

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL NATURAL E EPOXIDADO
EM COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS PARA
BANDA DE RODAGEM**

CAMILA TALIIOTTO SCARTON

CAXIAS DO SUL, 2017

CAMILA TALIIOTTO SCARTON

**AVALIAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL NATURAL E EPOXIDADO
EM COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS PARA
BANDA DE RODAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo.

CAXIAS DO SUL, 2017

S287a Scarton, Camila Taliotto

Avaliação de óleo vegetal natural e epoxidado em composições elastoméricas para banda de rodagem/ Camila Taliotto Scarton. – 2017.

69 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

1. Compostos elastoméricos. 2. Bandas de rodagem. 3. Policíclicos aromáticos. 4. Óleo vegetal. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Título.

AVALIAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL NATURAL E EPOXIDADO EM COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS PARA BANDA DE RODAGEM

Camila Taliotto Scarton

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 28 de abril de 2017.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr^a. Regina Célia Reis Nunes
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ

Prof. Dr. Thiago Barcellos
Universidade de Caxias do Sul

“Nunca deixe que lhe digam que
não vale a pena acreditar nos
sonhos que se tem; ou que seus
sonhos nunca vão dar certo; ou que
você nunca vai ser alguém”

(Flávio Venturine e Renato Russo)

AGRADECIMENTO

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, e ao CAPES pela oportunidade de aprendizado.

À Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo, pela orientação, disponibilidade e dedicação. Obrigada pela amizade, por acreditar em mim e por todos os ensinamentos para a pesquisa e para a vida.

À Margarida Henz Borges, pelo carinho, atenção e por estar presente em todos os momentos, inclusive nos mais difíceis.

À empresa Vipal Borrachas pela possibilidade de execução deste trabalho e pelo suporte fundamental durante todo o período.

Às colegas Daiane Torrani, Juliana Mantovani, Liamar dos Santos, Rubiane Cortellini e Suélen Moresco, pela amizade, disponibilidade e por todos os abraços necessários.

À minha família, minha mãe Ana e minha irmã Graciela, pelo amor incondicional, por todo apoio e preocupação, por aceitarem minha ausência, e acima de tudo, pela nossa união.

Ao amado Samuel, que se tornou meu esposo, companheiro e carinhoso. Obrigada por sempre estar ao meu lado e por me tornar uma pessoa melhor a cada dia.

Aos grupos de estudo, colegas de aula, pela ajuda presente e virtual, independente do horário ou dia de semana.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	IX
SIGLAS E ABREVIATURAS.....	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 Formulações	15
2.1.1 Elastômeros.....	17
2.1.2 Plastificantes e Lubrificantes.....	19
2.1.3 Ativadores	22
2.2 Reação de vulcanização.....	23
2.3 Efeito do sistema de ativação	28
2.4 Ativadores vegetais	31
2.5 Bandas de rodagem.....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Matérias-primas	36
3.2 Caracterização do óleo vegetal	36
3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN- ¹ H)	37
3.2.3 Viscosidade Brookfield	38
3.3 Preparação das composições.....	38
3.4 Caracterização das composições.....	39
3.4.1 Reometria.....	39
3.4.2 Viscosidade Mooney	41
3.4.3 Analisador de processamento de borracha (RPA)	41
3.4.4 Calorimetria exploratória diferencial	43
3.4.5 Densidade.....	44
3.4.6 Dureza	44
3.4.7 Resistência à tração.....	44
3.4.8 Resistência ao rasgamento.....	44
3.4.9 Resistência à abrasão	45
3.4.10 Densidade de ligações cruzadas.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47

4.1 Avaliação do óleo vegetal	47
4.2 Avaliação das composições – Propriedades reológicas	50
4.3 Avaliação das composições – Transição vítrea	55
4.4 Avaliação das composições – Propriedades físico-mecânicas	56
5. CONCLUSÕES.....	63
6. REFERÊNCIAS.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura química do monômero da borracha natural	17
Figura 2 – Estrutura química de um triglicerídeo presente no óleo de soja	21
Figura 3 – Representação esquemática da reação de vulcanização	24
Figura 4 – Formação das ligações cruzadas	24
Figura 5 – Propriedades versus densidade de reticulação	25
Figura 6 – Mapa das características de vulcanização para os aceleradores e combinações	27
Figura 7 – Reação entre ZnO e ácido esteárico formando estearato de zinco	29
Figura 8 – Mecanismo de formação de ligações cruzadas com e sem a presença do sistema de ativação, utilizando o acelerador CBS. (R - cadeia polimérica; L – co-ativador)	30
Figura 9 – Representação da reação de epoxidação	33
Figura 10 – Componentes de um pneu	34
Figura 11 – Representação esquemática de uma curva reométrica	40
Figura 12 – Respostas a deformação aplicada	42
Figura 13 – Efeitos contribuintes para o módulo de cisalhamento complexo (G')	43
Figura 14 – Espectro no FTIR do óleo vegetal natural (SBO) e epoxidado (ESBO)	47
Figura 16 – Propriedades reométricas: M_L e M_H e viscosidade	51
Figura 17 – Propriedades reométricas: t_{s1} , t_{90} e CRI	53
Figura 18 – Representação do módulo elástico em função de deformação	54
Figura 19 – Propriedade reológica: Efeito Payne	55
Figura 20 – Propriedades de resistência à tração	57
Figura 21 – Propriedades físico mecânicas: desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento	59
Figura 22 – Propriedades físico mecânicas: densidade de ligações cruzadas	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de borracha natural mais comuns no mercado	18
Tabela 2 – Estrutura química de ácidos graxos	21
Tabela 3 – Composição química de óleos vegetais	22
Tabela 4 – Aceleradores comuns para vulcanização com enxofre	28
Tabela 5 – Composições	39
Tabela 6 - Viscosidade	49
Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea (T_g) das composições	56
Tabela 8 – Densidade	60

SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
BaO	Óxido de bário
BeO	Óxido de berílio
BR	Borracha de polibutadieno
CaO	Óxido de cálcio
CBS	<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CdO	Óxido de cádmio
CRI	Taxa de cura
DAE	Distilled aromatic extract
DOE	Degree of epoxidation
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ESBO	Óleo de soja vegetal epoxidado
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
G'	Módulo de cisalhamento elástico
IUPAC	União internacional de Química Pura e Aplicada
KEMI	Inspeção Sueca de produtos Químicos
MgO	Óxido de magnésio
M _H	Torque máximo
M _L	Torque mínimo
NR	Borracha Natural
PbO	Óxido de chumbo
PCA	Policíclicos aromáticos

Phr	Partes por cem de borracha
RMN- ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
RPA	Analisador de Processamento de Borracha
S*	Torque complexo
S'	Torque elástico
S''	Torque viscoso
SBR	Estireno-butadieno
SBO	Óleo de soja vegetal
T _g	Transição vítrea
t ₉₀	Tempo de vulcanização
t _{s1}	Tempo de segurança do processo
TiO	Óxido de titânio
ZnO	Óxido de zinco

RESUMO

A incorporação de óleos vegetais no desenvolvimento de formulações elastoméricas para bandas de rodagem tem sido umas das alternativas para reduzir o uso de óleos com alto teor de policíclicos aromáticos. Muitas pesquisas propõem a substituição do óleo aromático por óleos vegetais extraídos da palma e da soja, além disso, outros estudos sugerem que óleos vegetais apresentam características reativas capazes de promover a ativação em reações de vulcanização. Neste trabalho, o óleo de soja vegetal foi investigado como lubrificante/plastificante e também como co-ativadores em compostos de borracha natural vulcanizados por enxofre, no estado natural e quimicamente modificados, através da epoxidação do próprio óleo de soja. A caracterização do óleo de soja natural e epoxidado foi realizado através de análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H). Uma formulação padrão foi utilizada e partir dela outras 5 misturas foram realizadas com o objetivo de substituir o óleo aromático e o ácido esteárico pelas amostras de óleo vegetal, uma amostra branco, sem o sistema de ativação convencional, também foi preparada. As composições foram processadas em misturador fechado, tipo banbury, e após, a homogeneização foi completada em cilindro. As propriedades de cura foram avaliadas em um reômetro de disco oscilatório, e as características não vulcanizadas por um viscosímetro Mooney e um analisador de processamento de borracha (RPA). As propriedades físico-mecânicas foram avaliadas através dos ensaios de dureza, densidade, resistência à tração e ao rasgamento e abrasão, além da densidade de ligações cruzadas. A análise de FTIR confirmou uma estrutura típica de um éster derivado do óleo de soja e o aparecimento de bandas que indicaram a presença de grupos epóxi para o óleos epoxidado. As propriedades físico-mecânicas apresentaram resultados satisfatórios quando o óleo de soja vegetal foi utilizado como lubrificante/plastificante podendo ser um substituto aos óleos aromáticos, garantindo dessa forma, a redução de policíclicos aromáticos. A avaliação da amostra branco indicou a necessidade de ativadores para a reação de vulcanização, visto que apresentou propriedades inferiores quando comparadas ao padrão, provavelmente causado pela formação ineficiente de ligações cruzadas. O efeito do óleo vegetal como co-ativador pode ser verificada, contudo a reação de epoxidação, mesmo promovendo melhor dispersão, prejudicou a formação de ligações cruzadas quando comparado com o padrão, provocando baixas propriedades mecânicas.

Palavras-chaves: compostos elastoméricos, bandas de rodagem, policíclicos aromáticos, sistema de ativação, óleo vegetal, reação de epoxidação

ABSTRACT

The incorporation of vegetable oils into the development of tread rubber formulation has been one of the alternatives to reduce the use of oil with high contents of aromatic polycyclics. Many studies suggest the substitution of aromatic oil by vegetable oil extracted from palm and soybean, and other studies propose that vegetable oils have reactive characteristics capable of promoting activation in vulcanization reaction. In this work, vegetable soybean oil was investigated as a lubricant / plasticizer and also as co-activators in natural rubber compounds vulcanized by sulfur, in natural state and chemically modified, through the epoxidation of soybean. The characterization of the natural and epoxidized soybean oil was carried out by Fourier Transform Infrared (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance with Protons ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy. A standard formulation was used and from the other 5 mixtures were made with aim of replacing the aromatic oil and the stearic acid with the vegetable oil samples, a white sample, without the System was also prepared. The compositions were processed in a closed Banbury mixer and after the homogenization was performed in a cylinder. The curing properties were evaluated on an oscillatory disk rheometer, and the non-vulcanized characteristics by a Mooney viscometer and a rubber processing analyzer (RPA). The physical-mechanical properties were evaluated through the tests of hardness, density, tensile strength and tear and abrasion, as well as crosslink density. FTIR analysis confirmed a typical structure of an ester derived from soybean oil and the appearance of bands indicating the presence of epoxy groups. The physico-mechanical properties presented satisfactory results when the vegetable soybean oil was used as a lubricant / plasticizer and could be a substitute for the aromatic oils, thus guaranteeing the reduction of aromatic polycyclics. The evaluation of the white sample indicated the need for activators for the vulcanization reaction, since it presented inferior properties when compared to the standard, probably caused by the inefficient formation of cross-links. The effect of vegetable oil as a co-activator can be verified, even promoting better dispersion, detrimental has hampered the formation of cross-links when compared to the standard causing low mechanical properties.

Keywords: elastomeric compounds, treads, aromatic polycyclics, activation system, vegetable oil, epoxidation reaction

1. INTRODUÇÃO

Os elastômeros são usados em indústrias dos mais diversos setores, desde os alimentícios, tintas, cosméticos e até mesmo no processamento de biomaterias [1]. Porém, a maior parte dos desenvolvimentos está concentrado na produção de pneus para os segmentos automotivos [2].

Aparentemente um pneu possui a função essencial de transmitir força para a rodagem, no entanto, é desenvolvido para atender vários critérios de desempenho, entre eles conforto, segurança, dirigibilidade e vida útil. Até as últimas três décadas, estas eram as principais funções, porém os novos projetos estão concentrados em produzir bandas de rodagem com a concepção de aliar os critérios acima citados com a eficiência energética, através do emprego de recursos ou matérias-primas provenientes de fontes renováveis [2]. A ampliação da consciência ecológica e o esgotamento de reservas de petróleo de fácil extração, além de um possível desenvolvimento econômico-social, têm incentivado pesquisas para promover estes novos insumos básicos [3]. De fato, a química que envolve a transformação da borracha evoluiu. Novos aditivos estão sendo utilizados para substituir matérias-primas que hoje são consideradas prejudiciais ou responsáveis por impactos ambientais [4].

A incorporação de óleos extraídos de sementes têm sido uma solução possível para problemas ecológicos e são base para o desenvolvimento de novos produtos biodegradáveis [5]. Essa família de óleos capazes de substituir derivados minerais se destaca principalmente por ser uma matéria-prima não tóxica, demandar menores custos da indústria de transformação e por reduzir a geração de resíduos [6].

Contudo, embora a química dos polímeros esteja avançando, alguns pré-conceitos ainda precisam ser compreendidos. A reação de vulcanização propriamente dita ainda fomenta interesse quanto a sua formação e a influência do uso de aditivos químicos [7]. Ghosh [8] inicia seu estudo justificando que não é uma surpresa a cura química ser complicada diante da complexa mistura de polímeros, enxofre, aceleradores, ativadores e retardantes. Conforme Tormento [9] o conceito geral de vulcanização por enxofre é geralmente aceito, mas ainda não há um acordo sobre como a natureza do agente ativo e o mecanismo sulfurante atuam. Através destes estudos e, contribuindo com a inclusão de

materiais renováveis, pesquisas realizadas recentemente propõem o uso de óleos vegetais também como agentes de ativação para a reação [3, 4, 10, 11].

Fundamentado nestas informações, este trabalho tem por objetivo compreender os diferentes meios para a formação de redes de ligações cruzadas requerida nesta reação, através da interação com matérias-primas de fontes renováveis, utilizando como co-ativador um óleo vegetal em sua forma natural e quimicamente modificada. O óleo vegetal natural e modificado também será avaliado como plastificante/lubrificante. Com as propostas de substituição, espera-se contribuir para a redução de possíveis contaminantes ambientais causado devido a absorção de resíduos pelo solo e organismos aquáticos, e redução de substâncias cancerígenas provenientes da fabricação de bandas de rodagem.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Callister [1], a maioria das propriedades dos polímeros está intrínseca a estes, isto é, elas são características fundamentais de um polímero específico, relacionadas à estrutura molecular. Entretanto, raramente um único elastômero consegue assimilar as propriedades mecânico-dinâmicas, químicas e físicas que se deseja para um artefato. Dessa forma, uma formulação compreende a sinergia entre dois ou mais polímeros, e ainda, a adição intencional de aditivos para melhorar ou modificar as características, visto que cada um possui uma função específica, visando a posterior aplicação do material [1, 12, 13].

2.1 Formulações

Para a elaboração de uma formulação e para a escolha adequada de cada aditivo, alguns requisitos devem ser seguidos para garantir o melhor balanceamento entre todos os componentes. É elementar conhecer perfeitamente a aplicação do artefato de borracha e a determinação das condições de serviço ao qual será submetido, a escolha dos polímeros, portanto é a primeira etapa da formulação. Em seguida, as propriedades serão moldadas através da escolha de cargas, plastificantes/lubrificantes, agentes de proteção e auxiliares, que estarão em quantidades suficientes, de acordo com a finalidade, dificuldade de processamento e com os equipamentos de processo e controle disponíveis. Por fim, a escolha do sistema de vulcanização apropriado será influenciada pelo tempo e temperatura de trabalho e também pelo tipo químico do elastômero e necessidade de resistência ao envelhecimento. Esta fase é responsável pela grande transformação que ocorre com a borracha, passando de plástico a elástico [12-14].

Portanto, os aditivos podem ter várias funções, sendo agrupados conforme segue, de acordo com a função principal que desempenham no composto [13, 15].

- Cargas: são usadas para reforçar as propriedades físicas ou reduzir custo. Cargas de reforço interagem com o polímero para aperfeiçoar ou conservar as

características da borracha, influenciando na maioria das propriedades finais. Cargas inertes são utilizadas com a finalidade de reduzir o custo ou melhorar as condições de processamento, sem interferir nas propriedades do artefato [13, 15].

- Plastificantes/Lubrificantes: destinados a facilitar a incorporação dos demais aditivos à matriz polimérica, além de auxiliar no equilíbrio entre as propriedades de dureza e viscosidade [13, 15]

- Auxiliares de processo: compreendem uma grande variedade de agentes químicos que favorecem o processamento e atuam com funções muito específicas tais como auxiliares de fluxo para a redução de viscosidade, agentes de pegajosidade para facilitar a adesão, antichamas que evitam a propagação do fogo, antioxidantes e antiozonantes que protegem contra a ação do intemperismo [13, 15].

- Agentes de vulcanização: são indispensáveis em uma formulação pois promovem a formação das ligações cruzadas entre as macromoléculas presentes, de acordo com cada elastômero. O enxofre é o primeiro agente de vulcanização conhecido e, até hoje o mais utilizado [13, 15].

