

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E  
ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS  
ELASTOMÉRICOS DE POLI (BUTADIENO-CO-ESTIRENO) COM  
COMPONENTES DE FONTE RENOVÁVEL**

**THAMIRES VIZIOLI DAMO**

**CAXIAS DO SUL, 2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

D163d Damo, Thamires Vizioli

Desenvolvimento e caracterização de compostos elastoméricos de poli (butadieno-co-estireno) com componentes de fonte renovável / Thamires Vizioli Damo. – 2020.

70 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2020.

Orientação: Rosmary Nichele Brandalise.

Coorientação: Ademir José Zattera.

1. Elastômeros. 2. Nanotecnologia. 3. Polímeros. I. Brandalise, Rosmary Nichele, orient. II. Zattera, Ademir José, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.074

Catálogo na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

THAMIRES VIZIOLI DAMO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS  
ELASTOMÉRICOS DE POLI (BUTADIENO-CO-ESTIRENO) COM  
COMPONENTES DE FONTE RENOVÁVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, com orientação da Dra. Rosmary Nichele Brandalise (UCS) e coorientação do Dr. Ademir José Zattera.

**CAXIAS DO SUL**

2020

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS  
ELASTOMÉRICOS DE POLI (BUTADIENO-CO-ESTIRENO) COM  
COMPONENTES DE FONTE RENOVÁVEL**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientada pela Dra. Rosmary Nichele Brandalise e coorientada pelo Dr. por Ademir José Zattera.

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM 30 DE ABRIL DE DOIS MIL E VINTE, ÀS  
09:00.**

Orientador: \_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Rosmary Nichele Brandalise  
Universidade de Caxias do Sul

Coorientador: \_\_\_\_\_  
Prof. Dr Ademir José Zattera  
Universidade de Caxias do Sul

Banca Examinadora:

\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tatiana Rocha  
Unisinos

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr.<sup>a</sup>. Venina dos Santos  
Universidade de Caxias do Sul

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Matheus Poletto  
Universidade de Caxias do Sul

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Vilson Rui Damo e Maria Neiva V. Damo, a minha irmã Thais V. Damo, ao meu esposo Heitor J. Oro, aos meus colegas e amigos, pelo apoio, compreensão, incentivo e auxílio, não somente na realização deste trabalho, mas por todo o tempo, até a conclusão do mesmo.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar ao meu lado guiando meus passos e me proporcionando oportunidades.

À professora Dr<sup>a</sup> Rosmary N. Brandalise, pela oportunidade, confiança, orientação, apoio e dedicação na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Ademir J. Zattera pela orientação e auxílio na realização deste trabalho.

A Universidade de Caxias do Sul por disponibilizar o Laboratório de Polímeros para a realização das amostras e ensaios.

Às colegas Andriellen B. Vanzetto, Micaela D. Ferrari, Daniele De Conto e Alessandra Lavoratti, pelo auxílio, dedicação, apoio, compreensão, amizade e companheirismo durante a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas pelo auxílio e apoio na realização dos ensaios e na realização da dissertação.

A minha família, pelo incentivo de estar buscando o meu melhor profissionalmente, adquirindo conhecimentos e experiências.

Ao meu esposo pelo apoio, companheirismo e compreensão durante a realização deste trabalho.

## RESUMO

Propor uma composição elastomérica torna-se um desenvolvimento complexo considerando a necessidade de sinergia e compatibilidade dos componentes. A substituição de componentes tradicionalmente utilizados por outros, de fontes renováveis, torna-se um desafio para trabalhos na área dos elastômeros. A sílica e o negro de fumo são as cargas de reforço mais utilizadas nas composições elastoméricas, contudo, a sua obtenção e uso, pode resultar em danos ao meio ambiente, e a saúde humana. O mesmo acontece em relação aos plastificantes utilizados em compostos elastoméricos, que contém um alto teor de aromáticos policíclicos (PCA), sendo solicitada a diminuição do seu uso em indústrias de pneumáticos. Com o intuito de utilizar cargas de reforço e plastificante de fontes naturais em substituição a componentes elastoméricos, neste trabalho é avaliado o desempenho de um composto elastomérico pela substituição parcial do negro de fumo por celulose nanofibrilada (CNF) provida de aparas de *Eucalyptus spp*, bem como a utilização do óleo de palma em substituição ao óleo aromático. A CNF foi obtida pela moagem em moinho micronizador com o teor de 2% em massa. Como caracterização da matéria-prima, foram avaliadas as propriedades térmicas, químicas, morfológicas e análise de tamanho de partícula da suspensão de celulose pelo analisador de tamanho de partícula (DSL). Do composto não vulcanizado, foram avaliadas as propriedades reométricas. Do vulcanizado, foram avaliadas as propriedades físicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas, densidade de ligações cruzadas e o índice de inchamento em solventes. As propriedades mecânicas são avaliadas também, após envelhecimento acelerado ao calor após 7 e 14 dias de exposição. Como principais resultados obtidos, observa-se a presença de aglomerados das CNF observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com nanofibras de diâmetros de 100 - 85 nm. O DSL apresentou nanopartículas de 1 a 100 nm. As propriedades reológicas apresentaram menores valores para os parâmetros  $t_{s1}$ ,  $t_{90}$  e  $M_H$ ,  $M_L$  comparando as amostras com a presença de nanofibrilada e as com negro de fumo. Para as propriedades de resistência ao rasgamento as amostras com a presença de CNF obtiveram 48% mais resistência do que as amostras com NF, no módulo de elasticidade, densidade de ligações cruzadas e índice de inchamento, também obteve-se um melhor desempenho para as amostras com CNF, além de apresentar um comportamento semelhante na propriedade de dureza entre as amostras com a presença de nanofibrilada e as com negro de fumo. Em relação aos óleos plastificantes, o óleo de palma, substituto do óleo aromático, constatou-se similaridade nos resultados das propriedades avaliadas, podendo esse, substituir o óleo aromático. Desta forma, os resultados convergem em uma melhoria nas propriedades mecânicas, seja ela nas propriedades dos compostos como proposto ou pela utilização produtos de fontes renováveis, o que traz benefícios para todos.

**Palavras-chave:** composto elastomérico, celulose nanofibrilada, negro de fumo, óleo aromático, óleo de palma, propriedades.

## ABSTRACT

Proposing an elastomeric composition becomes a complex development considering the need for synergy and compatibility of the components. The replacement of components traditionally used by others, from renewable sources, becomes a challenge for work in the area of elastomers. Silica and carbon black are the reinforcement fillers most used in elastomeric compositions, however, obtaining and using them, can result in damage to the environment and human health. The same happens in relation to the plasticizers used in elastomeric compounds, which contain a high content of polycyclic aromatics (PCA), being requested to decrease their use in tire industries. In order to use reinforcement and plasticizer loads from natural sources to replace elastomeric components, the performance of an elastomeric compound by partial replacement of carbon black with nanofibrillated cellulose (CNF) provided with *Eucalyptus* spp shavings, is evaluated in this work. such as the use of palm oil instead of aromatic oil. CNF was obtained by grinding in a micronizer mill with a content of 2% by mass. As a characterization of the raw material, the thermal, chemical, morphological properties and particle size analysis of the cellulose suspension were evaluated by the particle size analyzer (DSL). From the non-vulcanized compound, rheometric properties were evaluated. From the vulcanized material, the physical, mechanical, dynamic-mechanical properties, cross-link density and the swelling index in solvents were evaluated. The mechanical properties are also evaluated, after accelerated heat aging after 7 and 14 days of exposure. The main results obtained are the presence of CNF clusters observed by scanning electron microscopy (SEM) with nanofibers with diameters from 100 - 85 nm. The DSL showed nanoparticles from 1 to 100 nm. The rheological properties showed lower values for the parameters  $t_{s1}$ ,  $t_{90}$  and MH, ML comparing the samples with the presence of nanofibrillates and those with carbon black. For tear resistance properties, samples with the presence of CNF obtained 48% more resistance than samples with NC, in the modulus of elasticity, cross-link density and swelling index, a better performance was also obtained for the samples. with CNF, in addition to presenting a similar behavior in the hardness property between samples with the presence of nanofibrillates and those with carbon black. In relation to plasticizer oils, palm oil, a substitute for aromatic oil, was found to be similar in the results of the evaluated properties, which can replace aromatic oil. In this way, the results converge in an improvement in the mechanical properties, be it in the properties of the compounds as proposed or by the use of products from renewable sources, which brings benefits for all.

**Keywords:** elastomeric compound, nanofibrillated cellulose, carbon black, aromatic oil, palm oil, properties.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química de poli(butadieno- <i>co</i> -estireno) .....	19
Figura 2 - Estrutura química do negro de fumo .....	20
Figura 3 - Estrutura química da celulose .....	21
Figura 4 – (a) Estrutura química de fibras vegetais (b) ligações de hidrogênio entre grupos de hidroxilas .....	22
Figura 5 - Composição das células vegetais.....	23
Figura 6 - Representação esquemática de diferentes processos de obtenção de nanocelulose,24	24
Figura 7- Estrutura química óleo aromático utilizado em elastômeros. ....	26
Figura 8 - Estrutura Química da oleína principal componente do óleo de palma. ....	27
Figura 9 - Fluxograma do processo de obtenção da suspensão de celulose (CEL) e caracterização – Etapa 1 .....	29
Figura 10 - Fluxograma do processo de troca de solvente e mistura de celulose e óleos plastificantes nos processos de centrifugação e sonificação bem como a caracterização proposta para a Etapa 2. ....	30
Figura 11 - Fluxograma do processo de mistura da CEL/A e CEL/P com a SBR látex para obtenção dos pré-compostos SBR/CEL/A e SBR/CEL/P – Etapa 3.....	31
Figura 12 - Fluxograma do processo de mistura da SBR látex com os óleos para obtenção dos pré-compostos SBR/A e SBR/P da Etapa 4.....	32
Figura 13 - Fluxograma do processo de obtenção dos compostos elastoméricos da Etapa 5. .	33
Figura 14 - Equipamento e matéria-prima utilizados na moagem (a) moinho micronizador de pedras (b) pedras do moinho e (c) suspensão de celulose moída – Etapa 1.....	34
Figura 15 - Processo de obtenção dos compostos de celulose (a) centrifugação (b) troca de solvente de água por acetona e (c) sonificação da amostra suspensão de celulose com óleo de palma e óleo aromático.....	35
Figura 16 - Compostos de SBR látex acrescido de CEL/A ou CEL/P (a) sob agitação mecânica (b) na coagulação (c) antes do processo de secagem em estufa. ....	36
Figura 17 - Micrografia no MEV da (a) celulose com magnificação de 1000x e 10.000x (b) determinação de tamanho de partícula da suspensão de celulose por DSL.....	42
Figura 18 - Curva TG das amostras (a) celulose (b) óleo de palma (c) óleo aromático.....	44
Figura 19 – Curva DSC da (a) CEL/P (b) CEL/A.....	45

Figura 20 - FTIR - ATR da (a) suspensão de CNF, (b) óleo aromático (c) óleo de palma, (d)CEL/A (e) CEL/P.....	46
Figura 21- Resistência ao inchamento a gasolina e a diesel dos compostos elastoméricos e resultado da análise estatística realizada .....	52
Figura 22 - Resistência à tração e resistência ao rasgamento dos compostos elastoméricos e resultados da análise estatística realizada.....	53
Figura 23 - Módulo de elasticidade e alongamento na ruptura dos compostos elastoméricos e resultados da análise estatística realizada.....	55
Figura 25 - Dureza e deformação permanente à compressão dos compostos elastomérico e resultados da análise estatística realizada.....	57
Figura 25 - Resistencia à tração antes e após o envelhecimento acelerado ao calor por 7 e 14 dias.....	58
Figura 26 - Densidade de ligações cruzadas antes e após o envelhecimento acelerado ao calor por 7 e 14 dias.....	59
Figura 27 - Dureza antes e após o envelhecimento acelerado ao calor após 7 e 14 dias.....	60

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Codificação dos pré-compostos nas diferentes Etapas do projeto .....	29
Tabela 2 - Formulações dos compostos elastoméricos do estudo .....	36
Tabela 3 - Propriedades reométricas dos compostos elastoméricos.....	47

**LISTA DE EQUAÇÕES**

Equação 1 – Teor de Sólidos .....	38
Equação 2 – Índice de Vulcanização .....	39
Equação 3 – Densidade de ligações cruzadas por inchamento.....	39
Equação 4 – Densidade de ligações cruzadas por módulo de armazenamento .....	40
Equação 5 – Deformação permanente por compressão.....	41

**SIGLAS, TERMOS E ABREVIACOES**

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CRI	Índice de velocidade de cura
CNF	Celulose nanofibrilada
DMA	Análise dinâmica mecânica
DSL	Análise de tamanho de partícula
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
LPOL	Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M <sub>H</sub>	Torque máximo
M <sub>L</sub>	Torque mínimo
phr	Partes por cem de borracha ( <i>parts per hundred rubber</i> )
rpm	Rotações por minuto
SBR	Cis-1,3- polibutadieno - poli(butadieno-co-estireno)
t <sub>90</sub>	Tempo ótimo de cura
TBBS	N-terc-butil-2-benzotiazil sulfenamida
TG	Termogravimetria
t <sub>s1</sub>	Tempo de segurança
ZnO	Óxido de zinco

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	18
2.1 Objetivo Geral .....	18
2.2 Objetivos específicos .....	18
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	19
3.1 Compostos elastoméricos .....	19
3.2 Poli(butadieno-co-estireno) .....	19
3.3 Cargas de reforço em compostos elastoméricos .....	20
3.4 Nanocelulose em compostos poliméricos .....	24
3.5 Plastificantes em compostos elastoméricos .....	25
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
4.1 Materiais .....	28
4.2 Métodos .....	28
4.3 Caracterização da matéria-prima .....	37
4.3.1 Ensaio de microscopia eletrônica de varredura .....	37
4.3.2 Ensaio do tamanho de partícula .....	38
4.3.3 Ensaio do teor de sólidos da SBR e da celulose .....	38
4.3.4 Ensaio de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial .....	38
4.3.5 Ensaio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	38
4.4 Caracterização dos compostos elastoméricos vulcanizados .....	39
4.4.1 Ensaio das propriedades reométricas .....	39
4.4.2 Ensaio de inchamento em diesel e a gasolina .....	39
4.4.3 Ensaio de densidade de ligações cruzadas .....	39
4.4.4 Ensaio de resistência à tração .....	40
4.4.5 Ensaio de resistência ao rasgamento .....	40
4.4.6 Ensaio de deformação permanente a compressão .....	40
4.4.7 Ensaio de dureza .....	41
4.4.8 Ensaio de envelhecimento acelerado ao calor .....	41
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
5.1 Caracterização da matéria-prima .....	42
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e dimensionamento de partícula .....	42

5.1.2 Teor de Sólidos.....	43
5.1.3 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.....	43
5.1.4 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier.....	45
5.2 Caracterização dos compostos elastoméricos.....	47
5.2.1 Propriedades reométricas.....	47
5.2.2 Índice de inchamento dos compostos elastoméricos em gasolina e diesel.....	50
5.2.3 Propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos.....	52
5.2.4 Envelhecimento acelerado ao calor dos compostos elastoméricos.....	58
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

---

Os compostos elastoméricos possuem grande aplicação no mercado automobilístico, principalmente em pneumáticos. O elastômero sintético poli(butadieno-co-estireno)(SBR) é um dos mais utilizados no mundo para aplicação citada. Este elastômero sintético pode ser utilizado em outras aplicações como: vedações, esteiras transportadoras, produtos hidráulicos, dentre outras (ROCHA, SOARES e COUTINHO, 2007; VEIGA, 2015).

Na composição de um composto elastomérico inúmeros componentes são utilizados. Cada formulação requer um balanço criterioso de todos os componentes de forma a atender as especificidades e exigências do produto, sem desconsiderar o aspecto ambiental da escolha dos componentes e do pós-uso dos mesmos.

O negro de fumo e a sílica são as cargas mais utilizadas no reforço de compostos elastoméricos. Como o elastômero, em estado puro, não apresenta propriedades desejáveis para diversas aplicações mecânicas, as cargas de reforço acabam sendo indispensáveis para se obter o desempenho necessário para as exigências de uso do produto. Elevados teores de cargas tradicionalmente são incorporados nas formulações, os quais para a sua produção e uso, podem causar impacto ao meio ambiente e à saúde humana (LIMA, 2013).

O negro de fumo, por ser a base da combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos, apresenta partículas, nanométricas, que podem ser tóxicas, classificadas com uma alta taxa de propensão cancerígena. (*INTERNATIONAL CARBON BLACK ASSOCIATION*, 2016). Assim, a substituição deste componente por outros advindos de fontes renováveis, tem sido alvo de investigação de pesquisadores do mundo (COELHO *et al.*, 2011; MARINHO, 2005, FERRARI *et al.*, 2017). Uma alternativa à substituição parcial e/ou total do negro de fumo como carga de reforço em compostos elastoméricos é o emprego de biomassa, mais especificamente a celulose, em dimensões nanométricas.

A celulose é o polímero mais abundante do mundo, encontrado na estrutura da parede celular das plantas. A celulose apresenta uma estrutura fibrosa, que em escala nanométrica, apresenta propriedades interessantes, podendo ser utilizada na composição de vários produtos, inclusive conferindo reforço a polímeros.

Alguns estudos mostram que os materiais em nanoescala apresentam condizentes propriedades químicas, físicas e biológicas, como é o caso das nanocargas, que apresentam ótimas propriedades mecânicas e podem ser produzidas por diferentes matérias-primas, como



é o caso das argilas e a celulose (LEAO, 2016). Napolitano *et al.* (2004) verificaram um aumento de desempenho mecânico de quase 10% com a adição de 10 phr de celulose em composto elastomérico.

