas com o polímero.

3.3.3 Avaliação do uso da cinza da casca de arroz tratada (CCAT) e da reação de silanização em 1, 2 e 3 etapas.

A cinza da casca do arroz tratada (CCAT – 10 phr) foi utilizada como carga para comparação com a CCA e a sílica. Nesta etapa do trabalho também foi avaliada a influência da reação de silanização, realizada em 1, 2 e 3 etapas de mistura (Tabela 2).

3.3.4 Avaliação da utilização do zinco orgânico em substituição ao óxido de zinco.

A última etapa do trabalho consistiu na avaliação da substituição do óxido de zinco pelo zinco orgânico para a composição que apresentou melhores propriedades reométricas, dinâmicas e físico-mecânicas (30NF/10CCA1s).

3.3.5 Processo de mistura

O processo de mistura foi realizado primeiramente em misturador interno (Banbury), modelo COPE, numa quantidade de 1,15 kg por mistura, velocidade dos rotores de 50 rpm, com descarga numa temperatura de 125 °C. O tempo de mistura foi de aproximadamente 150 s para as formulações com negro de fumo, e para as demais composições, por conterem silano, o tempo foi de aproximadamente 330 s, permitindo que a reação de silanização fosse

satisfatória. Para que a reação de silanização ocorra se faz necessário deixar o composto no Banbury na temperatura de 150 °C por aproximadamente 3 min. Como proposta de melhor interação polímero-carga, algumas formulações foram processadas em duas e três etapas. Conforme Figura 14, quando a reação de silanização ocorreu em mais de uma etapa, a mistura obtida na primeira, sem adição dos agentes de vulcanização, após repouso, sofreu uma nova etapa constituída por passagem no misturador interno e após misturador aberto.

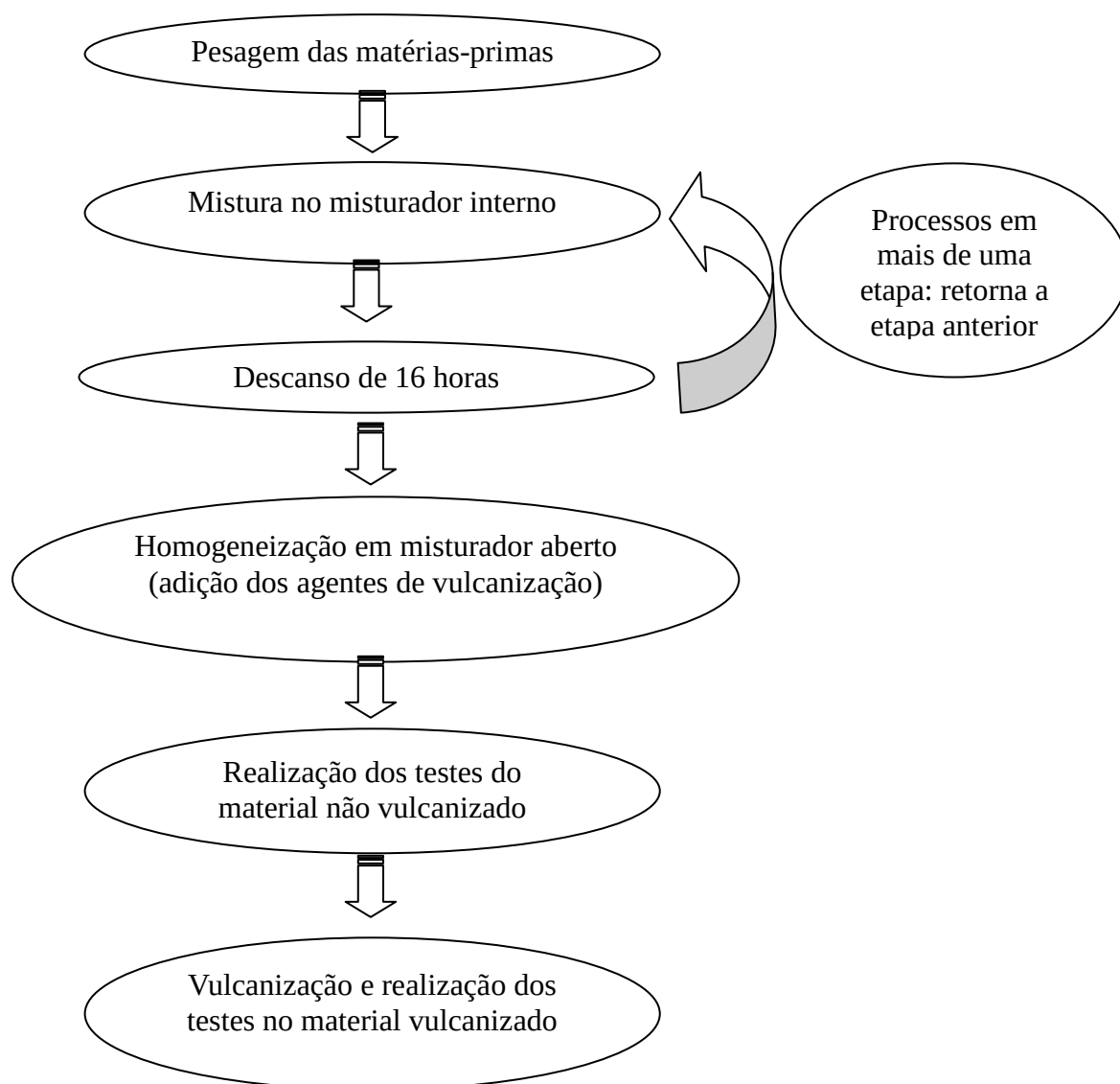


Figura 14: Fluxograma do processo e caracterização dos materiais.

Após o misturador interno, foram incorporados os componentes de aceleração (enxofre e acelerador) na mistura parcialmente homogeneizada. Para as formulações

compostas somente com negro de fumo, o agente de acoplamento não foi utilizado, porém, as formulações também foram submetidas ao mesmo número de etapas.

A incorporação foi realizada em um misturador aberto nas seguintes condições: temperatura de 90 °C, com velocidade dos cilindros de 1000 rpm para o cilindro traseiro e 1300 rpm para o cilindro dianteiro, sendo a razão de fricção entre os cilindros de 1:1,35 por aproximadamente 180 s.

Os ensaios de viscosidade foram realizados em equipamento Mooney MV 2000 – Alpha Technologies, conforme norma ASTM D1646 [74]. Os parâmetros de vulcanização foram obtidos em um reômetro de cavidade oscilante Rheometer MDR 2000 – Alpha Technologies, conforme ASTM D 2084 [75], à temperatura de 150 °C e amplitude de deformação de 1°. A partir dos parâmetros de vulcanização obtidos, foram confeccionadas placas com dimensões de 150 x 150 x 2 mm e cilindros com dimensões de 28,6 mm de diâmetro por 13 mm de altura, vulcanizados a 150 °C com pressão de 7,5 MPa (ASTM 3182) [76].

3.4 Caracterização das formulações não vulcanizadas

3.4.1 Reometria

A curva reométrica obtida, representada esquematicamente na Figura 15, forneceu os seguintes parâmetros: torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de segurança do processo (t_{s1}) e tempo de vulcanização (t_{90}).

O torque mínimo está relacionado à viscosidade da composição na temperatura de vulcanização considerada, enquanto que o torque máximo está relacionado com a rigidez do composto vulcanizado. O tempo de pré-vulcanização indica o tempo de segurança do processo, e é determinado pelo acréscimo de 2 dN·m ao torque mínimo para um arco de 1°. O

tempo de vulcanização é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, determinado a partir da Equação 8.

$$M_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

M_{90} é o torque a 90% de vulcanização, $\text{dN}\cdot\text{m}$;

M_H é o torque máximo, em $\text{dN}\cdot\text{m}$ e

M_L é o torque mínimo, em $\text{dN}\cdot\text{m}$.

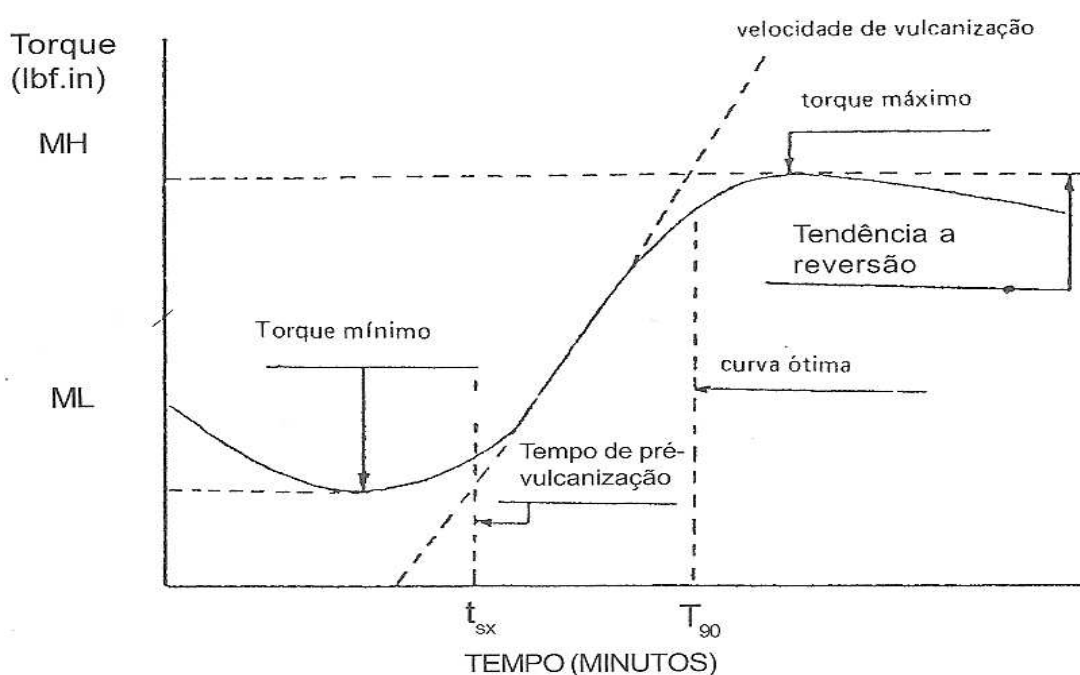


Figura 15: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque versus tempo.

3.4.2 Viscosidade Mooney

A viscosidade está intimamente ligada à massa molar do elastômero. Quanto maior a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou da composição e maior sua massa molar. Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados segundo a norma ASTM D1646-07 [74] em equipamento Mooney MV 2000 – Alpha Technologies na temperatura de 100 °C por 5 min.

3.4.3 Analisador de processamento de borracha

Para o presente trabalho, o analisador de processamento de borracha (RPA) foi utilizado com o objetivo de avaliar a diferença $\Delta G'$ entre o módulo elástico em baixas deformações (G'_0) e em altas deformações (G'_∞) que está relacionado com a quantificação do efeito Payne. O equipamento utilizado foi o RPA 2000 da Alpha Technologies. O ensaio foi realizado através da varredura de deformação em 0,14%, 1,39%, 2,79%, 6,97%, 13,9%, 27,9%, 69,7%, 139,5% e 279%, frequência de 0,5 Hz e temperatura de 100 °C. As análises foram realizadas no material não vulcanizado.

3.5 Confeccção dos corpos de prova

A partir dos parâmetros de vulcanização obtidos no ensaio de reometria, foram confeccionados corpos de prova através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica marca Shultz, modelo PHS 15 T, vulcanizados a temperatura de 150 °C e pressão de 7,5 MPa.

Foram confeccionadas placas com dimensões de 150 x 150 x 2 mm e cilindros com dimensões de 28,6 mm de diâmetro por 13 mm de altura. A partir das placas, os corpos de prova foram cortados com cunhos específicos para os ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao rasgamento.

3.6 Caracterização das formulações vulcanizadas

As formulações obtidas foram avaliadas em função das seguintes propriedades: densidade, densidade de ligações cruzadas, dureza, resistência à tração, resistência ao rasgamento, resistência à abrasão, análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em todos os casos, os resultados obtidos foram comparados com a formulação padrão.

3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV das composições Padrão, 40NF1s, 30NF/10CCA1s, 30NF/10sílica1s, 30NF/10CCAT1s e 30NF/10CCA1s/Znorg foram obtidas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) na UCS, em um microscópio de marca Shimadzu SSX-550 Superscan, com tensão de aceleração de 5 kV. Para a avaliação da morfologia, as amostras foram recobertas com um filme condutor de ouro com um tempo de duração de 3 minutos. Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) MIRA3 da Tescan para as imagens das composições. Para tanto foi realizado o mapeamento composicional das amostras utilizando-se a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), para verificar a possível presença de aglomerados nas amostras.

3.6.2 Densidade

A densidade das misturas e dos compósitos vulcanizados foi determinada segundo norma ASTM D297-06 [77] em equipamento marca Wallace. O cálculo da densidade das amostras foi realizado através da Equação 9.

$$\rho = \frac{0,9971 \times m_a}{m_a - m_b}$$
Equação 9

Onde:

ρ é a densidade da amostra a 25 °C, em g·cm⁻³;

m_a é a massa da amostra no ar, em g; e

m_b é a massa da amostra na água, em g.

3.6.3 Densidade de ligações cruzadas

A caracterização química das amostras incluiu a determinação da densidade de ligações cruzadas $[X]$ que foi obtida por um experimento de inchamento, utilizando a equação de Flory-Rehner [78], com correção de Kraus [79] baseada no fato de que os elastômeros vulcanizados incham até certo grau de equilíbrio quando submersos em solvente [80]. As amostras com as dimensões aproximadas de 20 x 20 x 2 mm foram submersas em heptano, ao abrigo da luz, a $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 h. A densidade de ligações cruzadas foi determinada pela Equação 10.

$$[X] = \frac{-[\ln(1-v_r) + v_r + \chi \cdot v_r^2]}{V_o \left(v_r^{1/3} - \frac{v_r}{2} \right)} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

$[X]$ é a densidade de ligações cruzadas, em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$;

v_r é a fração volumétrica de borracha inchada;

χ é o parâmetro de interação borracha-solvente; e

V_o é o volume molar do solvente, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de cargas foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha somado ao volume do heptano absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é v_r . O parâmetro de interação borracha-solvente para a NR/heptano é de 0,50, e o volume molar do heptano é igual a 147,47

$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [79]. O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

3.6.4 Dureza

A dureza é definida como uma medida da resistência de uma superfície imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões e carga determinadas. Os ensaios de dureza Shore A foram realizados segundo a norma ASTM D2240-05 [81], em um durômetro Shore A Teclock, modelo GS709.

3.6.5 Resistência à tração

A tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 300% de alongamento das amostras foram determinados por ensaio de resistência à tração segundo norma ASTM 412-06 [82], com corpos de prova do tipo D. Foi utilizada célula de carga de 20 kN e velocidade de separação das garras de $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies.

3.6.6 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento dos compósitos foi realizado segundo a norma ASTM D624-00 [83]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizada foram as mesmas do ensaio de resistência à tração (20 kN e $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente), com corpos de prova do tipo C. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies.

3.6.7 Resistência à abrasão

Nos ensaios de resistência à abrasão, determinou-se a perda de massa do corpo de prova a partir de uma trajetória de fricção de 40 m sobre uma lixa de referência, com uma força aplicada de 10 kN. Este ensaio foi realizado em abrasímetro Frank, de acordo com a norma DIN 53516-87 [42]. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 16 mm de diâmetro e 13 mm de espessura. A resistência à abrasão foi expressa em volume de massa perdida através da trajetória de 40 m percorrida ($\text{mm}^3 \cdot 40 \text{ m}^{-1}$), calculada pela Equação 11.

$$\Delta V = \frac{\Delta m \cdot S_o}{\rho \cdot S} \quad \text{Equação 11}$$

Sendo:

ΔV é a perda por abrasão, em $\text{mm}^3/40 \text{ m}$;

Δm é a perda de massa da amostra, em mg;

ρ é a densidade da amostra, em $\text{mg} \cdot \text{mm}^{-3}$;

S_o é a perda de massa nominal da borracha padrão (200 mg); e

S é a perda de massa média da borracha padrão, em mg.

3.6.8 Análise térmica dinâmico-mecânica

As propriedades dinâmicas dos compósitos ($\tan \delta$, E' , E'' e temperatura de transição vítrea) foram determinadas pela análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), utilizando-se um equipamento TA Instruments DMA Q 800. O ensaio foi realizado com geometria *film/ fiber tension*, com deformação de 0,06%, frequência de 10 Hz, na faixa de temperatura de -120 °C até 100 °C e taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹. Foram utilizados corpos de prova retangulares com as seguintes dimensões: 13,0 mm x 5,0 mm, sendo a espessura de 2,0 mm.

3.6.9 Dispersão

O teste de dispersão foi realizado de acordo com a norma ISO11345 Método B. Foram realizadas três leituras em três regiões diferentes da amostra vulcanizada. O equipamento incide uma luz sobre a amostra e onde há porosidade ou vazios a luz reflete, sendo detectada como área branca. O percentual de dispersão é o percentual da área branca média calculada pelo equipamento. A imagem gerada pelo equipamento possui aumento de 30 vezes o tamanho da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das matérias-primas

Foram avaliadas as isotermas de adsorção e dessorção do gás N₂ para as amostras de sílica, negro de fumo, CCA e CCAT. As mesmas estão apresentadas nas Figuras 16 (a, b, c e d), respectivamente.

Observando as Figuras 16a e 16b, o comportamento dessas isotermas é do tipo IV, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC [84], e evidencia uma adsorção na forma monocamada-multicamada. Esta isoterma exibe uma região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Associado com o processo secundário de condensação capilar está o *loop* de histerese, que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1 ($P/P_0 < 1$) [84]. O perfil desta isoterma é característico de adsorventes mesoporosos (poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm) e apresenta *loop* de histerese do tipo H4, típico de poros estreitos do tipo fenda [84].

A área superficial específica para as amostras de sílica e de negro de fumo N-330, determinada pelo método BET, foram de 141,5 e 705,7 m²·g⁻¹, respectivamente, permitindo a quantificação do volume ocupado pelos mesoporos.

Os resultados para o diâmetro de poros das amostras de sílica e negro de fumo N-330 foi obtido através do modelo matemático de BJH. Segundo a IUPAC [84], quando os poros excedem o tamanho de 50 nm, as partículas são chamadas macroporosas. Quando os poros não excedem 2 nm as partículas são conhecidas como microporosas e quando os poros possuem tamanhos intermediários, são caracterizadas como mesoporosas. Para as amostras sílica e negro de fumo N-330, o diâmetro médio dos poros foi de 38,7 nm e 39,0 nm, respectivamente, o que caracteriza estas amostras como mesoporosas.