- Ativadores: componentes que potencializam a ação dos aceleradores e melhoram a coesão entre estes e os agentes de vulcanização. O sistema mais utilizado é constituído de óxido de zinco com ácido esteárico, que reagem entre si, formando estearato de zinco [13, 15].

- Aceleradores: atuam como catalisadores, aumentando a velocidade de vulcanização, além de controlarem a razão entre tempo e temperatura necessários para a cura completa. De acordo com a atividade, cada acelerador pode ser classificado como lento, médio ou rápido, e o sistema de aceleração como eficiente, semi-eficiente ou convencional, de acordo com a proporção de enxofre x acelerador [13, 15].

Outros aditivos como branqueadores, pigmentos, aromatizantes, agentes de expansão, desmoldantes, endurecedores, estabilizantes, são adicionados de acordo com as necessidades e exigências do artefato [13, 15].

2.1.1 Elastômeros

Os elastômeros ou borrachas pertencem à classe dos polímeros, que compreende um dos grupos de materiais de engenharia, onde se inclui também metais, cerâmicos e compósitos. Diversas das borrachas conhecidas são derivados de materiais orgânicos com composições químicas baseadas no carbono, hidrogênio e outros elementos não-metálicos e que apresentam grande estrutura molecular e baixas densidades. Entretanto, destacam-se principalmente por serem extremamente flexíveis, ou seja, grandes deformações recuperáveis são produzidas, mesmo sob pequenos níveis de tensão [1].

O poli-isopreno, ou borracha natural (NR) conhecida pelos índios amazônicos antes mesmo do descobrimento da América, é o único elastômero com origem de fonte renovável. O látex, produto extraído de uma árvore natural (*Hevea brasiliensis*), popularmente denominada por seringueira, após ser coagulado e seco adquire o nome de borracha. Sua utilização foi bastante restrita até a descoberta da vulcanização. No entanto, atualmente cerca de 35% da borracha utilizada no mundo é NR, obtida principalmente de plantações na Malásia, Indonésia e outros países do Sudeste Asiático, bem como de áreas de cultivo menores da África Oriental e das Américas do Sul e Central [13, 16, 17].

Possui uma estrutura basicamente constituída por unidades do tipo poli(cis-1,4-isopreno) [18], de cadeia linear longa, Figura 1. Em sua composição, ainda se pode detectar presença de proteínas, carboidratos, lipídios e sais.

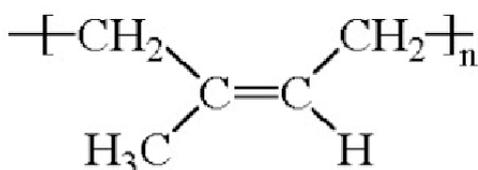


Figura 1 – Representação da estrutura química do monômero da borracha natural [13]

Existe uma classificação (Tabela 1) para a NR, de acordo com a natureza da borracha, o tipo de látex, o processamento utilizado para secagem e coagulação e até as propriedades da borracha seca [14, 15].

Tabela 1 – Tipos de borracha natural mais comuns no mercado [18]

Padrões Brasileiros	
GEB	Granulado Escuro Brasileiro
CEB	Crepe Escuro Brasileiro
GCB	Granulado Claro Brasileiro
Padrões Internacionais	
RSS-1	Rubber Smoked Sheet (Retalhos de Folha Fumada)
SAR	Standard African Rubber (Borracha Natural Padrão África)
SIR	Standard Indonesian Rubber (Borracha Natural Padrão Indonésia)
SMR	Standard Malaysian Rubber (Borracha Natural Padrão Malásia)
SSR	Standard Singapore Rubber (Borracha Natural Padrão Singapura)
SVR	Standard Vietnam Rubber (Borracha Natural Padrão Vietnam)
TSR	Technically Specified Rubber (Borracha Natural Tecnicamente Especificada)
TTR	Thailand Technically Specified Rubber

Os artefatos de NR apresentam boas condições de processamento e alta resistência mecânica. Em muitos casos, sua alta viscosidade pode provocar alguns inconvenientes de processo, que são corrigidos através de um processamento prévio da borracha, conhecido por mastigação, ou de uso de agentes químicos denominados peptizantes, que reduzem o tempo de plastificação sem comprometer as demais propriedades. Quando não-vulcanizados são altamente elásticos e flexíveis, além de pegajosos e de alta resistência mecânica. Depois de vulcanizados apresentam boa resistência à tração e ao rasgamento, excelente resistência à abrasão e à deformação permanente por compressão, e adesão a tecidos e metais. Por apresentar caráter apolar, a NR é compatível com a maioria dos elastômeros, porém não resiste ao contato com derivados de petróleo, e ao intemperismo. A faixa de temperatura de trabalho é de -20° a 70°C, e a vulcanização é permitida até 145°C. Para a reação de vulcanização, a NR requer alto teor de enxofre e baixas dosagens de aceleradores [13, 15, 16].

Os demais elastômeros conhecidos foram desenvolvidos após a II Guerra Mundial, sintetizados a partir de reações químicas que produzem estruturas de forma controlada, obtidos de derivados de petróleo. A polimerização do estireno [18] deu origem ao estireno-butadieno (SBR), primeiro polímero a ser sintetizado, sendo o buta-1,3-dieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e o fenil-eteno ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$) os

monômeros base para a sua produção, e portanto, possui uma estrutura bastante parecida com a NR [15, 17].

Os SBRs vulcanizados apresentam melhores resistências à abrasão e ao intemperismo, porém são menos flexíveis, e também não resistem à exposição à derivados de petróleo. A faixa de temperatura é de -5° a 75°C, e a vulcanização é permitida até 170°C. O sistema de aceleração necessita mais aceleradores e menos enxofre [13, 15, 16].

O polibutadieno (BR) é obtido pelo processo de polimerização do buta-1,3-dieno em solução, em presença de catalisadores estéreo específicos do tipo alquila lítio. Normalmente o BR é utilizado para formar blendas com NR ou SBR. É o elastômero mais resiliente, além de melhorar propriedades como abrasão. Devido a essas características, este polímero é bastante requerido em formulações para bandas de rodagens de pneus veiculares [15, 16].

2.1.2 Plastificantes e Lubrificantes

Os plastificantes/lubrificantes são aditivos capazes de facilitar a incorporação dos demais componentes, melhorar o escoamento e a flexibilidade, e por isso são usualmente empregados em misturas de borracha. Especialmente para os elastômeros, permitem a redução da viscosidade e da elasticidade do material não vulcanizado, melhorando as propriedades de processamento e dispersão [13, 19, 20].

Os lubrificantes podem ser divididos em internos e externos, sendo que os internos atuam modificando a viscosidade, diminuindo a dureza e melhorando a dispersão do composto, já os externos atuam como auxiliares de processo, interagindo com a matriz polimérica sem nenhuma reação, reduzindo o atrito entre os equipamentos utilizados para o processamento da borracha. Os lubrificantes externos ainda podem ser classificados como primários, por se solubilizarem na borracha, ou secundários que praticamente não solubilizam e ainda podem causar o efeito de afloramento referindo-se ao processo de migração para a superfície [21, 22]. Os plastificantes se diferenciam da classe dos lubrificantes pois além de influenciarem na viscosidade do composto, atuam facilitando o deslizamento das cadeia poliméricas e diminuindo as interações

intermoleculares, aumentando a mobilidade e, conseqüentemente, diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g) do elastômero, que por sua vez altera o desempenho dinâmico de um pneu [6, 19].

Dependendo da sua composição química, os óleos petroquímicos são classificados como parafínicos, aromáticos ou naftênicos, sendo estes dois últimos os mais compatíveis com a maioria dos elastômeros. Além disso, os óleos aromáticos, extrato destilado aromático (DAE), são tradicionalmente utilizados pela indústria de pneumáticos [4, 23, 24].

Contudo, a partir da publicação do relatório da Inspeção Sueca de produtos Químicos (KEMI) e da Diretiva Européia EEC, se estabeleceu que empresas fabricantes de pneumáticos necessitam reduzir o uso de óleos com alto teor de policíclicos aromáticos (PCA). Os PCAs são um grupo de compostos orgânicos que contêm apenas átomos de carbono e hidrogênio com um ou mais anéis aromáticos, que podem reagir na atmosfera, contaminando meios aquáticos e o ambiente [4, 6].

Uma alternativa para a redução de poluentes aromáticos é a utilização de matérias-primas sustentáveis, como é o caso dos óleos derivados de fontes vegetais renováveis. A utilização de óleos vegetais tem sido relatada em diversos estudos, sendo principalmente empregados como alternativas para óleos de processamento, comportando-se de maneira semelhante aos plastificantes/lubrificantes de petróleo. Pesquisas referentes à essa substituição mostram resultados favoráveis quando aplicados em formulações de borracha [4, 6, 10, 11, 20, 24-32]. Chandrasekara *et al.* [26] e Dasgupta *et al.* [6] investigaram a adequação de óleos vegetais em compostos a base de borracha natural e carregados por negro-de-fumo. Sahakaro *et al.* [24] demonstrou a substituição de óleo contendo PCA por óleos vegetais extraídos da palma e soja, e encontrou resultados satisfatórios quando utilizados em composições de borracha natural. Os trabalhos recentes de Gujel *et al.* [33, 34] apresentam uma possível redução da quantidade de óleo através do uso de óleo proveniente de soja, sem comprometer as características mecânicas do composto.

Óleos vegetais são constituídos por uma mistura de ésteres carboxílicos, produtos da esterificação do propan-1,2,3-triol [18], com ácidos graxos de cadeia longa, conhecidos como triglicerídeos. Estes, por sua vez, contêm três ácidos graxos lineares, com cadeias de 8 a 18 átomos de carbono. Os ácidos graxos

formados por apenas ligações simples são conhecidos como saturados e aqueles que possuem ligações duplas entre carbonos são chamados de monoinsaturados ou poli-insaturados. A parte insaturada dos ácidos graxos pode ser composta por ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico, que contém respectivamente uma, duas e três ligações duplas entre os carbonos. As propriedades químicas e físicas conferidas aos óleos vegetais e seus derivados variam de acordo com essa conformação, distribuição e orientação das ligações duplas [29, 35].

A cadeia de ácidos graxos é responsável por 95% da massa total da molécula de triglicerídeo e varia de acordo com o conteúdo característico de cada planta na qual o óleo foi extraído. Na Tabela 2 é mostrado a estrutura química dos principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais [11, 29, 30, 36].

Tabela 2 – Estrutura química de ácidos graxos [29]

Nome	(NC:ND)	Estrutura
Ácido mirístico	(14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ácido palmítico	(16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido palmitoleico	(16:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido esteárico	(18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido oleico	(18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linoleico	(18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linolênico	(18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COH}$

NC = número de carbonos; ND = número de duplas

O óleo vegetal apresenta maior presença de ligações duplas, quando comparado aos demais, visto que é a cadeia de ácidos carboxílicos que compõem sua estrutura é composta predominantemente pelo ácido oleico, linoleico e linolênico, conforme Figura 2. Na Tabela 3 também é possível observar essa comparação [3, 28, 37].

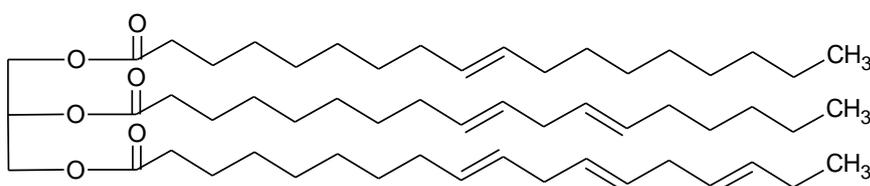


Figura 2 – Estrutura química de um triglicerídeo presente no óleo de soja [5]

Tabela 3 – Composição química de óleos vegetais [29]

Ácido graxo (%)	Soja	Girassol	Linhaça	Oliva	Canola
Ácido palmítico	11,0	6,0	5,0	13,7	4,1
Ácido esteárico	4,0	4,0	4,0	2,5	1,8
Ácido oleico	23,4	42,0	22,0	71,1	60,9
Ácido linoleico	53,3	47,0	17,0	10,0	21,0
Ácido linolênico	7,8	1,0	52,0	0,6	8,8

Óleos de soja e girassol, possuem ácidos graxos de longas cadeias, e são matérias-primas para polímeros e lubrificantes. Podem ainda ser substitutos diretos ou indiretos de produtos petroquímicos. Essa tendência, além de reduzir a dependência ao petróleo, promove produtos de base biológica com diversificada estrutura e funcionalidade [11, 27, 31]. A disponibilidade abundante e o baixo custo, tornam estes materiais ainda mais atraentes. Industrialmente o óleo de soja é o mais abundante e o de menor custo para a América do Sul e EUA [5, 11].

2.1.3 Ativadores

Paralelo à descoberta dos aceleradores orgânicos, em 1920 foi constatado o papel dos ativadores. Verificou-se que com o uso de um óxido metálico era possível reduzir o tempo de vulcanização e melhorar as propriedades da borracha. Desde então, o ZnO é o ativador mais comum para a vulcanização por enxofre, contudo, é um material denso que tende a compactar e dispersar com dificuldade, por isso é geralmente adicionado no início da mistura. Além disso, a sua baixa afinidade frente aos polímeros, requer seu uso em conjunto com co-ativadores derivados de ácidos graxos, como é o caso do ácido octadecanóico [18], ou ácido esteárico. Os co-ativadores são considerados como indispensáveis, devido a sua maior afinidade com os elastômeros, atuam para solubilizar o acelerador a fim de formar um sal solúvel dispersante na matriz polimérica [9, 38-40].

A composição entre óxido de zinco e ácido esteárico é o sistema mais comumente utilizado pela indústria de borracha, geralmente na proporção de 3:1 [13]. Heideman [39] concorda que o ZnO é o ativador de maior eficiência na

vulcanização de compostos de borracha com enxofre. Porém, em seus estudos que tinham por objetivo reduzir a quantidade de ZnO presentes, propôs a utilização de outros óxidos, entre eles CdO, PbO, CaO, BaO, MgO e BeO, sendo que os óxidos CaO e MgO também apresentaram funções ativadoras, melhorando as propriedades mecânicas. Contudo os óxidos CaO e MgO também são considerados perigosos e cancerígenos.

Rodgers e Waddel [41] compararam a funcionalidade do ZnO com óxidos metálicos como MgO, CaO, TiO, Fe₂O₃ e PbO e indicaram que o ZnO é o óxido mais propício para ativar a reação de vulcanização, devido a diferença de eletronegatividade. Segundo o estudo, a eletronegatividade dos cátions quando relacionados com a variação de torque devem apresentar valores entre 1,6 e 1,8. Quando esta relação for inferior a 1,6 não há como formar compostos de coordenação S-Zn²⁺-S de caráter iônico, e quando acima tendem a se neutralizar, assim o ZnO é o mais adequado.

2.2 Reação de vulcanização

A vulcanização é responsável por converter a rede de cadeias aleatórias independentes em estruturas tridimensionais unidas por ligações cruzadas, (crosslink), conforme Figura 3. Coran [42] define a vulcanização como um processo de junções de rede quimicamente ligadas por pontos ou inserções entre cadeias de polímeros.

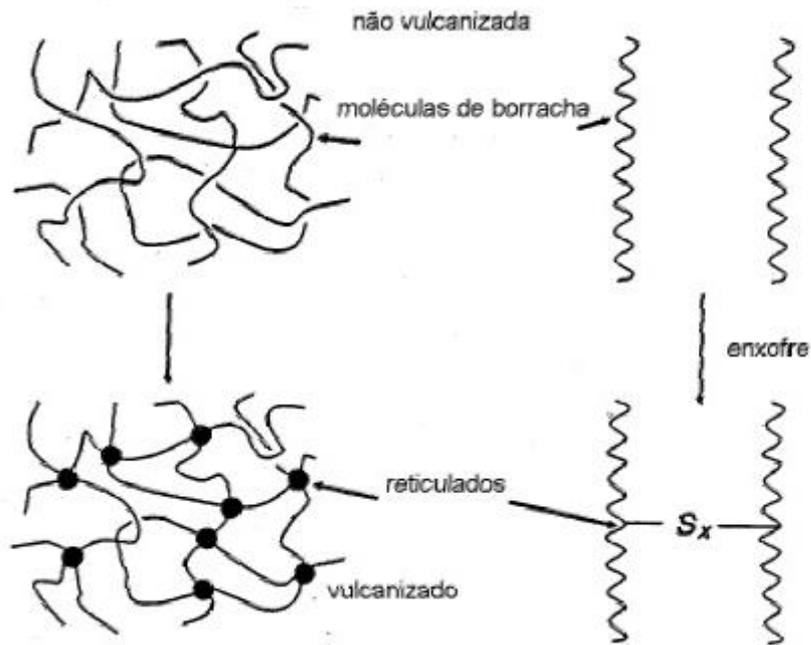


Figura 3 – Representação esquemática da reação de vulcanização [43]

Durante o processo de vulcanização os sítios mais ativos para a formação das ligações cruzadas são os átomos de hidrogênios alílicos, adjacentes ao carbono da ligação dupla. Nesta posição os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de enxofre, e conseqüentemente estes se ligam a outra cadeia polimérica, como é mostrado nas duas situações da Figura 4 [44]. Com essa reorganização e com a formação de um número suficiente de ligações cruzadas, o composto de borracha passa a ter uma estrutura fixa, não mais moldável, porém flexível e elástica, torna-se solúvel e portanto, incapaz de fluir [7, 43].