Os plastificantes, em compostos elastoméricos, têm a função de reduzir a viscosidade, auxiliar na transferência de calor durante a mistura, bem como, melhorar a incorporação dos demais componentes, dentre outras funções, como alteração de propriedades físicas e mecânicas. Para o SBR, o plastificante aromático é o mais indicado, pois apresenta compatibilidade com a matriz elastomérica, além de baixo custo. Porém, os óleos aromáticos têm sido identificados como cancerígenos, com efeitos tóxicos ao meio ambiente e para os organismos aquáticos. Como alternativa à utilização de óleos aromáticos como plastificante de compostos elastoméricos, surgem os óleos de fonte renováveis, como o óleo de palma, que pode substituir aos óleos derivados do petróleo, nas composições com elastômeros. A literatura apresenta estudos sobre a utilização de óleos de fontes renováveis, que são formados por cadeias longas, contendo em sua composição ácido palmítico, oleico e linoleico, os quais podem ser facilmente empregados. Chandrasekara *et al.* (2011) estudaram o comportamento dos óleos vegetais em compostos elastoméricos, obtendo resultados semelhantes quando comparados óleos tradicionalmente utilizados.

O presente trabalho tem por objetivo utilizar na composição elastomérica uma carga de reforço oriunda de biomassa, uma fonte renovável, em substituição ao negro de fumo, que possui restrições ao seu uso em decorrência da estrutura química e da dimensão de partícula. Além desta contribuição, o trabalho propõe a troca do óleo aromático, que possui alto teor de compostos policíclicos aromáticos, pelo óleo de palma. O desafio da proposta reside também no desenvolvimento e na caracterização dos compostos elastoméricos buscando a manutenção das propriedades reométricas, reológicas e mecânicas compatíveis com as do emprego do negro de fumo e do óleo aromático mesmo após o envelhecimento ao calor. A incorporação de celulose nanofibrilada e do óleo de palma no SBR possibilitará a obtenção de um composto elastomérico com propriedades diferenciadas, além da preocupação com o emprego de componentes menos agressivos ao meio ambiente, mesmo em uma indústria considerada tradicional no emprego das matérias-primas.

## 2 OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver compostos elastoméricos com carga de reforço e plastificante de fontes renováveis, em substituição a componentes tradicionalmente utilizados na indústria dos elastômeros, bem como, propor rota diferenciada de incorporação de cargas e óleos ao composto elastomérico.

### 2.2 Objetivos específicos

Avaliar a influência do emprego da celulose nanofibrilada (CNF) em substituição ao negro de fumo nas propriedades reométricas, térmicas e mecânicas dos compostos elastoméricos;

Determinar a influência do emprego do óleo de palma em substituição ao óleo aromático nas propriedades reométricas, térmicas e mecânicas dos compostos elastoméricos;

Avaliar a influência da exposição do envelhecimento ao calor nas propriedades mecânicas com as substituições propostas dos componentes.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

#### 3.1 Compostos elastoméricos

Os compostos elastoméricos são constituídos por diferentes componentes, sendo que cada um deles é responsável por características no produto final (ROCHA, SOARES E COUTINHO, 2007). Destaca-se como elementos de um composto elastomérico:

- Elastômero - materiais poliméricos usados devido ao seu tipo especial de resistência e elasticidade, impermeabilidade, flexibilidade, resistência à abrasão.
- Cargas (reforço e enchimento) – São utilizadas para reforçar as propriedades físicas.
- Plastificantes - diminuem a viscosidade e auxiliam no processo da mistura para incorporação dos demais componentes.
- Agente de vulcanização – São responsáveis por promoverem as ligações cruzadas na estrutura dos elastômeros.
- Aceleradores de vulcanização – São utilizados para reduzir o tempo de vulcanização.
- Outros - odorantes, agentes de pegajosidade, agentes de expansão, agentes de proteção entre outros (CARLI *et al.*, 2009; STRONG, 2006; ROCHA, LOVISON E PIEROZAN, 2003).

#### 3.2 Poli(butadieno-*co*-estireno)

O SBR é um dos elastômeros sintéticos mais utilizados para a fabricação de produtos. Constituída por unidades monoméricas de estireno e de butadieno, o SBR é um copolímero o qual apresenta um percentual em massa de aproximadamente 23% de estireno e 77% de butadieno, podendo variar no teor de estireno de 40 a 85%, sabendo que conforme o aumento de estireno na polimerização, o produto pode adquirir características de um termoplástico (GRISON, BECKER E SARTORI, 2010; NAGDI, 1987). A Figura 1 apresenta a estrutura química da SBR.

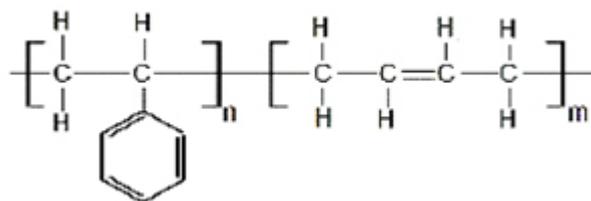


Figura 1- Estrutura química de poli(butadieno-*co*-estireno)  
 Fonte: Nagdi (1987)

Buscando obter melhorias nas propriedades físico-mecânicas do SBR é necessário a mistura com outros componentes como carga de reforço, e até mesmo com outros elastômeros, tendo em vista que o SBR tem ótima compatibilidade com a maioria dos elastômeros (ALCANTRA, NUNES E VISCONTE, 2004).

### 3.3 Cargas de reforço em compostos elastoméricos

#### 3.3.1 O negro de fumo

O negro de fumo caracteriza-se por ser carbono puro sob forma de partículas coloidais, as quais são produzidas pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos pela combustão parcial ou decomposição térmica do carbono, formando uma estrutura polinucleada, conforme ilustrado na Figura 2. Apresenta partículas com diâmetro máximo de 1  $\mu\text{m}$  (*INTERNATION CARBON BLACK ASSOCIATION*, 2016).

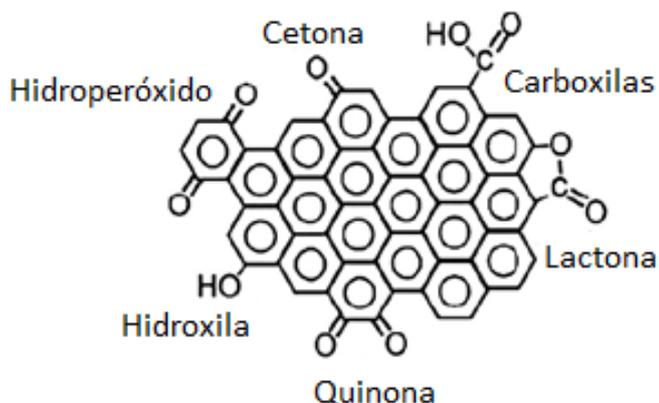


Figura 2 - Estrutura química do negro de fumo  
Fonte: Adaptado de Leblanc (2002)

Por apresentar a capacidade de melhorar as propriedades físicas, mecânicas, elétricas e ópticas dos produtos, o negro de fumo tem sido aplicado em diferentes áreas da indústria como, utilização em pneus, borracha e materiais poliméricos, tintas de impressão e revestimentos. A maior parte do negro de fumo, aproximadamente 90% de sua produção é destinada às indústrias de borracha que utilizam o mesmo como uma carga reforçante, visando a melhora nas propriedades físicas e mecânicas do composto elastomérico (*INTERNATION CARBON BLACK ASSOCIATION*, 2016).

Devido ao fato de o negro de fumo ser produzido a partir da combustão de óleos derivados do petróleo, sua produção pode desencadear poluição do meio ambiente, e o seu uso tem se tornando nocivo à saúde humana. Conforme estudos realizados pela *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC), o negro de fumo foi classificado como possivelmente cancerígeno para os seres humanos, o que é explicado pelo fato das nanopartículas serem capazes de gerar inflamações e fibroses pulmonares, resultando em tumor e no decréscimo da capacidade pulmonar com uma longa exposição. A partir destes estudos realizados a Agência Internacional de Investigação do Câncer (AIIC) da Organização Mundial de Saúde, se focou em realizar maiores investigações de risco a saúde, e devido aos resultados obtidos, mostrarem que o uso de negro de fumo é “inadequado” a saúde, implementou-se um limite de exposição ocupacional ao negro de fumo, levando em consideração a exposição a uma determinada concentração de negro de fumo ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) por um período de 8 horas trabalhadas. Estes limites de exposição ocupacional devem sofrer algumas variações conforme o país em questão (*INTERNATIONAL CARBON BLACK ASSOCIATION*, 2016).

### 3.3.2 Celulose

A celulose é um dos materiais presentes no nosso cotidiano e é o principal componente das células vegetais. Considerada um polímero de cadeia longa, com uma estrutura linear, fibrosa, a celulose se forma pelas ligações de glicose ligadas ao  $\beta$ -1,4 glicosídeo. O arranjo linear das unidades de glicose resulta em uma distribuição uniforme de grupos de hidroxila, assim, ocorrem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos de hidroxila, no que resulta em uma estrutura de fibras compactas. A Figura 3 apresenta a estrutura celular da celulose (*PACHECO et al.*, 2016; *WANG et al.*, 2015; *TAIPINA*, 2012).

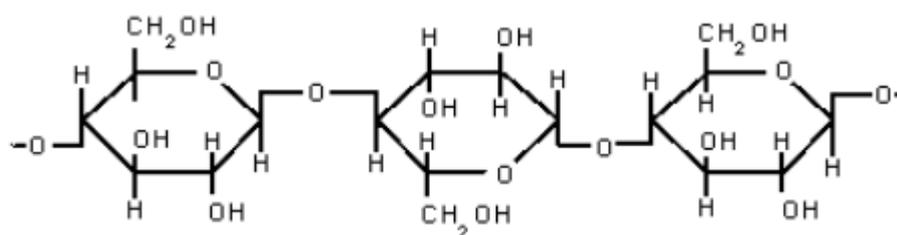


Figura 3 - Estrutura química da celulose  
Fonte: Pacheco (2016)

A Figura 4 apresenta a estrutura das fibras vegetais, as quais são constituídas por lignina, celulose e hemicelulose, demonstrando as ligações de hidrogênio que ocorrem entre os grupos

hidroxilas e a proximidade entre as cadeias de celulose devido ao carácter hidrofílico. A adaptação realizada na Figura 4 se deu pela tradução dos nomes do inglês para o português.

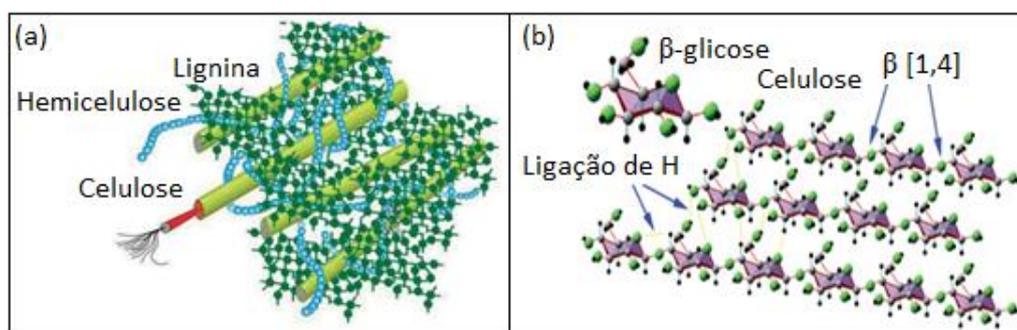


Figura 4 – (a) Estrutura química de fibras vegetais (b) ligações de hidrogênio entre grupos de hidroxilas

Fonte: Adaptado Pacheco (2017); Wang e Luo (2017)

Devido a sua estrutura fibrosa, a celulose tem sido utilizada em estudos de composição de elastômeros, visando uma oportunidade de substituição ou um complemento da carga de reforço, trazendo resultados positivos em relação as propriedades mecânicas do composto elastomérico. Embora as madeiras, como *Pinus* e *Eucalyptus*, sejam a fonte mais abundante de celulose, há outros tipos de matérias-primas que estão sendo exploradas para a extração da celulose, tais como, como bagaço de cana-de-açúcar, bambu, cachos de dendê e babaçu, folhas ou fibras duras, sementes, frutos, palha de cereais e outras fibras vegetais (PEREIRA, 2010; PIOTTO, 2003).

Além de conferir aos produtos um carácter de biodegradabilidade, o uso da celulose torna-se uma alternativa para a grande quantidade de resíduos que são gerados após os processamentos mecânicos, físicos e químicos das indústrias de base florestal, tendo um melhor aproveitamento de todo material envolvido no processo, e solucionando parcialmente problemas ambientais (BELLOTE *et al.*, 1998; GOMES *et al.*, 2007; LAVOINE *et al.*, 2012; NEVES *et al.*, 2019). A Figura 5 apresenta a composição da célula vegetal presente nas fibras vegetais.

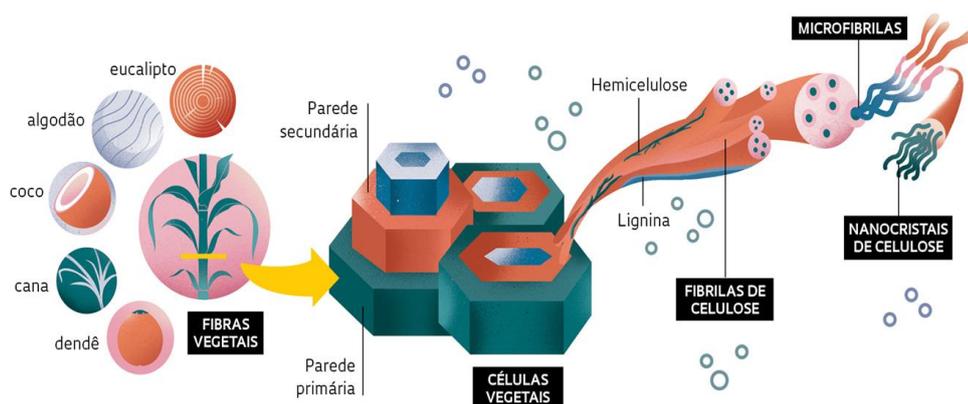


Figura 5 - Composição das células vegetais  
Fonte: Silva (2017)

### 3.3.2.1 Nanocelulose

A celulose, em escala nanométrica, pode apresentar diferentes formatos de estruturas, como, nanofibrilas, nanocristais, *nanorods* e *nanowhiskers*. Essas estruturas de celulose, apresentam ótimas propriedades e podem ser utilizadas como reforço de materiais poliméricos e ao cimento, usada em sensores da indústria de petróleo e gás, em curativos especiais e próteses, em tintas, revestimentos, cosméticos e, com acréscimo de outras substâncias, na indústria eletroeletrônica, além de ser um material de origem renovável, leve e biodegradável, pode substituir cargas altamente tóxicas que são tradicionalmente utilizadas pelas indústrias automobilísticas e pneumáticas (PEREIRA, 2010, SHEIKHI *et al.*, 2018; KARGARZADEH *et al.*, 2018).

A Figura 6 apresenta os 3 tipos de processos para a obtenção da nanocelulose, sendo que de cada processo obtém-se diferentes diâmetros, comprimentos e estrutura das partículas, o que faz com que a escolha do processo a ser realizado para obtenção de diferentes morfologias, varie de acordo com as propriedades desejadas para o produto (SHARMA, 2019). As nano fibras, as quais apresentam uma fase amorfa e uma cristalina, os nanocristais que somente obtém-se fase cristalina e os nanocristalóides que apresentam uma fase cristalina entre duas fases amorfas.

A adaptação realizada na Figura 6 se deu pela tradução dos nomes do inglês para o português.

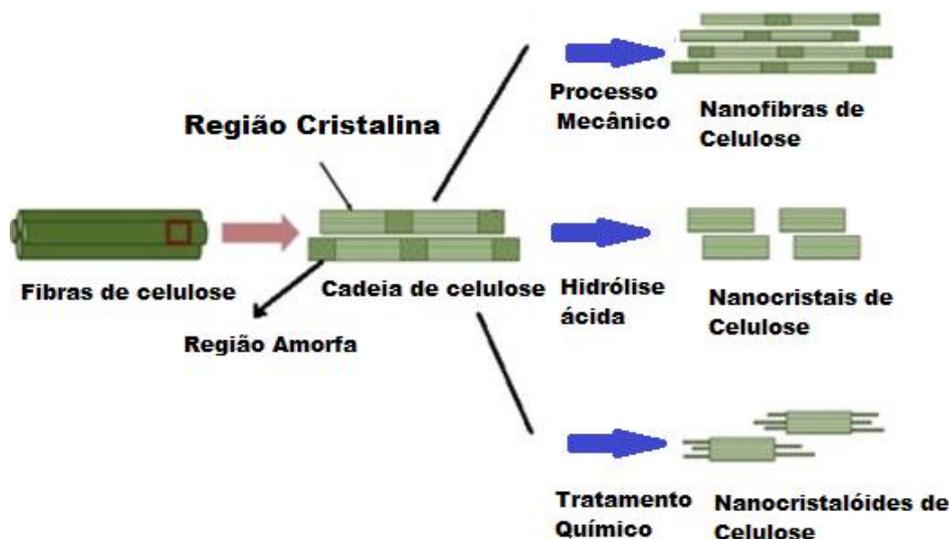


Figura 6 - Representação esquemática de diferentes processos de obtenção de nanocelulose, Fonte: Adaptado Sharma (2019), adaptado.

### 3.4 Nanocelulose em compostos poliméricos

Devido à elevada procura por produtos de fontes renováveis e sustentáveis nos últimos anos, a nanocelulose está entre as mais utilizadas na produção de biocompósitos, pois sendo incorporada de forma adequada como carga de reforço em polímeros, possibilita a melhora nas propriedades mecânicas. O alto desempenho da nanocelulose se dá pelo fato de sua estrutura fibrosa e cristalina ter uma resistência comparada com a de um ferro fundido, chegando a se obter módulos de elasticidade e resistência tração de até 40 GPa e 280 MPa (OKSMAN, 2001; LEE *et al.*, 2014).