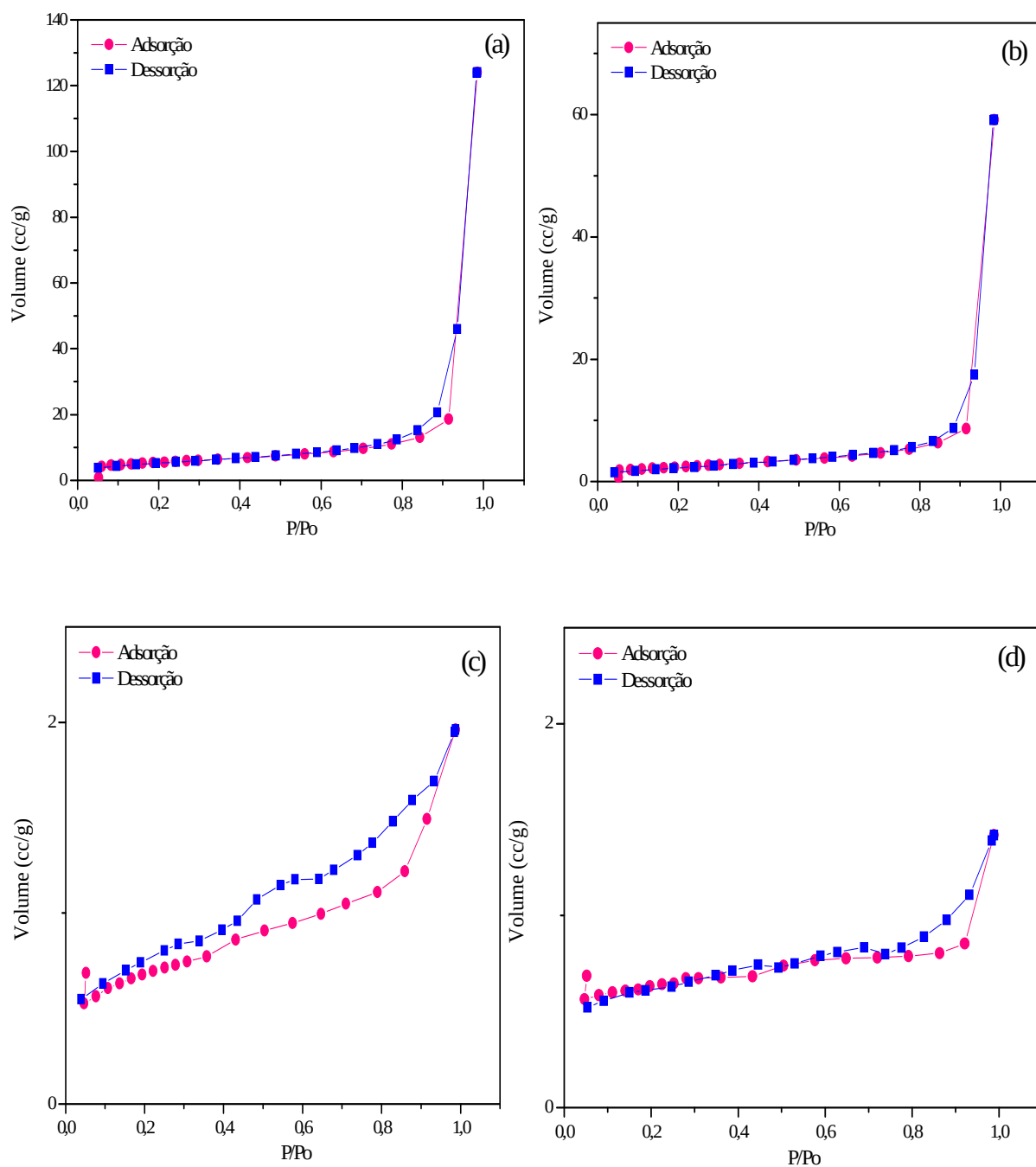


Figura 16: Isoterma de adsorção/dessorção do N_2 para (a) sílica precipitada (b) negro de fumo N-330 (c) CCA e (d) CCAT. P/P_0 representa a pressão relativa de vapor e V o volume de N_2 adsorvido/dessorvido.

Observando as Figuras 16c e 16d, o comportamento dessas isotermas é do tipo I, segundo a classificação da IUPAC [84]. A isoterma do tipo I é característica de sólidos com

microporosidade. Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 2 nm. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto mostra uma região quase constante e é alterada quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer. O perfil desta isoterma é característico de adsorventes microporosos (poros com diâmetros menores que 2 nm) [84] e apresenta *loop* de histerese do tipo H4, típico de poros estreitos do tipo fenda.

A área superficial específica para as amostras de CCA e CCAT foi de 22,9 e 23,6 m²·g⁻¹, respectivamente. Os resultados para o diâmetro de poros das amostras foi obtido através do modelo matemático de BJH. Para as amostras de CCA e CCAT, o diâmetro médio dos poros foi de 1,6 nm e 1,9 nm, respectivamente, o que caracteriza estas amostras como microporosas.

As Figuras 17 (a, b, c e d) apresentam a distribuição do tamanho de partículas da sílica, do negro de fumo, da CCA e CCAT, respectivamente, produzidas por *spray drying*.

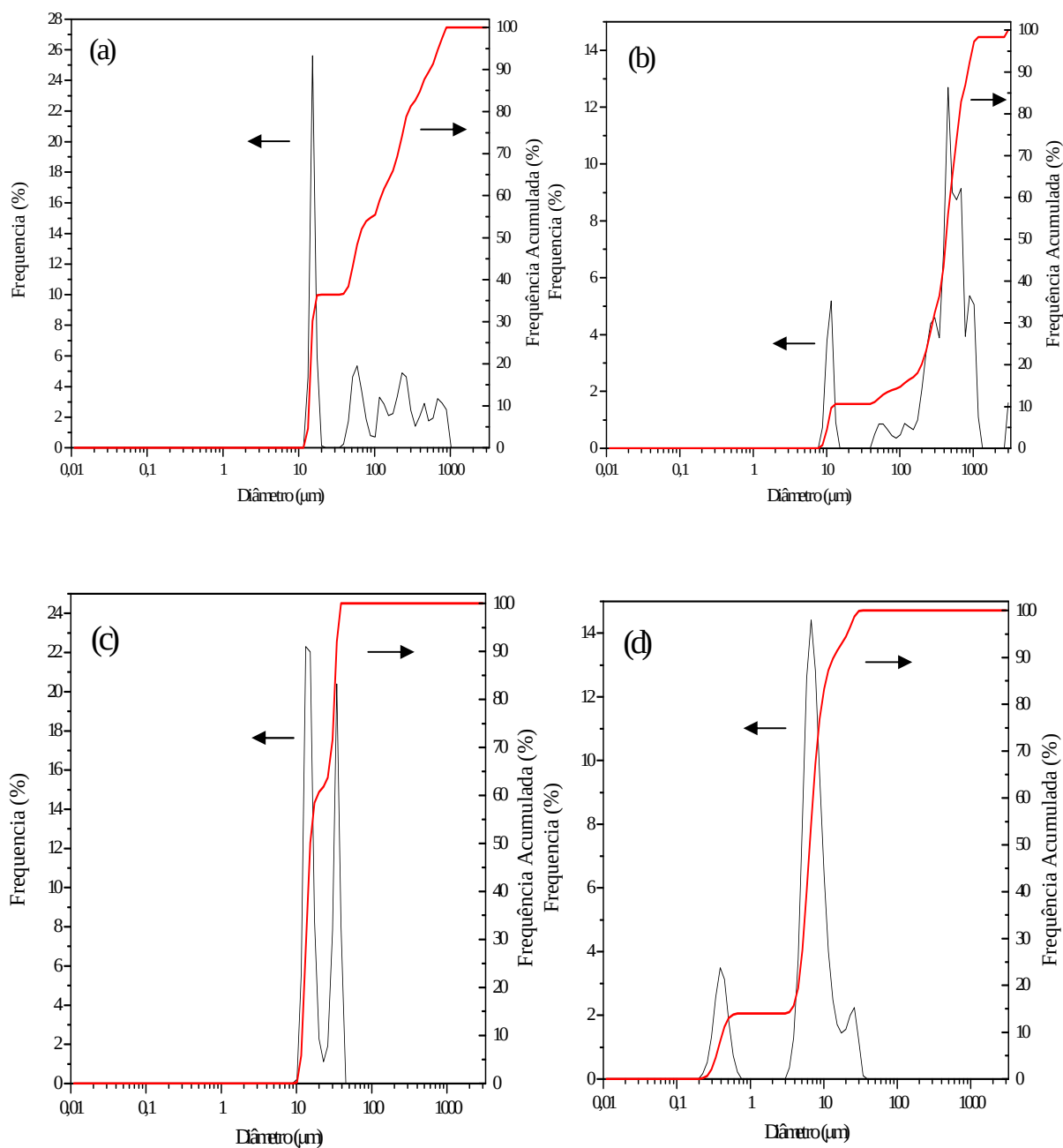


Figura 17: Distribuição do tamanho de partículas da amostra (a) sílica (b) negro de fumo (c) CCA e (d) CCAT.

Os aglomerados apresentaram tamanhos diversos para o negro de fumo e a sílica, com diâmetros variando de 10 a 1000 μm, aproximadamente. Observa-se uma distribuição bimodal, ou seja, duas modas distintas nas Figuras 17a e 17b indicando a presença de dois

tamanhos predominantes, sendo que na primeira estão as partículas de menor diâmetro (em torno de 15 μm), enquanto que na segunda estão as partículas com maior diâmetro.

As partículas de CCA e CCAT apresentaram tamanhos diversos, com diâmetros variando de 0,1 a 100 μm para a CCAT e de 10 a 100 μm para a CCA, aproximadamente com uma distribuição bimodal. Observa-se através dos resultados obtidos que a CCA e a CCAT apresentaram uma área superficial específica similar (22,9 e 23,6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente) e muito menor quando comparada as demais cargas. O negro de fumo apresentou maior área superficial específica (705,7 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). De acordo com a literatura [46], quanto maior a área superficial específica, menor o tamanho de partícula e consequentemente melhor serão as propriedades.

A Tabela 3 apresenta os resultados de pH obtidos para o negro de fumo, a sílica, a CCA e a CCAT.

Tabela 3: Resultados de pH das cargas utilizadas.

Cargas	pH
Negro de fumo	11,3
Sílica	6,3
CCA	6,8
CCAT	9,3

Observa-se que a CCAT e o negro de fumo apresentaram caráter básico, enquanto que a sílica e a CCA apresentaram caráter ácido. A sílica e a CCA apresentaram valores aproximados de pH, e este resultado está diretamente relacionado com a quantidade de sílica em sua composição (> 90%). Acredita-se que o tratamento realizado na CCAT tenha influenciado no resultado de pH, uma vez que a mesma apresenta similar percentual de sílica em sua composição.

4.2 Avaliação da substituição do negro de fumo pela CCA

Nesse item estão apresentados os resultados obtidos na avaliação da substituição total do negro de fumo NF (40 phr) pela CCA (20, 40, 60, 80 e 100 phr), bem como a avaliação da substituição parcial destas cargas (30NF/10CCA e 20NF/20CCA).

4.2.1 Propriedades reométricas da composição padrão e das composições com CCA e NF

As propriedades reométricas do composto padrão, 40NF e das composições desenvolvidas com cinza de casca de arroz estão apresentados nas Figuras 18 e 19.

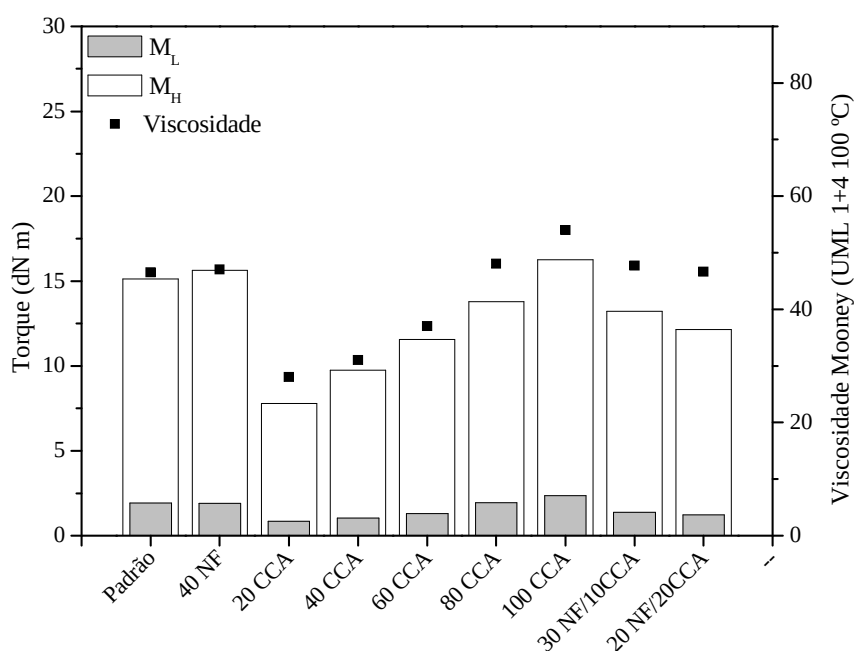


Figura 18: Propriedades reométricas da composição padrão e das composições com CCA e NF: M_L , M_H e viscosidade Mooney.

Na Figura 18 foram avaliadas as propriedades da composição padrão comparativamente à composição 40NF com o objetivo de confirmar a influência da substituição do óleo naftênico pelo óleo vegetal, conforme trabalho anteriormente realizado [25]. Observa-se que as propriedades de M_L , M_H e viscosidade ficaram similares entre as amostras, indicando que o óleo vegetal não altera estas propriedades.

Quando avaliada a substituição total do negro de fumo pela CCA (20, 40, 60, 80 e 100 phr) verificou-se que os valores de M_L , M_H e a viscosidade aumentaram de acordo com o aumento da quantidade de CCA nas formulações. Estes resultados podem estar relacionados com a quantidade excessiva de CCA nas formulações, o que ocasiona uma maior viscosidade e uma maior rigidez das composições. Resultados semelhantes foram encontrados por Costa *et. al.* [10] onde foi observado um aumento destas propriedades com o aumento da quantidade de CCA (0 a 50 phr) em composições de borracha natural.

No entanto, quando avaliada a substituição parcial do negro de fumo pela CCA observa-se uma redução de aproximadamente 40% nos valores de M_L e de aproximadamente 20% nos valores de M_H . Estes resultados podem estar relacionados com a diminuição da rigidez do material. De acordo com Felippi [85], a menor rigidez é provocada pela baixa interação da CCA com a matriz polimérica, esta característica pode ser melhorada utilizando-se a reação de silanização [86].

As propriedades apresentadas na Figura 19 mostram que a formulação 40NF apresenta t_{s1} e CRI aproximadamente 20% inferior, com t_{90} similar quando comparado com a formulação padrão. Resultados semelhantes foram encontrados por Dasgupta *et. al.* [36, 42], que observou uma redução do tempo de segurança com a utilização de óleo vegetal. Esta alteração pode estar relacionada com a menor quantidade do óleo vegetal e consequentemente maior quantidade de borracha natural, que tem a característica de diminuir o tempo de segurança devido a sua alta insaturação (sítios reativos), onde se indica utilizar baixa dosagem de aceleradores [18].

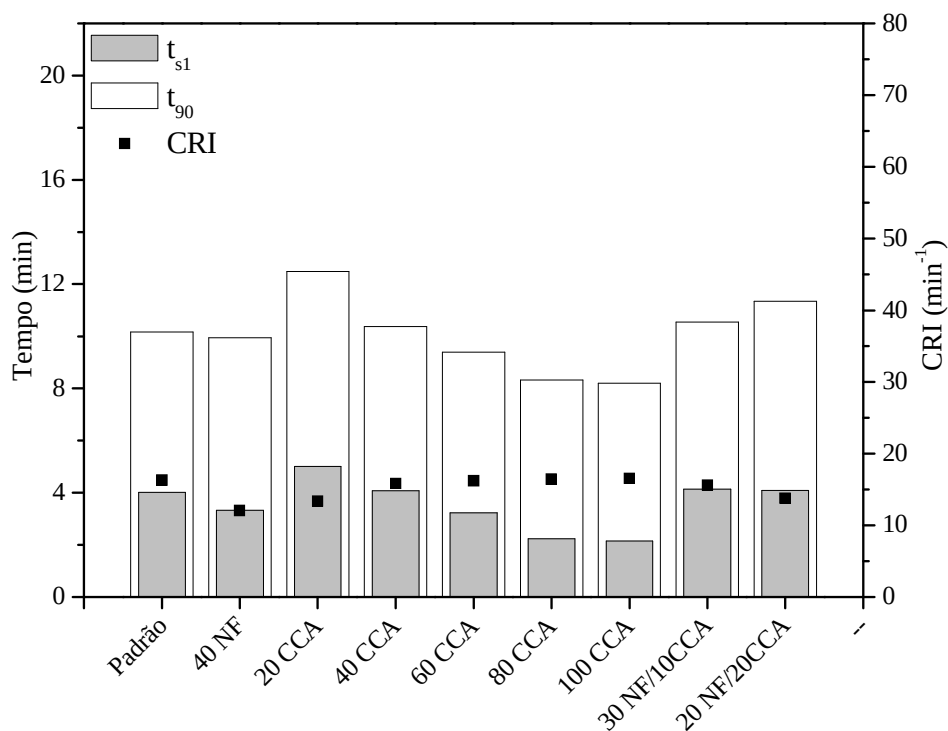


Figura 19: Propriedades reométricas da composição padrão e das composições com CCA e NF: t_{s1} , t_{90} e CRI.

Quando avaliado a substituição total do negro de fumo pela CCA (20, 40, 60, 80 e 100 phr) observa-se uma redução do t_{s1} e do t_{90} de acordo com o aumento da quantidade de CCA nas formulações. Resultados semelhantes foram encontrados por Wanvimon *et. al* [12], que observou uma redução do t_{90} de acordo com o aumento da quantidade de CCA (0 - 40 phr) em formulações de borracha natural. Segundo Costa *et. al.* [10] isto pode estar relacionado com a reatividade superficial, tamanho de partícula, teor de umidade e teor residual de metais presente na carga.

Quando avaliada a substituição parcial do negro de fumo pela CCA (30NF/10CCA, 20NF/20CCA) comparativamente ao padrão observa-se um aumento nos valores de t_{s1} e t_{90} . Estes resultados podem ser explicados pelos resultados de pH obtidos para a CCA (Tabela 3) que possui caráter ácido e grupos funcionais que desativam os aceleradores, retardando a cura [85].

4.2.2 Propriedades físico-mecânicas da composição padrão e das composições com CCA e NF

As propriedades físico-mecânicas das composições com cinza de casca de arroz estão apresentadas nas Figuras 20 e 21.

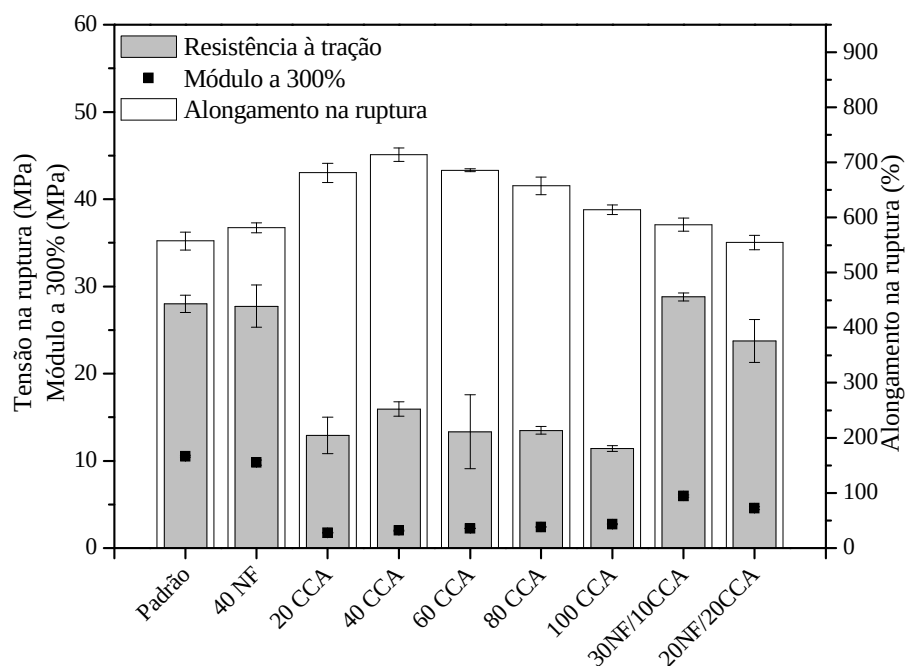


Figura 20: Propriedades físico-mecânicas da amostra padrão e das composições com CCA e NF: ensaio de resistência à tração.

As propriedades apresentadas na Figura 20 mostram que considerando o desvio padrão a formulação 40NF e a formulação padrão apresentam propriedades similares de tensão na ruptura, módulo a 300% e alongamento na ruptura, indicando novamente que o óleo vegetal pode ser utilizado como substituto ao óleo naftênico.