Figura 4 – Formação das ligações cruzadas [44]

A reação entre as macromoléculas do polímero, conduz a um aumento significativo nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado. Assim, a vulcanização pode ser compreendida como um processo que aumenta a força retrátil e reduz a quantidade de deformação permanente remanescente após a remoção da força deformadora. Deste modo, a elasticidade do vulcanizado aumenta ao mesmo tempo que diminui a plasticidade. O elastômero torna-se capaz de suportar grandes tensões associadas à deformações elásticas e praticamente recuperar o formato original, refletindo no aumento do módulo de elasticidade, resistência ao rasgamento e resistência à fadiga, aumento de dureza e abrasão, Figura 5. Observa-se que a histerese, que é a energia não armazenada convertida em forma de calor, também é reduzida com o aumento do número de reticulações. Contudo, estas propriedades podem variar de acordo com o número de ligações cruzadas, com a natureza do polímero e com a interação carga-polímero existente [42, 43, 45, 46].

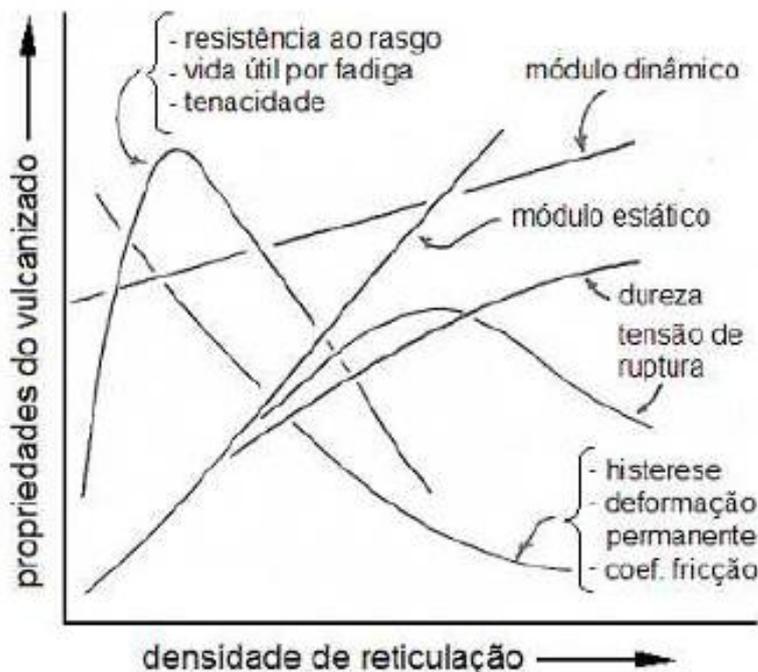


Figura 5 – Propriedades versus densidade de reticulação (adaptado) [46]

A vulcanização ocorre sob condições específicas de temperatura e pressão, onde um agente de reticulação é empregado para a formação das ligações cruzadas. O enxofre, empregado nos experimentos de Goodyear e Hancock [7], ainda é o agente mais utilizado. Apesar disso, a reticulação

produzida apenas na presença de um agente sulfurante requer grandes tempos de processo e possuem pouca resistência ao envelhecimento [7]. Aceleradores inorgânicos, como os óxidos metálicos, foram introduzidos para acelerar o processo de formação das ligações cruzadas e reduzir o tempo necessário para a vulcanização, porém a reação tornava-se complexa e com a formação de produtos secundários, sendo portanto ineficaz [7].

A descoberta dos aceleradores orgânicos em 1900, tornou o processo mais eficiente, permitindo o emprego de temperaturas mais baixas em menores tempos, evitando assim a degradação térmica e oxidativa do elastômero, e conseqüentemente, levando a uma maior resistência ao envelhecimento. Na maioria dos casos, é desejável um aumento na velocidade de cura à qual a borracha é submetida, a fim de reduzir o tempo de reação e diminuir a necessidade despendida de energia, até mesmo um modesto ganho na taxa de vulcanização pode resultar em um vantajoso aumento na produtividade e uma economia substancial de custos na produção de artigos de borracha [39]. Ademais, a reação de vulcanização com a presença de aceleradores orgânicos mostrou-se mais simples e estável do que a produzida somente com enxofre [7]. O primeiro acelerador introduzido foi o 2-mercaptobenzotiazol (MTB) e após diversos outros foram desenvolvidos com características específicas para aumentar a taxa de cura e/ou promover maior segurança de processamento, até mesmo os capazes de retardar o início da cura, como é possível observar na Figura 6 [42].

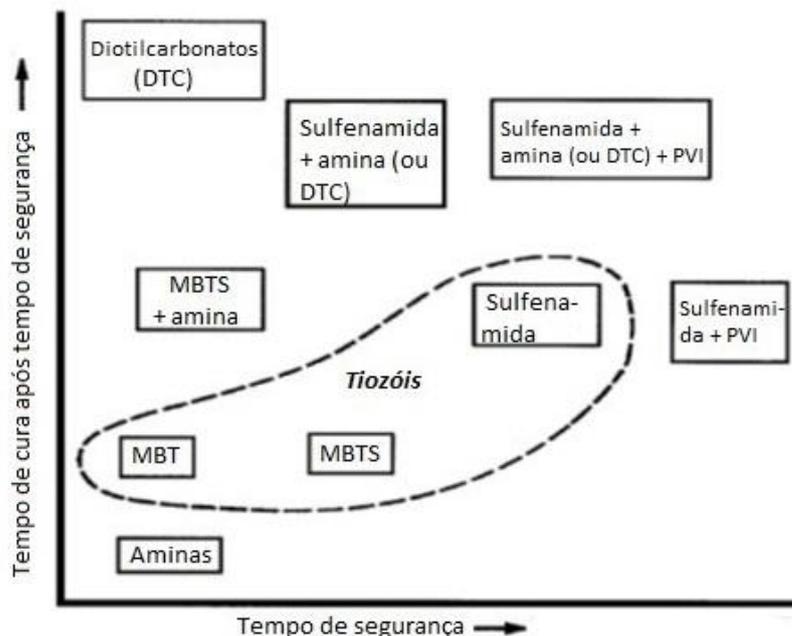
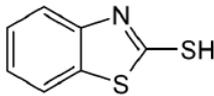
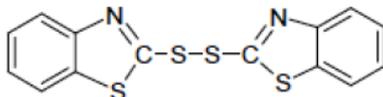
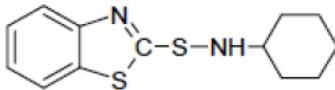
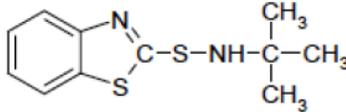
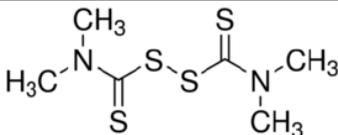
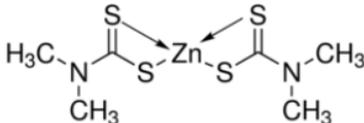
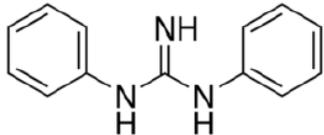


Figura 6 – Mapa das características de vulcanização para os aceleradores e combinações [42]

Os aceleradores orgânicos podem ser empregados de forma independente ou combinados, sendo chamados de primários e secundários. Os aceleradores primários são, geralmente, rápidos ou semi-ultra e caracterizados por apresentarem bons tempos de cura, formados por sulfenamidas, thiazóis e seus derivados. Ainda podem ser empregados aceleradores ultra-rápidos como thiurans ou ditiocarbamatos, estes promovem a vulcanização em um tempo muito curto. Os aceleradores classificados por secundários são adicionados em pequenas quantidades junto aos aceleradores primários para aumentar a velocidade e a taxa de cura durante a vulcanização. Alguns grupos de aceleradores ainda são classificados como doadores de enxofre [42, 44, 47]. A classificação e propriedades de cada acelerador está apresentada na Tabela 4.

Musto [38] comenta que, apesar da vulcanização com o uso de enxofre ser um processo muito antigo, compreender o complexo processo químico continua a ser um desafio científico significativo. Isto é devido a multiplicidade de ingredientes e a uma ampla gama de reações químicas que ocorrem mais ou menos ao mesmo tempo durante o processo de vulcanização, além da formação de reações secundárias que aumentam com o número e reatividade dos componentes.

Tabela 4 – Aceleradores comuns para vulcanização com enxofre [39, 42, 44]

Composto	Abrev.	Estrutura Química
Benzotiazóis		
2-mercaptobenzotiazol	MBT	
Dissulfeto de 2,2-dibenzotiazol	MBTS	
Benzotiazóis sulfenamidas		
<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida	CBS	
<i>N</i> -t-butil-di(2-benzotiazol) sulfenamida	TBBS	
Composto	Abrev.	Estrutura Química
Tiurans		
Dissulfeto de tetrametiltiuram	TMTD	
Ditiocarbamatos		
Bis (dimetilditiocarbamato) de zinco	ZDMC	
Guanidinas		
<i>N, N'</i> -difenilguanidina	DPG	

2.3 Efeito do sistema de ativação

Segundo Tormento [9], embora ainda não esteja completamente esclarecido, há um consenso sobre a teoria de que os ativadores atuam junto aos aceleradores para formarem complexos ativos capazes de interagir com o enxofre. Considerando a solubilização dos ativadores e a formação do sal

solúvel, ocorre a liberação do íon Zn^{2+} [48], Figura 7. Este íon forma um complexo ativo com o acelerador orgânico e reage com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel S_8 [44]. No entanto, conforme as pesquisas de Grandwell e Merwe [49], o Zn não reage diretamente com aceleradores do tipo sulfenamida, como é o caso do CBS, sendo necessário uma etapa precedente com o rompimento da ligação S-N na molécula, resultando em MBT polisulfídico.

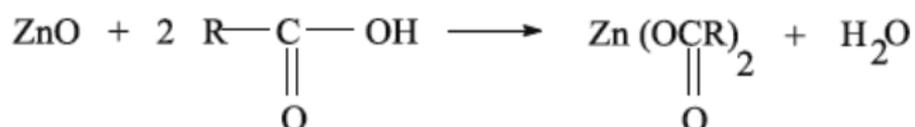


Figura 7 – Reação entre ZnO e ácido esteárico formando estearato de zinco [48]

Esse mecanismo iônico, representado na Figura 8, produz um agente sulfurante ativo (a demonstração por linhas tracejadas indicam o complexo entre o Zn e o seu ligante) que reage com átomos de hidrogênio alílico da matriz polimérica para formar os precursores de ligações cruzadas, com ZnS como subproduto. Precursores formados com a presença de Zn possuem uma maior taxa de formação. Conseqüentemente os precursores se rompem a fim de estabelecer a rede de ligações cruzadas final entre as cadeias do elastômero, esse rompimento acontece de acordo com a posição do Zn, e essa condição irá definir a presença das diferentes espécies polissulfídicas (mono, di ou poli-insaturadas) [44, 47, 48].

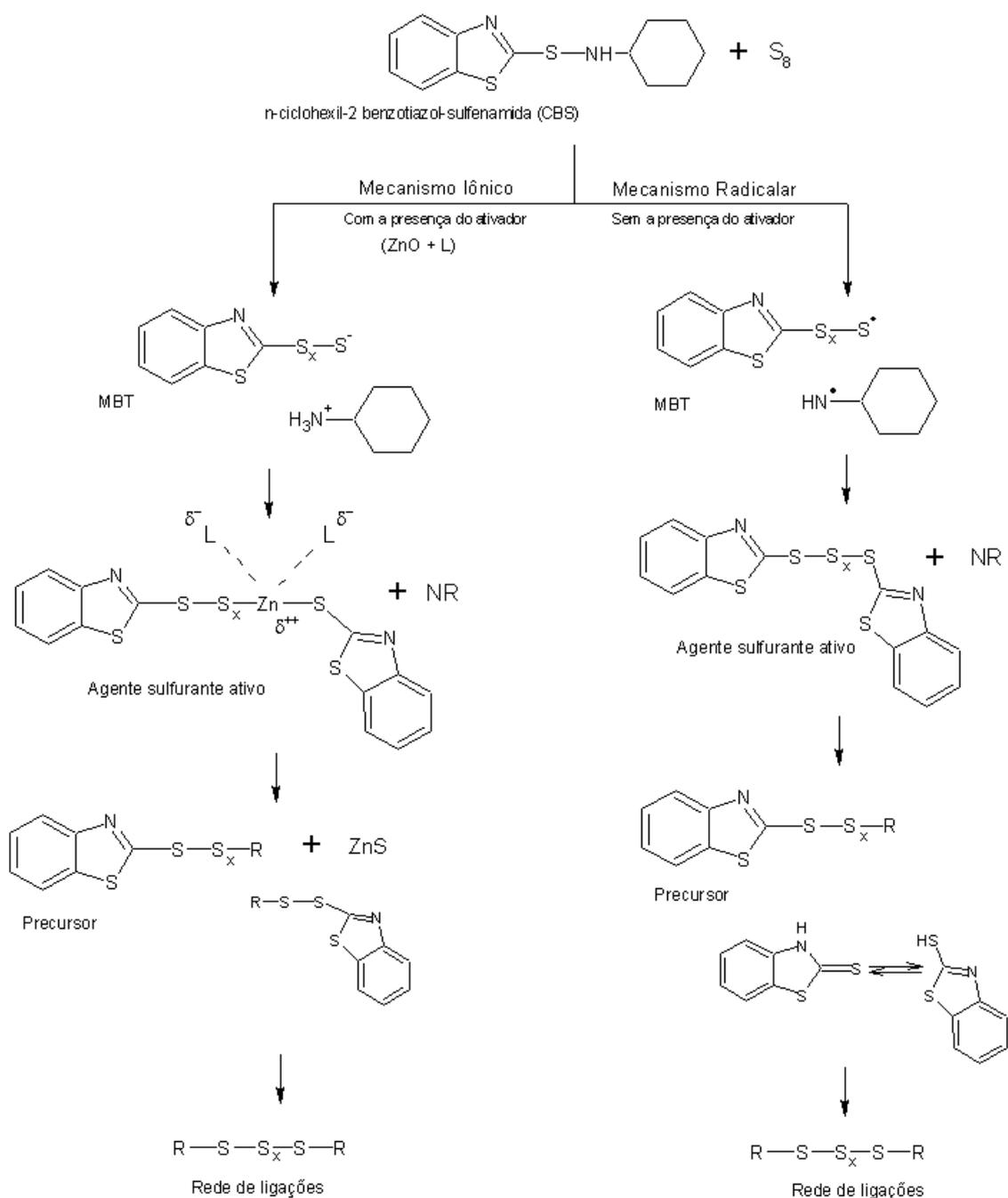


Figura 8 – Mecanismo de formação de ligações cruzadas com e sem a presença do sistema de ativação, utilizando o acelerador CBS. (R - cadeia polimérica; L – co-ativador) [42, 44, 47]

A formação de ligações cruzadas sem a presença do sistema de ativação pode ser compreendido por um mecanismo que envolve radicais livres, também representado na Figura 8. Após o rompimento da ligação S-N, o acelerador (Ac) reage com o enxofre formando como espécie ativa sulfurante uma estrutura polisulfídica (Ac-S_x-Ac) e o precursor é formado com a abertura dessa espécie ativa. Neste caso, a formação dos precursores acontece de forma imediata,

assim a reação poderá apresentar menor tempo de indução (scorch), ou tempo de segurança. De fato, o acelerador CBS é considerado um acelerador rápido mas de ação retardada, visto que as etapas de decomposição para formar MBT polissulfídico não são tão simples quando comparado com um acelerador orgânicos da família dos benzotiazóis, como o (MBTS). Por fim, a rede de ligações cruzadas é formada pela reação direta entre o precursor e as cadeias elastoméricas [44, 47].

Diversas outras estruturas são sugeridas para explicar os mecanismos destas reações [8, 42, 47]. Ghosh *et. al.* [8] sugere que a presença do ZnO interagindo com aceleradores orgânicos do tipo sulfenamida tem sua solubilidade e reatividade fortemente aumentadas, por outro lado Helaly *et. al.* [50] indicam que a presença do sal solúvel tende a diminuir a reatividade. Algumas evidências também indicam que a adição de ativadores, no caso o ZnO, contribui para a redução de calor, atuando como um dissipador de energia, além de melhorar a resistência à abrasão [39, 51].

Portanto, um dos papéis do sistema de ativação é o de facilitar a formação de íons polissulfureto, o que aumenta a velocidade de vulcanização, mas tem pouco efeito sobre a eficiência do processo de reticulação. A segunda função dos ativadores é aumentar a concentração de complexos de zinco-acelerador solúveis, que são responsáveis tanto para a sulfurização de borracha e para a dessulfuração de polissulfureto, quanto para desprender ligações cruzadas para formar di- e monossulfureto [40].