Geralmente a incorporação da nanocelulose em polímeros é feita em meio aquoso, com polímeros solúveis em água, ou na forma de látex, para uma melhor dispersão da nanocelulose e processamento dos compostos (NAPOLITANO *et al.*, 2004; CAO *et al.*, 2013).

Lins *et al.* (2018) estudaram a incorporação de nanocristais de celulose (1 *phr*), obtidos por hidrólise ácida de polpa de algodão, em mistura de poli(butadieno-*co*-acrilonitrila)(NBR) com SBR e a sua influência nas propriedades morfológicas e de desgaste. A incorporação foi realizada em reômetro de torque tipo Haake seguido de vulcanização por moldagem por compressão a 160°C a uma pressão de 10 MPa. O composto de nanocristais/NBR/SBR obtido, (80/20/1 *phr*) apresentou uma condição de resistência ao desgaste melhorada em 9% em relação ao composto sem nanocristais.

Oliveira e Valera (2016), avaliaram a influência da adição de nanopartículas de celulose (2,5, 5,0 e 10 *phr*) nas propriedades mecânicas e morfológicas do (*cis*-1,3-polibutadieno)



(SBR), borracha natural (*cis*-1,3-polisopreno) (NR) vulcanizada. As nanopartículas foram obtidas por hidrólise ácida e misturadas com o látex de NR em agitador mecânico, logo após a mistura foi coagulada, seca, misturada em misturador aberto e vulcanizadas por moldagem por compressão. Observaram, com a adição de 10 *phr* de nanocelulose à NR, o aumento de 105%, 115% e 29% na resistência à tração na ruptura, na deformação na ruptura e o módulo a 50% de deformação, respectivamente.

Kumagai *et al.* (2019) estudaram o efeito das nanoceluloses (com diferentes dimensões) em uma matriz de NR, por meio da incorporação de 10% em massa das nanocelulose utilizando um agitador de alta rotação (2000 rpm. 5 min<sup>-1</sup>). Os autores verificaram que as nanoceluloses com tamanho de partícula médio ( $\varnothing = 0,1-10 \mu\text{m}$ ) resultaram em um aumento do módulo inicial e apresentaram um efeito positivo nas propriedades de dureza e de resistência à abrasão. Os pesquisadores constataram ainda que as fibras de nanocelulose com maior tamanho de partícula ( $\varnothing < 0,1 \mu\text{m}$ ), quando incorporados na NR promoveram um aumento na propriedade de resistência à tração sem alterar o alongamento.

Brandalise *et al.* (2015) estudaram a incorporação de 0,10 e 20 *phr* de biomassa de celulose (nanofibras), obtida por moagem em moinho micronizador, na composição do copolímero de butadieno-*co*-acrilonitrila (NBR), e o obtiveram um melhor resultado com teor de 20 *phr*. A amostra com 20*phr* apresenta a maior formação de ligações cruzadas, menor inchamento, maior resistência química a gasolina e diesel, maior alteração na T<sub>g</sub> e no módulo de armazenamento.

### 3.5 Plastificantes em compostos elastoméricos

Os plastificantes são amplamente utilizados na composição elastomérica com o objetivo de melhorar a processabilidade, o escoamento e a flexibilidade, além de reduzir custos e aperfeiçoar propriedades dos materiais visando suas aplicações (ROCHA,2003). Os plastificantes, além de atuar na viscosidade do composto, atuam na diminuição das interações intermoleculares da cadeia polimérica, diminuindo a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do elastômero.

Os plastificantes mais usados são os óleos petroquímicos como os parafínicos, aromáticos ou os naftênicos, sendo que os mais utilizados em elastômeros são os óleos aromáticos e naftênicos. Eles são selecionados de acordo com a compatibilidade com o elastômero, caráter manchante ou não, e a resistência ao envelhecimento (SOUZA, 2011).

### 3.5.1 Óleo aromático

Os óleos aromáticos são os mais utilizados em elastômeros devido a sua compatibilidade com a matriz polimérica dos elastômeros naturais e sintéticos. Porém, a sua composição tem um elevado teor de aromáticos policíclicos (PCA) que são tóxicos ao meio ambiente e altamente prejudiciais à saúde humana. Países da Europa, a partir da Diretiva nº.67/548/EEC, definiram pela a redução de teor de (PCA) em compostos, a fim de minimizar os danos causados pelo uso excessivo desse material (GUJEL, 2017).

A Figura 7 apresenta a estrutura química do óleo aromático utilizado em elastômeros.

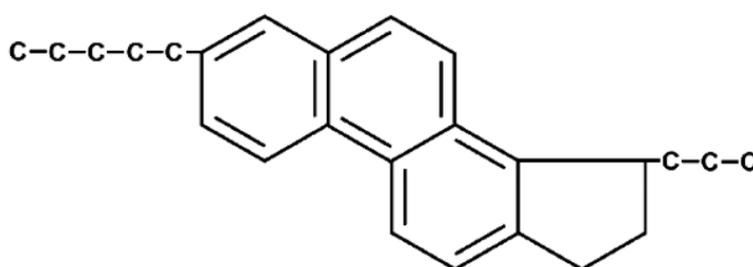


Figura 7- Estrutura química óleo aromático utilizado em elastômeros.

Fonte:Souza (2011)

### 3.5.2 Óleo de palma

O uso de óleos não tóxicos como óleo de palma, contendo em sua composição ácido palmítico, oleico e linoleico, bem como outros óleos de fontes renováveis formados por vegetais que são constituídos por uma mistura de ésteres carboxílicos, produtos da esterificação do propan-1,2,3-triol, com ácidos graxos de cadeia longa, conhecidos como triglicerídeos, vem sendo estudados em substituição de óleos aromáticos em compostos elastoméricos (JAYEWARDHANA *et al.*, 2009).

A Figura 8 representa a estrutura química da oleína, principal componente da estrutura do óleo de palma.

Chandrasekara *et al.* (2011) estudaram o comportamento dos óleos vegetais em compostos elastoméricos, obtendo resultados semelhantes nas resistências mecânicas dos compostos quando comparados óleos tradicionalmente utilizados.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

Esta etapa da proposta apresenta a sequência de operações para obtenção de amostras, bem como, os ensaios de caracterização realizados com as mesmas para atender aos objetivos propostos.

### 4.1 Materiais

O Estireno *co*-butadieno - SBR látex foi cedido pela empresa Nitriflex SA Indústria e Comércio, sendo 33% o teor de sólidos (SBR1009).

Óxido de zinco (ZnO) - Labsynth Produtos para Laboratório.

Ácido esteárico - Vetec Química Fina.

Enxofre e óleo Aromático - Basile Química.

N-terc-butil-2-benzotiazil sulfenamida (TBBS) - Auriquímica,

Acetona - Neon.

Ácido Sulfúrico - Êxodo científica

Sulfato de Zinco - Nox Lab Solutions

Tolueno fornecido pela Vetec, com pureza de 99,9%.

Óleo de palma - Bistriol.

Óleo Aromático – Kelpen Oil

A celulose utilizada é originária de aparas da indústria do papel Kraft de *Eucalyptus spp.* branqueada industrialmente, originária da empresa Celulose Riograndense, RS.

O Negro de fumo (Spheron 5000) da Cabot Corporation.

A gasolina comum e óleo diesel fornecidos pela Rede de Postos SIM de Caxias do Sul/RS.

### 4.2 Métodos

Para o melhor entendimento da metodologia proposta neste estudo, a mesma foi dividida em 5 Etapas, conforme fluxogramas apresentados na sequência.

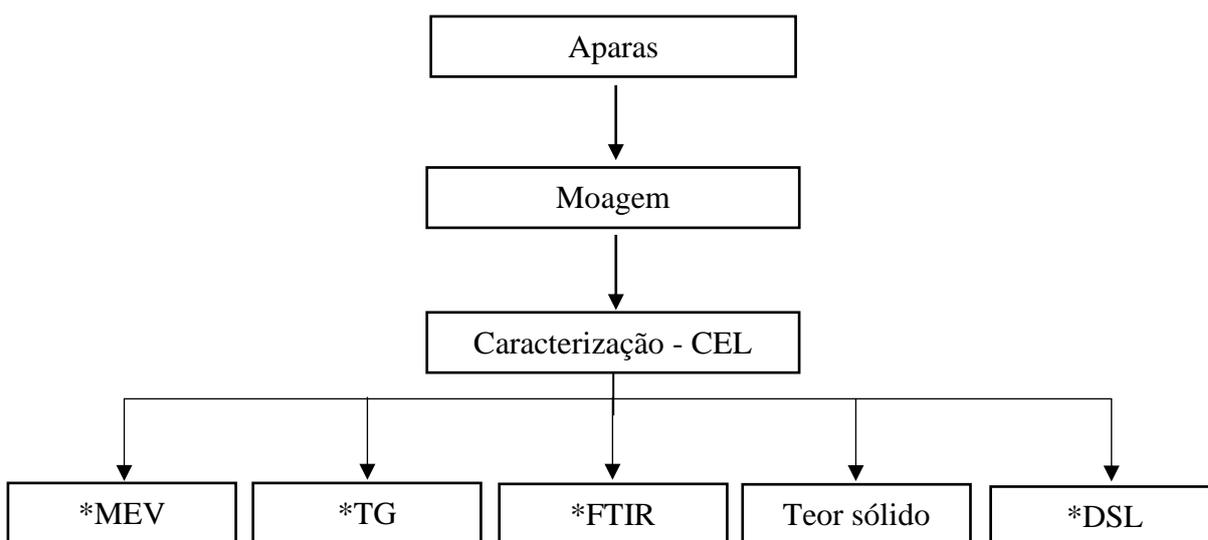
Os desenvolvimentos dos pré-compostos (CEL/A, CEL/P, SBR/CEL/A, SBR/CEL/P, SBR/A e SBR/P) encontram-se apresentados na Tabela 1 bem como a codificação e composição de todas as amostras deste estudo.

Tabela 1 - Codificação dos pré-compostos nas diferentes Etapas do projeto.

Codificação dos pré-compostos		Descrição
ETAPA 1	CEL	Moagem de aparas de celulose na concentração de 2% em massa de sólidos, suspensão de CNF.
ETAPA 2	CEL/A	Centrifugação da suspensão de CNF com troca de solvente água por acetona, contendo com 10 phr de sólidos (312 g) + incorporação de 5 phr de óleo aromático (5 g)
	CEL/P	Suspensão de CNF centrifugada com troca de solvente água por acetona contendo com 10 phr de massa de sólidos (312 g) + incorporação de 5 phr de óleo palma (5 g)
ETAPA 3	SBR/CEL/A	SBR líquida com 100 phr (300 g) + incorporação de 10 phr de CEL/A
	SBR/CEL/P	SBR líquida com 100 phr (300 g) + incorporação de 10 phr de CEL/P
ETAPA 4	SBR/A	SBR líquida com 100 phr (300 g) + incorporação de 10 phr de óleo aromático
	SBR/P	SBR líquida com 100 phr (300 g) + incorporação de 10 phr de óleo palma
ETAPA 5		Mistura com demais componentes da formulação elastomérica e envelhecimento acelerado ao calor pelos tempos de 7 e 14 dias.

A Figura 9 apresenta fluxograma do processo de obtenção da suspensão de celulose (CEL) com respectivas técnicas de caracterização - Etapa 1

#### ETAPA1

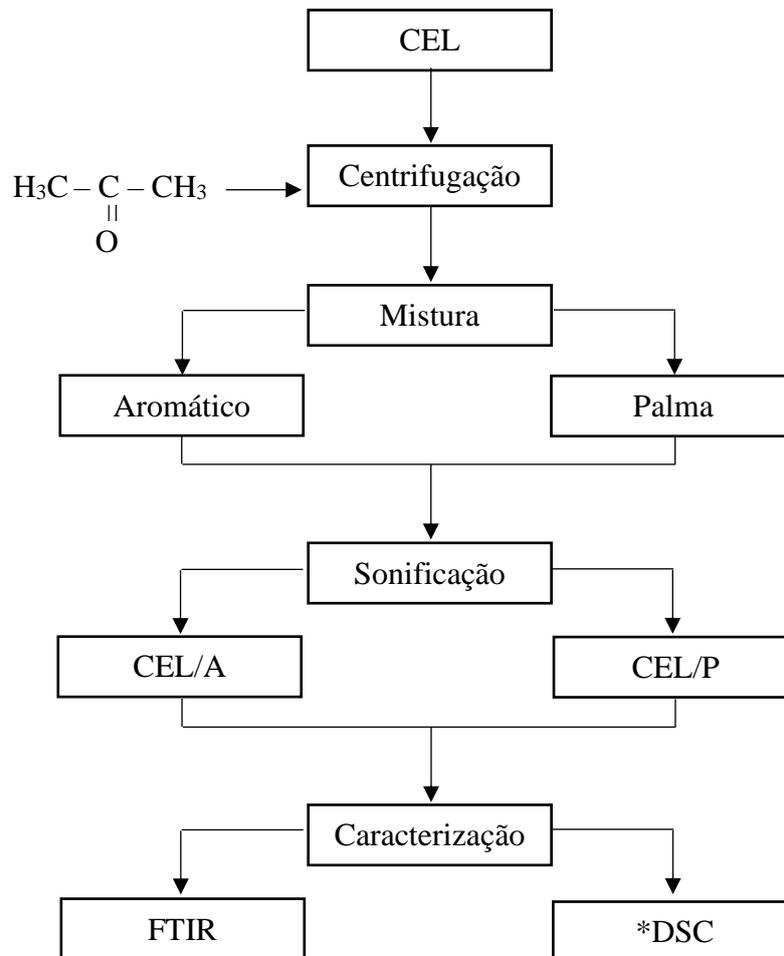


\*Sigla - MEV - Microscopia eletrônica de varredura; TG - Termogravimetria, FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, DSL - Determinação tamanho de partícula.

Figura 9 - Fluxograma do processo de obtenção da suspensão de celulose (CEL) e caracterização – Etapa 1

A Figura 10 apresenta fluxograma do processo de obtenção da suspensão de celulose (CEL) com respectivas técnicas de caracterização - Etapa 2.

### ETAPA2



\* DSC - calorimetria exploratória diferencial

Figura 10 - Fluxograma do processo de troca de solvente e mistura de celulose e óleos plastificantes nos processos de centrifugação e sonificação bem como a caracterização proposta para a Etapa 2.

A Figura 11 apresenta fluxograma do processo de obtenção da suspensão de celulose (CEL) com respectivas técnicas de caracterização - Etapa 3.

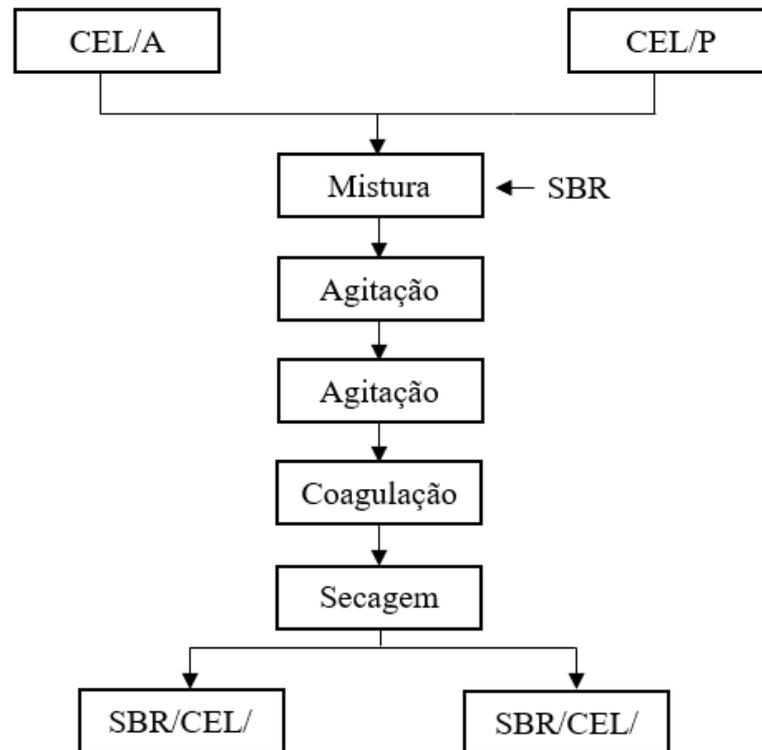
ETAPA 3

Figura 11 - Fluxograma do processo de mistura da CEL/A e CEL/P com a SBR látex para obtenção dos pré-compostos SBR/CEL/A e SBR/CEL/P – Etapa 3

A Figura 12 apresenta fluxograma do processo de obtenção da suspensão de celulose (CEL) com respectivas técnicas de caracterização - Etapa 2.