Quando avaliada a substituição total do negro de fumo pela CCA (20, 40, 60, 80 e 100 phr) observa-se uma redução significativa nas propriedades de módulo a 300% e tensão na ruptura de acordo com o aumento da quantidade de CCA. Estes resultados podem estar relacionados com a diferença da área superficial específica das cargas, tendo em vista que o negro de fumo apresenta menor tamanho de partícula e uma maior área superficial específica.

Consequentemente, melhores deverão ser as propriedades observadas para as composições com negro de fumo. Resultados similares foram encontrados por Wanvimon *et al.* [12], onde a utilização da cinza da casca de arroz como carga de enchimento diminuiu a resistência à tração e ao rasgamento em compostos de borracha natural. Estes resultados indicam a fraca interação carga-matriz e justificam a substituição parcial e não total da CCA pelo negro de fumo, bem como a reação de silanização em formulações com sílica. Em outro trabalho [63], um aumento do teor de cinza de casca de arroz como carga numa blenda polimérica formada por borracha natural e polietileno de baixa densidade também resultou na redução da resistência à tração e do alongamento.

No entanto, quando avaliada a substituição parcial do negro de fumo pela CCA (30NF/10CCA, 20NF/20CCA) em relação à formulação padrão e à formulação 40NF, observa-se que a formulação 30NF/10CCA apresentou propriedades similares de tensão na ruptura, módulo a 300% e alongamento. Já a formulação 20NF/20CCA apresentou 20% de perda na propriedade de tensão na ruptura e 15% no módulo a 300% quando comparada às formulações padrão e 40 NF, indicando novamente a fraca interação da carga-matriz da CCA e confirmando os resultados obtidos por Wanvimon *et al.* [12].

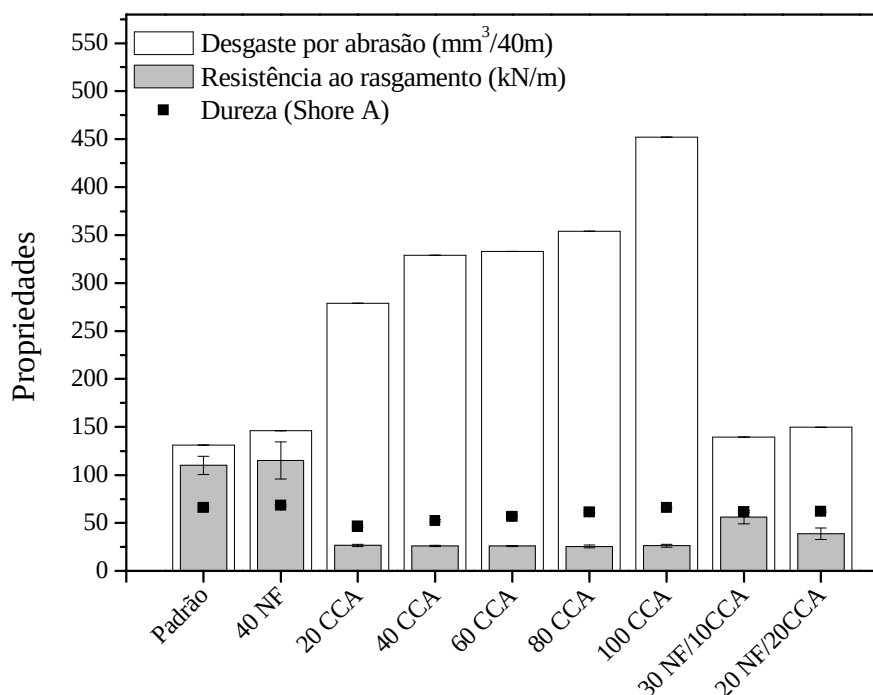


Figura 21: Propriedades físico-mecânicas da amostra padrão e das composições com CCA e NF: desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.

De acordo com a Figura 21, quando avaliada a amostra 40NF comparativamente com a amostra padrão observa-se resultados similares entre si. Estes resultados indicam que o óleo vegetal não afetou as propriedades das composições e que o negro de fumo mantém suas características de reforço independente do tipo de lubrificante utilizado.

Quando avaliada a substituição total do negro de fumo pela CCA (20, 40, 60, 80 e 100 phr) observa-se que para o desgaste por abrasão houve um aumento proporcional à medida que foi adicionada a cinza da casca de arroz, indicando a fraca interação carga-matriz e um maior desgaste da banda de rodagem. Consequentemente, há uma menor durabilidade [1]. Para as propriedades de dureza e resistência ao rasgamento observa-se comportamento semelhante entre as amostras independente da quantidade de CCA, onde todas as composições apresentaram resultados inferiores quando comparadas as formulações Padrão e

40NF. Assim, esses resultados confirmam a inviabilidade da utilização da cinza da casca de arroz como substituta total ao negro de fumo em compostos para banda de rodagem.

4.3 Avaliação comparativa da CCA com a sílica e avaliação da reação de silanização

Como foi verificada a inviabilidade na substituição total da CCA pelo negro de fumo, principalmente devido ao grande desgaste por abrasão obtido, ficou evidente a substituição parcial do NF pela CCA nas proporções 30NF/10CCA e 20NF/20CCA, pois essas composições apresentaram, de maneira geral, um comportamento mais próximo ao composto padrão e ao composto 40NF. Desta forma, as mesmas foram selecionadas para dar continuidade à pesquisa e foram submetidas à reação de silanização em uma etapa (1s) com o intuito de aumentar a interação carga-matriz polimérica [25]. Também foram preparadas formulações com a sílica nas mesmas proporções (30NF/10sílica e 20NF/20sílica) para fins comparativos. Como a amostra padrão (com óleo naftênico) e a amostra 40NF (com óleo vegetal) apresentaram comportamento similar entre si, a amostra 40NF foi selecionada para ser a amostra referência nas próximas etapas do trabalho.

4.3.1 Propriedades reométricas das composições com cinza da casca de arroz e sílica com a reação de silanização

Os resultados de reometria e de viscosidade são apresentados nas Figuras 22 e 23.

Os valores encontrados para CCA1s mostraram uma redução de 40% nos valores de viscosidade Mooney e 32% nos valores de M_L quando comparados à formulação 40 NF. Quando avaliadas as formulações com CCA antes e após a reação de silanização, observa-se que a reação de silanização reduziu em aproximadamente 15% a viscosidade Mooney das formulações. Resultados semelhantes foram encontrados por Braum [1], que observou que compostos carregados com sílica e passando pela reação de silanização apresentaram uma

acentuada redução na viscosidade. De acordo com a literatura [52, 70], esse comportamento é devido à redução das interações sílica-sílica. Assim, quanto menos aglomerada estiver a carga menor será a quantidade de borracha oclusa nos agregados, resultando em um menor efeito hidrodinâmico. Isto se dá principalmente através da redução da componente específica da energia superficial, tanto pela redução no número de grupos silanol, altamente polares, quanto por tornar os grupos remanescentes menos acessíveis às cadeias poliméricas por meio do impedimento estéreo provocado pela presença do silano.

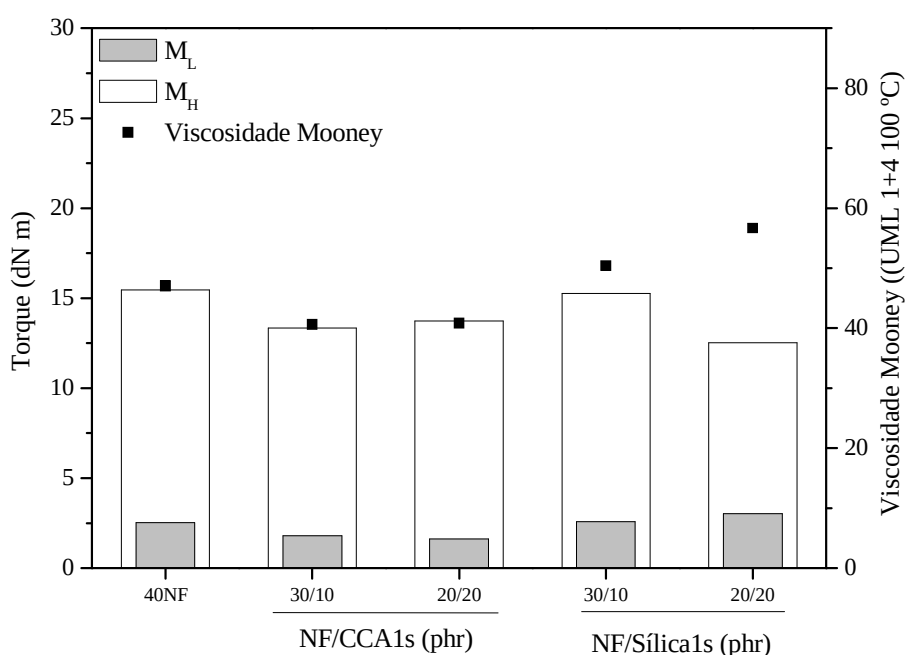


Figura 22: Propriedades reométricas da composição 40 NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica: M_L , M_H e viscosidade Mooney.

Quando comparada a CCA com a sílica padrão observa-se que as formulações com sílica apresentaram valores superiores em aproximadamente 25% na viscosidade Mooney e 60% no M_L . Estes resultados para as formulações com sílica são corroborados pelos trabalhos de Ansarifard e Da Costa [87, 88], devido principalmente às fortes interações sílica-sílica [87].

Em relação ao torque máximo (M_H), medida da rigidez da matriz elastomérica, observa-se que as formulações contendo sílica e CCA apresentam valores de M_H

aproximadamente 13% inferior quando comparado à formulação 40NF. É provável que a pobre dispersão da sílica e a adsorção de curativos (aceleradores) em sua superfície leve à redução do M_H [89], o que seria um indicativo de menor densidade de reticulação.

Quando avaliado o t_{s1} e o t_{90} das formulações com CCA após a reação de silanização observa-se que o t_{90} aumentou de acordo com o aumento na quantidade de CCA e o t_{s1} apresentou valores superiores em aproximadamente 23% quando comparado à formulação 40NF, indicando maior segurança de processo. Estes resultados confirmam os obtidos com a substituição parcial da CCA sem a reação de silanização (Figura 19), indicando que a reação de silanização não interferiu nestas propriedades. Consequentemente, caráter ácido e os grupos funcionais da CCA continuaram a desativar os aceleradores, retardando a cura [1, 7, 85, 87]. Resultados semelhantes foram encontrados por Veiga *et. al.* [90], onde verificou que a reação de silanização não interferiu na curva reométrica das formulações com base NR/BR/SBR contendo sílica e negro de fumo.

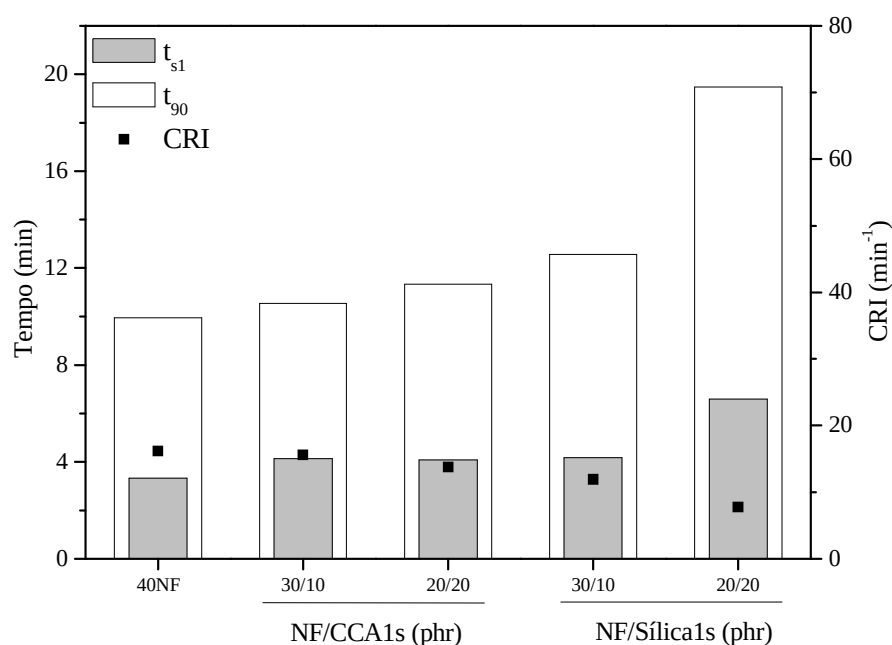


Figura 23: Propriedades reométricas da composição com 40NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica: t_{s1} , t_{90} e CRI.

Quando avaliada a interferência da sílica, observa-se que a composição 20NF/20sílica1s, apresenta valores mais elevados de t_{s1} (aproximadamente 30%) e de t_{90} (aproximadamente 45%) que a CCA. Isso também pode ser explicado pelo pH da sílica, conforme observado na Tabela 3, que apresenta menor valor quando comparada com a CCA, e pela presença de grupos funcionais que desativam os aceleradores, retardando a cura [1, 7, 85, 87]. De fato, a utilização da CCA, assim como a sílica, requer um ajuste no sistema de cura dos compostos.

4.3.2 Propriedades físico-mecânicas das composições com cinza da casca de arroz e sílica com a reação de silanização

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos no ensaio de resistência à tração das formulações com CCA e sílica.

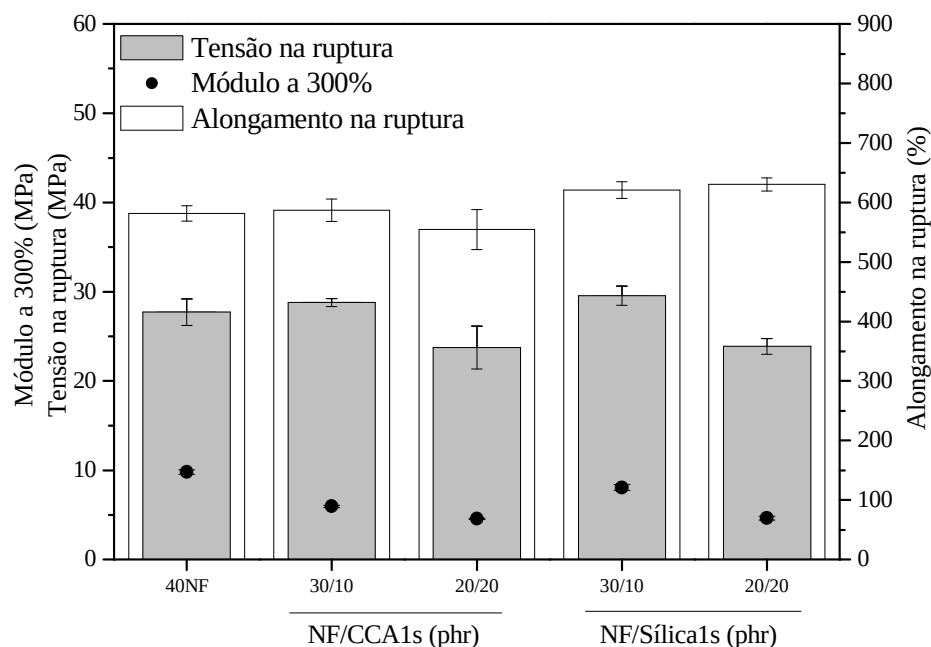


Figura 24: Propriedades da composição com 40NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica: resistência à tração.

Quando avaliadas as formulações com CCA1s, observa-se que a formulação 30NF/10CCA1s apresentou resultados semelhantes com relação ao alongamento e a tensão na ruptura quando comparada à formulação 40NF e 30NF/10CCA (sem a reação de silanização), indicando que a reação de silanização não alterou as propriedades mecânicas de resistência à tração. Para a formulação 20NF/20CCA1s observa-se perda de aproximadamente 14% na propriedade de tensão de ruptura quando comparado à formulação 40NF. Estes resultados diferem dos resultados encontrados na literatura, onde Furtado *et. al.* [91] observaram uma melhora nas propriedades de resistência à tração quando utilizaram sílica combinada com silano, e atribuíram este comportamento a dois principais fatores: melhora na interação polímero-carga e aumento no número de ligações cruzadas, em virtude, do silano utilizado possuir enxofre em sua composição. Ismail e Chia [92] atribuíram a melhoria dessas propriedades não só à variação na quantidade de densidade de ligações cruzadas, mas também à melhor dispersão da sílica na matriz elastomérica.

Quando comparadas as formulações com sílica e as formulações com CCA observa-se comportamento semelhante entre as mesmas quantidades de carga. Estes resultados podem estar relacionados com a similar interação carga-polímero e similar dispersão.

Adicionalmente, os resultados indicam que nas formulações 20NF/20CCA1s e 20NF/20Silica1s há um excesso destas cargas. Com isso, inicia-se uma perda de propriedades, confirmando os resultados obtidos anteriormente com o aumento da quantidade de CCA (Figura 20).

Na Figura 25 estão apresentados os resultados de desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento das formulações com CCA e sílica com a reação de silanização. Para as formulações com CCA1s observa-se que não houve variação significativa nos valores de dureza em comparação à formulação 40NF e às formulações com CCA (sem a reação de silanização), corroborando os resultados obtidos nos testes preliminares (Figura 21) e

indicando que a reação de silanização não alterou esta propriedade. Observa-se também que os valores de dureza comportam-se de forma semelhante à variação encontrada nos valores de M_H , assim como relatado por Furtado *et. al.* [91] e Ansarifar *et. al.* [87] em compostos de SBR e NR, respectivamente.

Na formulação 30NF/10CCA1s, o desgaste à abrasão melhorou em aproximadamente 7,3% e ao mesmo tempo permitiu que a propriedade de dureza se mantivesse similar a formulação 40NF. Para a propriedade de resistência ao rasgamento observa-se uma queda de propriedade de acordo com o aumento da quantidade de CCA quando comparado à formulação 40NF. Este comportamento pode ser explicado pela menor área superficial específica da CCA, onde de acordo com Leblanc [86] as partículas grandes e mal dispersas podem ser locais de iniciação e propagação de rasgamento. Não foram observadas diferenças significativas entre as amostras sem e com a reação de silanização quando utilizado a CCA.

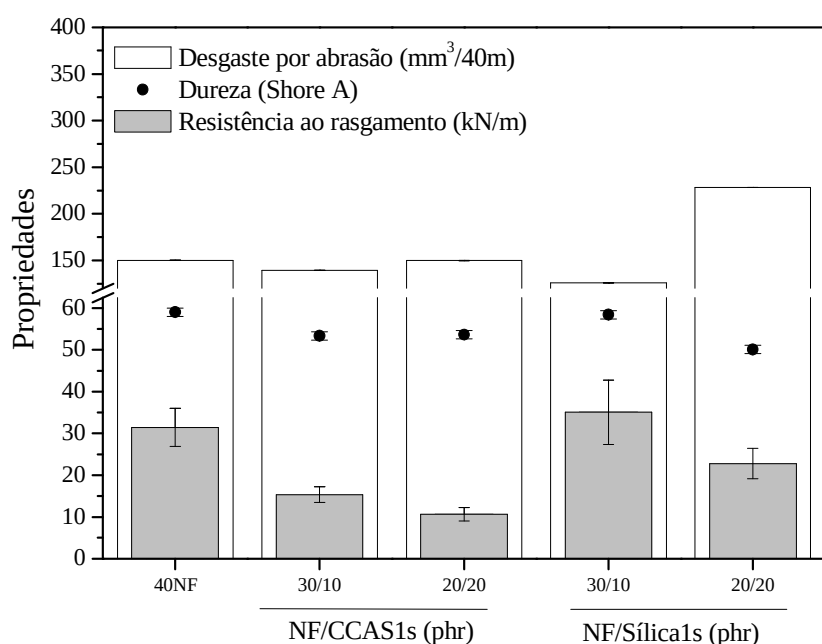


Figura 25: Propriedades físico-mecânicas da composição com 40NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica: desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.