2.4 Ativadores vegetais

Atualmente estão evoluindo pesquisas sobre a possibilidade de substituir o óxido de zinco por outro óxido, visto que sua toxicidade tem efeito prejudicial sobre organismos aquáticos. Em outros, a incorporação de ácidos graxos, provenientes de matérias-primas puramente vegetais, tem sido importante objeto de estudo [20, 39, 51-53].

Além de auxiliares de processamento, nos trabalhos de Chandrasekara *et al.* [26] foi observado que óleos vegetais quimicamente modificados conduzem a formação de ligações cruzadas quando utilizados como ativadores para o sistema de vulcanização. Jayewardhana *et al.* [20] também investigaram óleos

vegetais de palma, soja e girassol como ativadores da borracha natural reforçados por negro-de-fumo e concluíram que o óleo de soja pode ser utilizado como co-ativador em compostos de borracha quando modificados através da epoxidação para aumentar a sua reatividade.

A reatividade dos óleos vegetais é diretamente influenciada pelo número de insaturações presentes na molécula de triglicerídeo. No entanto, nem todas as ligações duplas são altamente ativas para serem capazes de dispor um radical livre durante a polimerização, tornando a reação pouco eficaz [30]. Segundo Petrovc [5], óleos vegetais são considerados matérias-primas não reativos, porém na molécula de triglicerídeos existem carbonos propícios para o ataque químico através das ligações duplas. Samarth *et al.* [11] também comentam que apesar da molécula de triglicerídeo conter variado número de ligações duplas carbono-carbono, muitas não possuem reatividade suficiente, por outro lado, afirma que a modificação destas ligações permitiria a incorporação de grupos funcionais do tipo hidroxilo ou grupos epóxi, tornando possível uma posterior reação. Da mesma forma, no trabalho de Meshram *et al.* [31] é proposto a utilização da parte insaturada da molécula de ácido carboxílico para introduzir um novo grupo funcional e permitir maior reatividade.

Sendo assim, a reação de epoxidação é um processo de reação química em que ocorre a oxidação de uma ligação dupla com a inserção de um átomo de oxigênio, Figura 9. Com a presença de energia de alta tensão do anel oxirano, a molécula recebe maior estabilidade, complexidade e reatividade química suficiente para formar novas ligações com outras cadeias de polímero [29, 31].

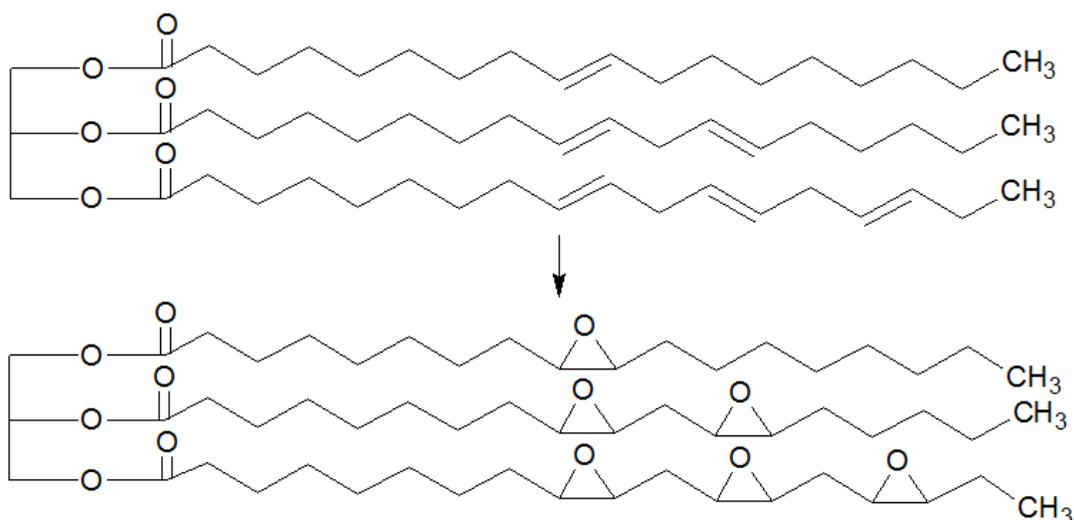


Figura 9 – Representação da reação de epoxidação [5]

Industrialmente, a rota mais convencionalmente utilizada é feita por perácidos, na presença de um ácido forte como catalisador, no entanto este método possui como desvantagem a necessidade de neutralizar e purificar o produto da reação [30, 32]. Petrovic [54] ainda propõe a reação em solução com tolueno para evitar reações secundárias.

2.5 Bandas de rodagem

A partir da descoberta da bolsa de ar por Thomson, em 1846 e a reinvenção do pneu, patenteada por Dunlop quarenta e três anos depois, os pneumáticos passaram por várias etapas de desenvolvimento até apresentarem os requisitos exigidos para proporcionar segurança, durabilidade e conforto. Desde então, os pneumáticos fazem parte do cotidiano, presentes em veículos automotivos (carros, caminhões, utilitários, ônibus e motocicletas), aviões, bicicletas, brinquedos, equipamentos agrícolas, equipamentos de construção e movimentação, e em todas as tecnologias que envolvam mobilidade [55].

O comportamento dos pneus depende do ambiente e das condições operacionais que irão modificar as propriedades e irão desencadear o processo de envelhecimento, e determinar o tempo de vida útil. Existem dois formatos para a construção da estrutura de um pneu, os diagonais ou convencionais, formada por camadas de tecidos dispostos em ângulo menores que 90° , estendendo-se de talão a talão, e os radiais que se diferenciam por serem construídos com

cabos de lonas alinhadas radialmente, além de cintas metálicas para adicionar força e estabilidade. Os pneus radiais são mais modernos, e apesar de sua complexa construção, oferecem melhor desempenho e manuseio, redução de perdas por histerese, gerando menos calor e menor resistência ao rolamento, diminuindo o desgaste [56, 57].

De acordo com Gent [57], além da banda de rodagem, a construção de um pneu envolve diversos componentes com funções e características específicas descritas a seguir e apresentadas na Figura 10.

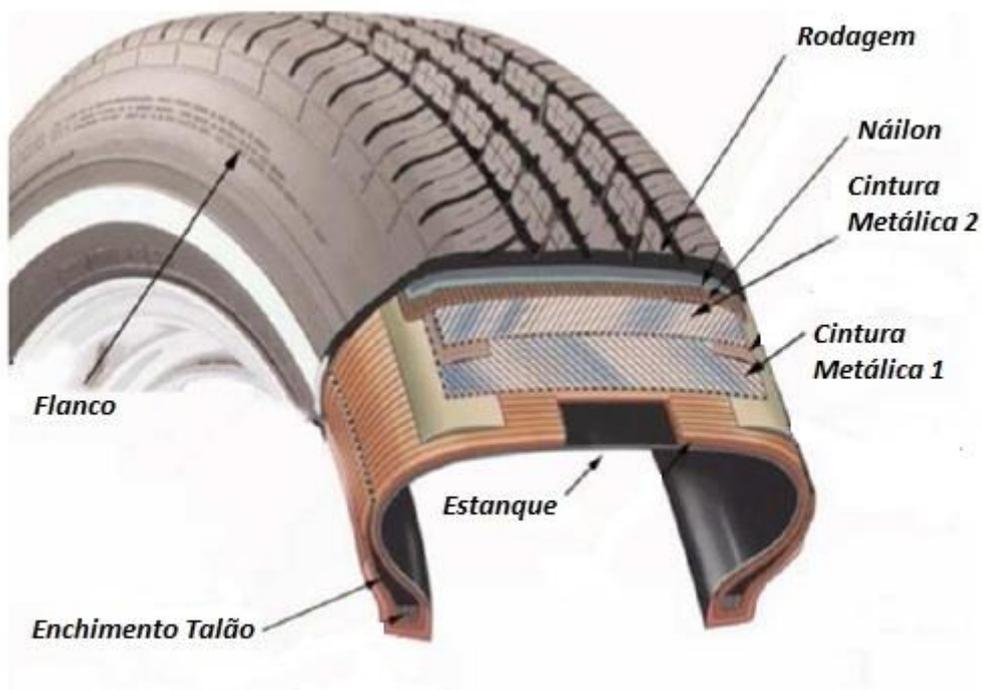


Figura 10 – Componentes de um pneu [57]

- Rodagem: é a interface entre o veículo e a pista, projetado para suportar e transmitir força, sujeita a grandes deflexões e deformações, oferecendo aderência necessária para as manobras. Possui desenhos (sulcos) adequados para cada pavimento.
- Flanco: tem a função de proteger a carcaça, e portanto, é composto por borrachas de alta flexibilidade. No flanco também estão os textos de identificação.
- Enchimento Talão: o talão possui o formato de um anel a fim de manter o pneu acoplado ao aro, e o enchimento é uma camada de borracha capaz de aumentar a rigidez à deformações laterais.

- Estanque: mais conhecida por “liner”, compreende uma lâmina de borracha localizada no interior de pneus com a função de impermeabilizar a estrutura da carcaça, e em pneus sem câmara de ar, reter o ar sob pressão.
- Náilon e cinturas: estão dispostas abaixo de região da rodagem com o objetivo de impedir a ação das forças centrífugas, dar estabilidade e resistência ao impacto e perfurações.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento das formulações empregadas na pesquisa.

3.1 Matérias-primas

Como substituto ao plastificante/lubrificante e ao ácido esteárico, foram utilizados o óleo de soja vegetal, fornecido pela empresa Oleoplan S.A, e o óleo vegetal epoxidado, fornecido pela empresa SGS. Os demais componentes foram cedidos pela empresa Vipal Borrachas S.A e são:

- borracha natural do tipo GEB da empresa Braslatex,
- óxido de zinco da empresa Votorantim,
- ácido esteárico da empresa SGS,
- negro de fumo N-330 da empresa CABOT,
- óleo aromático DAE da empresa Petrobrás,
- 6PPD da empresa Quisvi,
- enxofre da empresa Basile Química,
- *N*-ciclohexil-2 benzotiazol-sulfenamida (CBS) da empresa Interquímica.

3.2 Caracterização do óleo vegetal

O óleo vegetal foi caracterizado através de métodos instrumentais com o objetivo de avaliar suas propriedades e identificar as mudanças estruturais submetidas durante a reação de epoxidação e vulcanização. As propriedades químicas e a estrutura molecular presentes em cada amostra foram identificadas a partir da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a epoxidação pode ser confirmada através da análise de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN-¹H). A característica física do óleo vegetal natural e epoxidado foi comparado ao óleo aromático pelo ensaio de viscosidade.

3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier é uma análise geralmente utilizada com o objetivo de confirmar as alterações química e físicas da amostra, possibilitando também a determinação dos grupos químicos presentes na estrutura do analito [58]. O experimento foi realizado em um espectrofotômetro Spectrum 100 FTIR, Marca Perkin Elmer, número de scans de 9 cm⁻¹ e faixa de varredura de 667 a 4000 cm⁻¹.

3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN-¹H)

A espectroscopia por ressonância magnética tem sido comumente aplicada como uma ferramenta para análise de matérias-primas com misturas, como é o caso do óleo vegetal [59-61]. Os deslocamentos químicos dos grupos epóxi podem ser conhecidos, sem a necessidade de uma preparação complexa [62]. Neste estudo, a técnica foi utilizada para detectar a presença de grupos epóxidos na amostra de óleo de soja epoxidado, através do cálculo do grau de epoxidação (DOE), conforme Equação 1 [30, 63].

$$\text{DOE} = \frac{E \text{ (nº de grupos epoxi)}}{U \text{ (nº inicial de ligações duplas)}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo

$$E = \frac{\text{área do pico do grupo epóxi (2.8 – 3.26ppm)}}{2 \cdot A_p} \quad \text{Equação 2}$$

$$U = \frac{1}{2} \left(\frac{\text{área do pico de duplas ligações (4 – 4,5ppm)}}{A_p} \right) \quad \text{Equação 3}$$

$$A_p = \frac{\text{área do pico padrão}}{\text{nº de prótons}} \quad \text{Equação 4}$$

Para análise, foi utilizado um equipamento da marca Bruker, operando em 400 MHz para o núcleo de hidrogênio, com clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente da amostra.

3.2.3 Viscosidade Brookfield

A viscosidade de óleos é influenciada por diversos fatores como concentração e peso molecular, além do grau de insaturação e tamanho das cadeias de ácidos graxos, responsáveis por determinar um comportamento específico quando submetidos à resistência ao escoamento [64].

Para determinar a viscosidade dinâmica do óleo de soja natural e epoxidado e comparar com o óleo aromático foi utilizado um viscosímetro digital, da marca Brookfield, modelo DV-II+, spindle 2, com rotação 30 rpm. Os óleos foram pré-aquecidos à 50 °C.

3.3 Preparação das composições

A formulação adotada como padrão foi retirada do estudo realizado por Chandrasekara *et al.* [26] e adaptada conforme Tabela 5.

O processo de mistura, incorporação e homogeneização dos componentes foi realizado em estágio único, utilizando um equipamento com misturador interno, do tipo Banbury, da marca Copé, com carga de 1,3 kg por mistura. Na ordem de adição dos componentes foi primeiramente adicionado o polímero, em seguida o sistema de ativação, negro-de-fumo e por fim o plastificante/lubrificante. A descarga ocorreu em uma temperatura controlada de 150°C e o tempo de mistura foi de aproximadamente 200 s. Após, em um misturador aberto, formado por cilindros, também da marca Copé, foram adicionado os componentes do sistema de aceleração (enxofre + acelerador), e completada a homogeneização por um tempo fixo de 120 s, a uma temperatura controlada de 90 °C e com velocidade dos cilindros de 1200 rpm para o cilindro traseiro e 1500 rpm para o cilindro dianteiro, sendo a razão de fricção de 1:1,35. A mistura foi retirada em forma de lâmina com espessura de 5 mm largura de 170 mm, ficando sob repouso na bancada por no mínimo 16 h.

Tabela 5 – Composições

MATERIAIS	COMPOSIÇÕES (phr)						
	Padrão DAE	Padrão SBO	Padrão ESBO	Branco	WSA	SBO	ESBO
NR (GEB)	100	100	100	100	100	100	100
Negro-de-fumo N-330	50	50	50	50	50	50	50
Óleo aromático DAE	7	-	-	-	-	-	-
Óleo de soja vegetal	-	7	-	7	7	9	-
Óleo de soja vegetal epoxidado	-	-	7	-	-	-	9
Óxido de zinco	4	4	4	-	4	4	4
Ácido esteárico	2	2	2	-	-	-	-
Enxofre	2	2	2	2	2	2	2
CBS (<i>N</i> -clíclohexil-2-benzotiazolsulfenamida)	1	1	1	1	1	1	1
Total	166	166	166	160	164	166	166

PADRÃO DAE: sistema de ativação completo, óleo aromático; PADRÃO SBO: sistema de ativação completo, óleo de soja; PADRÃO ESBO: sistema de ativação completo, óleo de soja epoxidado; BRANCO: sem sistema de aceleração; WSA: sem a presença de co-ativador; SBO: substituição do coativador pelo óleo de soja, ESBO: substituição do coativador pelo óleo de soja epoxidado;

3.4 Caracterização das composições

As amostras obtidas dos experimentos indicados na Tabela 5 foram conduzidas aos ensaios laboratoriais a fim de qualificar as propriedades de cada formulação. Para os ensaios mecânicos os corpos-de-prova foram vulcanizados em presas hidráulicas de moldagem por compressão, a uma temperatura de 150 °C a 7,5 MPa de pressão, durante 6 a 12 min, de acordo com o t_{90} de cada composto, e utilizando matrizes de acordo com a respectiva norma de ensaio.

3.4.1 Reometria

A curva mostrada na Figura 11, é definida como a amplitude do torque produzido por forças de cisalhamento registrado em função do tempo. Esta ação define parâmetros importantes para o controle de qualidade e desenvolvimento de compostos [65].

As características de vulcanização foram conhecidas através da análise da curva reométrica, obtida em um reômetro de disco oscilatório (Rheometer MDR 2000, Alpha Technologies), obedecendo a norma ASTM D5289-12 [66].