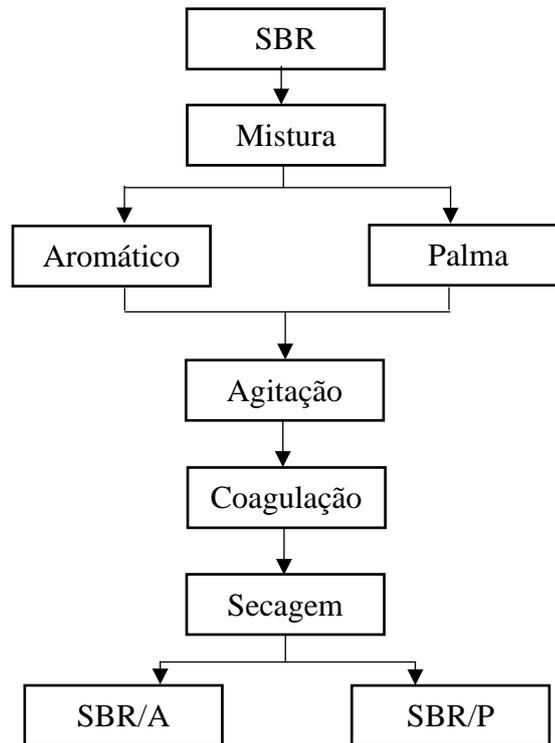
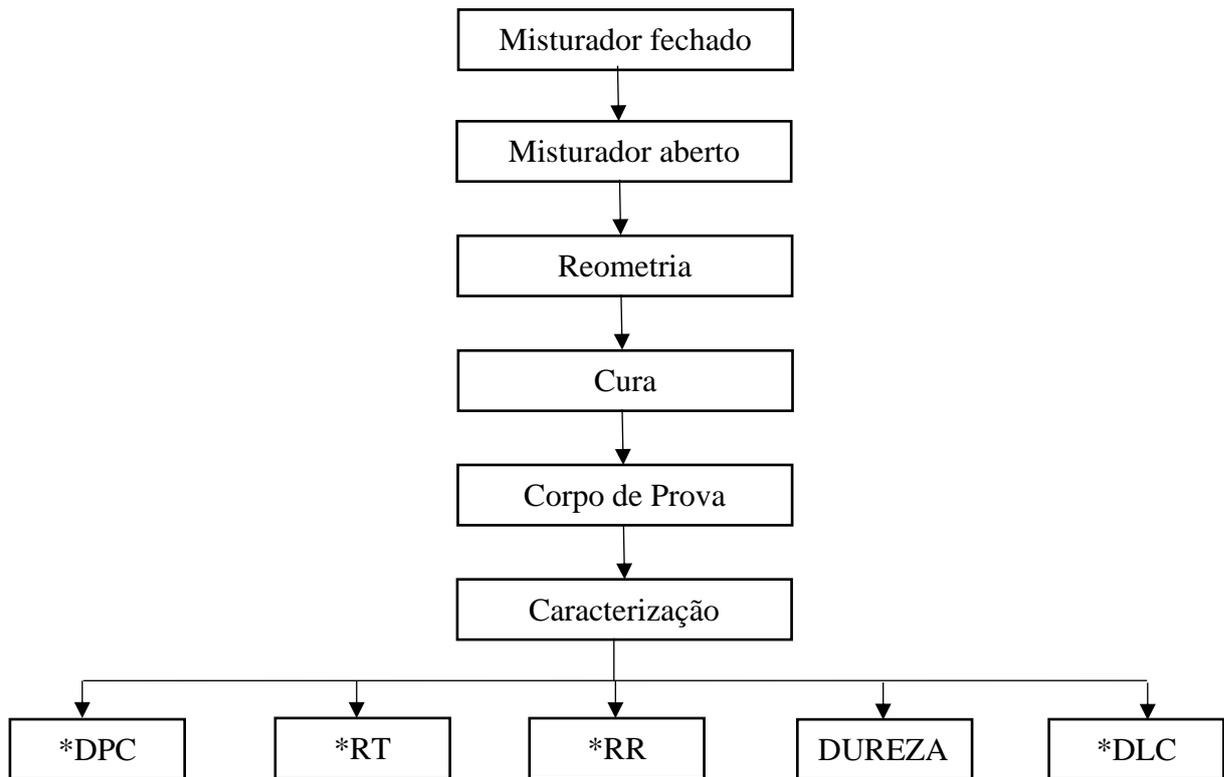
ETAPA 4

Figura 12 - Fluxograma do processo de mistura da SBR látex com os óleos para obtenção dos pré-compostos SBR/A e SBR/P da Etapa 4

Os ensaios finais de envelhecimento acelerado ao calor dos compostos desenvolvidos, integram a Etapa 5 e estão apresentados na Figura 13.



ETAPA 5



\*Siglas - DPC- Deformação Permanente à compressão, RT- Resistência à Tração, RR- Resistência ao Rasgo, DLC- Densidade Ligações Cruzadas.

Figura 13 - Fluxograma do processo de obtenção dos compostos elastoméricos da Etapa 5.

As aparas de resíduo da indústria do papel foram moídas em um moinho micronizador de pedras (Figura 14), modelo MKCA 6-2, marca Mazuko Sangyo (Japão), na velocidade de 2500 rpm, durante 5 horas, sendo que foi utilizada a composição de 6 L de água para 120 g de aparas de papel, resíduo (2% em massa), conforme metodologia desenvolvida por Brandalise BR10201502402 *et al.* (2015). Após a preparação da suspensão de celulose com 2% em massa, foi realizada a caracterização desta matéria-prima.

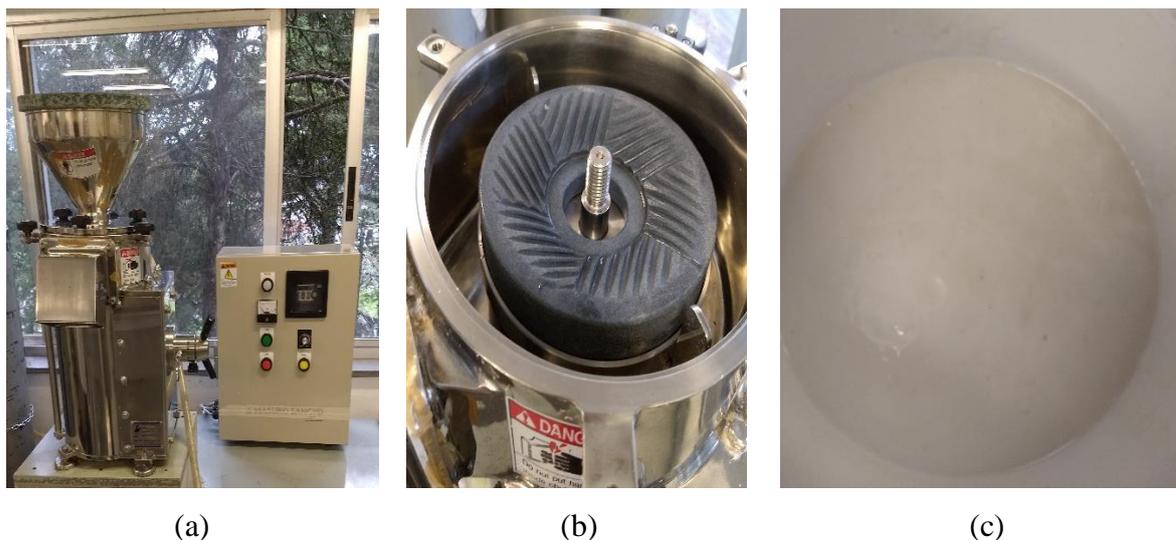


Figura 14 - Equipamento e matéria-prima utilizados na moagem (a) moinho micronizador de pedras (b) pedras do moinho e (c) suspensão de celulose moída – Etapa 1.

A metodologia de incorporação de nanocelulose em composto elastomérico proposta neste estudo, utilizou a centrifugação com troca de solvente seguido de sonificação. A centrifugação da CEL ocorreu em uma centrífuga da marca Nova Técnica Equipamentos para Laboratório e modelo NT 820 (Brasil) em uma aceleração de 60 s, frenagem de 60 s, tempo de processo de 5 min à uma velocidade de 4000 rpm, onde ocorre a troca de solvente de água para acetona, com o objetivo de remover a maior quantidade possível de água da suspensão de celulose (Figura 15). O solvente a ser utilizado foi escolhido pela similaridade química compatível com a celulose. O procedimento de substituição da água pela acetona foi realizado por 3 vezes (NEVES, 2017). Após a troca de solventes, foi misturada à suspensão, 5 g do óleo de palma, para obtenção da mistura CEL/P. Em uma outra amostra, foi misturada à suspensão, 5 g óleo de aromático para a obtenção da mistura CEL/A. Na sequência, as composições CEL/A e CEL/P foram sonificadas por 15 min em um Sonificador na marca Sonics e Materials INC, modelo VC505 (EUA) com amplitude de 40% (LUNZ *et al.*, 2011).

Os produtos da Etapa 2 são dois compostos de celulose, com baixo teor de água e acetona, contendo óleo de palma (P) ou aromático (A).

A Figura 15 apresenta o processo de troca de solvente e mistura de celulose e óleos plastificantes nos processos de centrifugação e sonificação bem como a caracterização proposta.

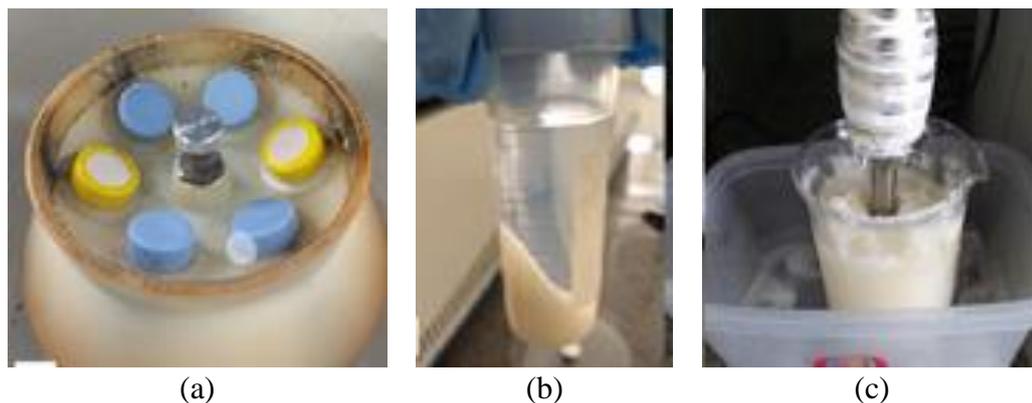


Figura 15 - Processo de obtenção dos compostos de celulose (a) centrifugação (b) troca de solvente de água por acetona e (c) sonificação da amostra suspensão de celulose com óleo de palma e óleo aromático

Na sequência do processo de obtenção de compostos elastoméricos, os pré-compostos CEL/A, CEL/P obtidos na Etapa 2, foram misturados ao SBR látex em um agitador mecânico por um período de 90 min, em uma velocidade de agitação de 1500 rpm. Na sequência, o produto SBR e CEL/A ou CEL/P, foi coagulado com a adição, sob agitação manual, da solução de 1:1 (equimolar) de ácido sulfúrico e sulfato de zinco, ambas com concentração  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (NAPOLITANO *et al.*, 2004). Após a coagulação, o composto foi lavado com água destilada até atingir pH neutro ( $\text{pH}=7$ ), medido com papel indicador universal de pH. Por fim, o composto foi seco em estufa Quimis modelo 317B252 (Brasil), sob temperatura de  $70^\circ\text{C}$  durante 24 horas buscando a remoção de líquidos remanescente.

Buscando avaliar a influência do plastificante no SBR látex, sem o emprego de carga de reforço, o SBR látex e os plastificantes foram misturados de acordo com o fluxograma da Etapa 4. O SBR látex foi misturado sob agitação constante em um agitador mecânico da marca Fisatom, modelo 715 (Brasil), à temperatura de aproximadamente  $18$  a  $20^\circ\text{C}$ , por um período de 90 min, a uma velocidade de agitação de 1500 rpm (NAPOLITANO *et al.*, 2004) aos óleos de palma e aromático, separadamente, para se obter os pré-compostos SBR/A e SBR/P. A coagulação dos pré-compostos (SBR/A e SBR/P) foi realizada pelo mesmo procedimento já descrito na ETAPA 3.

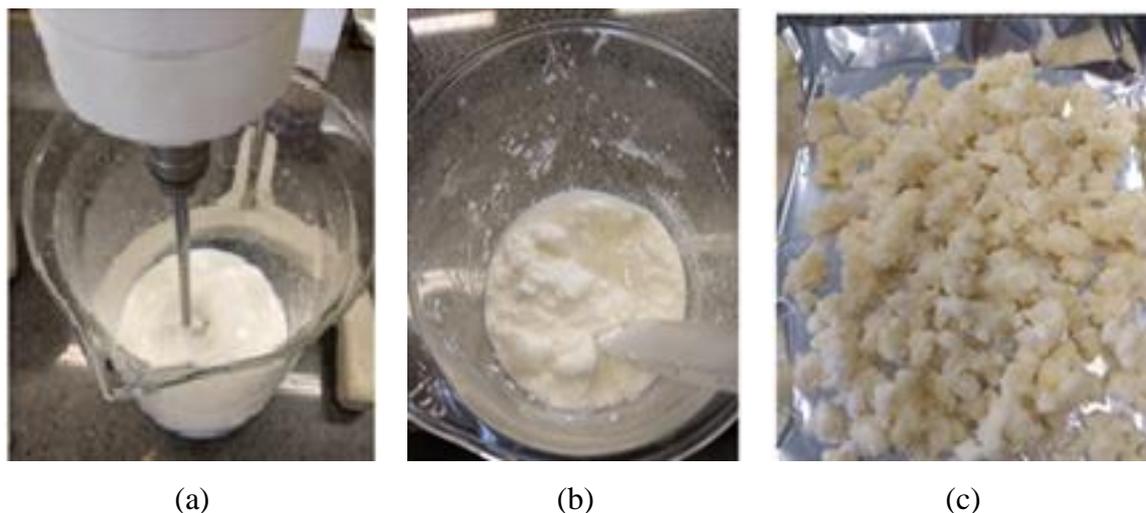


Figura 16 - Compostos de SBR látex acrescido de CEL/A ou CEL/P (a) sob agitação mecânica (b) na coagulação (c) antes do processo de secagem em estufa.

Para o desenvolvimento dos compostos elastoméricos, as formulações seguiram a composição base da SBR conforme ASTM D3185–9 adaptada pela inserção da carga, e dos óleos, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Formulações dos compostos elastoméricos do estudo a base da SBR adaptação a ASTM D3185–9

Componentes ( <i>phr</i> )	Codificação					
	SBR/ CEL/P	SBR/ CEL/A	SBR/CEL/ NF/P	SBR/CEL/ NF/A	SBR/ NF/P	SBR/ NF/A
SBR	100	100	100	100	100	100
ZnO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Ácido esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Enxofre	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
TBBS	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Celulose	10	10	10	10	-	-
Negro de fumo			10	10	10	10
Óleo de palma	5,0	-	5,0	-	5,0	-
Óleo aromático	-	5,0	-	5,0	-	5,0

Nota: TBBS - N-terc-butil-2-benzotiazil sulfenamida, ZnO – Óxido de Zinco. NF- Negro de Fumo. SBR/CEL/P – SBR coagulada com 10 phr de carga de celulose nanofibrilada em suspensão com 2% em massa e 5 phr de óleo de palma. SBR/CEL/A – SBR coagulada com 10 phr de carga de celulose nanofibrilada em suspensão com 2% em massa e 5 phr de óleo aromático. SBR/NF/P – SBR coagulada sem carga com 5 phr de óleo de palma. SBR/NF/A – SBR coagulada sem carga com 5 phr de óleo aromático.

Para o desenvolvimento dos compostos elastoméricos e obtenção de corpos de prova, a seguinte ordem de adição dos componentes foi adotada:

- No reômetro de torque (misturador fechado) foram misturados os pré-compostos, o NDF, do ZnO e o ácido esteárico.
- No misturador aberto, foram adicionados ao composto anterior o TBBS e o enxofre.

No reômetro de torque, os parâmetros processuais adotados foram: 60°C e 60 rpm (Brandalise BR10201502402 et al. (2015)). Deste equipamento, foi retirado um composto (pré-mistura) que permaneceu por 24 h em repouso, após isso, o composto foi processado em um misturador aberto, modelo MH-600 (Brasil), onde foram adicionados o acelerador TBBS e o enxofre, segundo a norma ASTM D3182-06, na temperatura de 60°C.

Uma amostra de 5 a 6 gramas foi retirada da manta obtida do misturador aberto para avaliação das propriedades reométricas em um reômetro de disco oscilatório da marca Tech Pro modelo Rheotech OD+, onde parâmetros como tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ), torque máximo (MH), torque mínimo (ML), taxa de vulcanização ( $\Delta M$ ), tempo de segurança de processo ( $t_{S1}$ ) e índice de vulcanização (CRI) foram obtidos.

Placas para obtenção dos corpos de prova foram confeccionadas com as dimensões de 150 x 150 x 2 mm, segundo norma ASTM D3182-07, sendo destas cortadas com cunhos específicos para os ensaios de resistência à tração (ASTM D412-06), resistência ao rasgamento (ASTM D624-00) e dureza (ASTM D2240). Os corpos de prova confeccionados por moldagem por compressão foram produzidos em uma prensa hidráulica Shultz, modelo PHS 15T (Brasil) na temperatura de 160°C e pressão em 7,5 MPa.

### **4.3 Caracterização da matéria-prima**

#### *4.3.1 Ensaio de microscopia eletrônica de varredura*

A caracterização morfológica da suspensão de celulose (CEL) foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu (Japão), operando com tensão de aceleração de 15 kV, sendo a amostra revestida por ouro (Au). A amostra para análise, foi retirada da suspensão obtida pela moagem e seca por liofilização. Este experimento foi realizado em uma única amostra de cada composto.

#### 4.3.2 Ensaio do tamanho de partícula

O tamanho de partícula das amostras da suspensão de celulose após moagem foi analisado em um analisador Nano-Flex 180° DLS Size, modelo MW15032310 (USA). A amostra para ensaio foi retirada da suspensão de celulose obtida pela moagem. Este experimento foi realizado em uma única amostra de cada composto.