Quando comparadas as formulações com sílica e as formulações com CCA na proporção 30/10 de carga, resultados semelhantes de dureza e rasgamento foram encontrados. Porém, a amostra 30NF/10sílica1s apresentou valores superiores de resistência ao rasgamento quando comparada com todas as demais composições, sendo aproximadamente 20% superior em relação à amostra 40NF. Estes resultados podem estar relacionados com o menor volume em massa de sílica, uma vez que de acordo com Della [8], a sílica precipitada apresenta maior densidade que a CCA e o NF, consequentemente menor volume em massa, sendo assim, melhor será a dispersão da carga na matriz elastomérica. Este resultado também pode estar relacionado com a melhor interação carga-polímero para esta formulação e com o menor tamanho de partícula, ocasionando menor probabilidade de iniciação e propagação ao rasgamento [86]. Quando avaliadas as proporções de carga 20/20 observa-se uma dureza similar, porém um maior desgaste por abrasão (aproximadamente 60%) para a amostra 20NF/20sílica1s. Esta perda de propriedades pode estar relacionada a um excesso de sílica, que pode dificultar a interação polímero-carga e consequentemente reduzir as propriedades. De acordo com Budenberg [93] maiores quantidades de sílica de menor tamanho de partícula acarretam a redução dos valores das propriedades mecânicas dos compostos de borracha, devido à simples diluição e diminuição volumétrica do polímero em relação à carga.

4.3.3 Propriedades reológicas e dinâmico-mecânicas das composições com cinza da casca de arroz e sílica com a reação de silanização em 1 etapa

Para verificar o desempenho quanto à aderência no molhado, a resistência ao rolamento e as interações carga-matriz/carga-carga, as formulações 40NF, 30NF/10CCA1s e 30NF/10sílica1s foram avaliadas através das técnicas de RPA e DMA. Estas formulações foram selecionadas por terem apresentado melhores resultados nas propriedades reométricas e físico-mecânicas anteriormente avaliadas nos itens 4.3.1 e 4.3.2.

Um dos métodos utilizados para a detecção da interação entre cargas é o decaimento do valor do módulo em função da deformação dinâmica, denominado efeito Payne. O efeito Payne refere-se a uma diminuição substancial no módulo de armazenamento de um elastômero reforçado com partículas com um aumento na amplitude das oscilações mecânicas [69, 94]. Quanto mais acentuada for esta diminuição do módulo com o aumento da deformação, menor será a interação polímero-carga e maior será a interação carga-carga.

As interações carga-matriz e carga-carga nas composições desenvolvidas foram avaliadas pelo efeito Payne no composto não vulcanizado, através do estudo do módulo elástico em função de uma faixa de deformação, mantendo constantes a frequência e a temperatura. Os resultados são mostrados na Figura 26.

A diminuição do G' pode ser explicada pela quebra de ligações físicas entre as cargas, mais precisamente a quebra da rede tridimensional formada por aglomerados de partículas. Devido a sua elevada área superficial, as partículas têm uma tendência natural de se aglomerar depois de terem sido dispersas na matriz elastomérica através de forte força mecânica. Com o aumento da amplitude de deformação, a rede rígida se torna fragmentada e ocorre a queda de módulo. Quando a tensão é suficientemente elevada, toda a rede de partículas é destruída e o módulo dos compostos (G') diminuiu para quase o mesmo nível da contribuição dada pela matriz elastomérica [95].

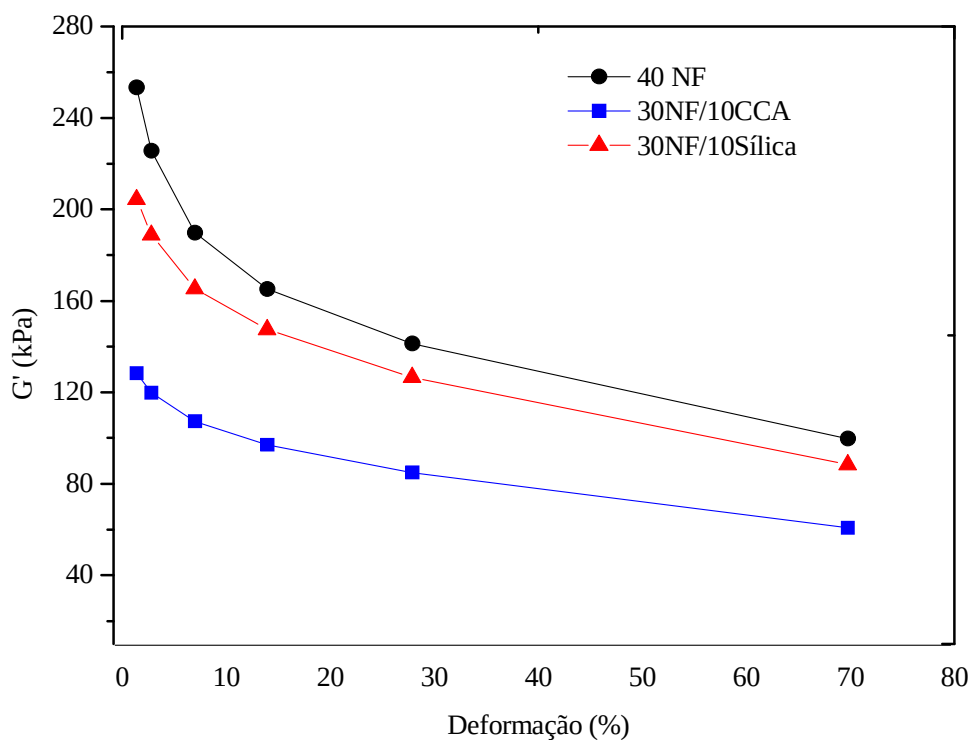


Figura 26: Módulo de cisalhamento elástico dos compostos não vulcanizados em função da deformação da composição 40 NF e das composições com CCA e sílica.

Na Tabela 4 são apresentados os valores da diferença de módulo elástico a altas e baixas deformações para estudo do efeito Payne das composições.

Tabela 4: Diferença nos valores de módulo elástico em função da deformação (Efeito Payne) e dispersão da composição 40 NF e das composições com CCA e sílica.

Amostras	Efeito Payne (kPa) ($\Delta G' = G'_{0,14\%} - G'_{279\%}$)	Dispersão (%)
40NF	216,3	98,2
30NF/10CCA1s	62,0	68,8
30NF/10sílica1s	133,9	83,7

A diferença do módulo elástico ($\Delta G' = G'_{0,14\%} - G'_{279\%}$) foi superior quando utilizado o negro de fumo, indicando o rompimento de maior número de interações carga-carga [94]. Com base na literatura [44, 69, 94] elevados teores de aglomerados na matriz elastomérica

causam prejuízo às propriedades, em particular às propriedades dinâmicas. Os resultados obtidos favorecem a composição 30NF/10CCA1s, significando melhor interação polímero-carga como consequência da menor quantidade de aglomerados na matriz elastomérica. Em relação à formulação 40NF, a composição com sílica 30NF/10sílica1s apresentou melhores resultados, indicando uma melhor interação polímero-carga. Os resultados obtidos através das análises de dispersão mostram que a formulação 40NF apresentou uma maior dispersão das cargas.

O desempenho das composições quanto à aderência no molhado e à resistência ao rolamento das amostras foi analisado por DMA. A Figura 27 apresenta as curvas da $\tan \delta$ das composições obtidas por DMA. A aderência ao molhado, gerada pela resistência da superfície quando a banda de rodagem movimenta-se sobre ela, é satisfatória quanto maior for o valor de $\tan \delta$ na temperatura de 0°C. Já a resistência ao rolamento, relacionada ao movimento do pneu propriamente dito, é adequada quanto menor for o valor de $\tan \delta$ na temperatura de 60 °C.

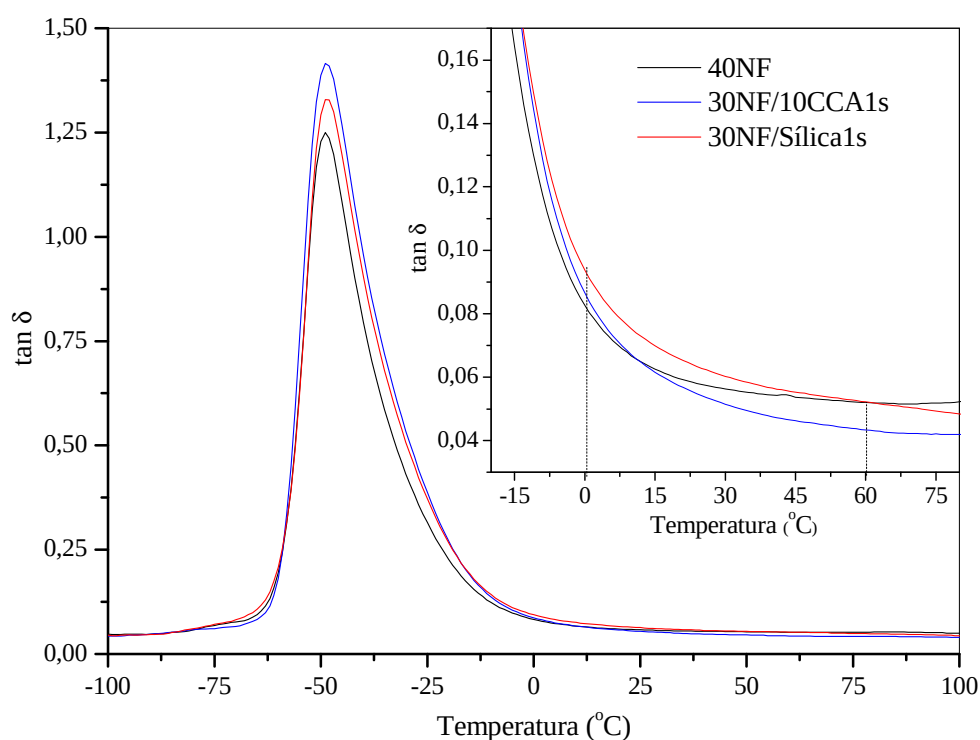


Figura 27: Curvas de $\tan \delta$ da composição 40 NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica.

A Tabela 5 apresenta os valores de T_g e de $\tan \delta$ a 0 °C e 60 °C obtidos na análise de DMA para as formulações selecionadas.

Tabela 5: Valores de T_g e $\tan \delta$ da composição 40 NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA) e sílica.

Amostras	T_g (°C)	$\tan \delta$ a 0 °C	$\tan \delta$ a 60 °C
40NF	-49,0	0,083	0,052
30NF/10CCA1s	-48,7	0,086	0,043
30NF/10sílica1s	-48,6	0,091	0,052

A T_g é de grande utilidade na medida em que reflete o nível de mobilidade molecular de um polímero a uma determinada temperatura [1]. A transição vítrea de um polímero semi-cristalino ou amorfo está relacionada à energia térmica requerida para possibilitar mudanças nos ângulos de torção das ligações C-C da cadeia do polímero. Portanto, quando tal polímero

se encontra a uma temperatura abaixo da T_g , a conformação das suas cadeias apresenta comportamento vítreo, tornando o material mais quebradiço, com elevada dureza e rigidez [1]. De acordo com Dierkes [71], a T_g está diretamente relacionada com a abrasão e aderência ao molhado. A T_g das amostras analisadas foi similar, concordando com os resultados de abrasão apresentados na Figura 25.

Quando avaliada a formulação 30NF/10CCA1s observa-se uma melhora de 3,6% na aderência ao molhado e 17,3% na resistência ao rolamento da banda de rodagem quando comparada com a formulação 40 NF. Quando comparado com a sílica (30NF/10sílica1s), a CCA (30NF/10CCA1s) apresenta melhora semelhante na resistência ao rolamento. Já para a aderência ao molhado, a amostra com sílica (30NF/10sílica1s) apresenta valores aproximadamente 6% superiores comparados à formulação com CCA (30NF/10CCA1s). Estes resultados estão de acordo com os resultados de efeito Payne obtidos através do RPA, pois a amostra 30NF/10CCA1s obteve melhores resultados, significando melhor interação polímero-carga. Através da acentuada redução da resistência ao rolamento apresentada por esta amostra, espera-se também uma redução no consumo de combustível, visto que a energia requerida para o movimento será minimizada. Portanto, os resultados obtidos por $\tan \delta$ para a amostra 30NF/10CCA1s foram satisfatórios, superando a formulação 40 NF nos parâmetros de aderência ao molhado e resistência ao rolamento, fatores importantes para a aplicação do material na indústria pneumática.

Yan [96] utilizou a mesma metodologia para calcular a aderência no molhado e a resistência ao rolamento. Em seus estudos, concluiu que ao aumentar o teor de silano, essas propriedades melhoraram. Além disso, pesquisou a adição de borracha nitrílica aos compostos de borracha natural, o que ajudou a melhorar a aderência no molhado, porém, piorou a resistência ao rolamento.

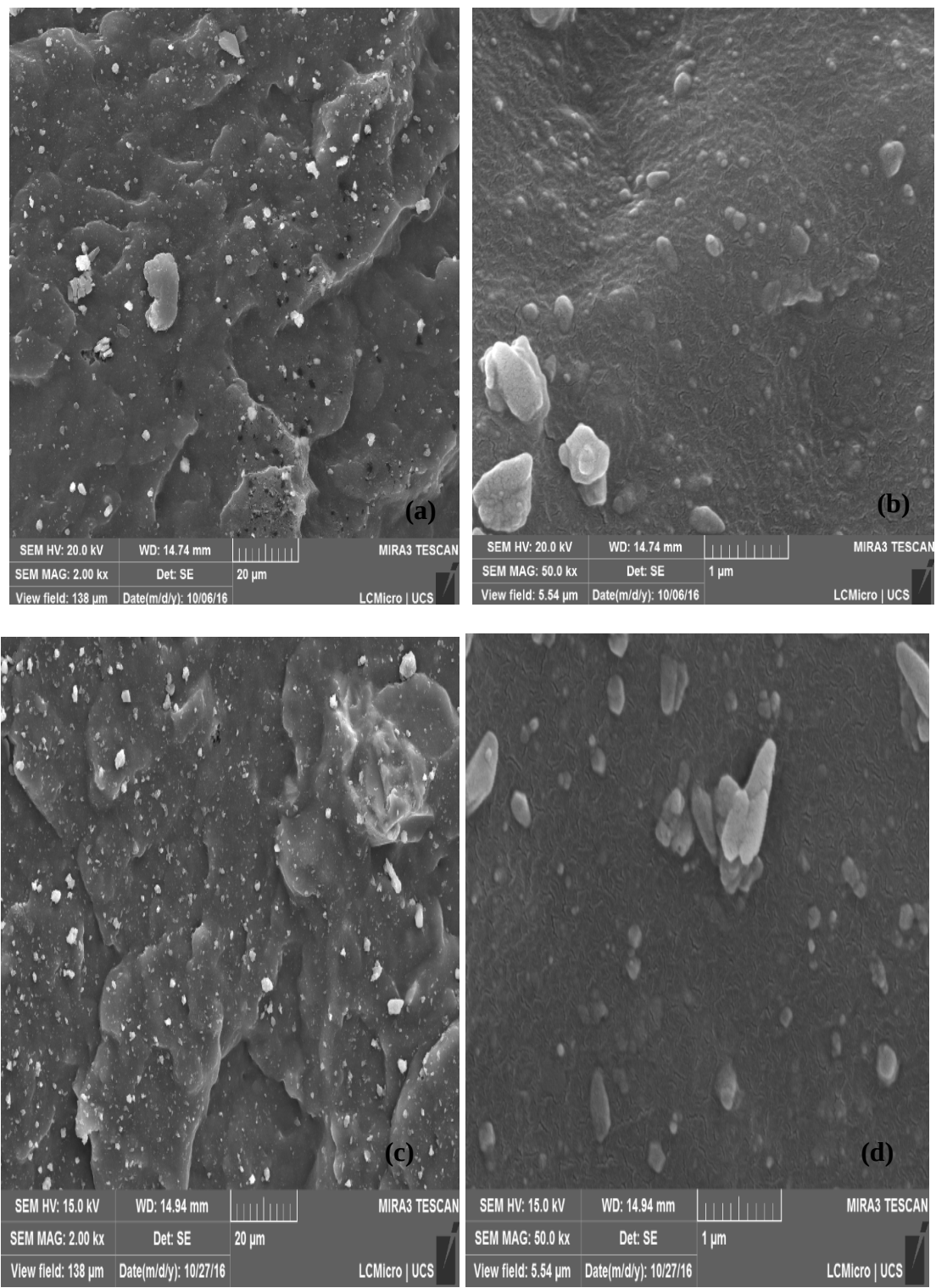
No contexto geral das composições avaliadas, para as propriedades obtidas sem e com a reação de silanização nas formulações com CCA, observou-se que as propriedades permaneceram similares após uma etapa de silanização. Dessa forma, a próxima etapa do trabalho consiste em aumentar o número de etapas, a fim de avaliar uma possível melhoria nas propriedades finais.

4.4 Avaliação comparativa das cargas com a cinza da casca de arroz tratada (CCAT) e da reação de silanização em 1, 2 e 3 etapas.

As formulações com 30NF/10CCA1s e 30NF/10sílica1s apresentaram melhores resultados. Portanto, essa proporção de carga foi utilizada para dar seguimento ao trabalho. A cinza da casca do arroz tratada (CCAT) foi utilizada como carga para fins de comparação com a CCA e a sílica. Nesta etapa do trabalho foi avaliada também a influência da reação de silanização realizada em uma, duas e três etapas de processamento (item 3.3.3), com o intuito de aumentar a interação carga-matriz polimérica [25].

4.4.1 Morfologia das composições.

A morfologia das composições 40NF1s, 30NF/10CCA1s, 30NF/10sílica1s e 30NF/10CCAT1s desenvolvidas foram investigadas a partir de análises de MEV-FESEM. Um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao FESEM foi utilizado para o mapeamento dos elementos presentes na superfície das amostras. A Figura 28 apresenta imagens das superfícies fraturadas das composições analisadas.



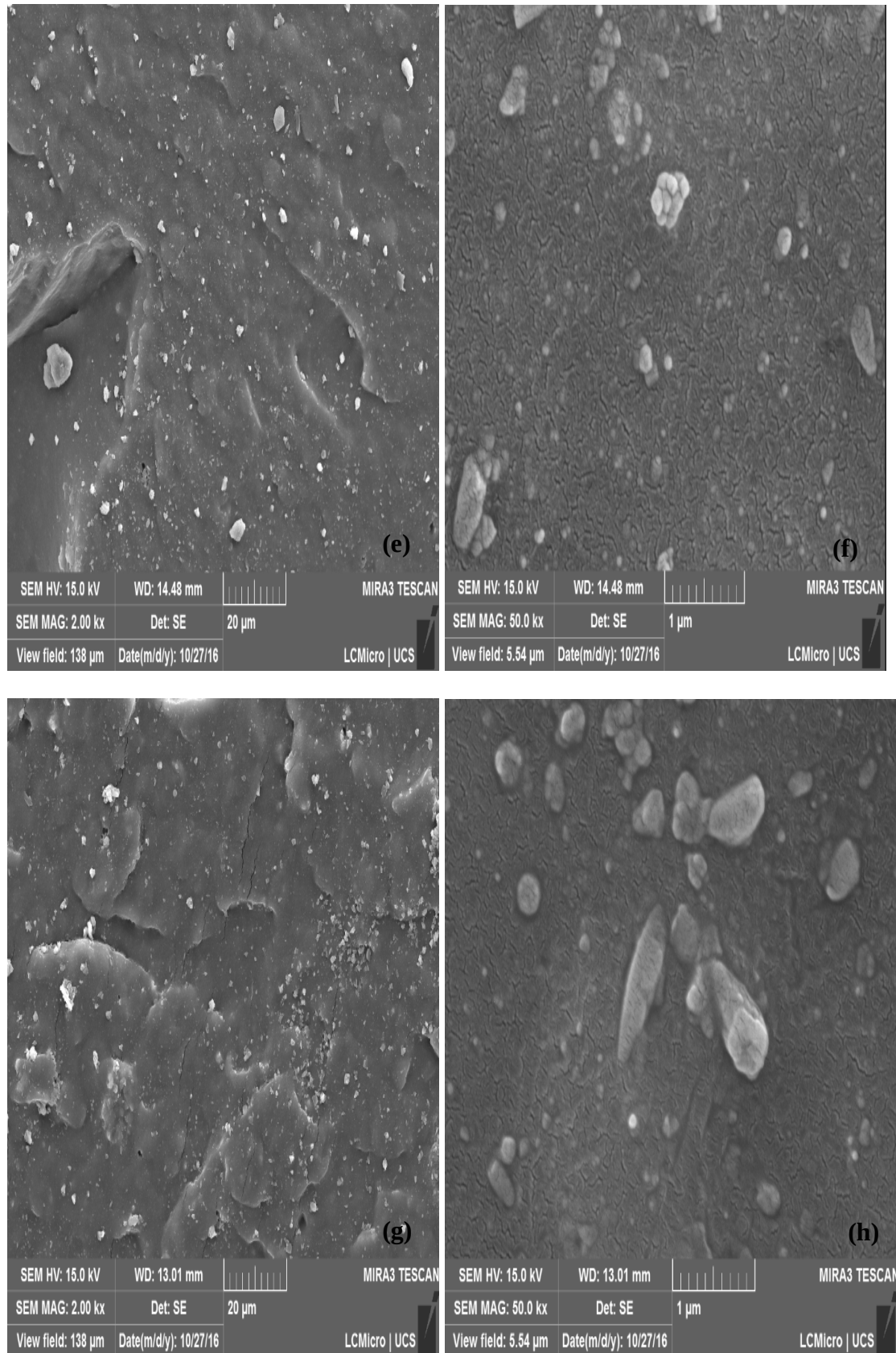


Figura 28: Micrografia de MEV-FESEM para as composições (a) e (b) 40NF, (c) e (d) 30NF/10CCA1s, (e) e (f) 30NF/10sílica1s, (g) e (h) 30NF/10CCAT1s.