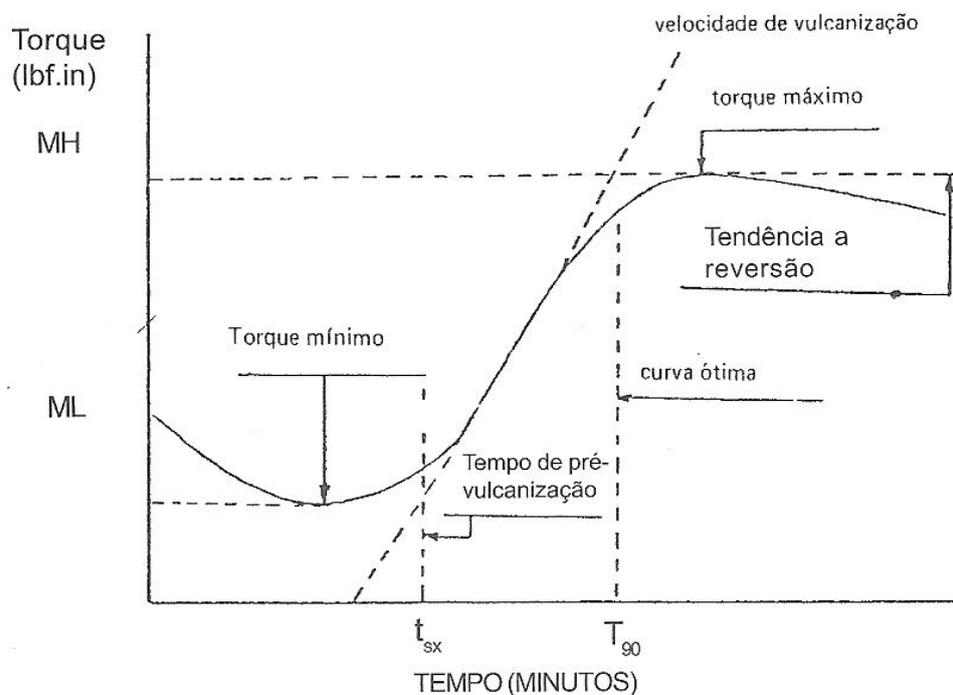


Figura 11 – Representação esquemática de uma curva reométrica [13]

O torque mínimo (M_L) compreendido pelo ponto mais baixo da curva, está relacionado com a viscosidade, medida da rigidez em condições não vulcanizadas, já o máximo torque registrado (M_H), ou o ponto máximo da curva, é a medida da rigidez ou módulo de cisalhamento quando a amostra está completamente vulcanizada. O tempo de vulcanização (t_{s1}) indica o tempo de segurança do processo quando a amostra inicia a vulcanização, até atingir o tempo ótimo (t_{90}), tempo necessário para completar 90% do torque máximo [65]. A taxa de cura (CRI) ainda pode ser mensurada através da medida da velocidade de reação da vulcanização, determinada a partir dos dados reométricos quando relacionada com os valores de t_{s1} e t_{90} , de acordo com a Equação 5 [67].

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}}$$

Equação 5

3.4.2 Viscosidade Mooney

Os valores de viscosidade Mooney são, na verdade, a resposta de um polímero a uma rápida interrupção de fluxo ou deformação. A resistência oferecida pela borracha é definida como viscosidade, podendo ser ajustada variando-se a proporção de carga e plastificante e dependem do tamanho e da estrutura da molécula do polímero [65].

A análise de viscosidade Mooney (Mooney MV 2000 – Alpha Technologies) foi realizada segundo a norma ASTM D1646-07, a 100 °C e 1+4 mim, rotor small [68].

3.4.3 Analisador de processamento de borracha (RPA)

O analisador de processamento de borracha, RPA 2000, é um equipamento desenvolvido para testes mecânico dinâmico torsional. Possui uma câmara de teste selada, permitindo uma ampla faixa de ângulos de deformação e variadas temperaturas. Utiliza-se com o objetivo de medir propriedades dos polímeros crus e de composições antes e depois da cura [69, 70].

Durante a aplicação de forças de tensões os materiais poliméricos apresentam deformações viscoelásticas, comportamento reológico que representa a relação entre as componentes elásticas e viscosas. Essas deformações ocorrem durante o processamento, como no processo de extrusão e vulcanização da banda de rodagem, e são responsáveis pelo desempenho do artefato [70].

De acordo com um sinal de torque complexo, representado na Figura 12 por S^* , e aplicando a transformada de Fourier, se obtém dados de torque elástico S' que propõem que a taxa de cisalhamento é proporcional a formação de reticulação no vulcanizado, ou seja, no mesmo ângulo, e de torque viscoso S'' que está 90° defasado, correspondente a energia perdida devido à propriedade de viscosidade. Os módulos de cisalhamento dinâmicos são obtidos usando o fator para essa conversão [69, 70].

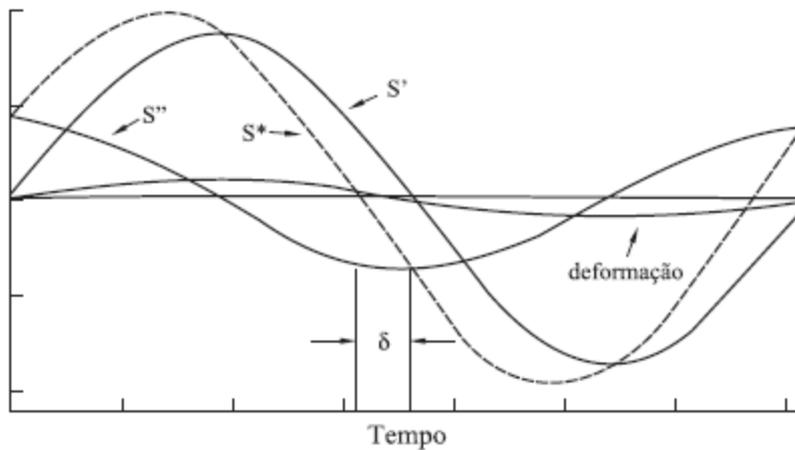


Figura 12 – Respostas a deformação aplicada [70]

A adição de uma carga reforçante em elastômeros influencia no comportamento viscoelástico dinâmico dos compostos, provocando uma maior dependência dinâmica durante a aplicação de uma força de tensão, do que quando o elastômero é processado sozinho. Isso acontece pois, as partículas de negro-de-fumo tendem a se aglomerar mesmo após estarem dispersas na matriz polimérica [69, 70].

Devido a essa dependência dinâmica, o módulo de cisalhamento elástico (G') apresenta um decaimento a medida que a amplitude de deformação aumenta, conhecida por Efeito Payne. A diferença entre o G' referente a uma baixa e alta deformação ($G'_0 - G'_\infty$) define a influência que a quantidade de carga e o óleo tem sobre o processamento dos compostos, quantificando a interação carga-carga, conforme ilustra a Figura 13 [6]. Além disso, a variação do G' pode indicar a concentração de cura no vulcanizado, já que estas são variáveis proporcionais [69].

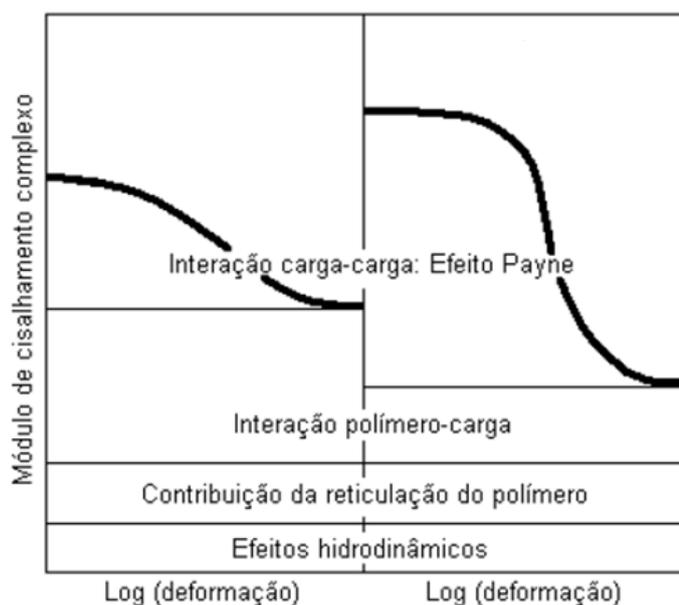


Figura 13 – Efeitos contribuintes para o módulo de cisalhamento complexo (G') [46]

O equipamento utilizado foi o RPA 2000 da Alpha Technologies. O Efeito Payne foi avaliado na amostra não vulcanizada através da varredura de deformação entre 0,756% a 100%, frequência de 1 Hz e temperatura de 60 °C.

3.4.4 Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a medida da variação da entalpia realizada de forma comparativa entre a amostra a ser avaliada e uma referência ou material inerte. Além de outras informações, a análise por DSC fornece a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Variações de T_g são observadas quando o óleo atua com plastificante, solubilizando-se na matriz polimérica, permitindo a mobilidade das cadeias e diminuindo a viscosidade do composto. O efeito apenas lubrificante não permite a solubilização do óleo na cadeia [71].

As análises foram realizadas com as amostras vulcanizadas em um equipamento DSC, modelo Q 2000, TA Instruments, numa faixa de temperatura de -90 °C até 150 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL·min⁻¹ e massa de amostra (vulcanizada) de aproximadamente 5 mg.

3.4.5 Densidade

Densidade, ou massa específica, define a razão entre a massa de uma amostra e o volume que ocupa, expressa usualmente em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Este ensaio foi empregado para avaliar, previamente, alterações físico-químicas entre as formulações [65].

A análise foi conduzida em balança analítica, conforme a norma ASTM D297-13 [72].

3.4.6 Dureza

A resistência à deformação, ou a resistência imposta à penetração sob uma carga de compressão, define o ensaio de dureza. O resultado varia de acordo com o módulo viscoso e elástico do material [65].

Para este ensaio foi utilizado o equipamento para dureza Shore A (Bareiss), segundo a norma ASTM D2240-05, obtendo a média e o desvio padrão de cinco corpos-de-prova [73].

3.4.7 Resistência à tração

O ensaio de tração consiste em deformar um corpo-de-prova até sua ruptura, registrando a carga dispendida para a deformação. O teste foi realizado em um tensômetro Instron, com célula de carga de 500 kgf e velocidade de separação das garras de 500 +/- 50 mm/min, utilizando um extensômetro para registro da média e desvio padrão de cinco corpos-de-prova do tipo gravata, tipo C, conforme descreve a norma ASTM D412-06 [74].

3.4.8 Resistência ao rasgamento

Enquanto o ensaio de tração provoca uma ruptura vertical, na resistência ao rasgamento o corpo-de-prova é influenciado por uma força longitudinal até iniciar ou propagar o rasgamento. Medindo a resistência à ação do rasgamento foi possível prever o comportamento do composto durante a aplicação em serviço [65].

O ensaio seguiu a mesma metodologia do ensaio de resistência à tração, utilizando o mesmo equipamento, porém neste os cinco corpos-de-prova foram cunhados conforme padrão ASTM D624-00 [75].

3.4.9 Resistência à abrasão

A resistência à abrasão é definida como a resistência ao desgaste quando o composto estiver em contato com uma superfície móvel e abrasiva. Esta técnica é importante para prever o comportamento de resistência e vida útil de um composto formulado para bandas de rodagem [65].

Conforme descreve a norma DIN ISO 4649-06 método A, em um abrasímetro (Maqtest) foi possível estimar a perda de volume do material provocado pelo contato com a lixa do abrasímetro [76].

3.4.10 Densidade de ligações cruzadas

A natureza e o grau de reticulação contribuem na formação das propriedades físicas de compostos de borracha. Por isso, dados de volume referentes ao grau de inchamento servem para determinar a densidade de ligações cruzadas, formadas durante a reação de vulcanização e indicam o número de moléculas de unidades reticuladas por unidade de peso do polímero [67, 77, 78].

A teoria de Flory-Rehner, também conhecida como a teoria do equilíbrio de inchamento, prevê que elastômeros vulcanizados, quando submersos em um líquido, incham até que seus potenciais químicos estejam em equilíbrio [79]. A propriedade é determinada pela variação de massa, através da relação mostrada nas equações 6 e 7, após três corpos-de-prova com dimensões de 10x6x2 mm. Inicialmente as amostras passaram por um processo de extração para a retirada de óleos e substâncias voláteis, após foram pesadas e permaneceram imersas em tolueno, a 23 °C por 6 dias, em ambiente isolado de luz. Passado o tempo de imersão, os corpos-de-prova foram secos com papel filtro e em estufa a 70 °C por 3 h e novamente pesados [80].

A diferença entre a massa inicial e a massa após o inchamento resulta no teor de solvente absorvido. O volume da carga foi desconsiderado para obter apenas o volume de borracha [80]. O volume molar do solvente é igual $147,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e parâmetro de interação de 0,35. O procedimento foi realizado em duplicata e considerado a média dos resultados.

$$M_C = \frac{-\rho \cdot V_S \cdot V^{1/3}}{\ln(1-V_r) + V_r + x \cdot V_r^2} \quad \text{Equação 6}$$

$$v = \frac{1}{2} M_C \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

ρ é a densidade da borracha

V_s é o volume molar do solvente (heptano)

V_r é a fração molar da borracha inchada

X é o parâmetro de interação entre a borracha e o solvente

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A avaliação pelos métodos de FTIR, RMN-¹H e viscosidade permitiu identificar as diferenças de composição e estrutura química entre os óleos utilizados como objeto de estudo deste trabalho.

Pela interpretação dos parâmetros de reologia e das propriedades físico-mecânicas de cada composição foi possível comparar a reatividade e eficiência do óleo vegetal quando utilizado como plastificante e co-ativador em compostos de borracha.

4.1 Avaliação do óleo vegetal

Os espectros no FTIR do óleo vegetal e do epoxidado são mostrados na Figura 14, em que se percebe que as bandas apresentadas pelas duas amostras foram mantidas com mínimas variações, exceto o aparecimento da banda à 823 cm⁻¹ na amostra do óleo vegetal epoxidado, que indica a presença do grupo epóxi. Nos estudos de Chandrasekara *et. al.* [26] também foi observado o aparecimento do pico na mesma região para a amostra epoxidada, porém neste mesmo contexto a técnica de RMN-¹H é indicada para confirmar a epoxidação, Figura 14.

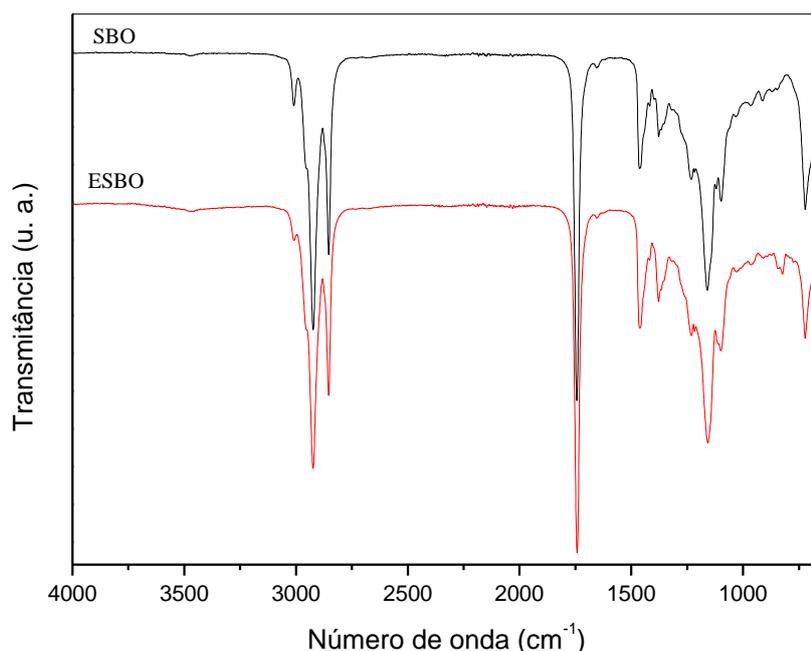


Figura 14 – Espectro no FTIR do óleo vegetal natural (SBO) e epoxidado (ESBO)

As demais bandas presentes foram detectadas em 3009 cm^{-1} (estiramento axial CH), 2854-2927 cm^{-1} (estiramento axial CH_2/CH_3), 1768 cm^{-1} (estiramento axial $\text{C}=\text{O}$), 1500 cm^{-1} (estiramento angular CH_2/CH_3) e 1200 cm^{-1} (estiramento axial do éster), característicos de óleos vegetais.