#### 4.3.3 Ensaio do teor de sólidos da SBR e da celulose

Para a obtenção do teor de sólidos (% em massa seca), as suspensões de celulose foram dispostas em placas de Petry, seguido de exposição ao calor em estufa da marca Quimis modelo 317B252 (Brasil) na temperatura de 70 °C por 24 h. O cálculo do teor dos sólidos foi obtido pela Equação 1. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. A mesma Equação e procedimentos foram utilizados para o cálculo do teor de sólidos do SBR látex. Este experimento foi realizado em uma única amostra de cada composto.

$$\% S = \frac{(massa da amostra após secagem - massa do recipiente) \times 100}{(massa da amostra - massa do recipiente)} \quad \text{Equação 1}$$

#### 4.3.4 Ensaio de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

As propriedades térmicas da celulose foram avaliadas por TG em um analisador Shimadzu – modelo TGA-50 (Brasil) na taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, com fluxo de nitrogênio de 50 mL.min<sup>-1</sup>, em uma faixa de temperatura de 20 a 800 °C, realizada através da amostra seca em estufa por 24h a 70°C. Uma outra técnica de análise térmica utilizada foi o DSC, realizada em um equipamento DSC-50, Shimadzu (Japão) com amostras contendo aproximadamente 10 mg, submetidas a uma taxa aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL.min<sup>-1</sup>, a uma faixa de temperatura de 23 a 200°C. Este experimento foi realizado em uma única amostra de cada composto.

#### 4.3.5 Ensaio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A análise das estruturas químicas das amostras foi realizada por FTIR um equipamento modelo Nicolet iS10, da Thermo Scientific (Inglaterra). As amostras foram avaliadas no modo *Attenuated Total Reflectance* (ATR) e os FTIR obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Este experimento foi realizado em uma única amostra de cada composto.

## 4.4 Caracterização dos compostos elastoméricos vulcanizados

### 4.4.1 Ensaio das propriedades reométricas

As propriedades reométricas foram obtidas em um reômetro de disco oscilatório da marca Tech Pro modelo Rheotech OD<sup>+</sup> a uma temperatura de 160°C, durante aproximadamente 20 e 30 min de amostras retiradas da massa não vulcanizada após mistura em misturador aberto. Os parâmetros de tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ), torque máximo ( $M_H$ ), torque mínimo ( $M_L$ ), taxa de vulcanização ( $\Delta M$ ), tempo de segurança de processo ( $t_{S1}$ ) foram obtidos do ensaio, e o índice de vulcanização, (CRI), foi calculado a partir da Equação 2. Este experimento foi realizado em uma única amostra de cada composto.

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{S1}} \quad \text{Equação 2}$$

### 4.4.2 Ensaio de inchamento a diesel e a gasolina

A resistência química dos compostos vulcanizados foi avaliada em óleo diesel e gasolina em um teste de imersão segundo a norma ASTM D471-15, a partir da variação de massa (%). Todas as amostras em triplicatas com dimensões de 25 x 25 x 2 mm, após pesagem, foram imersas em ambos os combustíveis separadamente, no escuro, em uma temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 72 h. Após esse período, a amostra foi retirada da imersão, foi seca em papel toalha e sua massa registrada. O percentual de variação de massa foi calculado conforme

### 4.4.3 Ensaio de densidade de ligações cruzadas

Para obtenção da densidade de ligações cruzadas, os corpos de prova dos compostos elastoméricos foram confeccionados em aproximadamente 10 x 10 x 2 mm. Na sequência, os corpos de prova foram submetidos ao inchamento em tolueno por 10 dias, então as amostras foram retiradas do solvente e secas em estufa Quimis modelo 317B252 (Brasil), à temperatura de 70 °C durante 24 h. Por fim, após atingir a temperatura de 23°C, no dessecador, as massas das amostras foram registradas de modo a determinar o valor da amostra seca após o inchamento e calculada conforme Equação 3. Este experimento foi realizado em uma única amostra de cada composto.

$$\rho = \frac{-\{\ln(1 - V_r) + V_r + X \cdot V_r^2\}}{\{V_0 (V_r^{1/3} - V_r / 2)\}} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo  $V_r$  a fração em volume do composto elastomérico na rede inchada (razão volume inicial/volume do inchado);  $X$  o parâmetro de interação entre a borracha e o solvente;  $V_0$  o volume molar do solvente [ $\text{cm}^3(\text{g}\cdot\text{mol})^{-1}$ ] e  $\rho$  é a densidade de ligações cruzadas em  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

A análise de densidade de ligações cruzadas médias também foi analisada por meio de uma outra técnica, a qual foi realizada por DMTA. Nesta, os dados foram retirados da curva do módulo de armazenamento para uma amostra de cada composto. A Equação adotada para esta técnica está baseada na teoria da elasticidade da borracha, como mostrado na Equação 4.

$$E_r = 3veRT \quad \text{Equação 4}$$

Sendo  $E_r$  o módulo de armazenamento na região elastomérica (MPa);  $ve$  é a densidade de ligações cruzadas médias ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ );  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta de referência (K), definida neste trabalho como 313 (K) (ROMANZINI *et al.*, 2015).

#### 4.4.4 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 100% dos compostos elastoméricos foram obtidos pelo ensaio de resistência à tração em um equipamento universal de ensaios Emic, modelo DL-2000, com uma velocidade de separação de garras de  $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  e com uma força de 20 kN, conforme ASTM 412-06. Foram utilizados 5 corpos de prova para este ensaio.

#### 4.4.5 Ensaio de resistência ao rasgamento

O ensaio da resistência ao rasgamento foi realizado em um equipamento universal de ensaios Emic, modelo DL-2000, de acordo com a norma ASTM D624-00. Foram utilizados 5 corpos de prova para este ensaio.

#### 4.4.6 Ensaio de deformação permanente a compressão

A deformação permanente a compressão (DPC) foi realizada segundo a norma ASTM D 395-03, após os corpos de prova permanecerem expostos ao calor em estufa, por 24 h, com uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , comprimidos 75%. O DPC foi calculado pela Equação 5. O teste foi realizado em triplicata.



$$DPC(\%) = \frac{(H_0 - H_i) \times 100}{(H_0 - H_e)} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo  $H_0$  a espessura inicial do corpo de prova (mm),  $H_i$  a espessura final do corpo de prova (mm),  $H_e$  a espessura do espaçador (mm).

#### *4.4.7 Ensaio de dureza*

O ensaio de dureza foi realizado em um durômetro Shore A, Teclock, modelo GS709 segundo norma ASTM D2240. Foram utilizados 10 corpos de prova para este ensaio.

#### *4.4.8 Ensaio de envelhecimento acelerado ao calor*

A resistência à tração dos compostos elastoméricos foi realizada após envelhecimento acelerado em estufa Erzinger Ind. Mec. Ltda (Brasil) com circulação forçada de ar, a 70°C pelo período de 7 e 14 dias, de acordo com a norma ASTM D573-04. Cinco corpos de prova foram expostos ao calor para cada tempo de retirada.

#### *4.4.9 Análise estatística dos resultados*

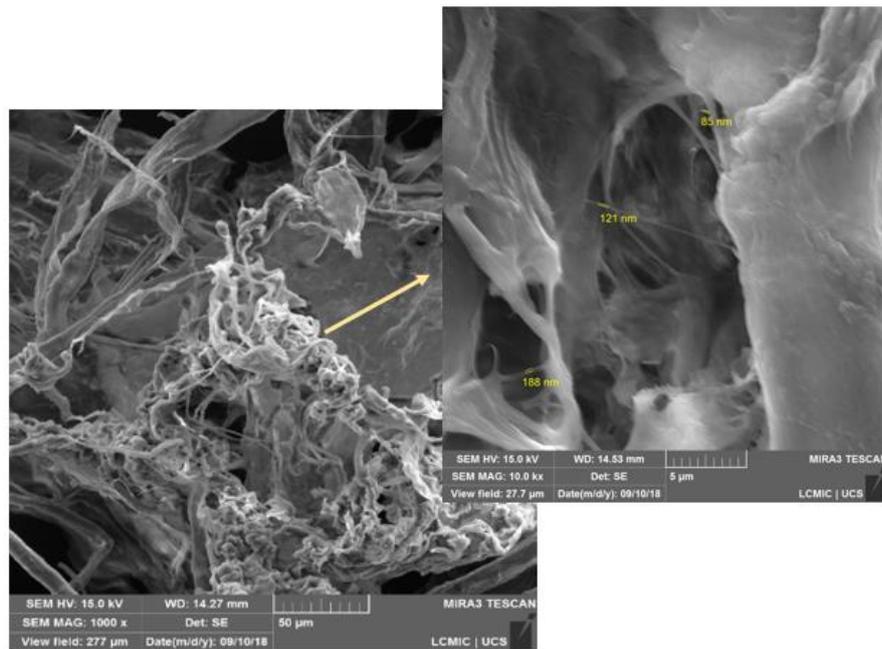
Todos os ensaios das propriedades mecânicas foram avaliados pela análise estatística ANOVA, a qual apresenta 95 % de confiabilidade, onde a análise visa verificar se existe uma diferença significativa entre as médias, e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente, assim se  $F_c > F$ , não é significativo, e se  $F_c < F$ , é porque existe uma influência significativa das variáveis avaliadas em questão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

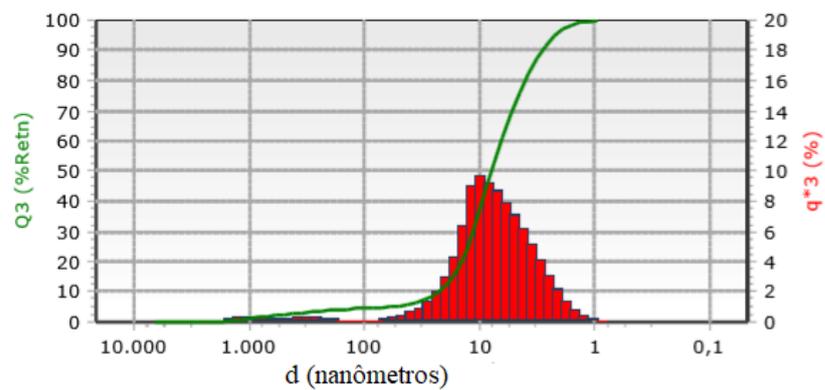
### 5.1 Caracterização da matéria-prima

#### 5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e dimensionamento de partícula

As micrografias no MEV, da celulose moída em moinho micronizador são apresentadas na Figura 17.



(a)



(b)

Figura 17 - Micrografia no MEV da (a) celulose com magnificação de 1000x e 10.000x (b) determinação de tamanho de partícula da suspensão de celulose por DSL.

Foi possível observar a formação de aglomerados na Figura 17(a) atribuído possivelmente a presença de grupos hidroxilas na celulose promovendo a formação de ligações de hidrogênios, originando fibras unidas. Esta constatação também foi evidenciada em estudos de Santos & Tavares, 2013. Com uma maior resolução 10.000x observou-se fibras alongadas da celulose com uma variação de diâmetro de 155 a 85 nm, o que demonstrou a possível presença de nanofibras na suspensão de celulose.

Na Figura 17(b), a análise de tamanho de partículas feita por DSL apresentou uma quantidade significativa de partículas com dimensões entre 1 e 100 nm, confirmando a presença de nanofibras na suspensão de celulose. Assim, denominando-se neste estudo a matéria-prima como celulose nanofibrilada (CNF).

### 5.1.2 Teor de Sólidos

O SBR látex apresentou um teor de sólidos de  $33,5 \pm 0,5\%$ , definido como base para cálculo de massa utilizado nas formulações. Na suspensão de CNF obteve-se um teor de sólidos de  $2,7 \pm 0,02\%$ , esse valor também foi utilizado para cálculo da massa de celulose moída das diferentes formulações propostas.

### 5.1.3 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

Na curva TG da celulose, Figura 18(a), foram observados dois eventos de perda de massa. O evento observado em temperaturas inferiores, iniciando com  $T_{onset}$  em 34 °C e  $T_{máx}$  em 52°C, com perda de massa de aproximada de 10%, foi associado a evaporação da água absorvida pela celulose durante o processo de moagem. Um segundo evento de perda de massa, com  $T_{onset}$  em 271 °C e  $T_{máx}$  em 337 °C foi atribuído desidratação da celulose via processo endotérmico seguido pela despolimerização térmica da celulose com uma perda de 75% em massa. De acordo com a literatura, ainda é evidenciado um terceiro evento de perda mássica, que ocorre em temperaturas superiores a 400 °C, foi atribuído a degradação da celulose em monômeros D-glucopiranoose. Estes eventos foram também evidenciados nos estudos de Teixeira *et al.*, 2011; Bian *et al.*, 2012; Ashori *et al.*, 2014.

Para o óleo de palma, Figura 18(b), foi observado um único evento de perda de massa com  $T_{onset}$  380 °C e  $T_{máx}$  418 °C. Para o óleo aromático, Figura 18(c) um único evento foi evidenciado, com  $T_{onset}$  269 °C e  $T_{máx}$  377°C (GUJEL, 2012).

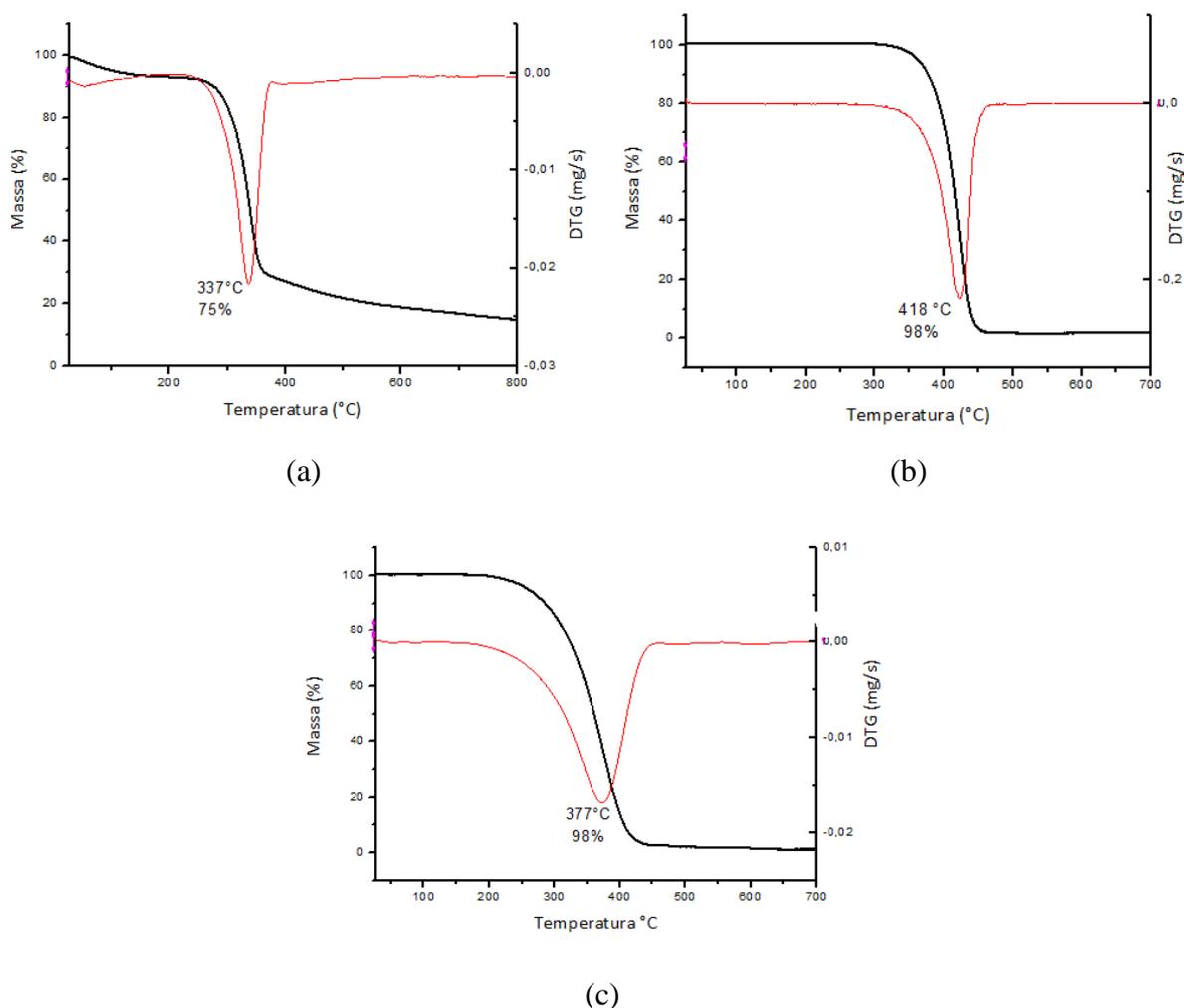


Figura 18 - Curva TG das amostras (a) celulose (b) óleo de palma (c) óleo aromático

A Figura 19 apresenta a caracterização térmica por DSC da suspensão de celulose com os óleos utilizados neste estudo (palma e aromático).

Foram observados dois eventos endotérmicos característicos de celulose na faixa de temperatura analisada. O primeiro evento endotérmico foi observado próximo a 70°C, resultante da evaporação da umidade absorvida pelas amostras e da acetona, contidos na mistura com a celulose. O segundo evento endotérmico com  $T_{onset}$  80°C e  $T_{endset}$  155°C (CEL/P) e  $T_{endset}$  160°C (CEL/A), foi justificado como um evento de fusão da celulose de acordo com estudos de Mandal & Chakrabarty, (2011).

Pode-se observar que as curvas DSC para as amostras (CEL/P e CEL/A) mostraram um comportamento semelhante, porém, as amostras com óleo de palma apresentam uma  $T_m$  em 135°C para CEL/P, inferior a  $T_m$  em 140°C para CEL/A (RESHMA *et al*, 2008). Esta diferença entende-se estar associada as diferentes estruturas químicas dos óleos.