A Figura 29 apresenta imagens de FESEM e EDS com a identificação de silício (laranja) nas composições.

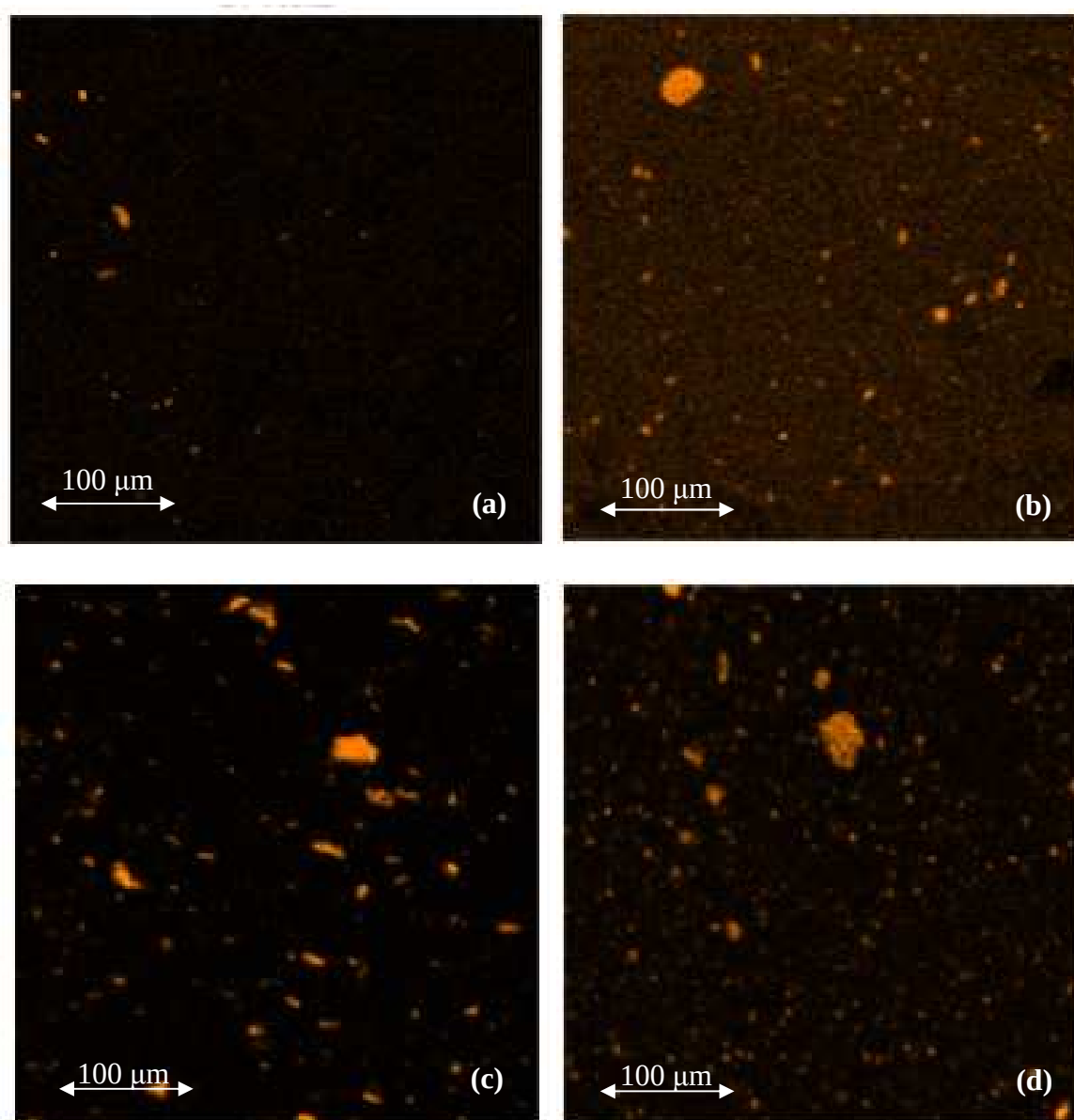


Figura 29: Imagens de EDS para as composições (a) 40NF1s, (b) 30NF/10CCA1s, (c) 30NF/10sílica1s e (d) 30NF/10CCAT1s.

As micrografias (Figura 28) não mostraram a presença de formas cristalinas. Em geral, as amostras apresentaram fratura mais áspera e rugosa. Em todas as composições constata-se a presença de domínios esféricos de ZnO bem distribuídos. Para as formulações

30NF/10sílica1s e 30NF/10CCAT1s observa-se a presença de aglomerados, característicos de sílica.

A partir da Figura 29, observa-se que o mapeamento realizado por EDS confirmou a presença de silício (Si), elemento característico da sílica nos aglomerados visualizados nestas amostras. Observou-se que o tamanho e a quantidade de aglomerados foram significativamente menores na composição 30NF/10CCA1s, indicando que as partículas da CCA foram dispersas mais homogeneamente na matriz de NR em comparação com partículas de sílica e CCAT. Portanto, espera-se que as partículas de CCA estejam mais facilmente dispersas na matriz elastomérica, em vez de formar aglomerados. Assim, verificou-se que as composições com sílica e CCAT apresentaram alguns pontos de aglomeração, indicando uma má dispersão, característicos de sílica.

4.4.2 Propriedades reológicas e reométricas das composições.

Para Dierkes [71], a modificação da superfície da sílica através de organosilanos acarreta em diversas alterações nas propriedades finais dos compostos e do artefato. O nível de reforço proporcionado por uma carga a um composto elastomérico depende de muitas variáveis, dentre as quais a mais importante é a interação polímero-carga que se estabelece.

A Tabela 6 e a Figura 30 apresentam os valores obtidos de Efeito Payne com uma, duas e três etapas de silanização para as composições com cinza da casca de arroz (CCA), sílica e cinza da casca de arroz tratada (CCAT), com o objetivo de avaliar a interação polímero-carga das composições.

Tabela 6: Efeito Payne da composição 40 NF e das composições com CCA, sílica e CCAT em 1, 2 e 3 etapas de silanização.

Amostras	G' (0,14%) (kPa)	G' (279%) (kPa)	Efeito Payne (kPa) ($\Delta G' = G'_{0,14\%} - G'_{279\%}$)
40NF1s	244	28	216
40NF2s	117	120	98
40NF3s	95	19	77
30NF/10CCA1s	81	19	62
30NF/10CCA2s	48	12	37
30NF/10CCA3s	31	11	20
30NF/10sílica1s	159	25	134
30NF/10sílica2s	96	21	75
30NF/10sílica3s	93	16	77
30NF/10CCAT1s	219	25	193
30NF/10CCAT2s	155	21	134
30NF/10CCAT3s	103	16	86

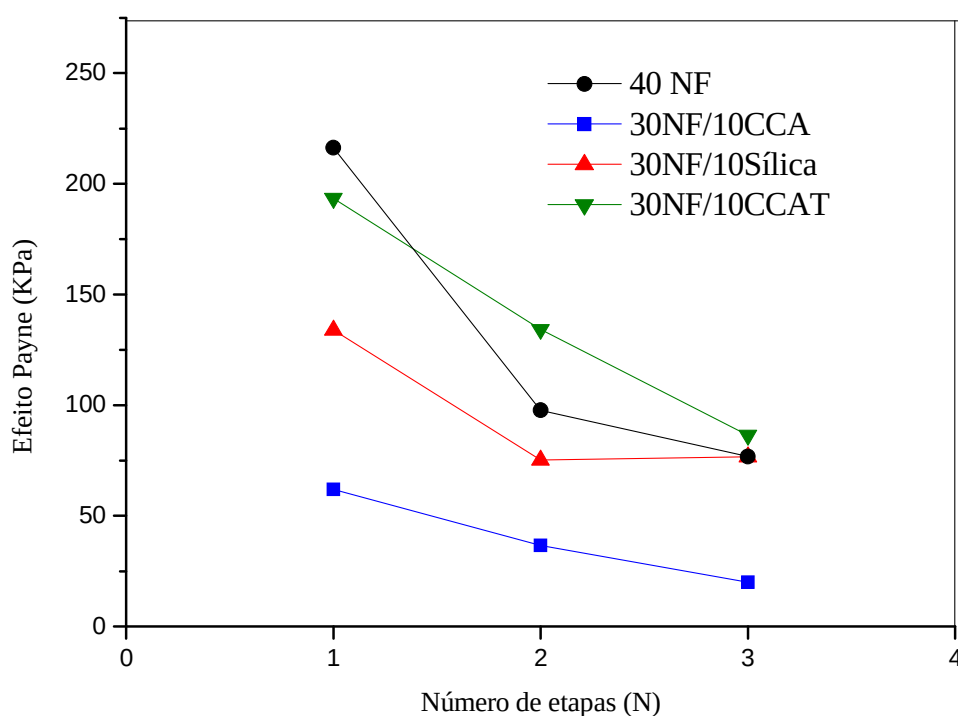


Figura 30: Influência do número de etapas de silanização no Efeito Payne da composição com 40NF e das composições com CCA, sílica e CCAT.

A qualidade das interações entre polímero e carga também está fortemente relacionada com as propriedades do composto [89, 96-98]. Leblanc [46] mostrou que o chamado *bound rubber* é o resultado macroscópico das interações polímero-carga que preenche a lacuna entre os efeitos que ocorrem em escala nanométrica e as propriedades dos compostos. Avaliando a influência das etapas de silanização nas formulações, observa-se que o valor de Efeito Payne é reduzido conforme aumenta o número de etapas, indicando que quanto maior o número de etapas maior será a dispersão da carga e melhor será a interação carga-polímero e consequentemente menor será a interação carga-carga. Entre as cargas, os resultados obtidos favorecem a composição 30NF/10CCANs, confirmando os resultados obtidos através da microscopia onde observou-se menor quantidade de aglomerados para esta composição.

Quando comparadas às formulações 40NFNs e 30NF/10CCANs observa-se que as formulações com CCA apresentaram menor quantidade de aglomerados na matriz

elastomérica facilitando a interação com o polímero [44, 69, 94], também corroborando os resultados de MEV obtidos. Com base na literatura [44, 69, 94], um grande número de aglomerados na matriz elastomérica causa prejuízo às propriedades, em particular às propriedades dinâmicas. É possível observar pelos resultados da Tabela 6 e pela Figura 30 que a diferença do módulo elástico foi superior quando utilizado o negro de fumo, indicando o rompimento de maior número de aglomerados [94].

As formulações 30NF/10sílicaNs, 30NF/10CCATNs e 40NFNs apresentaram comportamento semelhante com o aumento no número de etapas de processamento. Porém, a sílica apresentou melhores resultados, novamente mostrando que o negro de fumo e consequentemente a CCATNs apresentam maior quantidade de aglomerados na matriz elastomérica, conforme discutido anteriormente [44, 69, 94]. Desta forma, confirma-se que não é somente a área superficial da carga que interfere nas interações polímero-carga, mas também o tipo de grupo funcional presente na superfície da partícula da carga que pode promover outros fenômenos, como forças de Van der Waals e interações químicas mais específicas [46].

As propriedades reométricas do composto 40 NF e das composições desenvolvidas com sílica, CCA e CCAT em uma, duas e três etapas de silanização estão apresentados nas Figuras 31 e 32.

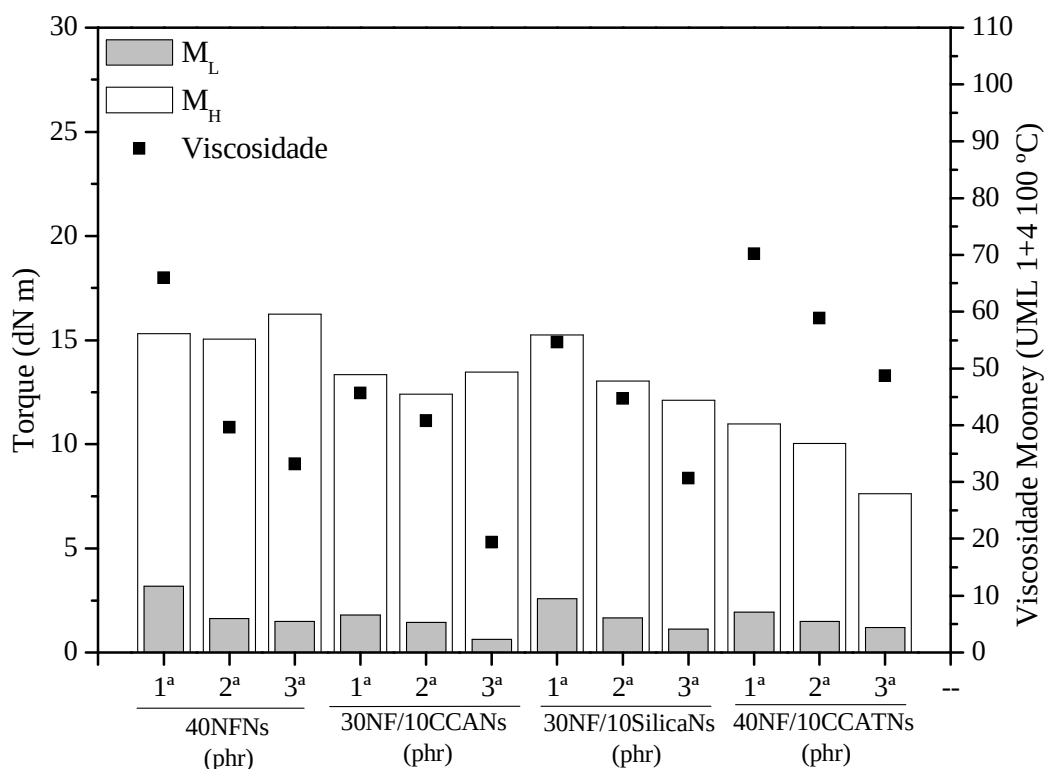


Figura 31: Propriedades reométricas das composições com 40 NF, CCA, sílica e CCAT com etapas de silanização (1ª, 2ª e 3ª): M_L , M_H e viscosidade Mooney.

As formulações apresentaram uma redução na viscosidade e no M_L com o aumento no número de etapas de silanização. Estes resultados são justificados pelo maior tempo de processo, que aumenta a cada nova etapa (item 3.3.5). Resultados semelhantes foram encontrados por Braum [1], que observou que compostos carregados com sílica e passando pela reação de silanização apresentaram uma acentuada redução na viscosidade. Segundo a literatura [52, 70], este comportamento é devido à redução das interações sílica-sílica. Isto se dá principalmente através da redução da componente específica da energia superficial, tanto pela redução no número de grupos silanol, altamente polares, quanto por tornar os grupos remanescentes menos acessíveis às cadeias poliméricas por meio do impedimento estérico provocado pela presença do silano [87]. Além disso, o tempo de processamento pode levar a uma diminuição da massa molar do elastômero devido à quebra das cadeias, além da quebra dos aglomerados de carga. Este efeito pode justificar os resultados encontrados para M_H onde

também houve uma redução de acordo com o aumento do número de etapas, com exceção das amostras 40NF3s e 30NF/10CCA3s (com 3 etapas de silanização), onde o M_H apresentou um aumento superior às mesmas amostras processadas em apenas 1 etapa de silanização. Esse efeito pode ser justificado pela melhor interação carga-polímero com 3 etapas de silanização, resultando em uma maior rigidez para estas formulações.

As composições com CCA, CCAT e sílica apresentaram valores de M_L e M_H inferiores à composição 40NF, corroborando os resultados anteriormente encontrados de viscosidade e M_L (Figura 22) justificados pela característica polar e hidrofílica da sílica, o que diminui sua interação com o polímero [47]. A presença dos grupos silanol na superfície da sílica e a forte interação entre carga-carga resulta numa pobre dispersão desta na matriz elastomérica formando aglomerados [46, 89, 96-98], influenciando assim na reação de cura e propriedades finais do composto [89, 96-98].

Os valores de torque mínimo (M_L), viscosidade Mooney e torque máximo (M_H) tendem a aumentar em aproximadamente 10% com o uso da sílica em comparação à CCA. Esses resultados estão de acordo com o que se encontra na literatura [87, 88] e pode ser atribuído principalmente às fortes interações sílica-sílica [87].

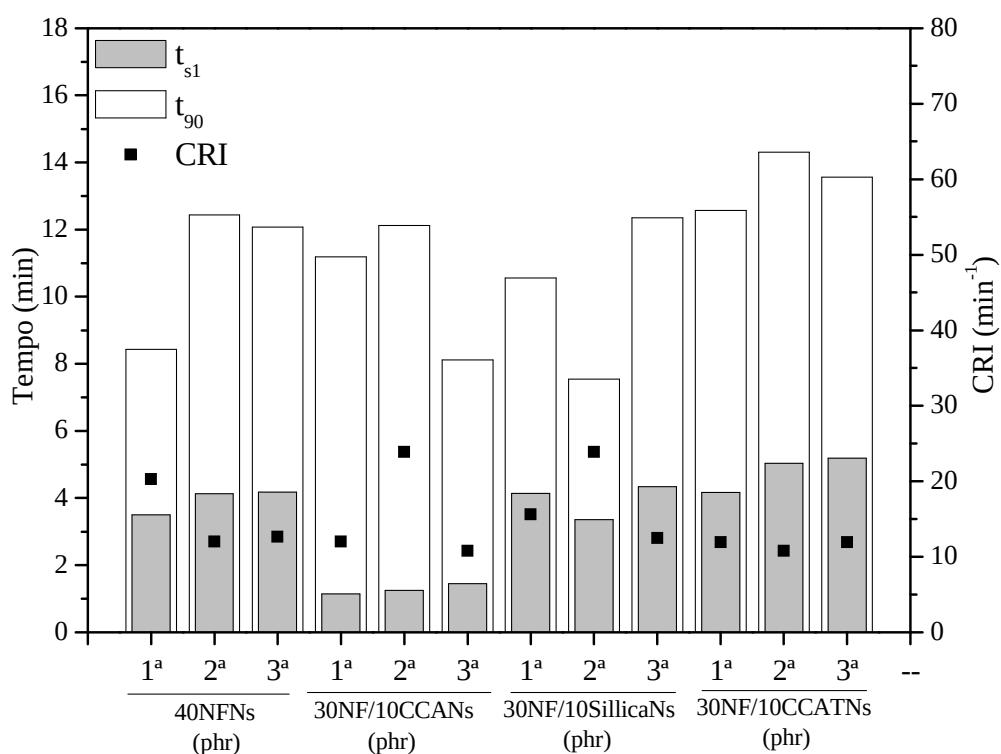


Figura 32: Propriedades reométricas da composição com 40NF e das composições com CCA, sílica e CCAT com etapas de silanização (1^a, 2^a e 3^a): t_{s1} , t_{90} e CRI.