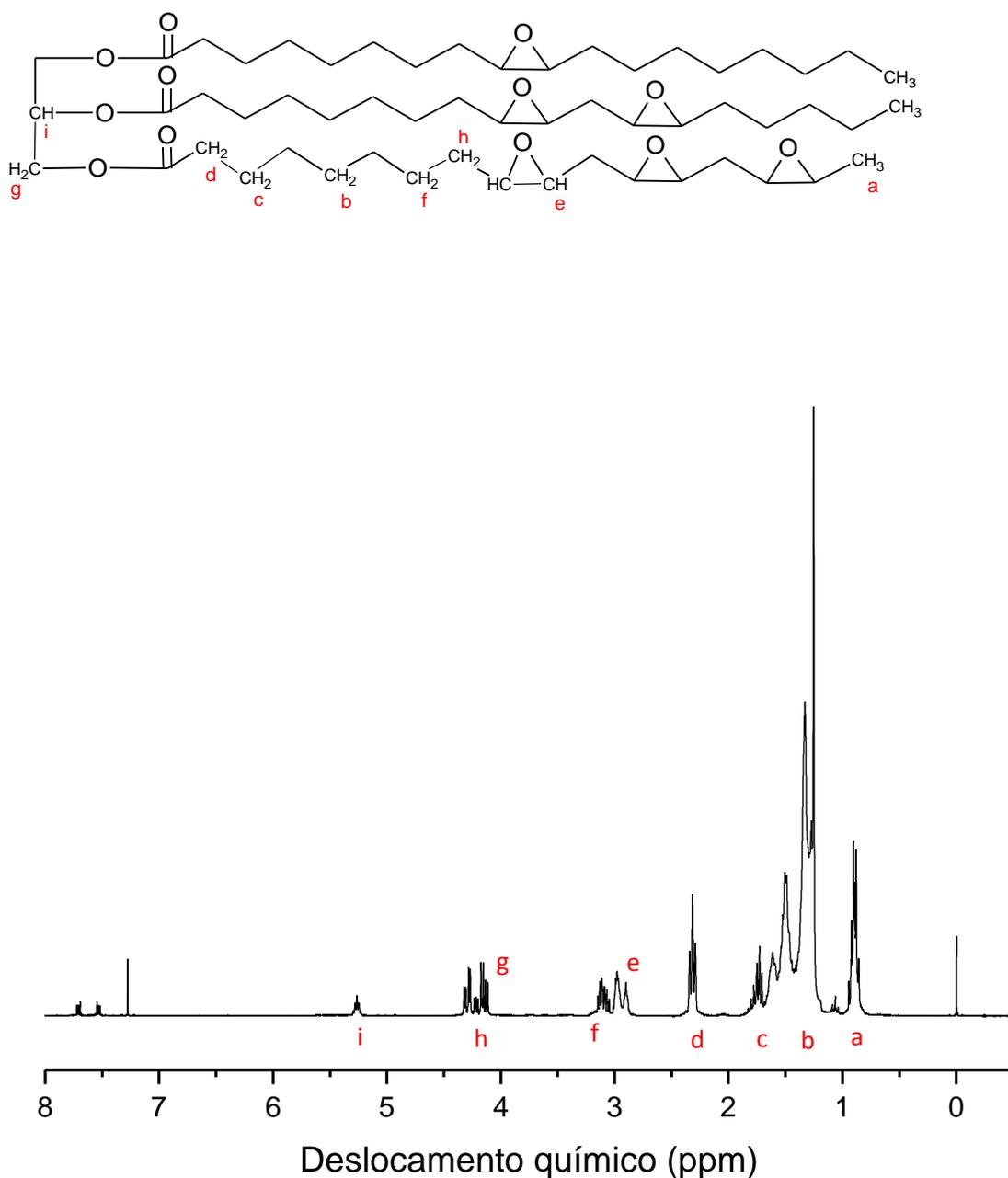


Figura 15 – Espectro de RMN^{-1}H do óleo de soja epoxidado

Na Figura 15 está ilustrado o espectro de RMN-H do óleo de soja epoxidado, indicando os deslocamentos químicos correspondentes. Na região do deslocamento químico de 2,8 – 3,3 ppm e 3,9 – 4,2 ppm encontram-se os prótons ligados aos prótons β e α ao grupo epóxi, respectivamente. A relação de intensidade entre 2,3 – 2,5 ppm, se relacionam aos prótons do grupo epoxi. Os demais correspondem aos grupos metila CH_2 e CH_3 , sendo que o deslocamento entre 0,8 – 1,0 ppm, relacionado ao grupo metila CH_3 , foi utilizado como referência para o cálculo do número de prótons. Em 7,2 ppm foi observado um sinal relativo ao solvente utilizado [63]. Os resultados encontrados na literatura são muito semelhantes aos encontrados neste trabalho. Campanella *et al.* [63] indicou ter observado deslocamento químico em 2,0 – 2,8 ppm e relacionou aos prótons do grupo epóxi. Chandrasekara *et al.* [26] fez a mesma relação para o deslocamento químico em 3,0 – 3,1 ppm. No estudo de Sahakaro *et al.* [24] este deslocamento foi observado em 2,8 – 3,2 ppm.

O valor encontrado para o grau de epoxidação (DOE) foi de 100%, calculado na Equação 1, visto que o quadriplete relacionado ao próton de carbonos com duplas ligações em 5,3 ppm não foi observado no espectro de ressonância. Campanella *et al.* [63] também indicaram o desaparecimento deste deslocamento químico para a amostra de óleo vegetal epoxidado. Para Shaithai *et al.* [30], que realizou um estudo para avaliar o melhor método de epoxidação do óleo de soja vegetal, os valores de DOE encontrados foram entre 49 a 75%.

A Tabela 6 apresenta os valores de viscosidade das amostras de óleo utilizadas no estudo. Dentre essas observou-se que o óleo DAE apresentou a maior viscosidade seguido pelo ESBO, e por fim pelo SBO. A menor viscosidade dos óleos vegetais pode contribuir para a dispersão da carga nas composições.

Tabela 6 - Viscosidade

Amostra	Viscosidade (cP)
DAE	510
SBO	20
ESBO	120

4.2 Avaliação das composições – Propriedades reológicas

O estudo da reologia em composições elastoméricas não vulcanizadas deve ser considerado para a compreensão das suas propriedades viscoelásticas e de seu comportamento durante o processamento [81, 82]. A variação da taxa de cisalhamento em função da deformação é definido através da avaliação das características reométricas e da viscosidade Mooney, além do analisador de processamento de borracha (RPA) que define o Efeito Payne de cada composição.

A vulcanização provoca aumento da força de retração e redução da quantidade de deformação gerada após a remoção da força deformante, transformando o composto em um estado de maior elasticidade e menor plasticidade [14]. Essa transformação do estado plástico para o elástico pode ser relacionada ao torque mínimo (M_L) e ao torque máximo (M_H) dados pela reometria, e está associada à viscosidade e rigidez do material, respectivamente. Através da curva reométrica também é possível prever o tempo de pré-vulcanização que indica o tempo de segurança do processo (t_{s1}), determinado pelo acréscimo de 2 dN·m ao torque mínimo para um arco de 1°. O tempo de vulcanização (t_{90}) é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo da mesma curva. A taxa de cura (CRI), como uma medida da taxa de vulcanização, é relacionada com o tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) [65].

Na figura 16, observou-se que as propriedades de M_L e viscosidade entre os padrões foram semelhantes. Ainda entre os padrões observou-se apenas um decréscimo do valor de M_H para o padrão ESBO, sugerindo que a epoxidação do óleo vegetal prejudicou a formação das ligações cruzadas, visto que o M_H que está associado à rigidez do material, e é proporcional ao número de ligações presentes.

Apesar de todas as demais amostras apresentarem valores de M_L próximos, foi possível verificar que a ausência do sistema convencional de ativação, principalmente da amostra BRANCO, apresentou um comportamento de maior plasticidade, devido ao baixo valor de M_H e ao próprio valor de viscosidade, que foi maior quando comparado com os padrões. Essa comparação significa que o mecanismo radicalar de formação de ligações cruzadas, apresentado na Figura 8, possivelmente tenha prejudicado a

propriedade de rigidez da amostra, influenciando também suas características mecânicas. Essa propriedade foi recuperada na amostra WSA, onde se tem a presença somente do ZnO.

A amostra SBO, onde o óleo de soja substituiu o plastificante e o co-ativador, as propriedades de M_L , M_H e viscosidade foram muito semelhantes aos padrões, porém a amostra ESBO apresentou um valor de M_H reduzido quando comparado com os padrões, também tendendo a uma maior plasticidade. Comparando a amostra padrão ESBO com a amostra ESBO foi possível estimar que com o aumento da quantidade de óleo vegetal epoxidado a redução da rigidez e a tendência à plasticidade se intensifica, visto que na primeira o óleo de soja epoxidado substituiu apenas o plastificante e na segunda substituiu também o co-ativador.

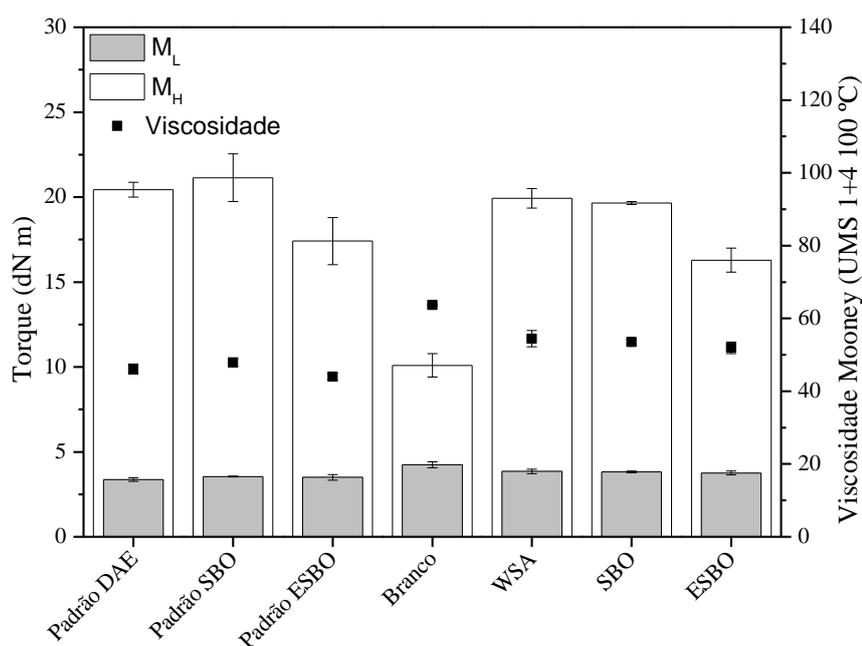


Figura 16 – Propriedades reométricas: M_L e M_H e viscosidade

Na pesquisa de Sahakaro *et. al* [24] também se observou valores de torque máximo inferiores nas amostras que continham óleo vegetal epoxidado. O estudo explica que a diferença de torque ($M_H - M_L$), geralmente, é proporcional a formação de ligações cruzadas, indicando, neste caso, uma baixa quantidade dessas ligações. Baixos valores de M_H foram atribuídos à acidez da cadeia do triglicerídeo epoxidado e a presença de oxigênio do anel epoxi, interferindo ou

desativando a ação dos aceleradores e provocando um efeito adverso na reação de vulcanização e nas demais propriedades.

Com relação ao tempo de segurança do processo (t_{s1}) entre os padrões, Figura 17, foi possível identificar que a presença do óleo vegetal na amostra padrão SBO provocou uma pequena redução desta propriedade, intensificada pela presença do óleo epoxidado na amostra padrão ESBO. A mesma tendência foi observada no valores de t_{90} , novamente sugerindo que a epoxidação pode estar interferindo ou desativando a ação dos aceleradores. No estudo de Chandrasekara *et al.* [26] este comportamento também foi encontrado, e é comentado que, em formulações para bandas de rodagem, o tempo de segurança deve ser suficiente para permitir fluidez e moldagem adequadas durante a preparação da banda, mas não comenta sobre o decaimento do tempo de vulcanização.

Assim como o M_H , a amostra BRANCO também apresentou t_{90} inferior, corroborando a hipótese de formação ineficiente de ligações cruzadas e o efeito de maior plasticidade. Conforme discutido na Figura 8, devido à formação dos precursores ser imediata no mecanismo radicalar, que envolvem reações sem o sistema de ativação, era esperado que o t_{s1} da amostra BRANCO apresentasse valores mais baixos comparando com os apresentados pelos padrões. Novamente estas propriedades aumentaram com a presença do ZnO na amostra WSA. Amostras SBO e ESBO igualmente tenderam para menores tempos de vulcanização. Para Chandrasekara *et al.* [26] esta característica, também foi observada e, da mesma forma, foi atribuída à atividade polar dos grupos ésteres presentes no óleo vegetal. Os valores de CRI acompanharam a inclinação dos tempos de pré-vulcanização e vulcanização em todas as amostras.

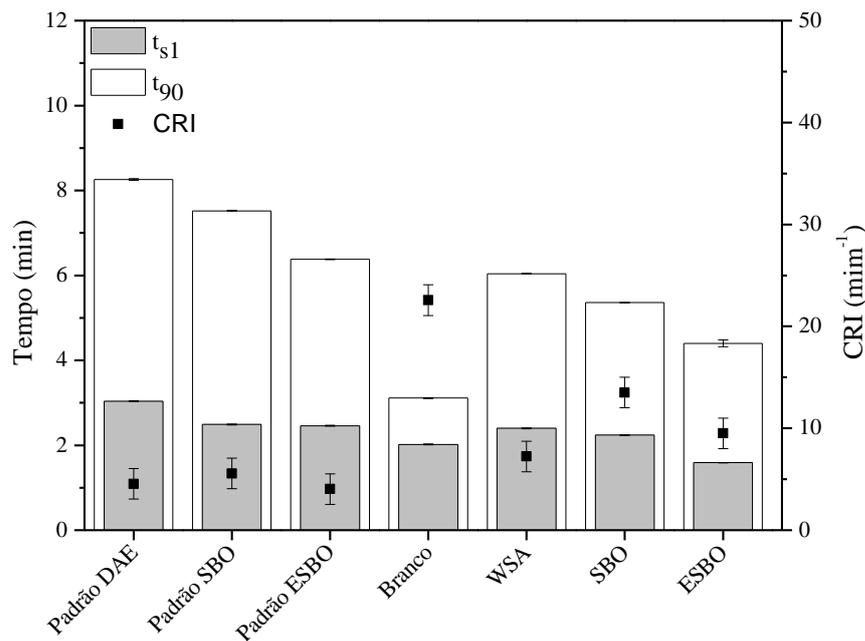


Figura 17 – Propriedades reométicas: t_{s1} , t_{90} e CRI

A variação do módulo de cisalhamento elástico ao longo da deformação das composições não vulcanizadas, demonstrou a força da estrutura formada pela porção de negro-de-fumo em função da quantidade de óleo e da interação com a matriz, observadas pelo acompanhamento do G' , Figura 18. Durante o processamento, as moléculas de negro-de-fumo foram aglomeradas, diminuindo a tensão de deformação e dificultando a quebra dessas cadeias. Conforme explica Mohapatra [83], quando a interação não é suficiente, a aglomeração entre a carga e a matriz polimérica não acontecem, resultando na quebra da rede tridimensional de ligações. Logo, o efeito Payne possibilitou avaliar a resistência e a fragilidade das ligações formadas.

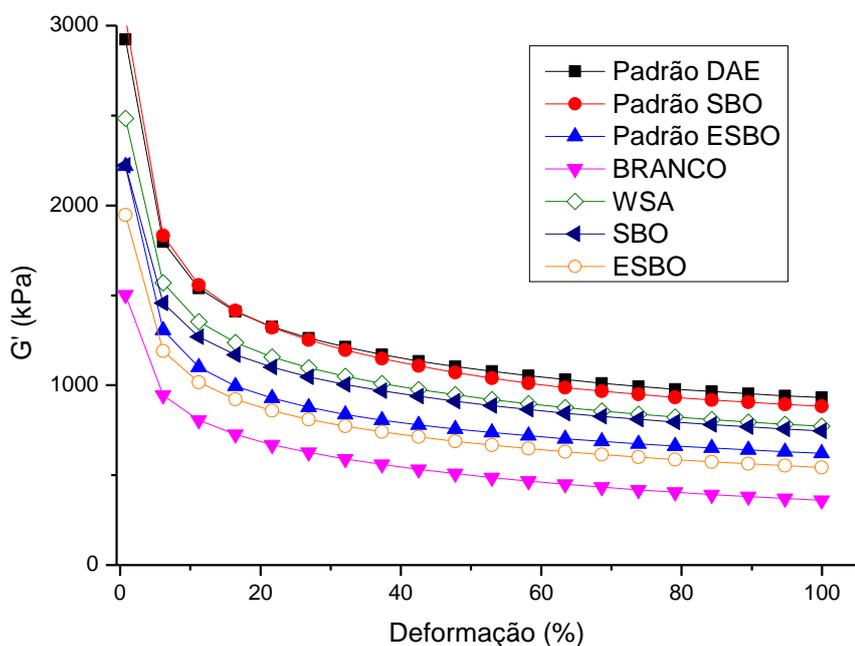


Figura 18 – Representação do módulo elástico em função de deformação

A avaliação do Efeito Payne, Figura 19, mostrou que a utilização do óleo vegetal, amostra padrão SBO, apresentou maior interação carga-carga entre os padrões. Já os aglomerados das partículas da carga reforçante foram afastados com a presença do óleo vegetal epoxidado, quando usado apenas como substituinte ao óleo aromático. Considerando que na extremidade da estrutura química do negro-de-fumo existam alguns átomos de oxigênio, estima-se que a epoxidação potencialize a afinidade entre carga e lubrificante, contribuindo para a dispersão.

Como esperado, a amostra BRANCO apresentou comportamento semelhante ao padrão SBO, visto que foram formuladas com a carga e o óleo vegetal em iguais proporções. A presença do ativador na amostra WSA contribuiu para reduzir a interação carga-carga. Da mesma forma, o aumento da quantidade de óleo vegetal, amostra SBO, e do óleo vegetal epoxidado, amostra ESBO, provocaram maior redução na interação carga-carga. No estudo feito por Dasgupta *et al.* [6] suas amostras similarmente apresentaram melhor dispersão quando o óleo aromático foi substituído pelo óleo de soja vegetal e concluiu que as alternativas vegetais avaliadas para substituir os policíclicos aromáticas apresentaram resultados satisfatórios para a dispersão carga-carga.