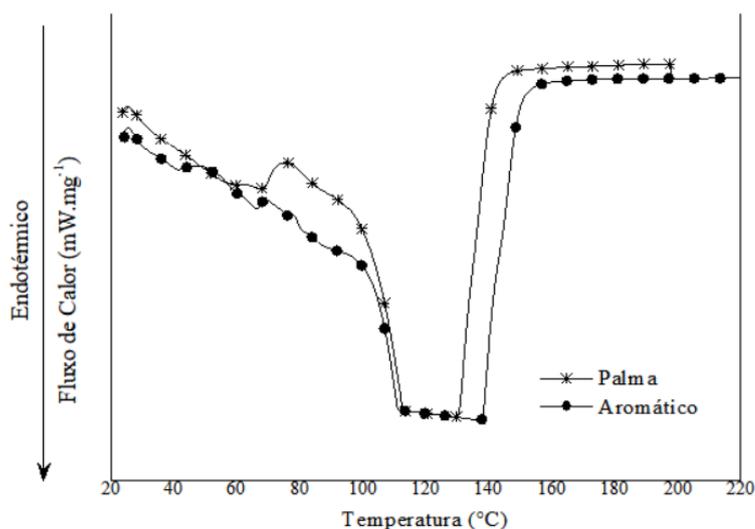


Figura 19 – Curva DSC da (a) CEL/P (b) CEL/A

#### 5.1.4 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

A análise realizada por FTIR das amostras de CNF, CEL/A e CEL/P está representada na Figura 20, e a Tabela 3, apresenta a frequência vibracional e a atribuição das amostras do estudo no FTIR.

Na Figura 20(a) pode-se evidenciar as bandas características de celulose em  $3336\text{ cm}^{-1}$  (estiramento O-H),  $2895\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H<sub>CH2</sub>),  $1641\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O),  $897\text{ cm}^{-1}$  (ligação glicosídica  $\beta$ -(1→4)) (TERINTE *et al.*, 2011).

A Figura 20(b) apresenta as bandas características do óleo aromático em  $2921\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H<sub>CH2</sub>),  $1464\text{-}1391\text{ cm}^{-1}$  (deformação de C-H<sub>CH2</sub>),  $558\text{ cm}^{-1}$  (deformação Ar-H).

A Figura 20(c) apresenta as bandas características do óleo de palma (principal componente sendo a oleína), evidenciadas em  $2918\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H<sub>CH2/CH3</sub>),  $2850\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H<sub>CH2/CH3</sub>),  $1731\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O),  $1470\text{ cm}^{-1}$  (deformação C-H<sub>CH2/CH3</sub>) e  $1171\text{ cm}^{-1}$  (estiramento do éster -COO-R) (OH *et al.*, 2005).

A Figura 20(d) apresenta as bandas características da mistura de CEL/A, evidenciadas em  $3344\text{ cm}^{-1}$  (estiramento O-H),  $2916\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H<sub>CH2</sub>),  $1694\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O),  $1366\text{ cm}^{-1}$  (deformação de C-H<sub>CH2</sub>),  $573\text{ cm}^{-1}$  (deformação Ar-H). (FAVERO, 2014).

A Figura 20(e) apresenta as bandas características da mistura de CEL/P, evidenciadas em  $3333\text{ cm}^{-1}$  (estiramento O-H),  $2850\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H<sub>CH2/CH3</sub>),  $1702\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O),  $1374\text{ cm}^{-1}$  (deformação C-H<sub>CH2/CH3</sub>),  $1036\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-O) (RODRIGUEZ, 2012).

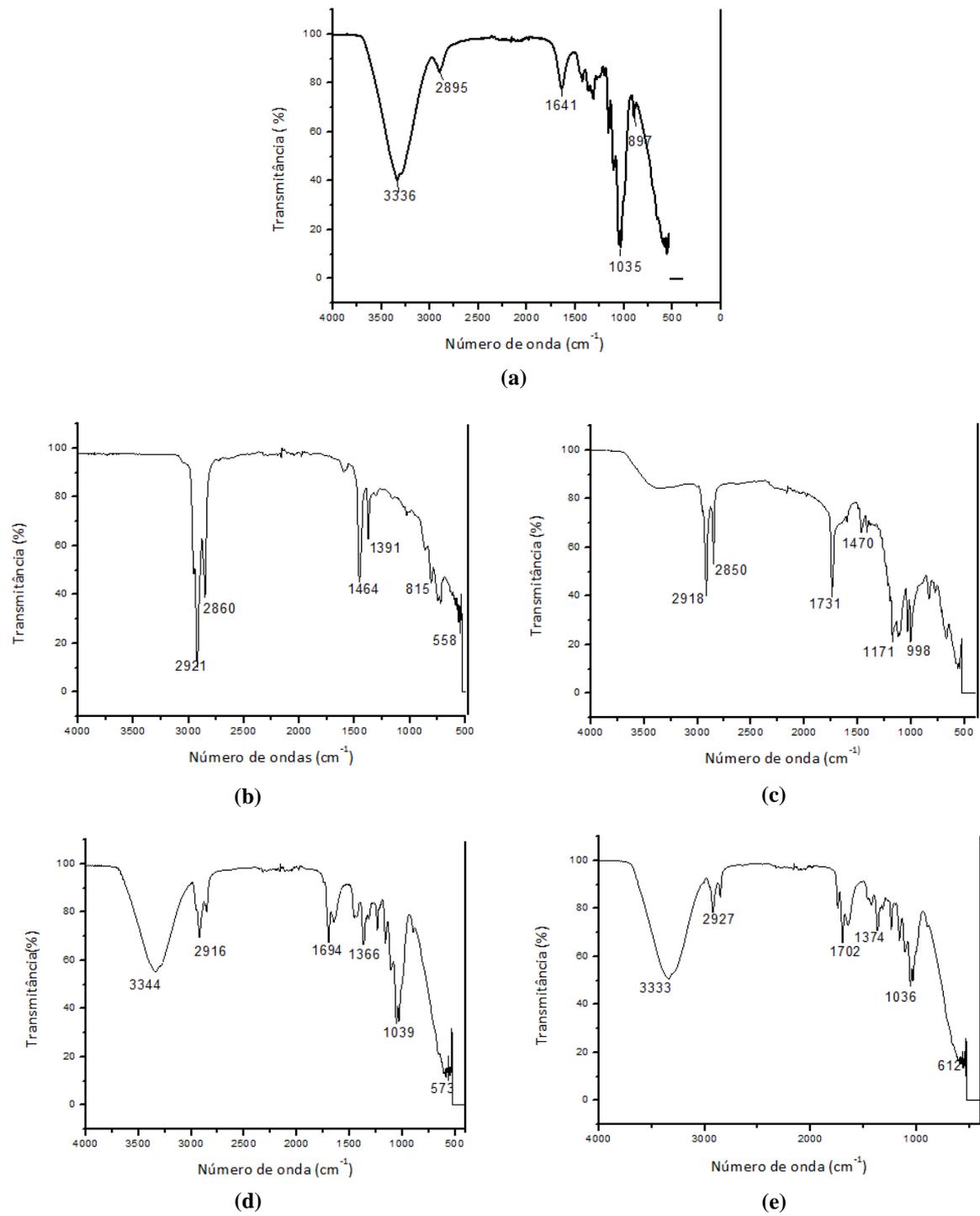


Figura 20 - FTIR - ATR da (a) suspensão de CNF, (b) óleo aromático (c) óleo de palma, (d)CEL/A (e) CEL/P

Tabela 3 - Frequência vibracional e a atribuição das amostras do estudo no FTIR.

Frequência Vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ )	CEL/A	CEL/P
	Atribuição	Atribuição
3750 - 3000	v (O-H)	v (O-H)
3000 - 2700	v (C-H)	v (C-H)
1900 - 1550	v (C=O)	v (C=O)
1475 -1000	$\delta$ (C-H)	$\delta$ (C-H)
1300 - 1000	-	$\delta$ (C-O-)
1000 - 650	$\delta$ (Ar-H)	-

v = Estiramento ou Vibração axial;  $\delta$  = Deformação ou Vibração angular; Ar = Aromático

## 5.2 Caracterização dos compostos elastoméricos

### 5.2.1 Propriedades reométricas

A Tabela 4 apresenta os resultados das propriedades reométricas para os compostos elastoméricos.

Tabela 4 - Propriedades reométricas dos compostos elastoméricos

Compostos	$t_{s1}$ (min)	$t_{90}$ (min)	$M_H$ (dN.m)	$M_L$ (dN.m)	CRI (dN.m)
SBR/CEL/P	8,0	18,4	29,3	12,1	9,6
SBR/CEL/A	6,7	15,4	31,9	13,2	11,5
SBR/CEL/NF/P	7,8	11,8	12,3	6,3	25,2
SBR/CEL/NF/A	9,5	15,4	13,3	6,7	17,1
SBR/NF/P	10,8	26,7	25,3	10,5	6,3
SBR/NF/A	12,5	19,7	15,0	6,8	13,8

$t_{s1}$  - tempo de segurança do processo;  $t_{90}$  - tempo ótimo de vulcanização;  
 $M_L$  - torque mínimo;  $M_H$  - torque máximo; CRI - índice de vulcanização

A incorporação da CNF na composição elastomérica em comparação ao negro de fumo, tende a aumentar o  $M_L$ ,  $M_H$ , principalmente pelo fato das CNF contribuírem para formar uma estrutura com uma maior rigidez, conferindo, desta forma, maior viscosidade ao composto. O torque mínimo ( $M_L$ ) é um indicativo de viscosidade do sistema.

Analisando o torque máximo ( $M_H$ ), indicativo rigidez, de propriedades mecânicas e de formação de ligações cruzadas, constatou-se resultados semelhantes ao  $M_L$ , com um aumento de  $M_H$  para as formulações com CNF em comparação as formulações com negro de fumo. De acordo com Napolitano *et al.* (2004), em estudo de compostos de NR com celulose tipo II, os compostos apresentaram um maior número de ligações cruzadas entre cadeias elastoméricas, tendendo a tornar o sistema mais rígido, melhorando assim, as propriedades mecânicas. No presente estudo, pode-se observar um resultado semelhante ao obtido pelos autores, com a formação de uma maior quantidade de densidade de ligações cruzadas nas formulações com a presença de CNF ( $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) em comparação as formulações com apenas negro de fumo ( $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ), valores estes apresentados na Figura 21, o que justifica o aumento de torque máximo das formulações com presença de nanofibrilas.

O aumento do  $M_L$  com a presença da CNF se justifica também pelo fato das fibras dificultarem a movimentação das cadeias elastoméricas de forma diferente dos agregados de negro de fumo. De acordo com Javadi *et al.* (2006), as partículas de negro de fumo apresentam dimensões em escala nano entre 10 nm a 600 nm. Para as partículas das CNF, além de partículas em dimensões nano, ela também apresenta partículas em escala micro (Figura 17).

O tempo de segurança ( $t_{s1}$ ) e o tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ), das amostras com a presença de CNF, SBR/CEL/P, SBR/CEL/A apresentaram valores menores quando comparados aos das amostras com negro de fumo, SBR/NF/P e SBR/NF/A, tendo assim o processo de vulcanização iniciando antes, e um tempo para vulcanização do composto menor. Estes tempos observados para as amostras são tempos usualmente adotados nas empresas transformadoras de artefatos elastoméricos. Tempos menores de segurança ( $t_{s1}$ ) e vulcanização ( $t_{90}$ ) são fundamentais para os processos nas empresas transformadoras de artefatos elastoméricos, uma vez que quanto menor, melhor, uma vez que implica em redução de custo de processo do produto.

Avaliando a influência da substituição dos óleos palma (P) e aromático (A), nos resultados de  $M_H$  e  $M_L$ , constatou-se uma pequena diferença em relação aos resultados das amostras SBR/CEL/P e SBR/CEL/A, sendo o óleo aromático o que conferiu menores valores para os tempos de vulcanização ( $t_{s1}$  e  $t_{90}$ ) e uma maior velocidade de vulcanização identificado pelo CRI.

Para o negro de fumo, com relação aos óleos plastificantes (SBR/NF/P e SBR/NF/A) considerando o  $t_{90}$  e o CRI, os valores são mais interessantes do ponto de vista de processo, contudo, os outros parâmetros apresentaram valores melhores para o óleo de palma.



O índice de velocidade de cura (CRI) é importante para aplicações industriais, pois quanto maior, menor será o custo associado do artefato, uma vez que permite que artefatos sejam processados em menor tempo, associados a um menor  $t_{90}$ . Considerando estes dois parâmetros realizados por DMA e por inchamento em tolueno, as formulações com as duas cargas, CNF e negro de fumo, (SBR/CEL/NF/P e SBR/CEL/NF/A) propiciaram os maiores valores, sendo maior para a formulação com a presença do óleo de palma.

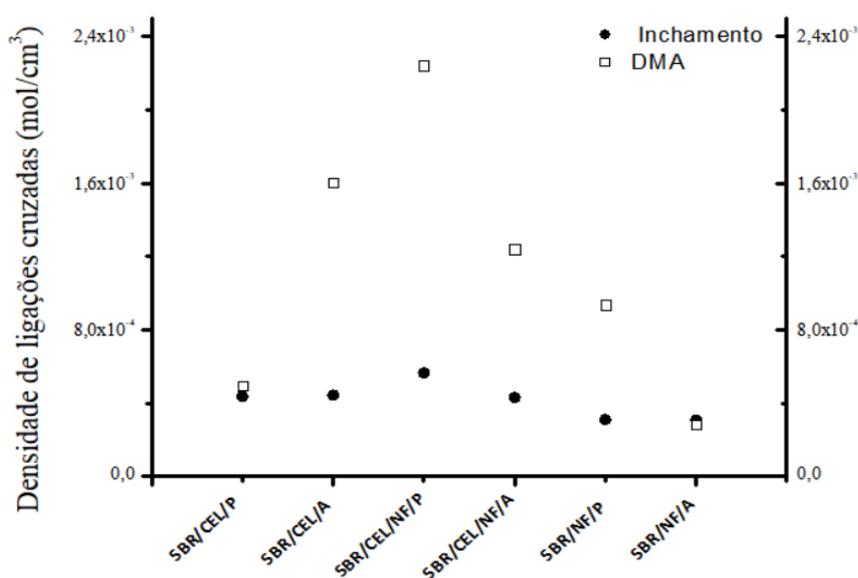


Figura 21 - Densidade de ligações cruzadas por DMA e por inchamento em tolueno

Considerando a relação entre o parâmetro de reometria ( $M_H$ ) e a densidade de ligações cruzadas, a análise da densidade de ligações cruzadas desta proposta foi realizada com o emprego de dois métodos distintos, o método de inchamento pelo uso de solvente e pela análise do módulo de armazenamento (DMA)(Figura 21).

Comparando os dois métodos utilizados para avaliar os resultados, constatou-se que os valores obtidos são diferentes, porém, o comportamento da variação entre as formulações mostrou-se similar nos dois métodos aplicados. O mesmo estudo foi realizado por Lee *et al.* (1994), utilizando os mesmos métodos para estimar as densidades de reticulação química da NR e SBR, ambos curados e não curados, e os autores obtiveram a mesma semelhança de comportamento entre os métodos, sendo assim, a análise por DMA, uma análise que pode ser usada com maior agilidade e conservação ao meio ambiente, tendo em vista a não utilização de solventes pode ser utilizada para avaliar a densidade de ligações cruzadas de forma comparativa, mas não absoluta.

Com base nos resultados obtidos, foi possível afirmar que as formulações com a presença da CNF apresentaram um maior valor de densidade de ligações cruzadas quando comparados aos das formulações com negro de fumo, este resultado confirma os já relatados para  $M_H$  e  $M_L$ , na reometria. De acordo com Cao *et al.* (2013), os autores evidenciaram uma interação entre a SBR e a nanocelulose, originando pontos de interação na cadeia elastomérica, consequentemente aumentando o número de densidade de ligações cruzadas. Na comparação entre os óleos plastificantes, o óleo de palma apresentou um melhor desempenho para as formulações com a presença de negro de fumo (SBR/NF/P).

### 5.2.2 Índice de inchamento dos compostos elastoméricos em gasolina e diesel

A Figura 22 apresenta os resultados do índice de inchamento dos compostos elastoméricos que foram submetidos à imersão em gasolina e no óleo diesel.

Observou-se que os compostos que contém CNF apresentaram um menor índice de inchamento quando comparados aos com negro de fumo. As amostras SBR/CEL/P e SBR/CEL/A obtiveram um índice de inchamento a gasolina similares 73,7% e 73,8% respectivamente, enquanto as amostras SBR/NF/P e SBR/NF/A apresentaram índices de 94,18% e 92,21%. Para aplicações onde requer a resistência a determinados solventes, a celulose apresentou um melhor desempenho.

No teste de inchamento realizado com óleo diesel, os resultados foram similares aos resultados obtidos no inchamento a gasolina. Isso se deve a uma melhor interação da carga com o elastômero SBR ou pela menor mobilidade entre as cadeias do elastômero devido presença das fibras no interior da rede formada pelas cadeias do elastômero impedindo o inchamento (BENDAHOU *et al.* 2010). SBR, quando vulcanizado, apresenta resistência a ácidos e bases diluídas, mas incham acentuadamente em meios apolares tais como, gasolina, óleos ou graxas. Devido a essa limitação, SBR não pode ser utilizado em aplicações que necessitem de resistência ao inchamento com solventes à base de hidrocarbonetos (*International Institute of Synthetic Rubber Producers*, 2004).