Em relação os tempos de vulcanização, o t_{s1} e o t_{90} aumentam de acordo com o aumento no número de etapas de silanização. Para Choi [7], a presença da sílica nos compostos elastoméricos resulta em tempos de vulcanização mais longos e densidade de reticulação inferiores ao esperado, em virtude da energia livre superficial presente na sílica, a qual adsorve os aceleradores que são responsáveis pela criação dos precursores de reticulação. A silanização reduz o número de grupos silanol presentes na superfície da sílica diminuindo assim a adsorção de aceleradores, gerando uma maior densidade de reticulação e tempos de vulcanização superiores.

Quando relacionado com mais de uma etapa de silanização, não foram observadas diferenças significativas. As formulações contendo CCAT apresentaram comportamento similar às formulações 40NFNs. Isso pode estar relacionado à interação carga-polímero, conforme discutido no item 4.4.1 (resultados obtidos por RPA).

As formulações com sílica e CCAT apresentaram maior t_{s1} (aproximadamente 100% superior) quando comparadas às formulações com CCA, o que pode ser um indicativo que a reação de silanização foi mais eficaz para as formulações com CCA devido a sua melhor interação carga-polímero. A reação com sulfenamida, segundo Choi *et al.* [99], é outro fator que ocasiona aglomeração da sílica e baixo grau de densidade de ligações cruzadas devido à adsorção pelo ciclo benzil sulfenamida (CBS), reduzindo assim as propriedades finais da composição. Como valores mais altos de CRI são mais interessantes do ponto de vista tecnológico para artefatos obtidos por moldagem por compressão, alterações na formulação podem ser realizadas, aumentando as quantidades dos agentes de cura, de modo a ajustar o tempo de vulcanização nos compostos contendo sílica e CCA [87].

4.4.3 Propriedades físico-mecânicas das composições

A Figura 33 apresenta as propriedades de resistência à tração das composições com 40NF, cinza da casca de arroz (CCA), sílica e cinza da casca de arroz tratada (CCAT) com etapas de silanização.

Quando avaliada a influência das etapas de silanização nas formulações, considerando o desvio padrão, tem-se que a reação de silanização não alterou de forma significativa as propriedades, independente da quantidade de etapas.

As formulações com NF, CCA e CCAT apresentaram resultados de tração similares de acordo com cada etapa de silanização. Já as formulações com sílica apresentam perdas nas propriedades de tração de até 16% com o aumento do número de etapas, e dessa forma, apresentam resultados inferiores às demais amostras. Essa redução de propriedades pode estar relacionada com a redução do M_H , indicando uma menor rigidez, menor densidade de ligações cruzadas e consequentemente perda das propriedades.

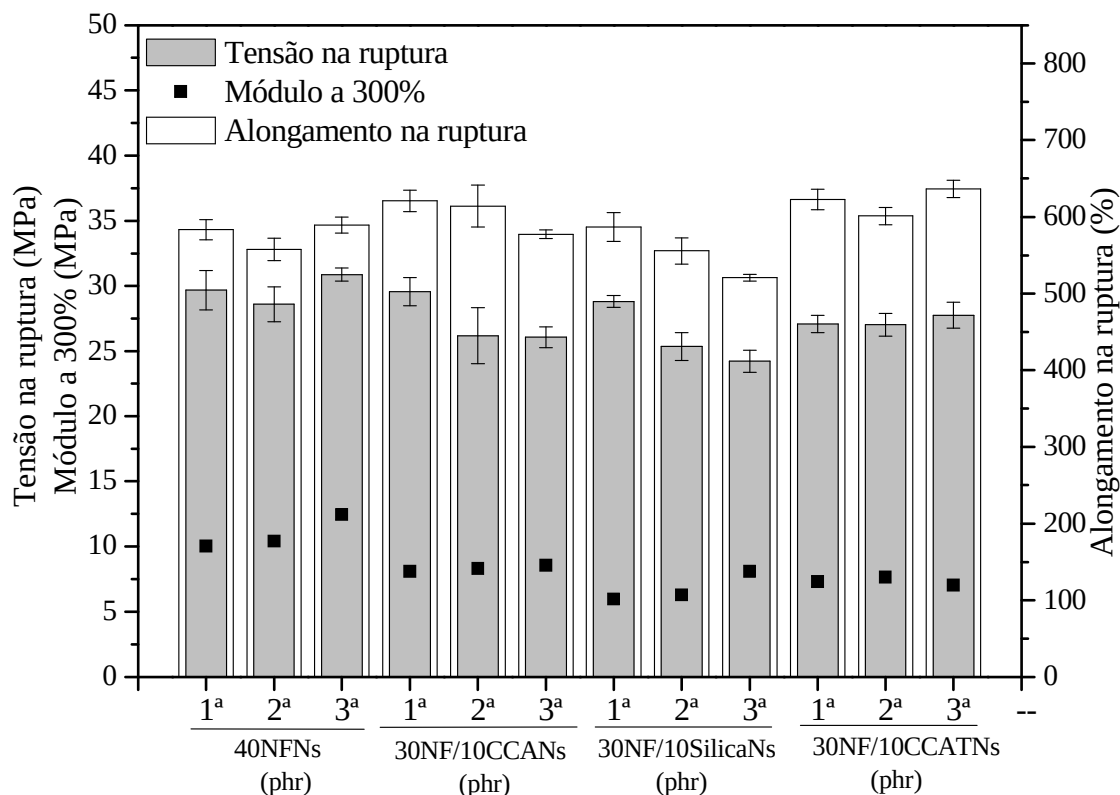


Figura 33: Propriedades de resistência à tração das composições com 40NF, CCA, sílica e CCAT com etapas de silanização (1^a, 2^a e 3^a).

A Figura 34 apresenta as propriedades de desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento da composição com NF e das composições com CCA, sílica e CCAT com etapas de silanização.

Quando avaliada a influência das etapas de silanização nas formulações observa-se que as propriedades de resistência ao rasgamento e dureza permaneceram similares com o aumento do número de etapas, mostrando que as etapas de silanização não afetaram significativamente estas propriedades. Já o desgaste por abrasão apresentou grandes variações com tendência a aumentar com o número de etapas. Essa tendência mostra que a reação de silanização em mais de uma etapa não é efetiva para esta propriedade, e isto pode estar relacionado com a redução observada no M_H , indicando menor rigidez das formulações. Quando comparadas as formulações entre as cargas, observa-se que a propriedade de dureza permaneceu similar para todas.

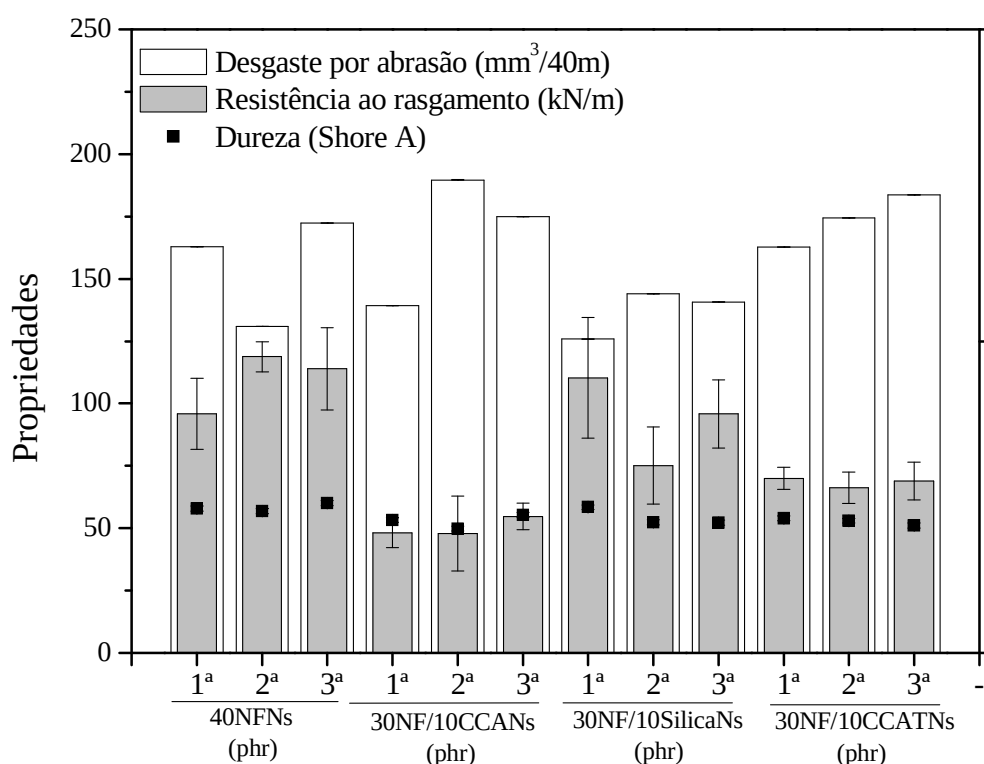


Figura 34: Propriedades de desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento das composições com 40NF, CCA, sílica e CCAT com etapas de silanização (1^a, 2^a e 3^a).

Nas formulações com CCA e CCAT, observa-se que a resistência ao rasgamento apresentou resultados inferiores, independente da quantidade de etapas, reduzindo em até 16% a propriedade quando comparado às formulações com NF e sílica. Esse resultado mostra que a interação carga-polímero não está diretamente relacionada com esta propriedade, uma vez que essa interação se mostrou mais favorável na formulação com CCA. Porém, pode estar relacionada à menor área superficial específica obtida para CCA e CCAT (item 4.1). De acordo com Leblanc [86], as partículas grandes e mal dispersas são locais de iniciação de rasgamento. Já para a propriedade de resistência à abrasão, as formulações 40NF2s e 30NF/10CCA1s apresentaram melhores resultados. Esse comportamento pode ser atribuído à melhor interação carga-polímero, observada no efeito Payne para a CCA, ao maior poder de reforço do NF, além da menor quantidade de aglomerados na matriz elastomérica, conforme observado através das imagens obtidas por MEV.

De acordo com Ansarifar, Lim e Nijhawan [87], a propriedade de resistência ao rasgamento pode ser melhorada aumentando a quantidade de silano nas composições. Esses autores, observaram em compostos com borracha natural melhorias nas propriedades de dureza, resistência ao rasgamento e à tração com o uso de 7 phr do silano. Já a interação polímero-carga foi melhorada com 5 phr de silano. Outros estudos encontrados na literatura indicam que a substituição do negro de fumo pela sílica combinada com altos teores de silano resulta em alterações, principalmente nas propriedades de resistência ao rasgamento, desgaste por abrasão, resistência ao calor, dureza, módulo, pegajosidade e resiliência [71].

4.4.4 Propriedades dinâmico-mecânicas das composições

As Figuras 35 e 36 apresentam os valores de $\tan \delta$ da composição 40 NF e das composições com cinza da casca de arroz (CCA), cinza da casca de arroz tratada (CCAT) e sílica com a reação de silanização em etapas.

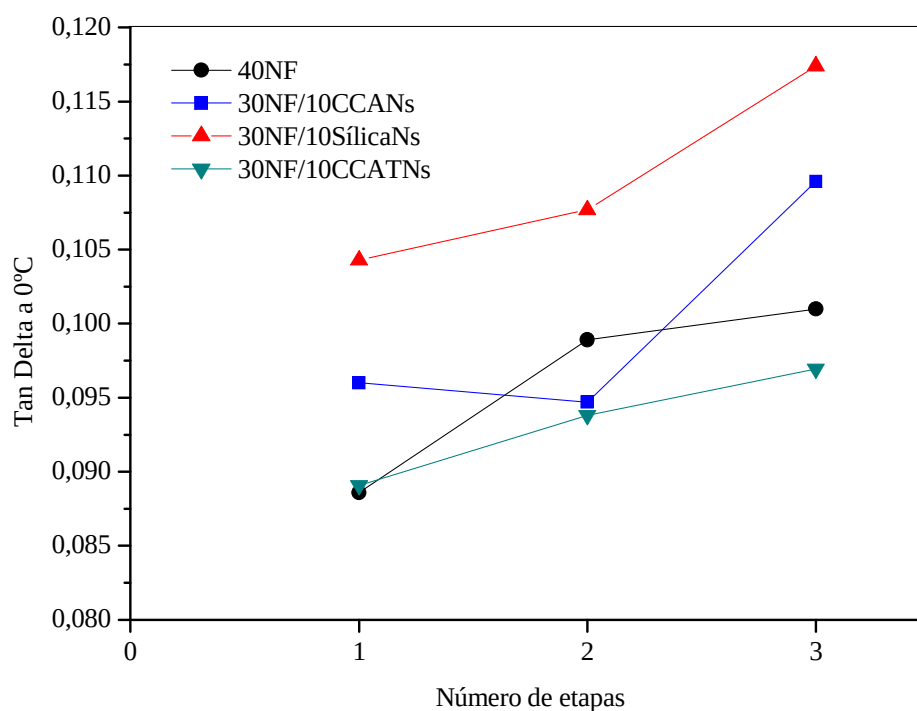


Figura 35: Influência do número de etapas de silanização nos valores de $\tan \delta$ a 0°C das composições com 40NF, CCA, sílica e CCAT.

Quando avaliada a influência das etapas de silanização nas formulações, observa-se um aumento da $\tan \delta$ a 0 °C de acordo com o aumento do número de etapas. Uma vez que quanto maior a $\tan \delta$ a 0 °C maior a aderência no molhado, o resultado indica que as etapas de silanização contribuem para uma maior segurança do passageiro. Estes resultados podem ser explicados pela melhor dispersão da carga no elastômero de acordo com o aumento do número de etapas de mistura ocasionando uma melhor interação carga-polímero. Isso demonstra que o processamento também é determinante na interação carga-polímero e nas propriedades de $\tan \delta$.

Quando comparadas as formulações entre as cargas, observa-se que a CCA e a sílica apresentaram melhores propriedades em $\tan \delta$ a 0 °C, com maior destaque para as formulações com sílica. Estes resultados eram esperados, uma vez que de acordo com a literatura a sílica diminui a geração de calor do composto e melhora as propriedades dinâmicas [48], confirmando os resultados obtidos anteriormente conforme apresentado na Figura 27.

Os resultados inferiores obtidos para as composições com CCAT e 40NF podem ser justificados pela fraca interação polímero-carga observada nestas composições e elevada histerese apresentada pelo negro de fumo. Isso provoca um aumento na temperatura de operação em trabalhos dinâmicos e observam-se perdas nas propriedades de $\tan \delta$ [48].

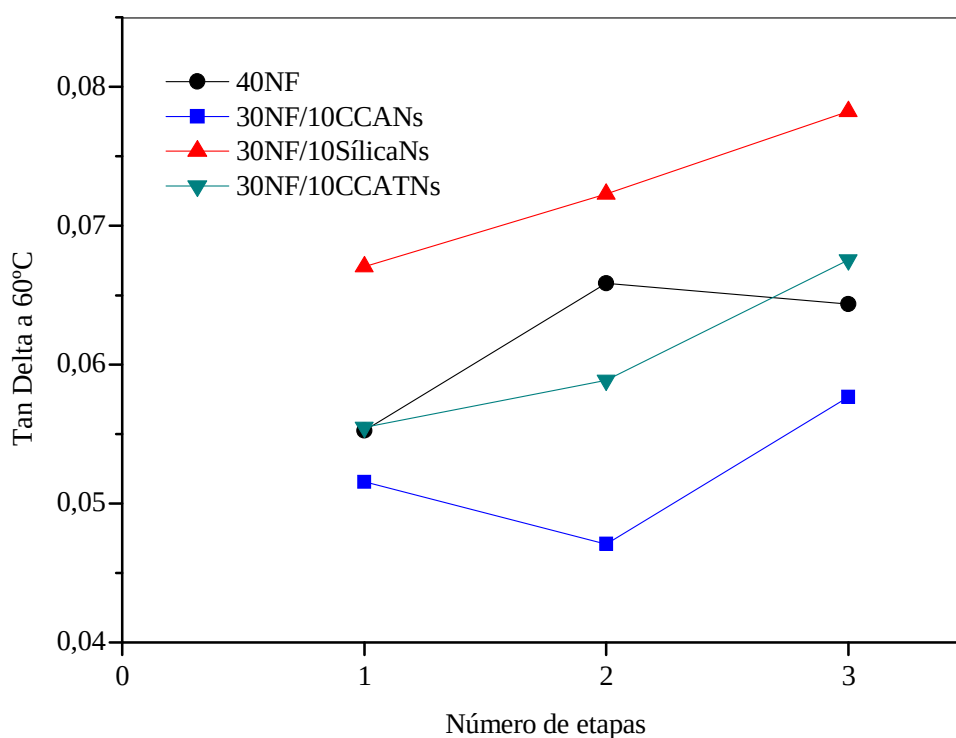


Figura 36: Influência do número de etapas de silanização nos valores de $\tan \delta$ a 60 °C das composições 40NF, CCA, sílica e CCAT.

Quando avaliada a influência das etapas de silanização nas formulações observa-se que houve um aumento no valor de $\tan \delta$ a 60 °C com o aumento do número de etapas. Esse comportamento é oposto aos obtidos pelo RPA que indicou um menor efeito Payne com o aumento do número de etapas. Como quanto menor for o valor de $\tan \delta$ a 60 °C menor será a resistência ao rolamento da banda de rodagem e o consumo de combustível, estes resultados indicam que as etapas de silanização não melhoram esta característica do material. Esses resultados obtidos diferem dos resultados obtidos de $\tan \delta$ a 0 °C. Sabe-se que a histerese na região viscoelástica linear, frequência angular de um pneu em movimento, se relaciona com a resistência ao rolamento. Já a aderência no molhado, por se tratar de um fenômeno de alta frequência, está fortemente relacionada à T_g (rigidez) do composto elastomérico [1]. De maneira análoga, admite-se que o desgaste da banda de rodagem esteja relacionado a movimentos de frequências ainda mais elevadas, pois ocorrem durante as frenagens do pneu,

levando-se à correlação entre a T_g e o desgaste por abrasão [71]. Estes resultados de $\tan \delta$ a 60°C podem ser justificados, pois é de conhecimento que as propriedades de $\tan \delta$ a 0°C e a 60°C são antagônicas [1, 71].

As formulações com CCA apresentaram melhores propriedades de $\tan \delta$ a 60 °C, independente da quantidade de etapas de silanização. Esses resultados podem ser justificados pela melhor interação carga-polímero e por apresentar baixa histerese ocasionando menor geração de calor devido ao alto percentual de sílica em sua composição [48].

A composição 40NFNs apresenta novamente perda na propriedades em $\tan \delta$ a 60 °C, confirmando os resultados obtidos em $\tan \delta$ a 0 °C e a teoria acima descrita. A composição com sílicaNs apresentou piores propriedades entre todas as cargas. Estes resultados não eram esperados, uma vez que a sílica apresentou melhores propriedades em $\tan \delta$ a 0 °C e apresenta baixa histerese, o que deveria ocasionar melhores propriedades [48]. Os resultados desse trabalho diferem dos resultados obtidos por Veiga *et al.* [90], que observou uma melhoria de 10% na $\tan \delta$ a 60 °C utilizando 15 phr de sílica e 3 phr de silano em uma composição de NR/SBR/BR e por Cichomski *et al.*[100], onde a resistência ao rolamento e a aderência ao molhado melhoraram com a utilização de sílica com silano, enfatizando que, no geral, quanto melhor for a interação da superfície da sílica com o polímero, melhores serão estas propriedades dinâmicas. Estes resultados podem ser melhorados aumentando a quantidade de silano nas composições [87].