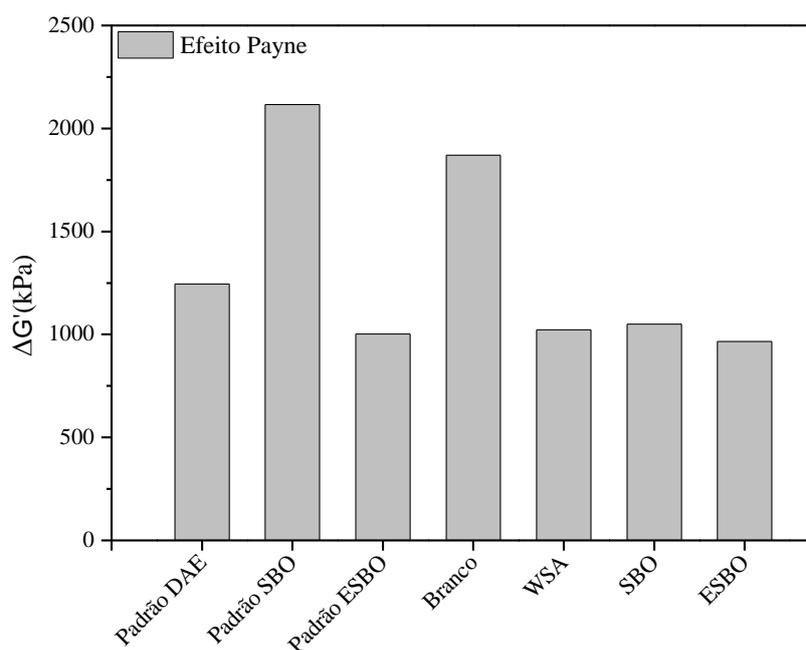


Figura 19 – Propriedade reológica: Efeito Payne

4.3 Avaliação das composições – Transição vítrea

De acordo com as temperaturas de transições vítreas (T_g) da matriz NR e das composições desenvolvidas, obtidas pela análise de DSC, Tabela 7, observou-se que a variação ocorreu em uma faixa estreita de temperatura em relação à referência. Assim, de acordo com os teores avaliados, o resultado indicou que tanto o óleo aromático quanto o óleo vegetal natural e epoxidado desempenham função apenas lubrificante sobre a matriz polimérica.

Nos estudos de Petrovic *et al.* [71] o óleo de soja foi utilizado com diversas proporções, em composições NR/SBR, a fim de substituir óleos derivados do petróleo, também foi indicado uma T_g de $-62\text{ }^\circ\text{C}$ para a referência de NR e, da mesma forma, relataram uma variação não significativa para as demais amostras desenvolvidas com óleo vegetal.

Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea (T_g) das composições

Composições	T_g (°C)
NR	- 62,2
PADRÃO DAE	- 59,0
PADRÃO SBO	- 61,0
PADRÃO ESBO	- 61,0
BRANCO	- 61,0
WSA	- 61,0
SBO	- 60,0
ESBO	- 61,0

4.4 Avaliação das composições – Propriedades físico-mecânicas

O conceito de desempenho de uma banda de rodagem está diretamente relacionado às propriedades mecânicas do material que a constitui. Essas propriedades são influenciadas pelo tipo de polímero, pela adição da carga reforçante, e principalmente pelas interações que se estabelecem durante o processamento e decorrentes da reação de vulcanização, de acordo com a formação das ligações cruzadas. Nas características físico-mecânicas são avaliados principalmente propriedades relacionadas à dureza, densidade, resistência à ruptura e ao rasgamento e abrasão, introduzidas na Figura 5 [42, 46, 84]. A dureza de um material pode ser relacionada ao torque máximo apresentado na curva reométrica, já que as duas propriedades são associadas com a rigidez do material influenciadas pelo tipo e quantidade de ligações cruzadas formadas. Do mesmo modo as propriedades de alongamento e módulo na ruptura podem ser aproximados à rigidez do material. As diferenças de viscoelasticidade, atribuídas ao efeito Payne, também podem ser indicativos de desempenho do composto final e de suas aplicações dinâmicas influenciando nos resultados de rasgamento e tensão à ruptura.[85].

Conforme observado na Figura 20, a tensão de ruptura foi semelhante para as amostras padrões. Em relação ao módulo e ao alongamento observou-se que o óleo vegetal epoxidado, utilizado no padrão ESBO, provocou um aumento no alongamento acompanhado de uma redução no módulo a 300% em relação a outros padrões, confirmando a redução do M_H discutido na Figura 16.

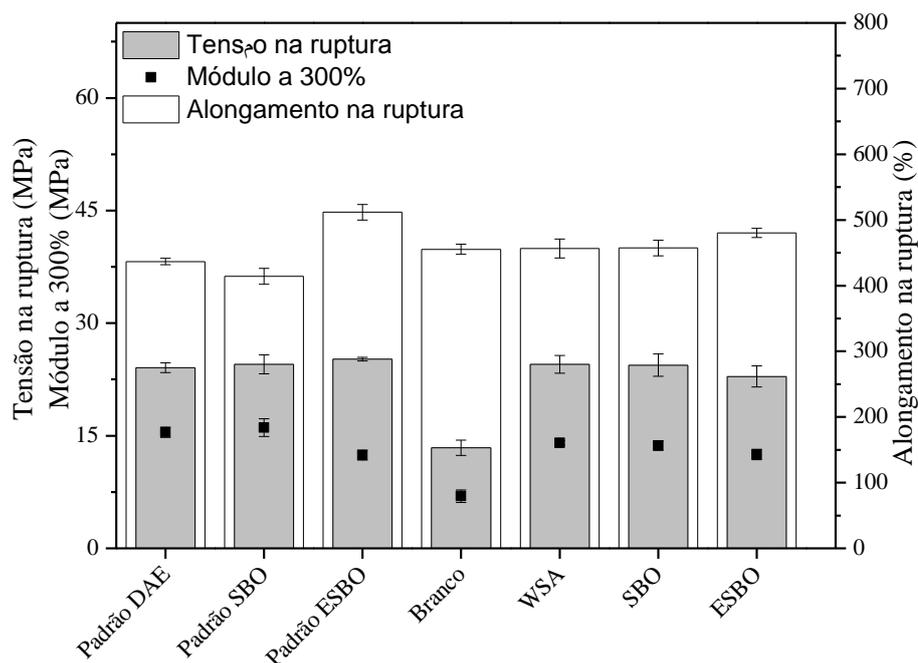


Figura 20 – Propriedades de resistência à tração

De acordo com a avaliação reométrica, o efeito plástico e a provável baixa formação de ligações cruzadas predominante na amostra BRANCO reflete nas propriedades de tensão de ruptura e módulo a 300%, visto que baixos valores de tensão foram requeridos para atingir 300% de deformação e para a fragmentação do corpo-de-prova. A capacidade de alongamento também acompanhou a propriedade de M_H , avaliada na Figura 16. Isso pode ter acontecido porque a baixa quantidade de ligações formadas através do mecanismo de radicalar, Figura 8, influenciou na capacidade de deformação sob tensão do vulcanizado, facilitando a ruptura do corpo-de-prova.

A adição de ZnO na amostra WSA devolveu as características semelhantes aos padrões, tornando o composto mais resistente à deformação e à ruptura, corroborando os resultados de reometria avaliados nas Figuras 16 e 17. No entanto, apresentou um alongamento na ruptura mais elevado se comparado com o padrão SBO. Para as amostras SBO e ESBO o acréscimo no alongamento, que é a medida de deformação que antecede à ruptura justificou os valores encontrados para a tensão de ruptura e módulo que foram levemente reduzidos, permanecendo semelhante aos padrões.

A pesquisa de Gujel *et al.* [34] também mostrou que com o acréscimo de óleo vegetal o alongamento na ruptura é aumentado, acompanhado por um decréscimo na tensão à ruptura. Com estes resultados é possível prever que as amostras SBO e ESBO terão melhor moldagem na matriz de vulcanização justamente por apresentarem maiores valores de alongamento e, mesmo assim, acompanharem a tensão de ruptura dos padrões.

Outras características de desempenho estão agrupadas e mostradas na Figura 21. Comparando o padrão DAE com o padrão SBO foi possível observar que a substituição do óleo aromático pelo óleo vegetal, além de participar para reduzir os possíveis efeitos nocivos, ainda contribuiu para melhorar as propriedades de desgaste por abrasão, e que o efeito lubrificante do óleo vegetal não comprometeu a rigidez do material. O aumento da resistência ao rasgamento apresentado pela amostra ESBO, possivelmente esteja relacionado com uma boa dispersão da carga reforçante. Contudo, o efeito da epoxidação na amostra padrão ESBO provocou aumento no desgaste por abrasão e menor capacidade de rigidez, visto que o valor de dureza decaiu se comparado aos outros padrões, reforçando a hipótese da má formação de ligações cruzadas.

Os resultados dos ensaios de dureza e abrasão para a amostra BRANCO, também indicaram a necessidade do uso de um sistema de ativação, sendo que as baixas propriedades foram, novamente, relacionadas com o mecanismo de formação de ligações cruzadas ineficientes, conforme comentado anteriormente. Mais uma vez, as propriedades melhoraram com a presença do ZnO na amostra WSA, porém o desgaste por abrasão ainda foi maior do que o padrão SBO.

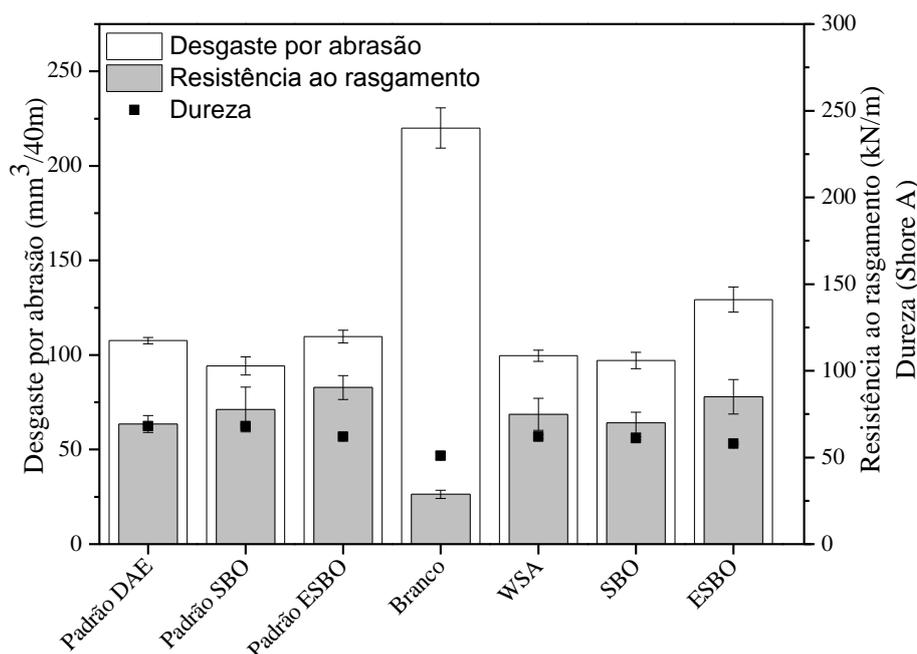


Figura 21 – Propriedades físico mecânicas: desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento

A amostra SBO apresentou resultados satisfatórios e muitos próximos ao padrão DAE e ao padrão SBO, indicando que o óleo de soja pode ter contribuído para a ativação do sistema e formação de uma quantidade suficiente de ligações cruzadas através do mecanismo iônico, Figura 8. Já a modificação química do óleo vegetal, representada pela amostra ESBO, mesmo apresentando boas propriedades de dureza e resistência ao rasgamento, provocou maior desgaste por abrasão se comparada com a composição não epoxidada. O maior desgaste por abrasão em amostras contendo óleo vegetal epoxidado foi investigado por Dasgupta *et al.* [6] que relacionou esta propriedade com a má formação de ligações cruzadas, provocada pela modificação química. É possível que essa fraca interação esteja relacionada com o decaimento do M_H , discutido na Figura 16. Estas propriedades também podem contribuir para a hipótese de que a epoxidação tenha interferido na função dos aceleradores.

A densidade das composições é apresentada na Tabela 8. Os valores de densidade para as composições vulcanizadas através do mecanismo iônico não apresentaram variações significativas. Este resultado é favorável para as amostras contendo óleo vegetal natural e epoxidado visto que o peso da banda

de rodagem não será prejudicado em comparação com a composição contendo óleo aromático. A amostra BRANCO, vulcanizado pelo mecanismo radicalar, apresentou menor densidade, influenciando nos cálculos de volume da banda de rodagem e, possivelmente, no custo deste produto.

Tabela 8 – Densidade

Composições	Densidade (g/cm³)
Padrão DAE	1,108
Padrão SBO	1,111
Padrão ESBO	1,110
BRANCO	1,086
WSA	1,110
SBO	1,108
ESBO	1,112

Os resultados de densidade de ligações cruzadas para as composições desenvolvidas estão apresentados na Figura 22. Decorrente da formação pelo mecanismo iônico, as amostras identificadas como padrão DAE e padrão SBO apresentaram maiores quantidades de ligações cruzadas, confirmando as características físico-mecânicas superiores às demais formulações e a necessidade da presença do sistema de ativação em reações de vulcanização com o enxofre. Embora a rede de ligações cruzadas da amostra padrão ESBO também tenha sido formada pelo mecanismo iônico, a indução da epoxidação possivelmente tenha diminuído a reatividade do ZnO, logo influenciou em baixas propriedades de M_H , dureza, módulo de elasticidade e tensão na ruptura, além de altos valores de viscosidade, alongamento na ruptura e resistência a abrasão, confirmando as hipóteses discutidas anteriormente.

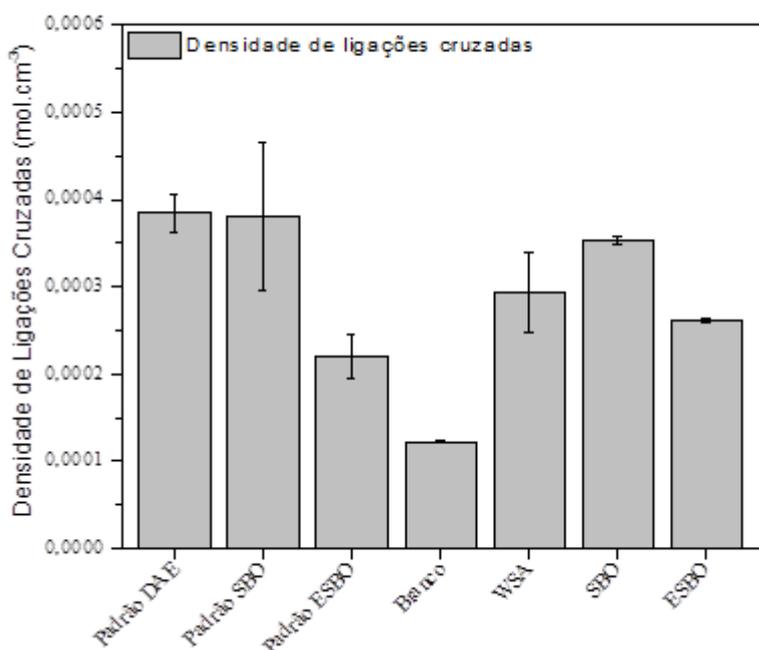


Figura 22 – Propriedades físico mecânicas: densidade de ligações cruzadas

A avaliação de densidade de ligações cruzadas para a amostra BRANCO também justificou as baixas propriedades mecânicas obtidas e contribuiu para confirmar a necessidade da presença de um sistema de ativação. Já na amostra WSA, observou-se um aumento na formação de ligações cruzadas, e uma tendência à melhores propriedades físico-mecânicas, evidenciadas nas amostras do padrão DAE e padrão SBO. A composição da amostra WSA foi importante para a avaliação da presença do co-ativador, visto que esta amostra frequentemente alcançou resultados intermediários entre a amostra padrão SBO e a amostra BRANCO.

A composição que continha presença de óleo vegetal, amostra SBO, acompanhou as características do padrão SBO, confirmado através da densidade de ligações cruzadas semelhante. Conforme evidenciado na Figura 18 e, de acordo com a estimativa de formação de ligações cruzadas, é possível que o óleo de soja vegetal tenha contribuído para o sistema de ativação ser eficiente, e que, portanto, tenha desempenhado o papel de ligante. Porém, assim como na amostra padrão ESBO, com a indução da epoxidação na amostra ESBO observou-se menor formação de densidade de ligações cruzadas,

confirmando os resultados frequentemente inferiores para as propriedades físico-mecânicas destas duas amostras.

5. CONCLUSÕES

O tema exposto neste trabalho teve como objetivo principal avaliar a possibilidade de incorporar matérias-primas de origem vegetal em substituição às provenientes do petróleo em compostos elastoméricos, utilizados em bandas de rodagem. Na extensão da pesquisa buscou-se indicar alternativas de meios e insumos para reduzir riscos nocivos de contaminação ao meio ambiente, além de promover a sustentabilidade.