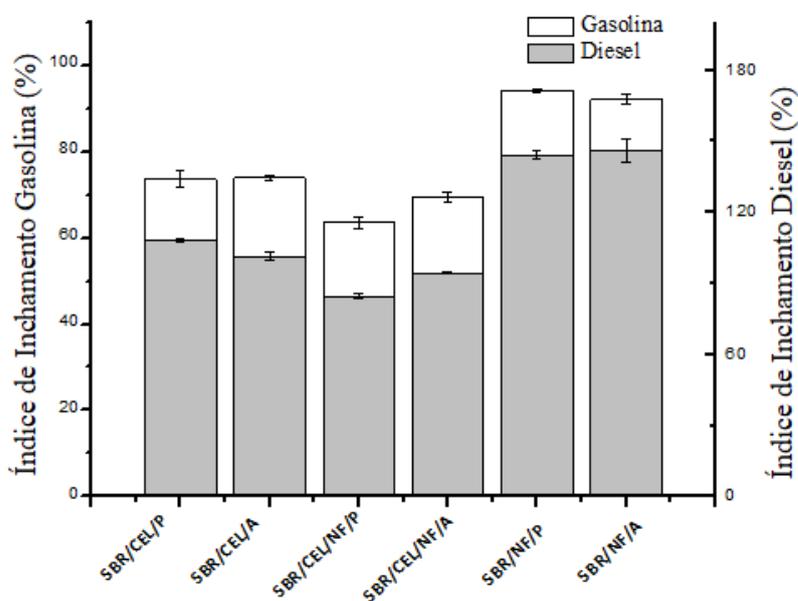
O inchamento da borracha se dá pela compatibilidade entre o solvente com a cadeia principal dos elastômeros e a rede de ligações cruzadas. Assim, o fato de o SBR ser de caráter apolar, e a gasolina e o diesel também serem de caráter apolar, ocorre o inchamento. (CORONADO *et al.*, 2014). Ressalta-se, porém, que a gasolina apresenta determinados % de álcool e de água, podendo assim, ter uma interação com as cargas pela presença de grupos polares nestas e, por consequência, apresentando valores superiores de inchamento das

amostras comparado aos resultados com óleo diesel. Na literatura, não foi possível identificar a relação entre a viscosidade dos solventes e a capacidade de inchamento de forma a possibilitar afirmar algo sobre esta diferença.

Os melhores resultados de inchamento nos solventes estudados foram obtidos com as formulações contendo as duas cargas (SBR/CEL/NF/A e SBR/CEL/NF/P). Este resultado está relacionado e confirma o obtido, para densidade de ligações cruzadas, da Figura 20, onde tem-se a formação uma rede e enrijece o sistema não possibilitando o processo de inchamento com a contribuição das duas cargas de diferentes naturezas e ocupação entre as cadeias. A formulação SBR/CEL/NF/P apresentou o menor índice de inchamento entre as amostras, mais um aspecto a se destacar para o emprego do óleo de palma.

Considerando os dados estatísticos apresentados na Figura 22, confirmou-se que as cargas de reforço tiveram influência significativa nos valores de inchamento tanto em gasolina como em diesel, conforme resultados analisados do *F<sub>crítico</sub>* ser menor que o *F*.

Em comparação as amostras com os diferentes óleos plastificantes, constatou-se que os plastificantes não mostraram diferença neste parâmetro – inchamento. Porém, devido ao óleo de palma ser constituído de quantidades iguais de ácidos graxos saturados e insaturados, os insaturados constituem-se de ácido oleico e o saturado de ácido palmítico, que são estruturas apolares, apesar do grupo terminal presente ser um ácido carboxílico, em ambos os ácidos e por consequência, poderiam ter interação com os combustíveis utilizados provocando o inchamento (COSTA *et al.*, 2010). O plastificante aromático também tem caráter apolar, podendo da mesma forma, interagir com os solventes utilizados. Contudo, pelos resultados obtidos, não ficou evidente a influência dos plastificantes no inchamento estatística apresentada.



ANOVA - Gasolina						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2334,15	5	466,83	203,52	3,62045E-11	3,11
Dentro dos grupos	27,53	12	2,29			
Total	2361,67	17				

ANOVA - Diesel						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	10101,87	5	2020,37	255,13	9,49023E-12	3,11
Dentro dos grupos	95,02705	12	7,92			
Total	10196,9	17				

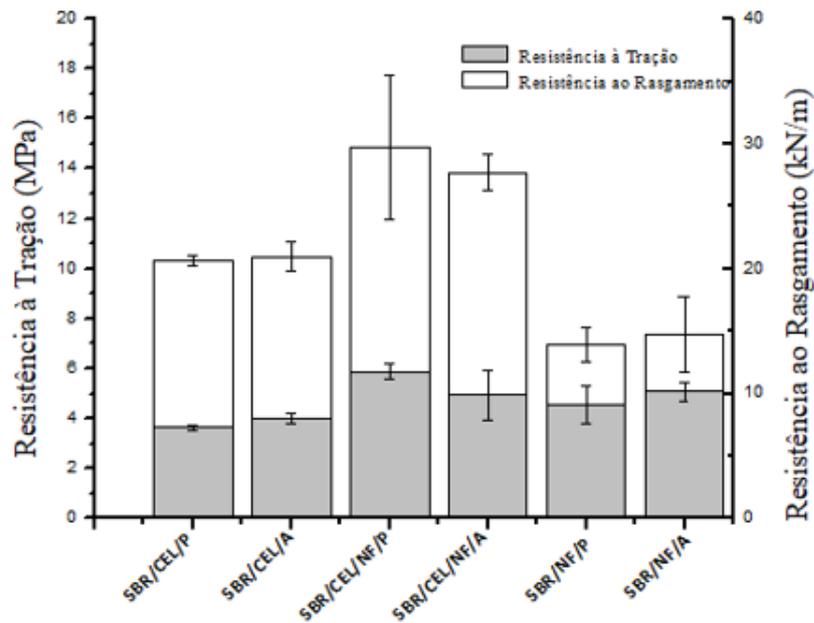
  

ANOVA – Comparação entre óleos						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,104017	1	0,104017	0,032925	0,864836835	7,708647
Dentro dos grupos	12,63693	4	3,159233			
Total	12,74095	5				

Figura 21- Resistência ao inchamento a gasolina e a diesel dos compostos elastoméricos e resultado da análise estatística realizada

### 5.2.3 Propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos

A Figura 23 apresenta resultados de resistência à tração e ao rasgamento dos compostos elastoméricos desenvolvidos.



ANOVA – Resistência à tração						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	16,15	5	3,23	10,19	2,50049E-05	2,62
Dentro dos grupos	7,61	24	0,32			
Total	23,77	29				

ANOVA – Resistência ao rasgamento						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1002,54	5	200,51	24,82	9,31E-09	2,62
Dentro dos grupos	193,85	24	8,08			
Total	1196,39	29				

ANOVA – Comparação entre óleos						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,03684	1	1,03684	1,87180575	0,208457886	5,317655
Dentro dos grupos	4,4314	8	0,55393			
Total	5,46824	9				

Figura 22 - Resistência à tração e resistência ao rasgamento dos compostos elastoméricos e resultados da análise estatística realizada

Considerando a resistência à tração dos compostos elastoméricos, constatou-se que as amostras SBR/NF/P, SBR/NF/A apresentaram um melhor resultado, com aproximadamente 25% mais resistência à tração do que as amostras com CNF. De acordo com Leblanc (2002) esta propriedade é favorecida pela capacidade da carga penetrar entre as cadeias do elastômero, sendo o negro de fumo uma carga com maior percentual de dimensões nano. Para as CNF serem efetivas, o tamanho de partícula deve ser inferior a 100 nm. Conforme a análise de tamanho de partículas das CNF, apresentada na Figura 17 do presente estudo, os resultados indicam alguns

tamanhos de partículas com valores superiores a 100 nm, não sendo 100% partículas no tamanho nano, o que justifica a uma menor resistência à tração das formulações com apenas CNF em comparação às com negro de fumo. Já para as formulações com a presença das duas cargas, a melhora nesta propriedade é relevante, o mesmo pode ser evidenciado pela análise estatística realizada pelo ANOVA, onde a alteração de cargas para a propriedade de resistência à tração mostrou valor de  $F_{crítico}$  superior a  $F$ , portanto, significativa.

Na resistência ao rasgamento, observou-se que as amostras SBR/CEL/P e SBR/CEL/A apresentam uma maior resistência, com aproximadamente 48% maior quando comparada a com SBR/NDF/P e SBR/NDF/A. De acordo com a literatura, Cao (2013), isso ocorreu devido a forma alongada, fibras da CNF que proporcionam uma maior resistência a ação e romper o corpo de prova sob ação de rasgo.

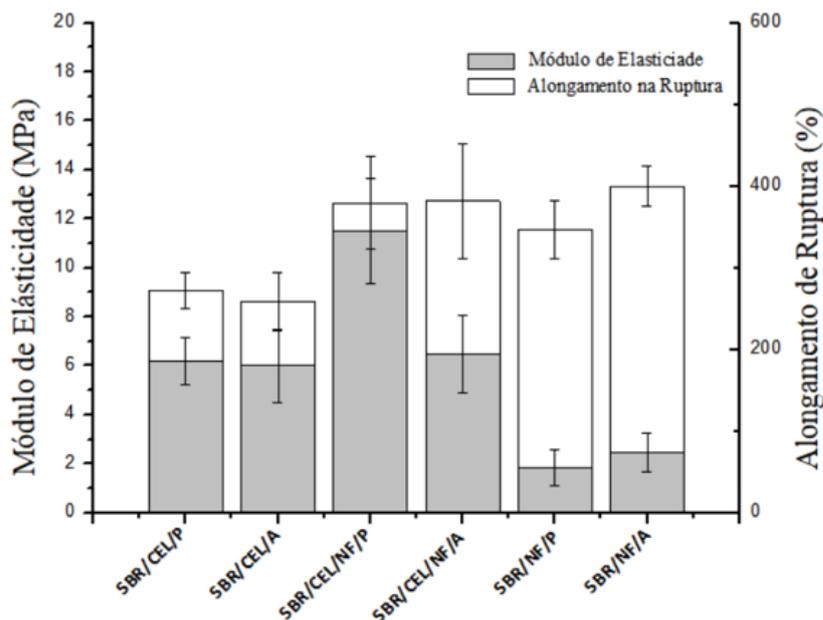
Considerando a influência dos plastificantes de palma e aromático nas propriedades mecânicas de resistência à tração e a resistência ao rasgamento, não se constatou diferença nas formulações conforme resultados obtidos pela análise estatística realizada pelo ANOVA.

Os resultados dos compostos elastoméricos em relação ao módulo de elasticidade e alongamento de ruptura, estão representados na Figura 24.

Com base nos estudos de Cao, *et al.*, 2013a, o qual utilizou em seu estudo nanocristais de celulose na composição de elastômero com NBR, o alongamento na ruptura dos compostos elastoméricos diminui se a carga apresentar morfologia de fibra, conferindo rigidez ao composto. Esta mesma rigidez dificulta a mobilidade das cadeias, o que implica em uma menor capacidade de deformação (alongamento).

A rigidez que a CNF (SBR/CEL/A, SBR/CEL/P) confere aos compostos promove maiores valores de módulo de elasticidade quando comparado as formulações com negro de fumo (SBR/NF/A, SBR/NF/P).

Considerando os resultados do presente estudo de torque máximo ( $M_H$ ) da Tabela 4, indicativo de densidades de ligações cruzadas estabelecidas, os maiores valores foram obtidos com as duas cargas juntas (CNF e NF), como consequência um alongamento na ruptura menor, isso ocorre, devido a capacidade das cargas se intercalarem entre as cadeias do elastômero, o que confere rigidez. Estas constatações foram confirmadas pela análise estatística realizada pelo ANOVA, a qual mostra que é significativa a análise entre as cargas.



ANOVA – Módulo de elasticidade						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>Fcrítico</i>
Entre grupos	357,83	5	71,57	37,35	1,46029E-10	2,62
Dentro dos grupos	45,99	24	1,92			
Total	403,82	29				

ANOVA – Alongamento na ruptura						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>Fcrítico</i>
Entre grupos	73402,96	5	14680,59	7,46	0,000241	2,62
Dentro dos grupos	47243,40	24	1968,47			
Total	120646,36	29				

ANOVA – Comparação entre óleos						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	97,46884	1	97,46884	27,433408	0,000785493	5,317655
Dentro dos grupos	28,4234	8	3,552925			
Total	125,8922	9				

Figura 23 - Módulo de elasticidade e alongamento na ruptura dos compostos elastoméricos e resultados da análise estatística realizada.

Para as formulações contendo as duas cargas de reforço, destacou-se o comportamento observado para a SBR/CEL/NF/P com elevado módulo de elasticidade e alongamento na ruptura similar às composições com negro de fumo como carga. Esta formulação apresentou, na Tabela 4, o maior valor de CRI entre todas, o que implica em um menor custo associado a produção do artefato, uma vez que permite que eles sejam processados em menor tempo, além da substituição parcial do negro de fumo, dentre as cargas utilizadas, a de maior custo. Cabe ressaltar que a celulose desta proposta vem de aparas da indústria do papel.

O óleo de palma, para esta formulação com as duas cargas, SBR/CEL/NF/P, apresentou melhor desempenho que o aromático, conforme comprovado pela análise estatística realizada pelo ANOVA como significativo.

Sharma e Kundu, 2006, estudaram polímeros com óleos naturais, e observaram que a maioria dos óleos naturais são ésteres de triglicerídeos de ácidos graxos e que ésteres com massa molar maior podem ser apolares, o que justificaria uma melhor interação do elastômero (SBR) utilizado neste estudo, ter uma melhor interação com o óleo de palma.

Os resultados do módulo de elasticidade estão associados a maior rigidez e a densidade de ligações cruzadas, o que confirma os resultados discutidos anteriormente na reometria (Tabela 4) e na análise de densidade de ligações cruzadas (Figura 21), onde as formulações com a presença de CNF apresentam melhor desempenho quando comparadas as formulações com apenas a presença de negro de fumo como carga.

O resultado da análise estatística deu significativo para o tipo de carga na propriedade de módulo de elasticidade e alongamento de ruptura em relação resultados obtidos de *Fcritico* e *F*.

A Figura 25 apresenta os resultados da propriedade de dureza e deformação permanente à compressão dos compostos elastoméricos desenvolvidos.

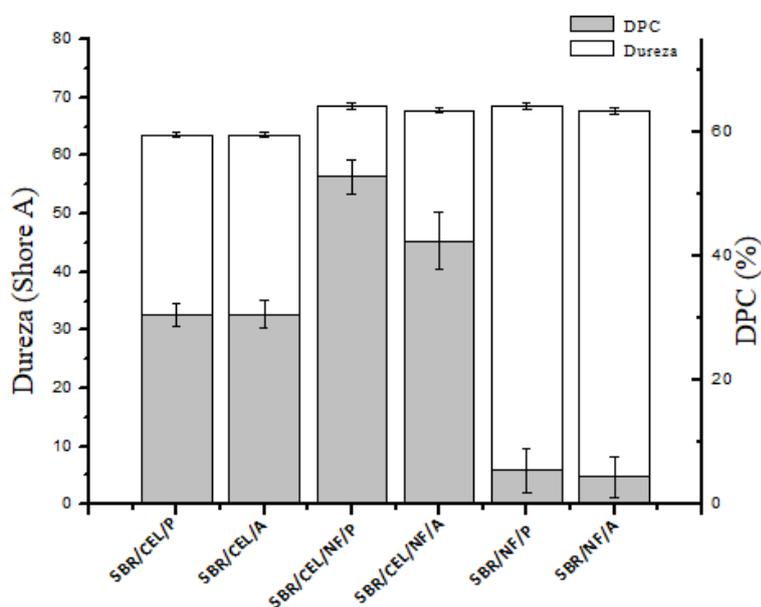
Em relação a propriedade de dureza, as formulações com a presença de CNF apresentaram um valor de dureza inferior as amostras com negro de fumo, comprovado pela análise estatística. Os agregados de negro de fumo, dado o seu tamanho de partícula, em maior percentual em escala nano, intercalam entre as cadeiras do elastômero conferindo um valor maior de dureza ao composto, como evidenciado anteriormente na Figura 23 na resistência à tração (LEBLANC, 2002). Além do mais, o negro de fumo possui dureza superior a CNF (ORION ENGINEERED CARBONS, 2019). As formulações com a presença das duas cargas apresentaram comportamento similar as formulações com negro de fumo, justificado pelo já descrito anteriormente da possibilidade das cargas se acomodarem entre as cadeias diminuindo o volume livre.

A avaliação realizada com ferramenta da análise estatística ANOVA mostrou que é significativa a mudança de cargas nas amostras, porém para os óleos plastificantes não foi significativo.

Na avaliação da deformação permanente à compressão, os compostos produzidos com CNF apresentaram uma maior deformação permanente a compressão, deformando em até 52%, enquanto as amostras com negro de fumo apresentaram DPC de 4%. De acordo com Mostafa *et al.* (2009), que estudou o comportamento do negro de fumo na NBR e na SBR, isso ocorreu



pelo fato do negro de fumo ter uma estabilidade térmica superior a carga teste deste estudo, a CNF (Figura 18), além de ter como origem a decomposição térmica por combustão como processo de produção (OK *et al.*, 2018). Outro aspecto a ser discutido é o fato das amostras CNF apresentarem maior número de ligações cruzadas, e conseqüentemente uma maior quebra destas durante o tempo de exposição ao calor, 70°C, por 24h, fazendo com que não ocorra uma recuperação das dimensões da peça após o alívio da compressão. Além disso, como já dito, deve-se levar em consideração que a celulose tem uma estabilidade térmica inferior ao negro de fumo,  $T_{máx}$  de 337°C para a celulose (Figura 18) e  $T_{máx}$  de 500°C para o negro de fumo conforme estudo de Lodi *et al.* (2019).



ANOVA – Dureza						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1100,40	5	220,08	792,29	9,52079E-36	2,48
Dentro dos grupos	10	36	0,28			
Total	1110,40	41				

ANOVA - DPC						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5706,1	5	1141,23	75,13	1,23942E-08	3,11
Dentro dos grupos	182,3	12	15,19			
Total	5888,41	17				

ANOVA – Comparação entre óleos						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0	1	0	0,00	1	4,747225347
Dentro dos grupos	3,428571	12	0,285714286			
Total	3,428571	13				

Figura 24 - Dureza e deformação permanente à compressão dos compostos elastomérico e resultados da análise estatística realizada.