4.5 Avaliação da utilização do zinco orgânico em substituição ao óxido de zinco

Dos resultados obtidos, observou-se que as etapas de silanização em 2 e 3 etapas não geraram ganhos expressivos nas propriedades físico-mecânicas, reológicas e dinâmicas. Dessa forma, a primeira etapa foi selecionada para a continuação do trabalho. Através da avaliação das cargas, observa-se em um contexto geral que a CCA apresentou as melhores propriedades.

Assim, a mesma foi selecionada para realizar a avaliação da substituição do óxido de zinco pelo zinco orgânico, com o objetivo de reduzir a quantidade de zinco na formulação.

A morfologia da composição 30NF/10CCA1s/Znorg foi investigada a partir de análises de MEV-FESEM, com o EDS utilizado para a identificação e mapeamento dos elementos presentes na superfície das amostras. A Figura 37 apresenta imagens das superfícies fraturadas das composições analisadas. Estas imagens foram comparadas com as imagens apresentadas na Figura 28.

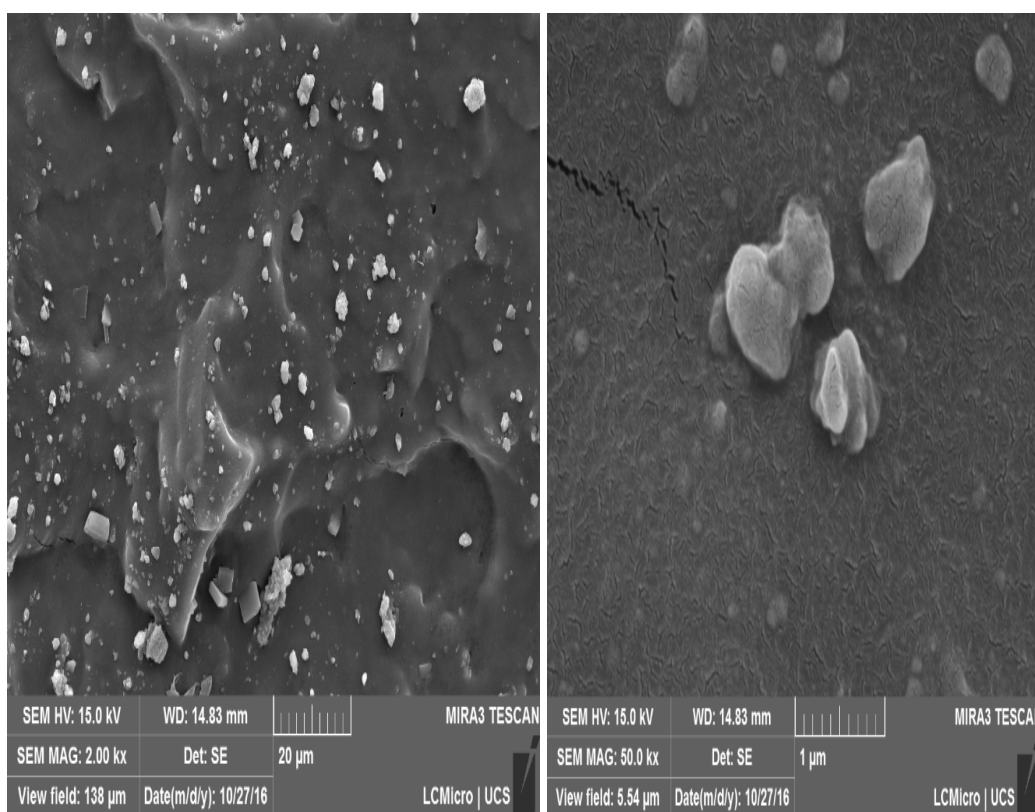


Figura 37: Micrografia de MEV-FESEM para as composição 30NF/10CCA1s/Zn org.

Em geral, as imagens apresentaram fratura mais áspera e rugosa, com a presença de aglomerados, característicos de sílica e carbonato de cálcio (CaCO_3). As imagens da composição 30NF/10CCA1s/Znorg foram similares às imagens da composição 30NF/10CCA1s (Figura 28), mostrando que o Zn org não interfere na morfologia das composições.

A Figura 38 apresenta imagens de FESEM e EDS com a identificação de zinco nas composições.

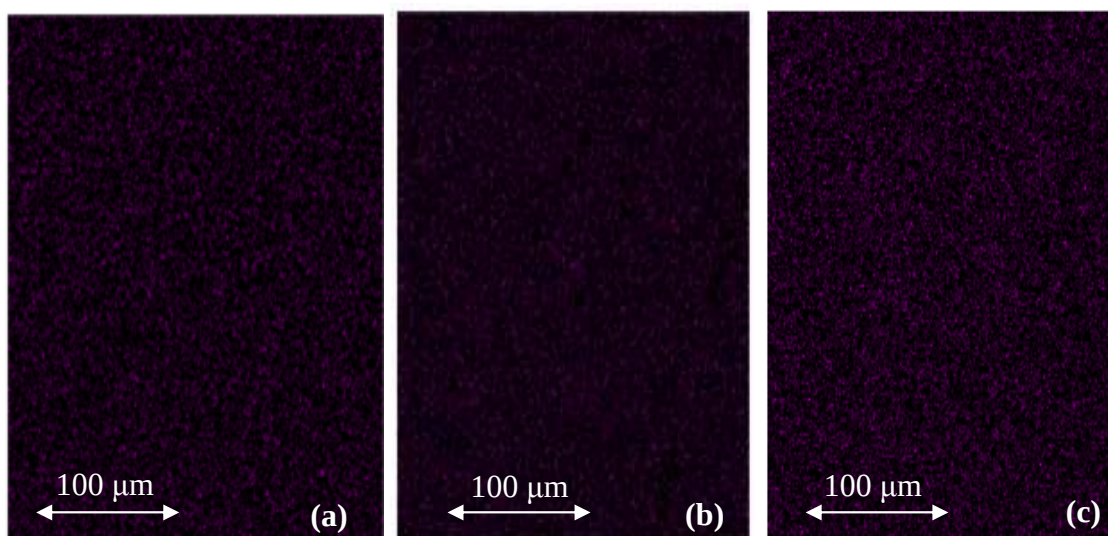


Figura 38: Imagens de EDS para as composições desenvolvidas com (a) 40NF, (b) 30NF/10CCA1s e (c) 30NF/10CCA1s/Zn org.

A partir da Figura 38 verificou-se que o ZnO e o Zn org ficaram bem distribuídos na matriz de NR. Constata-se, dessa forma, que as partículas de ZnO e Zn org formaram complexos com os aceleradores, com o enxofre e com as insaturações da estrutura do elastômero, sendo facilmente dispersos na matriz elastomérica, sem formar aglomerados na superfície.

4.5.1 Propriedades reológicas, reométricas e densidade de ligações cruzadas das composições com a utilização do zinco orgânico

A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para as propriedades reológicas, reométricas, viscosidade Mooney e densidade de ligações cruzadas da composição 40NF1s e das composições com CCA, 30NF/10CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org.

O valor de Efeito Payne é reduzido, em aproximadamente 62%, na composição 30NF/10CCA1s/Znorg comparativamente à composição 40NF1s e se mantém similar para as

formulações 30NF/CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org, indicando dessa forma que o Zn org não alterou esta propriedade.

A formulação 30NF/10CCA1s/Znorg apresentou valores inferiores em 30% na viscosidade e 44% no M_L quando comparado à formulação 40NF1s, corroborando com os resultados anteriormente encontrados de viscosidade e M_L . Observa-se que o Zn org não afetou significativamente as propriedades de M_L , M_H e viscosidade Mooney, uma vez que as propriedades permaneceram similares à composição 30NF/10CCA1s, indicando pouca variação na viscosidade, processabilidade das composições e quantidade similar de ligações cruzadas [101].

Tabela 7: Propriedades reológicas e reométricas da composição 40NF1s e das composições com CCA, 30NF/10CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org: Efeito Payne, M_L , M_H , t_{s1} , t_{90} , CRI, viscosidade Mooney e densidade de ligações cruzadas.

Propriedades	Amostras		
	40 NF1s	30NF/10CCA1s	30NF/10CCA1s/Zn org
Efeito Payne (kPa) ($\Delta G' = G'_{0.14\%} - G'_{279\%}$)	216,3	62	83,0
Viscosidade Mooney (UML 1+4 100°C)	65	45,7	45
M_L (dN·m)	3,17	1,8	1,77
M_H (dN·m)	15,31	13,33	14,07
t_{s1} (min)	3,5	1,14	4,4
t_{90} (min)	8,43	11,18	11,17
CRI (min⁻¹)	20,28	12,03	14,77
Densidade de ligações cruzadas (x 10 ⁻⁴ mol cm ⁻³)	2,18	-	2,43

A composição 30NF/10CCA1s/Znorg aumentou em 4 vezes o tempo de segurança (t_{s1}) quando comparada à composição 30NF/10CCA1s. Este resultado pode ser justificado devido ao carboxilato orgânico ser aromático e possuir estrutura química similar a outros retardadores conhecidos na literatura, como por exemplo, o ácido benzoico [39]. A composição 40NF1s apresenta um tempo de segurança (t_{s1}) similar à composição 30NF/10CCA1s/Znorg, indicando que a utilização desse aditivo não altera a segurança do processo durante a obtenção dos artefatos. Esse maior tempo de segurança se deve principalmente a utilização do NF, que diferentemente da CCA, não interfere no sistema de vulcanização.

Já o tempo de vulcanização (t_{90}) manteve-se similar entre as duas composições com CCA independente do tipo de ativador utilizado (ZnO ou Zn org).

As ligações cruzadas entre as cadeias de um elastômero são responsáveis pela principal alteração na microestrutura do material. O composto elastomérico adquire características mecânicas superiores, em virtude destas ligações formadas na macromolécula do polímero. A densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação elástica após deformação. Porém, esta densidade não deve ser elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, pois leva a artefatos rígidos e quebradiços [102]. A densidade de ligações cruzadas existente em um composto vulcanizado será a soma das ligações mono, di e polissulfídicas. A razão entre as quantidades de enxofre e de acelerador de uma formulação elastomérica irão influenciar no sistema de reticulação, bem como o tipo de ligações cruzadas formadas [103]. Os resultados de densidade de ligações cruzadas para as composições desenvolvidas estão apresentadas na Tabela 7.

Observa-se que a densidade de ligações cruzadas foi superior em 11% para a composição 30NF/10CCA1s/Znorg quando comparada à composição 40NF1s, comprovando

a maior reatividade do Zn orgânico [26]. Esta maior reatividade pode estar relacionada à ressonância da carga negativa do ânion carboxilato com as ligações π do anel aromático. Essa ressonância implica na diminuição da interação Zn^{2+} /ânion carboxilato, tornando o zinco mais disponível para ativar a reação de vulcanização [26]. Por outro lado, esta ressonância não ocorre no sistema de ativação clássico constituído de ácido esteárico/ZnO. Neste caso, o sal formado é o estearato de zinco que possui alta estabilidade. Por isto, a literatura indica [24] que nesse caso teores maiores de zinco são necessários para ativar o sistema de vulcanização.

A reação de vulcanização é dividida em duas etapas: a primeira etapa envolve a reação das partículas de ZnO com os aceleradores e o enxofre formando uma espécie sulfúrica ativa. A segunda etapa inclui as reações destas espécies ativas com as insaturações da cadeia elastomérica formando os precursores de ligações cruzadas [104]. Sabendo que o Zn org é mais reativo, no primeiro estágio, a reação com ácido esteárico e aceleradores é mais fácil e, portanto, acelera a formação do complexo zinco-acelerador [105]. Este complexo é mais reativo que o acelerador livre e permite que a inserção do enxofre ocorra mais rapidamente. O complexo zinco-acelerador interage com o enxofre ou doadores de enxofre para formar um agente sulfúrico ativo, que reage com os carbonos alílicos (carbonos alfa) do elastômero para formar um maior número de precursores de ligações cruzadas [32, 105]. Os precursores de ligações cruzadas reagem novamente com a cadeia do elastômero para gerar um número mais elevado de ligações cruzadas na segunda etapa da reação de vulcanização. Mesmo com um menor teor de zinco no Zn org, a densidade de ligações cruzadas foi superior à composição 40NF1s. Resultados semelhantes foram encontrados por Heideman *et. al.* [19] e Pysklo *et. al.* [28], que observaram que o glicerato de zinco como substituto ao ZnO provocou um aumento na densidade de ligações cruzadas dos compostos, conseguindo uma redução no teor de zinco em 20%. Henning [22] também observou um aumento da densidade de ligações cruzadas em

seu estudo utilizando monometacrilato de zinco como ativador em compostos de vulcanização com enxofre, conseguindo uma redução de até 80% na concentração de zinco.

4.5.2 Propriedades físico-mecânicas das composições com a utilização do zinco orgânico

A Tabela 8 apresenta as propriedades de resistência à tração, desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento da composição 40NF1s e das composições com 40NF1s, 30NF/10CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org.

Tabela 8: Propriedades físico-mecânicas da composição 40NF1s e das composições com CCA, 30NF/10CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org: resistência à tração, desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento, dureza e dispersão.

Propriedades	Amostras		
	40 NF1s	30NF/10CCA1s	30NF/10CCA1s/Zn org
Tensão na ruptura (MPa)	29,6 ± 1,5	29,5 ± 1,07	26,1 ± 0,8
Módulo a 300% (MPa)	10 ± 0,3	8,1 ± 0,32	8,0 ± 0,2
Alongamento na ruptura (%)	583 ± 13	620,8 ± 14,1	578 ± 14,0
Desgaste por abrasão (mm³/40m)	163 ± 3	139 ± 0,0	127,5 ± 5,8
Resistência ao rasgamento (kN/m)	95 ± 14	48,2 ± 6,0	67,4 ± 5,4
Dureza (Shore A)	57 ± 1,0	53,3 ± 1,0	54 ± 1,0
Dispersão (%)	98,2	68,8	60,8

Quando comparada a formulação 30NF/10CCA1s/Znorg com as composições 30NF/CCA1s e 40NF1s, observa-se comportamento similar, mostrando que o Zn org não

interferiu nas propriedades de resistência à tração. A resistência à tração depende diretamente do teor de óleo, de carga e da densidade de ligações cruzadas existentes na formulação. Tendo em vista que os teores de óleo e carga são similares nas composições, a manutenção das propriedades de tração é um indicativo de que a densidade de ligações cruzadas foi mantida, mesmo utilizando-se o Zn org que possui um teor de zinco menor, confirmando os resultados apresentados na Tabela 7. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura onde as propriedades de tensão na ruptura, dureza e resiliência foram as mesmas utilizando menor teor de ZnO ativo em substituição ao ZnO convencional em compostos de borracha natural [31].

A formulação 30NF/10CCA1s/Znorg apresentou manutenção das propriedades de dureza e abrasão e uma melhora de 39% na resistência ao rasgamento quando comparada à composição 30NF/CCA1s. Esses resultados indicam que o Zn org auxiliou na melhoria da propriedade de resistência ao rasgamento devido a sua maior reatividade, tornando assim, mais efetiva a reação de vulcanização, gerando maior quantidade de ligações cruzadas. Quando comparada com a formulação 40NF1s, os resultados obtidos indicam manutenção da propriedade de dureza. Já para o desgaste por abrasão observa-se melhora de 21,7% para a composição 30NF/CCA1s/Znorg. Os resultados de desgaste por abrasão são importantes para as bandas de rodagem, tendo em vista que essa propriedade representa o desgaste da banda de rodagem no momento do seu uso. Quanto menor a abrasão, maior sua vida útil. Estudos indicam que a densidade de ligações cruzadas, dureza Shore A e módulo dos compostos vulcanizados são fatores importantes que controlam a resistência à abrasão. O aumento da densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, da dureza e do módulo resultam numa melhora na resistência à abrasão [106]. Na literatura, Gujel *et al.* [29, 30] observou uma redução de 60% no teor de zinco com a utilização do MDCER (estrutura típica de um carboxilato de zinco) como substituto ao ZnO padrão para compostos de EPDM, sem causar prejuízos ao desempenho técnico do produto final.

Acredita-se que a perda de 29% na propriedade de resistência ao rasgamento da composição 30NF/10CCA1s/Znorg em comparação à composição 40NF1s está relacionada com a carga (CCA) [86] conforme discutido anteriormente na Figura 32, corroborando com os resultados obtidos de dispersão, onde a composição 40NF1s apresentou maior dispersão das cargas. A literatura mostra que a resistência ao rasgamento aumenta com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas até um limite, a partir do qual esta propriedade é reduzida devido à formação de ligações cruzadas adicionais [107, 108], ou seja, o teor de Zn org pode ser ajustado para a formação de uma quantidade menor de ligações cruzadas, visando assim à manutenção da propriedade de resistência ao rasgamento.

4.5.3 Propriedades dinâmico-mecânicas das composições com a utilização do zinco orgânico

A Tabela 9 apresenta a variação de $\tan \delta$ a 0 °C e 60 °C na composição 40 NF1s e das composições com CCA, 30NF/10CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org.

Tabela 9: Valores de $\tan \delta$ da composição 40 NF1s e das composições com CCA, 30NF/10CCA1s e 30NF/10CCA1s/Zn org.

Amostras	$\tan \delta$ a 0 °C	$\tan \delta$ a 60 °C
40NF1s	0,0886	0,0552
30NF/10CCA1s	0,0960	0,0515
30NF/10CCA1s/Znorg	0,0805	0,0448

Conforme discutido anteriormente, os valores de $\tan \delta$ a 0 °C e a 60 °C estão relacionados, respectivamente, à derrapagem ou aderência ao molhado e à resistência ao rolamento de uma banda de rodagem [1, 70]. Quando comparada a composição 30NF/10CCA1s/Znorg com a composição utilizando ZnO, observa-se uma melhora de 13%

na propriedade de resistência ao rolamento do composto da banda de rodagem com o uso de Zn org.

Os valores de $\tan \delta$ a 0 °C ficaram similares para composições 30NF/10CCA1s/Znorg e 40NF1s, indicando aderência no molhado similar. Os valores de $\tan \delta$ a 60 °C mostraram melhores resultados quando utilizada a composição 30NF/10CCA1s/Znorg, aumentando em 18,8% a resistência ao rolamento quando comparada à composição 40NF1s. Esses resultados podem ser justificados pela maior quantidade de ligações cruzadas obtidas no teste de densidade de ligações cruzadas e pela melhor interação carga-polímero, além da baixa histerese da CCA, que ocasiona menor geração de calor e energia em trabalhos dinâmicos.

De maneira geral, os resultados apresentados indicam que a adição do zinco orgânico melhora significativamente as propriedades da composição 30NF/10CCA1s, mostrando que o óxido de zinco pode ser substituído pelo zinco orgânico com melhorias nas propriedades e com uma redução de 75% do teor de zinco nesta composição.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a preparação e a caracterização de formulações elastoméricas típicas para bandas de rodagem de pneu de automóvel com a utilização de matérias-primas de fontes renováveis e o reaproveitamento de resíduo agroindustrial foram avaliadas. O intuito principal foi reduzir a quantidade de negro de fumo, substituir um lubrificante proveniente de fonte petroquímica por matérias-primas provenientes de fontes renováveis, e utilizar um aditivo com menor teor de zinco em substituição ao ZnO.

A substituição total da CCA pelo negro de fumo não é viável para a aplicação em bandas de rodagem. O aumento do número de etapas de silanização ocasiona uma diminuição nos valores de efeito Payne, mostrando que a cada etapa ocorre uma melhor interação polímero-carga, ou seja, uma menor formação de aglomerados na matriz elastomérica. Os resultados de $\tan \delta$ a 0 °C também apresentaram melhorias de acordo com o aumento no número de etapas, porém não observou-se melhoras significativas nas propriedades mecânicas.

Porém, os resultados encontrados na substituição parcial do NF pela CCA na composição 30NF/10CCA1s/Znorg (com uma etapa de silanização) foram satisfatórios para o objetivo do estudo. A análise do efeito Payne mostrou uma melhor interação polímero-carga. Também foi obtida uma redução na resistência ao rolamento da banda de rodagem de 18,8%, indicando significativa economia de combustível e consequentemente uma redução nas emissões de CO₂. Ainda, houve um aumento na resistência à abrasão de 21,7%, indicando menor desgaste e maior durabilidade.