A formulação desenvolvida com o óleo vegetal, caracterizado como lubrificante (padrão SBO), apresentou propriedades satisfatórias e capazes de substituir o extrato aromático em igual quantidade. As características reológicas entre estas duas formulações foram semelhantes, confirmadas pelas propriedades no estado não vulcanizado como reometria e viscosidade Mooney. Além disso, a substituição pelo óleo vegetal atingiu um grau de densidade de ligações cruzadas semelhante ao padrão DAE, promovendo excelentes propriedades mecânicas como dureza, alongamento, módulo a 300% e desgaste por abrasão. A epoxidação contribuiu para a dispersão, porém interferiu na formação das ligações cruzadas, motivo pelo qual obteve-se propriedades intermediárias.

Além das formulações padrões, as amostras sem a presença do sistema convencional de ativação (BRANCO e WSA) auxiliaram na análise do efeito de processamento e ativação do óleo vegetal natural e quando quimicamente modificado. Formulações elastoméricas necessitam de um sistema de ativação, visto que as propriedades da amostra branco foram muito deficientes. Essas mesmas propriedades apresentaram uma melhor tendência quando foi adicionada apenas o ativador. Ou seja, o ZnO precisa ser solubilizado (formação do sal solúvel) para ser capaz de reagir com o acelerador e com o enxofre de forma mais efetiva.

O óleo vegetal quando utilizado também como co-ativador acompanhou a caracterização dos padrões (DAE e SBO) tanto nas propriedades reológicas quanto mecânicas. Ademais, auxiliou na formação suficiente de ligações cruzadas e contribuiu para diminuir o efeito Payne, garantindo boa dispersão. No entanto, o efeito da reação de epoxidação novamente interferiu na formação de ligações cruzadas, acompanhado pelo decaimento das propriedades mecânicas.

Estima-se, portanto, que o óleo de soja vegetal possa ser introduzido em composto elastoméricos vulcanizados com enxofre, e ser considerado um substituto aos óleos derivados de extratos aromático e aos ácidos graxos, em iguais proporções, sem alterar as propriedades necessárias para atender os critérios de desempenho de artefatos com bandas de rodagem, por exemplo, sem a necessidade de um processo adicional como o da epoxidação. Ademais, a substituição consciente de matérias-primas derivadas de combustíveis fósseis pelas provenientes de fontes vegetais contribui para o desenvolvimento socioeconômico e afirma compromissos com a sustentabilidade.

6. REFERÊNCIAS

1. CALLISTER, W.D., Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução. 5 ed. 2002, São Paulo: **LTC**. 589.
2. CARVALHO, E.G., Inovação tecnológica na indústria automobilística: característica e evolução recente. **Economia e Sociedade**, 2008. 17: p. 429-461.
3. SUAREZ, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R., Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, 2007. 30(3): p. 667-676.
4. DASGUPTA, S.A., S. L.; BANDYOPADHYAYA, S.; CHAKRABORTYA, S.; MUKHOPADHYAYA, R.; MALKANIB, R. K.; AMETAB, S. C., Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound. **Polymer Testing**, 2007. 26: p. 489-500.
5. PETROVIC, Z.S., Polymers from biological oils. **Contemporary Materials**, 2010. 1(1): p. 39-50.
6. DASGUPTA, S.A., S. L.; BANDYOPADHYAYA, S.; MUKHOPADHYAYA, R.; MALKANI, R.K.; AMETA, S. C., Eco-friendly processing oils: A new tool to achieve the improved mileage in tyre tread. **Polymer Testing**, 2009. 28: p. 251-163.
7. COSTA, H.M.V., L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. , Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2003. 13(2): p. 125-129.
8. GHOSH, P.K., S.; PATKAR, P.; CARUTHERS, J. M. ; VENKATASUBRAMANIAN, V., Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model. **Rubber Chemistry and Technology**, 2003. 76: p. 592-693.
9. TORMENTO, L., Redução dos níveis de óxido de zinco em compostos de borracha. **LT QUÍMICOS**, [S.d]: p. 1-32.
10. KURIAKOSE, A.P.R., G., Rice bran oil as a novel compounding ingredient in sulphur vulcanization of natural rubber. **European Polymer Journal**, 1995. 31(6): p. 595-602.
11. SAMARTH, N.B.M., P. A., Modified vegetable oil based additives as a future polymeric material - Review. **Organic Polymer Materials**, 2014. 5: p. 1-22.
12. MANO, E.B.M., L. C., Introdução à polímeros. 2 ed. 1999, São Paulo: **Blücher**. 191.
13. ROCHA, E.C.L., V. M. H.; PIOREZAN, N. J., Tecnologia dos elastômeros. 2 ed. 2000, São Leopoldo: **SENAI-CETEP**, Centro Tecnológico de Polímeros. 1-348.
14. PINHEIRO, M., Manual de formulações de artefatos de borracha. 2012, Porto Alegre: **Evangraf**. 184.
15. GRISON, E., Borracha e seus aditivos. 2010, Porto Alegre: **Letra e Vida**. 1-206.
16. RIPPEL, M.M.B., F. C., Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, 2009. 32(3): p. 818-826.
17. CANEVAROLO, S.V., Ciência dos Polímeros. 2 ed. 2006, São Paulo: **Artliber**. 282.
18. IUPAC. [cited 2016 10 de março].
19. PETCHKAEW, A., Implications of non-carcinogenic pah-free extender oils in natural rubber based tire compounds. 2015, University of Twente: Narathiwat, Thailand. p. 1-166.
20. JAYEWARDHANA, W.G.D.P., G.M.; EDIRISINGHE, D.G.; KARUNANAYAKE, L., Study on natural oils as alternative processing aids and activators in carbon black filled natural rubber. **Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka**, 2009. 37: p. 187-193.
21. SANTOS, E.F., Síntese e aplicação de bio-oligoésteres como plastificantes ao poli(ácido láctico): estrutura e propriedades, in Instituto de Química. 2016, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL: Porto Alegre.
22. SOUZA, A.A., Avaliação de plastificantes alternativos em composições de borracha, in Instituto de Química. 2011, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL: Porto Alegre. p. 1-125.

23. ZANCHET, A., Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis, in Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados. 2016, UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC.
24. SAHAKARO, K.B., A.;, Epoxidized natural oils as the alternative safe process oils in rubber compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, 2011. 84(2): p. 200-214.
25. CANCIAN, C.A., Efeito da temperatura na viscosidade de óleos vegetais refinados. **UEPG Ci. Exatas Terra**, 2010. 16(1): p. 7-12.
26. CHANDRASEKARA, G.M., M. K.; EDIRISINGHE, D. G.; KARUNANAYAKE, L., Epoxidized vegetable oils as processing aids and activators in carbon-black filled natural rubber compounds. **Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka**, 2011. 39: p. 243-250.
27. HOLSER, R.A., Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters. **Industrial Crops and Products**, 2008. 27: p. 130-132.
28. SAREMI, K.T., T.; SHAKERIC, A.; BABANALBANDI, A.; , Epoxidation of soybean oil. **Scholars Research Library**, 2012. 3: p. 4254-4258.
29. LEHNEN, D.R., Epoxidação de biodiesel na ausência de solvente, in Instituto de Química. 2011, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL: Porto Alegre. p. 1-27.
30. SAITHAI, P.L., J.; DUBREUCQ, E.; TANRATTANAKUL, V.;, Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer. **Express Polymer Letters**, 2013. 7(11): p. 910-924.
31. MESHARAM, P.D.P., R. G.; PATIL, H. V.;, Epoxidation of wild safflower (*carthamus oxyacantha*) oil with peroxy acid in presence of strongly acidic cation exchange resin IR-122 as catalyst. **International Journal of ChemTech Research**, 2011. 3(3): p. 1152-1163.
32. SAURABH, T.P., M.; BHAGT, S.L.; RENGE, V.C.;, Epoxidation of vegetable oil: a review. **International Journal of Advanced Engineering Technology**, 2011. 2(4): p. 491-501.
33. GUJEL, A.A.D., M.; GIOVANELA, M.; CARLI, L.N.; 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**, 2013. 53: p. 1112-1118.
34. GUJEL, A.A.D., M.; GIOVANELA, 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**, 2014. 53: p. 1119-1123.
35. WOOL, R.P.S., X.S.;, Polymers and composite resins from plant oils in bio-based polymers and composites. **Elsevier Academic Press**, 2005: p. 6-113.
36. PEDROSO, T.H., Ésteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC, in Departamento de Química. 2009, Universidade Federal do Paraná: Curitiba. p. 1-82.
37. KAYODE, F.A., A Review of Vegetable Oil-Based Polymers: Synthesis and Applications. **Journal of Polymer Chemistry**, 2015. 5: p. 34-40.
38. MUSTO, P.L., D.; COTUGNO, S.; STRAFFIC, P.;, Confocal raman imaging, FTIR spectroscopy and kinetic modelling of the zinc oxide/stearic acid reaction in a vulcanizing rubber. **Polymer**, 2013. 54: p. 685-693.
39. HEIDEMAN, G., Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanization of rubber compounds. 2004, University of Twente, Enschede: Netherlands,. p. 197.
40. AKIBA, M.H., A. S.;, Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Polymer Science**, 1997. 22: p. 475-521.
41. RODGERS, B.W., W., The science of rubber compounding. **Elsevier**, 2013(4): p. 401-454.
42. CORAN, A.Y., Chemistry of the Vulcanization and Protection of Elastomers: A Review of the Achievements **Journal of Applied Polymer Science**, 2002. 87: p. 24-30.

43. ARAVANIS, A.E., Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo, in Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. 2006, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 1-97.
44. JOSEPH, A.M.G., B.; MADHUSOOSANAN, K. N.; ALEX, R., Current status of sulphur vulcanization and desvulcanization chemistry: process of vulcanization. **Rubber Science**, 2015. 28(1): p. 82-121.
45. MARK, E.J.E., B.; EIRICH, F. R., Science and Technology of Rubber. 3 ed. Encyclopedia of **Polymer Science and Engineering**, ed. E.A. Press. 2005. 762.
46. BRAUM, V.M., Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada, in Programa de Pós-Graduação em Química. 2006, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 1-109.
47. HEIDEMAN, G.D., R. N.; NOORDERMEER, J. W. M., Activators in accelerated sulfur vulcanization. **Rubber chemistry and technology**, 2004. 77: p. 512-541.
48. COSTA, H.M.V., L. L. Y.; NUNES, R. C. R., Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2003. 13(2): p. 102-106.
49. GRADWELL, M.H.S.V.D.M., M. J., Reaction of 2-t-butylbenzothiazole sulfenamide with sulfur and zinc oxide in the absence of rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, 1999. 72: p. 55-64.
50. HELALY, F.M.E.S., S. H.; EL KINAWY, O. S.; EL 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**, 2011. 32: p. 2835-2843.
51. PRZYBYSZEWSKA, M.Z., M.; JAKUBOWSKI, B.; ZAWADIAK, J., Zinc chelates as new activators for sulphur vulcanization of acrylonitrile-butadiene elastomer. **Express Polymer Letters**, 2009. 3(4): p. 256-266.
52. GANJALI, S.T.M., M.; ABBASIAN, A.; KHOSRAVI, M., Effects of different activator systems on cure characteristics and physicomechanical properties of a NR/SBR blend. **Iranian Polymer Journal**, 2009. 18: p. 415-425.
53. KADLCAK, J.K., I.; KONECNY, P.; CERMAK, R., The effect of ZnO modification on rubber compound properties. **Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment and Biomedicine**, [S.d]: p. 347-352.
54. PETROVIC, Z.S.Z., A.; LAVA, C. C.; SINADINOVIC-FISER, S., Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids - Kinetics and side reactions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 2002. 104: p. 293-299.
55. WERLANG, R.B., A física dos pneumáticos. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, 2013. 30(3): p. 614-627.
56. CARDOSO, F.A., Estudo do desempenho dos compostos de borracha utilizados na fabricação da banda de rodagem dos pneus automotivos em função dos pavimentos das rodovias, in Escola Politécnica - Engenharia Mecânica. 2010, Universidade de São Paulo. p. 110.
57. GENT, A.N.W., J. D., The pneumatic tire, ed. NHTSA. 2006. 1-698.
58. HAINES, P.J., Principles of thermal analysis and calorimetry. 202, GlaxoSmithKline, Harlow, UK. 218.
59. HATZAKIS, E.A., A.; KOSTIADIS, S.; DAIS, P., High-resolution NMR spectroscopy: an alternative fast tool for qualitative and quantitative analysis of diacylglycerol (DAG) oil. **Journal of the American oil chemists society**, 2011. 88: p. 1695-1708.
60. KNOTHE, G.K., J., Determination of the fatty acid profile by H-NMR spectroscopy. **Eur. J. Lipid Sci. Technol**, 2004. 106: p. 88-96.
61. AERTS, A.J.H.J., P. A., Epoxide yield determination of oils and fatty acid methyl esters using H NMR. **JAOCs**, 2004. 81(9).

62. XIA, W.B., M. S.; LUMSDEN, L. M.;, ¹H-NMR Characterizaion oh epoxides derived from polyunsaturated fatty acids. **Am Oil Chem Soc**, 2016. 93: p. 467-478.
63. CAMPANELLA, A.S., J; WOOL, R. P.;, Fatty Acid-Based Comonomers as Styrene Replacements in Soybean and Castor Oil-Based Thermosetting Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 2011. 119: p. 1000-1010.
64. GIAP, S.G.E.N., W. N.; AHMAD, M. F.; AMRAN, A.;, The assessment of rheological model reliability in lubricating behaviour of vegetable oil. **Engineering e-Transaction**, 2009. 4(2): p. 81-89.
65. LOVISON, V.M.H.B., K. J. S; PACHECO, G. S., Metodologia e ensaios básicos na indústria da borracha. 2003, São Leopoldo.
66. (ASTM), A.S.F.T.A.M.S., Standard test method for rubber property – vulcanization using rotorless cure meters. 2012: West Conshohocken.
67. AHMED, K.N., S. S.; RAZA, N. Z.; SHIRIN, K.;, Cure characteristics, mechanical and swelling properties of marble sludge filled EPDM modified chloroprene rubber blends. *Materials Physics and Chemistry*, 2012. 2: p. 90-97.
68. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM), **ASTM D 2084**: Standard test method for rubber property – vulcanization using rotorless cure meters. 2012: West Conshohocken.
69. ZHAO, F.S., X.; CHEN, X.; ZHAO, S.;, Interaction of vulcanization and reinforcement of CB on dynamic property of NR characterized by RPA2000. **Journal of Applied Polymer Science**, 2010. 117: p. 1168–1172.
70. GUERRA, B.C., C.;, Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2004. 14(4): p. 289-294.
71. PETROVIC, Z.S.I., M.; MILIC, J., HALLADAY, J. R., Soybean oil plasticizers as replacement of petroleum oil in rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, 2013. 86(2): p. 233–249.
72. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM), **ASTM D 1646**: Standard test method for rubber viscosity, stress relaxation, and pre vulcanization characteristics (Mooney Viscometer). 2007: West Conshohocken.
73. _____, **ASTM D 297**: Standard test method for rubber products – chemical analysis. 2013: West Conshohocken.
74. _____, **ASTM D 2240**: Standard test method for rubber property – durometer hardness. 2005: West Conshohocken.
75. _____, **ASTM D 412**: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers tension. 2006: West Conshohocken,.
76. DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG (DIN). **DIN 53516**: Testing of rubber and elastomers; determination of abrasion resistance. 1987: Alemanha.
77. CATES, R., Influence of crosslink density on swelling and conformation of surface-constrained Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels, in Department of Chemical and Biomedical Engineering. 2010, University of South Florida. p. 84.
78. EL SABBAGH, S.H.Y., A. A. ;, Detection of Crosslink Density by Different Methods for Natural Rubber Blended with SBR and NBR. **Egypt. J. Solids**, 2007. 30(2): p. 157-173.
79. KHALAF, A.I.Y., A. A.; ISMAIL, M. N.; EL SABBAGH, S. H.; , High performance oil resistant rubber. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, 2012. 2: p. 88-93.
80. BRANDUP, J.I., E. H.; GRULKE, E. A.;, **Polymer handbook**, ed. 4. 1999, New York: Wiley-Interscience Publication.
81. BANDYOPADHYAY, A.S., M.; BHOWMICK, A. K.;, Rheological behavior of hybrid rubber nanocomposites. **Rubber Chemistry and Technology**, 2005. 78: p. 806-826.
82. SCHAAL, S.C., Y. A.;, The Rheology and processability of tire compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, 1999. 73: p. 225-239.
83. MOHAPATRA, S.N., G. B.;, Analysis of carbon black reinforced cardanol modified natural rubber compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, 2015. 88(2): p. 289-309.

84. FRÖHLICH, J.N., W.; LUGINSLAND, H. D.; , The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. **Elsevier**, 2005(Part A): p. 449-460.
85. BEZERRA, F.O.N., R. C. R.; GOMES, A. S.; OLIVEIRA, M. G.; ITO E. N., Efeito Payne em nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2013. 23(2): p. 223-228.