Portanto, os resultados apresentados mostraram que é possível substituir o lubrificante naftênico pelo lubrificante proveniente de fonte vegetal, o óxido de zinco padrão pelo zinco orgânico (que possui 47% menos zinco), e a substituição parcial do negro de fumo pela CCA, com ganhos nas propriedades de resistência a abrasão e resistência ao rolamento. Estes são

fatores de grande importância para a indústria pneumática, aliados à sustentabilidade com a utilização de matérias-primas de fontes renováveis e também o reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. Reduzindo em 50% o teor de lubrificante (sendo este substituído pelo lubrificante de fonte renovável) e 75% o teor de zinco e obtendo assim uma formulação com 74% de matérias-primas de fontes renováveis.

6 REFERÊNCIAS

- [1] BRAUM, M. V. Melhoria da interação polímero- carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada. 2006. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- [2] MARK, J. M., ERMAN, B., EIRICH, F. R. *Science and Technology of Rubber Elsevier Academic Press*. 2005.
- [3] CHAPMAN, A. V. “Safe rubber chemicals: reduction of zinc levels in rubber compounds”. *TARRC/MRPRA*, 1-20, 1997.
- [4] JOSEPH, R., N., ALEX, R., VARGHESE, S., GEORGE, K. E. ,KURIAKOSE, B. Studies on epoxidised rubber seed oil as secondary plasticizer/stabilizer for polyvinyl chloride. *Plastics, Rubber and Composites*, **33**, 217-222, 2004.
- [5] POCKLINGTON, J. E. A safer alternative to aromatic process oils. *Tire Technology International*, **43**, 12-17, 1998.
- [6] NULL, V. Safe process oils for tires with low environmental impact. *Raw Materials and Applications*, **52**, 799-805, 1999.
- [7] CHOI, S. S. Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds. *Polymer Testing*, **21**, 201-208, 2009.
- [8] DELLA, V. P., KUHN, I., HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como material-prima na fabricação de refratários de sílica. *Química Nova*, **24**, 778-782, 2001.
- [9] SAE-OUI, P., RAKDEE, C. ,THANMATHOM, P. Use of rice ash as filler in natural rubber vulcanizates: comparison with other commercial fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 2485-2493, 2002.
- [10] DA COSTA, H. M., VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R. , FURTADO, C. R. G. Rice husk ash filled natural rubber I. Overall rate constant determination for the vulcanization process from rheometric data. *Journal of Applied Polymer Science*, **87**, 1194-1203, 2003.
- [11] DA COSTA, H. M., VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R. , FURTADO, C. R. G. Rice husk ash filled natural rubber III. Role of metal oxides in kinetics of sulfur vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 1519-1531, 2003.
- [12] WANVIMON, A., NUCHANAT, N.-R. ,GARRY, L. R. Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry. *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 34-41, 2005.
- [13] NICIURA, C. L. Avaliação do uso da banda de rodagem de pneus inservíveis triturada como suporte ao desenvolvimento e biofilmes em um reator anaeróbio de leito expansível. 2005. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [14] LAGARINHOS, C. A. F. ,TENÓRIO, J. A. S. Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **18**, 106-118, 2008.

- [15] FAPEMIG. Revista Minas faz ciência. Fundação de amparo a pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG). Edição Digital (<http://revista.fapemig.br/10/index.html>). Acesso em 2013.
- [16] SILVIA, I. B. Desenvolvimento de formulação de compostos elastoméricos. SENAI-CETEP, Centro Tecnológico de Polímeros. São Leopoldo, 2005.
- [17] DA ROCHA, E., LOVISON, V. M. H., PIREROZAN, N. J. Tecnologia de transformação dos elastômeros. Centro Tecnológico de Polímeros. São Leopoldo, 2003.
- [18] GRISON, E. C. Borracha e seus aditivos, componentes, influências e segredos. 1 ed., Letra e Vida. Porto Alegre, 2010.
- [19] HEIDEMAN, G., NOORDERMEER, J. W. M., DATTA, R. N., BAARLE, B. Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds. *InterSciense*, 245-246, 2006.
- [20] SANTOS, A. C. S., COSTA, H. M., RAMOS, V. D. Efeito do resíduo do processo de galvanoplastia sobre a vulcanização da borracha natural (NR). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **19**, 255-261, 2009.
- [21] SUSANNA, A., ARMELAO, L., CALLONE, E., DIRÈ, S., D'ARIENZO, M., Di CREDICO, B., GIANNINI, L., HANEL, T., MORAZZONI, F., SCOTTI, R. ZnO nanoparticles anchored to silica filler. A curing accelerator for isoprene rubber composites. *Chemical Engineering Journal*, **275**, 245-252, 2015.
- [22] HENNING, S. K. Reduced zinc loading: using zinc monomethacrylate to activate accelerated sulfur vulcanization. *Cray Valley USA*, 2007.
- [23] BRANCO, S. M. Efeitos da poluição sobre a exploração de recursos naturais vivos. *Revista DAE*, **35**, 37-41, 1974.
- [24] HELALY, F. M., SABBAGH, S. H. E., KINAWY, O. S. E., SAWY, S. M. Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers. *Materials and Design*, **v. 32**, 2835–2843, 2011.
- [25] MORESCO, S. Desenvolvimento de bandas de rodagem para pneus de automóvel com aditivos alternativos. 2013. 79 f. Tese (Mestrado em Engenharia e ciência dos materiais) - Curso de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.
- [26] MORESCO, S., GIOVANELLA, M., CARLI, L. N., CRESPO, J. S. Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant. *Journal of Cleaner Production*, **117**, 199-206, 2016.
- [27] TAGHVAEI-GANJALI, S. M., M.; ABBASIAN, A.; KHOSRAVI, M. Effects of different activator systems on cure characteristics and physico mechanical properties of a NR/SBR blend. *Iranian Polymer Journal*, **18**, 415-425, 2009.
- [28] PYSKLO, L., PAWLOWSKI, P. Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds Part.I. *Elastomers and Plastics*, **60**, 548-553, 2007.
- [29] GUJEL, A. A., BANDEIRA, M., VEIGA, V. D., GIOVANELLA, M., CARLLI, L. N., MAULER, R. S., BRANDALISE, R. N., CRESPO, J. S. Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part I - Additives characterization and

processing and cure properties of elastomeric compositions. *Materials and Design*, **53**, 1112-1118, 2014.

[30] GUJEL, A. A., BANDEIRA, M., GIOVANELLA, M., CARLI, L. N., BRANDALISE, R. N., CRESPO, J. S. Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part II - Chemical, physical-mechanical and aging characterization of elastomeric compositions. *Materials and Design*, **53**, 1119-1123, 2014.

[31] VATANSEVER, N., POLAT, S. Effect of zinc oxide type on ageing properties of Styrene Butadiene Rubber compounds. *Materials and Design*, **31**, 1533-1539, 2010.

[32] AKHLAGHI, S., KALAEI, M., MAZINANI, S., JOWDAR, E., NOURI, A., SHARIF, A., SEDAGHAT, N. Effect of zinc oxide nanoparticles on isothermal cure kinetic, morphology and mechanical properties of EPDM rubber. *Thermochimica Acta*, **527**, 91-98, 2012.

[33] RABELLO, M. Aditivacão de Polímeros. Artiber editora. São Paulo, 2000.

[34] UNIÃO EUROPÉIA. Diretiva 67/548/CEE, d. d. J. d. R. à. a. d. d. l., regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas. Bruxelas, 1967. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1967/548/oj>.

[35] DASGUPTA, S. AGRAWAL, S. L., BANDYOPADHYAY, S., CHAKRABORTY, S., MUKHOPADHYAY, R., MALKANI, R. K., AMETA, S. C. Eco-friendly processing oils: a new tool to achieve the improved mileage in tyre tread. *Polymer Testing*, **28**, 251-263, 2009.

[36] DASGUPTA, S. AGRAWAL, S. L., BANDYOPADHYAY, S., CHAKRABORTY, S., MUKHOPADHYAY, R., MALKANI, R. K., AMETA, S. C. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound. *Polymer Testing*, **26**, 489-500, 2007.

[37] PIRES, A. A Energia Além do Petróleo. In: Anuário Exame 2004-2005, infraestrutura. Editora Abril, 2004. .

[38] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Biodiesel: estratégias para produção e uso no Brasil. São Paulo: Unicorp, 26-27, abr. 2005. Anais, v.1, p.1-23. 2005.

[39] ISMAIL, H., SALMIAH, I. ,TSUKAHARA, Y. Palm oil fatty acid as an activator in carbon black filled natural rubber compounds: effect of vulcanization system. *Polymer International*, **44**, 523-529, 1997.

[40] Ismail, H., Anuar, H. ,Sukahara, Y. Effects of palm oil fatty acid on curing characteristics, reversion and fatigue life of various natural rubber compounds. *Polymer International*, **48**, 607-613, 1999.

[41] ISMAIL, H. ,TAJUR, A. R. Effect of palm oil fatty acid on curing characteristics and mechanical properties of CaCO₃ filled natural rubber compounds. *Iranian Polymer Journal*, **6**, 97-104, 1997.

[42] DASGUPTA, S. AGRAWAL, S. L., BANDYOPADHYAY, S., CHAKRABORTY, S., MUKHOPADHYAY, R., MALKANI, R. K., AMETA, S. C. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound: Part II. *Polymer Testing*, **27**, 277-283, 2008.

- [43] SIRQUEIRA, A. S. Nitrigreen a borracha ecológica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **19**, 10-13, 2009.
- [44] LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, **27**, 627-687, 2002.
- [45] LONG, C. M., NASCARELLA, M. A., VALBERG, P. A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution*, **181**, 271-286, 2013.
- [46] LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, **27**, 627-687, 2002.
- [47] HEWITT, N. Chapter 1 – Silica as a reinforcing filler. William Andrew Publishing. Norwich, Ny, 2007.
- [48] MOHSEN, M., SALAM, M. H., ASHRY, A., ISMAIL, A., ISMAIL, H. Positron annihilation spectroscopy in carbon black-silica-styrene butadiene rubber (SBR) composites under deformation. *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 381-388, 2005.
- [49] BRITO, K. Nanocompósitos de borracha SBR com nanoargila organicamente modificada. 2009. 86 f. Tese (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [50] OLIVEIRA, V. Métodos de processamento de bandas de rodagem de baixa resistência ao rolamento. Universidade do Rio Grande do Sul, 2010.
- [51] MIYATAKE, K. Study on analysis method for reaction of silane coupling agent on inorganic materials. *Sei Technical Review*, **65**, 21-24, 2007.
- [52] YAN, H., SUN, K., ZHANG, Y. Effect of nitrile rubber on properties of silica-filled natural rubber compounds. *Polymer Testing*, **24**, 32-38, 2005.
- [53] GÖRL, U. Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer part 3: Investigations using rubber compounds. *KGK, Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **52**, 493-500, 1999.
- [54] AGRICULTURA, M. D. <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>>. Acesso em 02 de Jan. 2015.
- [55] CORTEZ, L. A. B., LORA, E. S. Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa. Série Sistemas Energéticos, EDUA/EFEI, Manaus. **2**, 1997.
- [56] FOLETTO, E. L., HOFFMANN, R., HOFFMAN, R. S., Jr. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Química Nova*, **28**, 1055-1060, 2005.
- [57] CHANDRASEKHAR, S. Review: Processing, properties and applications of reactive sílica from rice husk – an overview. *Journal Material Science*, **38**, 3159-3168, 2003.
- [58] KALAPATHY, U., PROCTOR, A., SHULTS, J. An improved method for production of silica from rice hull ash. *Bioresource Technology* 85 (2002) 285–289, **85**, 285-289, 2002.

- [60] DELLA, V. P., KUHN, I., HOTZA, D. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz *Química Nova*, **29**, 1175-1179, 2001.
- [61] HAXO Jr., H. E.; MEHTA, P. K. Ground Rice-Hull Ash as a Filler for Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, **48**, 271-288, 1975.
- [62] ISHAK, Z. A. M., BAKAR, A. A. An investigation on the potential of rice husk ash as fillers for epoxidized natural rubber (ENR). *European Polymer Journal*, **31**, 259-269, 1995.
- [63] ISMAIL, H., HONG, H. B., PING, C. Y., KHALIL, H. P. S. A. Polypropylene/Silica/Rice Husk Ash Hybrid Composites: A Study on the Mechanical, Water Absorption and Morphological Properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **16**, 121-137, 2003.
- [64] COSTA, H. M., VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinzas de casca de arroz. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, **13**, 102-106, 2003.
- [65] BARBOSA, T. Pneu verde – desafios para equilibrar conforto, segurança e baixo consumo de combustível. 2013. 96 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Automotiva)-Escola de Engenharia de Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2013.
- [66] EUROPEAN TYRE & RUBBER MANUFACTURERS' ASSOCIATION. EU Tyre Labelling Regulation 1222/2009: Industry Guideline on tyre labeling to promote the use of fuel-efficient and safe tyres with low noise levels. 2012.
- [67] ALVARES, J. Metodologia simplificada de cálculos das emissões de gases do efeito estufa de frotas de veículos no Brasil. Disponível em: <http://www.sinaldetransito.com.br/artigos/gases_efeito_estufa.pdf>. Acesso em Dezembro, 2013.
- [68] PAYNE, A. R. ,WHITTAKER, R. E. Low strain dynamic properties of filled rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, **44**, 470-478, 1971.
- [69] PAYNE, A. R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *Journal of Applied Polymer Science*, **6**, 57-63, 1962.
- [70] WANG, M. J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, **71**, 520-589, 1998.
- [71] DIERKES, W. Economic mixing of sílica-rubber compounds. Interaction between the chemistry of the sílica-silane reaction and physics of mixing. 2005. Tese de Pós-doutorado, University of Twente, The Netherlands.
- [72] LEBLANC, J. L., NINJMAN, G. Engineering performance and material viscoelastic analyses along a compounding line for silica-based compounds, Part I. Mixing line performance analysis. *Journal Applied Polymer Science*, **112**, 942-952, 2009.

- [73] LEBLANC, J. L. ,NIJMAN, G. Engineering performance and material viscoelastic analysis along a compounding line for silica-based compounds, Part II: nonlinear viscoelastic analysis. *Journal Applied Polymer Science*, **112**, 1128-1141, 2009.
- [74] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D 1646: Standard test method for rubber viscosity, stress relaxation, and pre vulcanization characteristics (Mooney Viscometer). 2007.
- [75] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D 2084: Standard test method for rubber property – Vulcanization using oscillating disk cure meter. 2011.
- [76] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS ASTM D 3182: Standard practice for rubber – Materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets. 2012.
- [77] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM), ASTM D 297: Standard test method for rubber products – chemical analysis. 2013.
- [78] FLORY, P.J. Principles of polymer chemistry. Cornel University: New York, 1953.
- [79] BRANDUP, J. I., E. H., GRULKE, E. A. Polymer handbook. 4. ed., Wiley-Interscience Publication: New York, 1999.
- [80] BILGILI, E. A., H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics. *Powder Technology*, v. 115, n. 3, p. 265-276, 2001.
- [81] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM), ASTM D 2240: Standard test method for rubber property – durometer hardness. 2010.
- [82] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM), ASTM D 412: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – tension. 2013.
- [83] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM), ASTM D 624: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. 2012.
- [84] SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENISEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, **57**, 603-619, 1985.
- [85] FELIPPI, M. Indústria de artefatos de borracha. 1988. 84 f. Dissertação (Engenharia Química)- Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 1988.
- [86] LEBLANC, J. L. Filled Polymer Science and Industrial Applications. New York, 2010.
- [87] ANSARIFAR, A., LIM, H. P. ,NIJHAWAN, R. Assessment of the effect of a bifunctional organosilane on the bound rubber and properties of some natural rubber compounds. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **24**, 9-22, 2004.

- [88] DA COSTA, H. M., ABRANTES, T. A. S., NUNES, R. C. R., VISCONTE, L. L. Y., FURTADO, C. R. G. Design and analysis of experiments in silica filled natural rubber compounds - effect of castor oil. *Polymer Testing*, **22**, 769-777, 2003.
- [89] CHOI, S. Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds. *Polymer Testing*, **21**, 201-208, 2002.
- [90] VEIGA, V. D., CARLI, L. N., CRESPO, J. S. Influência da combinação sílica/negro de fumo e das etapas de processamento no desempenho de bandas de rodagem de pneu de carga. Universidade de Caxias do Sul, 2015.
- [91] FURTADO, C. R. G., LEBLANC, J. L., NUNES, R. C. R. Mica as additional filler in SBR-silica compounds. *European Polymer Journal*, **36**, 1717-1723, 2000.
- [92] ISMAIL, H., CHIA, H. H. The effects of multifunctional additive and vulcanization systems on silica filled epoxidized natural rubber compounds. *European Polymer Journal*, **34**, 1857-1863, 1998.
- [93] BUDEMBERG, E. R. Caracterização e aplicações do negro de fumo recuperado obtido pela conversão em baixa temperatura do pneu em NR e SBR. Universidade de São Paulo, 2006.
- [94] BEZERRA, F. O., NUNES, R. C. R., OLIVEIRA, M., ITO, E. Efeito Payne em nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica. *Polímeros*, **23**, 223-228, 2013.
- [95] ZHAO, F., CHEN, X., ZHAO, S. Interaction of Vulcanization and Reinforcement of CB on Dynamic Property of NR Characterized by RPA2000. *Journal Applied Polymer Science*, **117**, 1168-1172, 2010.
- [96] YAN, H., SUN, K., ZHANG, Y. Effect of nitrile rubber on properties of silica-filled natural rubber compounds. *Polymer Testing*, **24**, 32-38, 2005.
- [97] BOKOBZA, L., LEROY, E., LALANNE, V. Effect of filling mixtures of sepiolite and a surface modified fumed silica on the mechanical and swelling behavior of a styrene-butadiene rubber. *European Polymer Journal*, **45**, 996-1001, 2009.
- [98] XIE, Y. Silane coupling agents used for natural fiber-polymer composites: A review. 2010.
- [99] CHOI, S. S., PARK, B. S., SONG, H. Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica. *Polymer Advance Technologie* **15**, 122-127, 2004.
- [100] CICHOMSKI, E. Structural influences of silane coupling agents on the dynamic properties of a SBR-silica compound. *Proceedings of the Polymer Processing Society 29th Annual Meeting*, Nuremberg, Germany, 2013.
- [101] BALASUBRAMANIAN, M. Cure modeling and mechanical properties of counter rotating twin screw extruder devulcanized ground rubber tire-natural rubber blends. *Journal of Polymer Research*, **16**, 133-141, 2009.

- [102] ESCÓCIO, V. A., MARTINS, A. F., VISCONDE, L. L. Y., NUNES, R. C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14**, 13-16, 2004.
- [103] BIN CHUNG, H. R. T. M., T. Cure system and carbon black effects on NR compounds performance in truck tires. In: *Rubber Division meeting*, October 16-19, 2001.
- [104] DUIN, M. V., ORZA, R., PETERS, R., CHECHIK, V. Mechanism of peroxide cross-linking of EPDM rubber. *Macromol. Symp*, **291**, 66-74, 2010.
- [105] PANAMPILLY, B., THOMAS, S. Nano ZnO as cure activator and reinforcing filler in natural rubber. *Polymer engineering and science*, **53**, 1337-1346, 2013.
- [106] RATTANASOM, N., POONSUK, A., MAKMOON, T. Effect of curing system on the mechanical properties and heat aging resistance of natural rubber/tire tread reclaimed rubber blends. *Polymer Testing*, **24**, 728-732, 2005.
- [107] CORAN, A. Y., ERMAN, B., ROLAND, M. *The science of rubber compounding*. 4 ed. Boston: Elsevier, p. 321-365, 2013.
- [108] KREJSA, M. R., KOENIG, J. L. A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, **66**, 376-410, 1993.