Na análise dos óleos plastificantes, só foi possível evidenciar diferenças no DPC dos compostos com as duas cargas presentes, tendo nesses, pelos valores observados, uma influência maior na estabilidade térmica pela presença da celulose. Porém, pela análise estatística feita pela ANOVA, a diferença dos óleos não foi significativa considerando  $F_{\text{critico}} > F$ .

#### 5.2.4 Envelhecimento acelerado ao calor dos compostos elastoméricos

Os resultados da resistência à tração antes e após o envelhecimento acelerado sob calor por 7 e 14 dias estão apresentados na Figura 26.

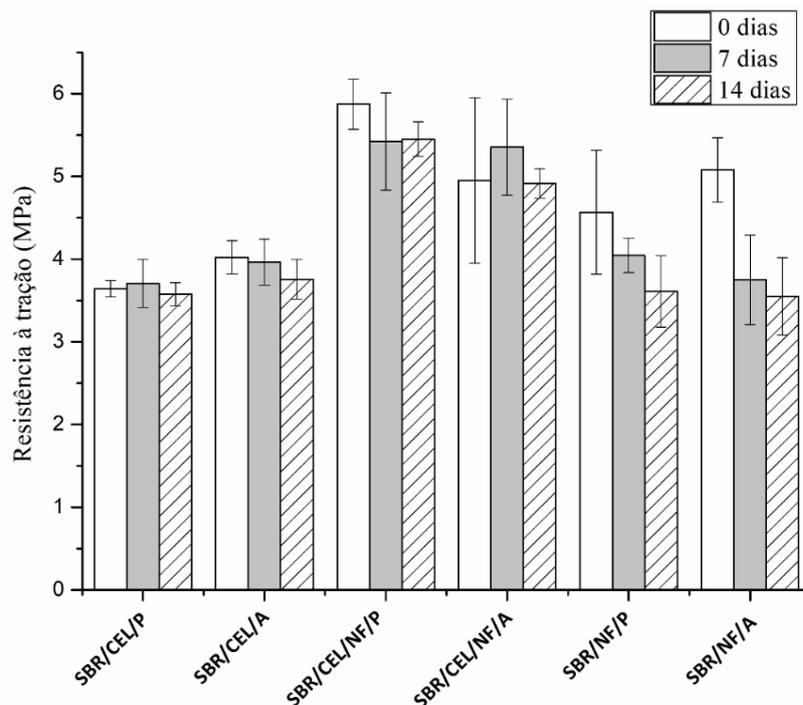


Figura 25 - Resistência à tração antes e após o envelhecimento acelerado ao calor por 7 e 14 dias.

Foi possível observar que os resultados da propriedade de resistência à tração diminuíram com o passar dos dias sob o envelhecimento acelerado ao calor. Todas as formulações do estudo tanto com CNF como as com de negro de fumo apresentam perda de propriedade de resistência à tração.

Estudo realizado por Moon *et al.* (2018), o qual analisou o comportamento do envelhecimento de misturas de NR/BR usando diferentes métodos de envelhecimento, encontrou resultados similares, e justificou a redução de resistência das amostras em relação a

resistência à tração, pelo fato das amostras que foram submetidas ao envelhecimento ao calor, sofrerem mudanças em sua composição química e conseqüentemente afetando o desempenho de suas propriedades mecânicas. No presente estudo, a perda de propriedade após envelhecimento acelerado ao calor pode ser atribuído a menor estabilidade térmica da celulose aliada a cisão de ligações cruzadas pelo calor, essas maiores nos compostos com celulose, e dependendo da rigidez que estas conferem ao sistema, evitam a dissipação de calor e podem impedir a regeneram em novas ligações cruzadas, levando a perda de propriedade.

O comportamento das ligações cruzadas pela presença do calor pode ser observado na Figura 27.

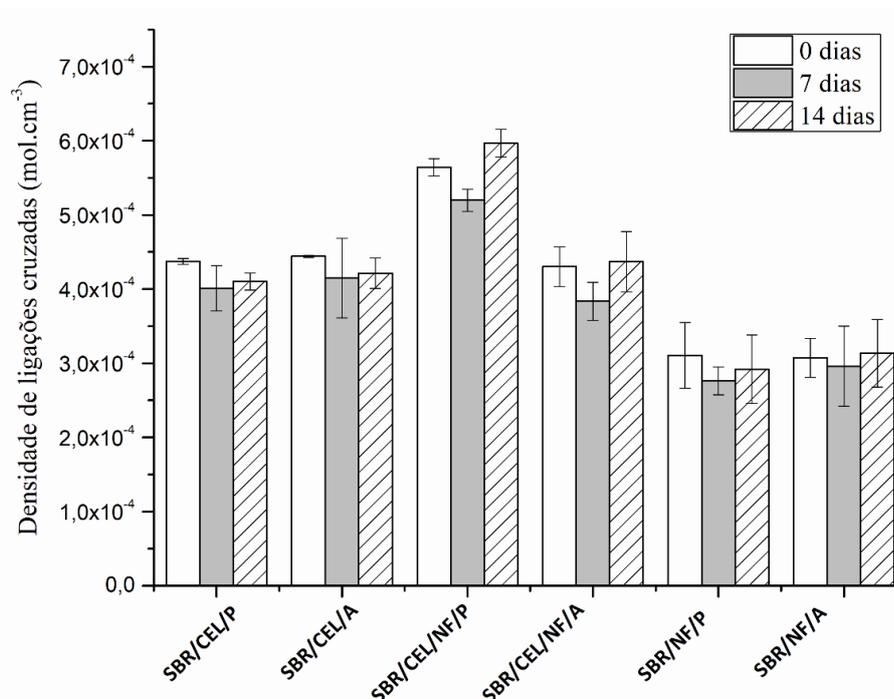


Figura 27 - Densidade de ligações cruzadas antes e após o envelhecimento acelerado ao calor por 7 e 14 dias

Com base nos resultados obtidos, foi possível afirmar que a quantidade de densidade de ligações cruzadas das amostras diminuiu com o passar do tempo, tanto nas amostras com a presença do negro de fumo como as com CNF. Exceto para as que contém as duas cargas. Além da cisão de cadeia já comentada, de acordo com Deiru e Bhowmick (2003), o enxofre muda com o tempo e a temperatura de envelhecimento pode influenciar nas ligações. Como pode-se observar, as amostras com a presença de negro de fumo sofrem uma menor alteração, devido ao negro de fumo ter uma estabilidade térmica superior devido à sua origem.

Quanto aos óleos, avaliando a composição com duas cargas e óleo de palma, observou-se uma perda com 7 dias, cisão de cadeias e regeneração das mesmas constatado no resultado com 14 dias. Com o óleo aromático, a propriedade melhora com 7 e 14 dias, evidenciando uma resistência maior ao calor comparando os óleos. Observou-se na amostra com negro de fumo um comportamento semelhante de melhora da propriedade com o envelhecimento para a formulação com o aromático.

A análise de dureza das formulações dos compostos elastoméricos após o envelhecimento está representada na Figura 28.

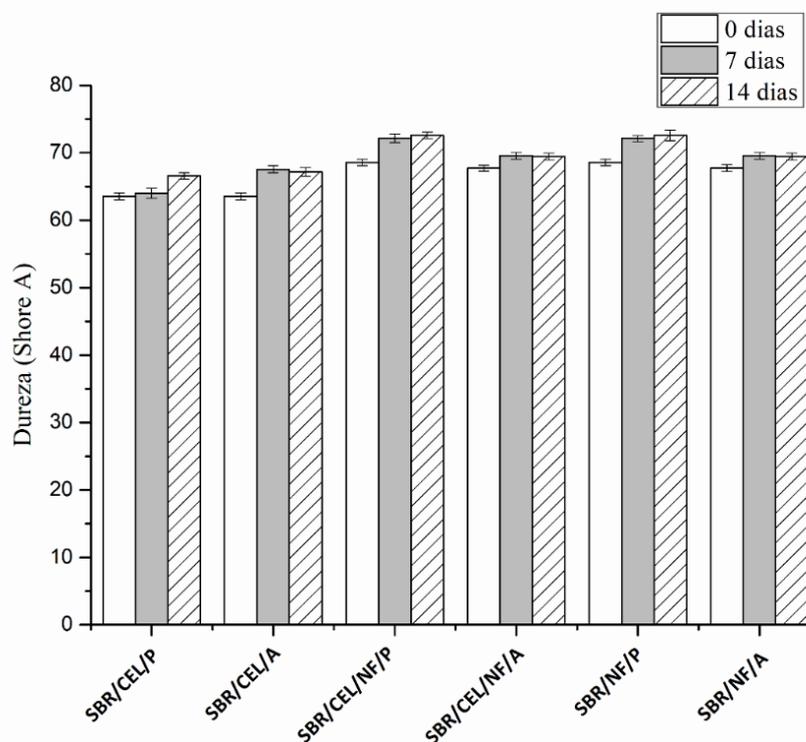


Figura 26 - Dureza antes e após o envelhecimento acelerado ao calor após 7 e 14 dias

Pode-se observar que a dureza das amostras expostas ao calor apresentaram um aumento de dureza com 7 e 14 dias. Embora as amostras tenham resultados diferentes, elas apresentaram o mesmo comportamento em relação aos resultados obtidos anteriormente, as formulações com a presença do negro de fumo, mesmo sendo expostas ao calor continuam desempenhando uma melhor função quando comparadas com as formulações com CNF.

Segundo Choi *et al.* (2005) a borracha endurece quando exposta a luz solar e ao oxigênio, sendo assim o composto elastomérico que é submetido ao envelhecimento ao calor, tende a ficar endurecido pelo fato da perda de sua capacidade de amortecimento.

Observou-se que para os compostos com negro de fumo e óleo aromático SBR/CEL/NF/A e SBR/NF/A, as diferenças entre o antes e o depois para a propriedade de dureza foram menores comparado com os compostos com CNF e óleo de palma.

Considerando os resultados de envelhecimento ao calor deste estudo as amostras com negro de fumo apresentaram desempenho melhor nas propriedades avaliadas comparado a CNF, sendo essa menos estável termicamente.

## 6 CONCLUSÃO

---

Este estudo tinha como objetivo produzir e caracterizar compostos de SBR reforçados com CNF e negro de fumo, bem como, avaliar a influência de diferentes óleos plastificantes, aromático e palma, nas propriedades dos compostos. As principais conclusões encontram-se a seguir apresentadas.

Com relação as caracterizações da matéria-prima, pode-se observar que é possível obter dimensões nano e micro para a celulose pelo processo de moagem adotado, contudo, a rota tecnológica adotada de centrifugação e sonificação pode ter promovido a formação de aglomerados de celulose, uma vez que utilizou-se a troca de solvente para redução da quantidade de água da suspensão. Contudo, a rota de centrifugação e sonificação com a inserção dos óleos à celulose, possibilitou a redução de elevada quantidade de água do sistema, favorecendo o processo de coagulação, secagem e incorporação aos demais componentes da formulação. A CNF é menos estável do ponto de vista térmico que o negro de fumo pela TG.

Com relação ao emprego da CNF em substituição ao negro de fumo para as propriedades reométricas,  $ts_1$ ,  $t_{90}$  e  $M_H$ , a CNF apresentou valores mais significativos para estes parâmetros. Quanto ao CRI, os melhores valores são obtidos com a combinação das duas cargas. Para os plastificantes, a reometria não possibilita concluir a respeito da influência desses.

Com relação a influência (CNF) em substituição ao negro de fumo nas propriedades térmicas e mecânicas dos compostos elastoméricos conclui-se que as composições com CNF apresentam uma melhora em relação a densidade de ligações cruzadas, índice de inchamento em gasolina e diesel, resistência ao rasgamento, módulo de elasticidade, além de apresentar um comportamento semelhante na propriedade da dureza. As propriedades com CNF que não obtiveram melhores resultados foram a resistência à tração, alongamento de ruptura e deformação permanente à compressão. Para os compostos com as duas cargas, obteve-se uma melhoria para todas as propriedades mecânicas avaliadas neste estudo, o que torna a combinação das cargas utilizadas eficiente.

Com relação aos diferentes plastificantes, óleo de palma e aromático, conclui-se que não houve uma diferença significativa na questão da substituição, sendo que em algumas propriedades, como em módulo de elasticidade, o óleo de palma mostrou-se superior em relação ao óleo aromático, o que vem ao encontro aos objetivos da proposta de emprego de componentes de fonte renovável com manutenção de propriedades que o óleo aromático propicia aos compostos.

Com relação as propriedades mecânicas dos compostos após exposição do envelhecimento ao calor, conclui-se que as amostras expostas ao calor sofrem mudanças químicas em sua estrutura, mudanças químicas estas associadas a ação do calor, o que levou a perda de propriedades mecânicas mais acentuada para os compostos com celulose dado a sua menor estabilidade térmica também. A dureza foi a única propriedade que se manteve após o envelhecimento acelerado ao calor.

## REFERÊNCIAS

---

- ABRAHAM, E. et.al. Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex. **Journal of Applied Cellulose**. v.20, p.417-427, 2013.
- ALCANTARA, A. F.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. Misturas BR/SBR: propriedades mecânicas em função do modo de preparo. **Polímeros**. vol.14 no.4 São Carlos, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282004000400015>
- and carbon dioxide by means of x-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate**
- ASTM D 2084: Standard test method for rubber property-vulcanization using oscillating disk meter, EUA, 2006.
- ASTM D 2240: Standard test method for rubber property: durometer hardness. West Conshohocken: ASTM, 2002.
- ASTM D 3185: Standard test methods for rubber – evaluation of SBR (Styrene-Butadiene Rubber) including mixtures with oil, EUA, 2006
- ASTM D 395 B: Standard test methods for rubber property – compression set under constant deflection in air, EUA, 2003.
- ASTM D 412: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – tension, EUA, 2006.
- ASTM D 573: Standard test method for rubber – deterioration in an air oven, EUA, 2004
- ASTM D 624: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000
- BELLOTE, A.F.J.; SILVA, H.D.; FERREIRA, C. A.; ANDRADE, G.C. Resíduos da indústria de celulose em plantios florestais. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 37, p. 99-106, Jul./Dez. 1998.
- BENDAHOU, A.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. **European Polymer Journal**. v. 46, p. 609–620, 2010.
- BRANDALISE, R. N.; ZATTERA A. J.; FERRARI M. D.; TZUR A. (2019). Compostos elastoméricos com fibras de celulose, processo de obtenção dos mesmos e uso dos compostos e das fibras de celulose. **Patente de Invenção**. INPI, BR 10 2019 011629 3, Brasil.
- BRANDALISE, R. N.; CELESTINI, V.; ZATTERA, A. J. ; TZUR, A. . Composição elastomérica com fibra de celulose em escala nanométrica e processo de obtenção de uma



- composição elastomérica. 2015, Brasil. Depósito: Universidade de Caxias do Sul. BR10201502402. Depósito PCT: 17/09/2015
- CAO, X.; XU, C.; WANG, Y.; LIU, Y.; LIU, Y.; YUKUN, C. New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber. *Polymer Testing*. v. 32, p.819-826, 2013a.
- CAO, X.; XU, C.; YUHONG, L.; YUKUN, C.; Preparation and properties of carboxylated styrene-butadiene rubber/cellulose nanocrystals composites, **Carbohydrate. Polymers**. v.92, p.69–76, 2013.
- CARLI, L. N.; BONIATTI, R.; TEIXEIRA, C. E.; NUNES, R. C. R.; CRESPO, J. S. Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. **Materials Science and Engineering**. v. 29, p. 383–386, 2009.
- 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. 243250.
- CHOI JH, et al. Heat aging effects on the material property and the fatigue life of vulcanized natural rubber, and fatigue life prediction equations . *J. Mech. Sci. Technol*. V. 19 : p. 1229-1242. 2005.doi: 10.1007 / BF02984044
- COELHO D.B, ROBERTA M. MARIANO R.M, ZINE C.L.G, NUNES R.C.R, VISCONTE L. L.Y. Misturas NR/SBR: **Influência da Ordem de Adição dos Aditivos da Mistura e do Tipo de Carga sobre Propriedades Mecânicas**. 2011. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ – RJ. Disponível em; [http://www.scielo.br/pdf/po/2011nahead/aop\\_0631.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/2011nahead/aop_0631.pdf). Acessado em: 18 de Jan 2019. compound: Part II. **Polymer Testing**, v. 27, p. 277-283, 2008.
- COSTA, E,C. et al. Influência da Composição Química do Óleo no Processo de Purificação dos Ésteres Etílicos da Etanolise dos Óleos de Palma e Buriti. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleagionosas, óleos, gorduras e Biodiesel.2010. Belo Horizonte, MG.
- DASGUPTA, S. *et.al*. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber. **Polymer Testing**, v. 27, p. 277–283, 2008.
- DEURI AS, BHOWMICK AK Envelhecimento de borracha EPDM. *Appl. Polym*. 1987; v.34 : p.2205–2222. 1987. doi: 10.1002 / app.1987.070340613

- FAVERO, D. Obtenção de micro e nanocelulose para preparação de membranas poliméricas como barreira seletiva. 2014. Tese (Programa de pós-graduação em engenharia e ciência dos materiais) -Universidade de Caxias do Sul- Caxias do Sul/RS.
- FERRARI, M. D. et al. Produção e caracterização de biochar de pinus elliotti como carga de reforço em compostos elastoméricos. In: Congresso Brasileiro de Química, 57., 2017, Gramado. Anais, Gramado, RS: SBQ, 2017.
- GOMES, A.; MATUSO, T.; GODA, K. and OHGI. .. Development and effect of álcali treatment on tensile properties of curaua fiber green composite. **Composites Part A** 38:1811–20, 2007.
- GRISON, E.C.; BECKER, E.; SARTORI, A.; **Borrachas e seus aditivos: componentes, influências e segredos**. Ed.1ª. Porto Alegre: Suliani Letra e Vida, 2010.
- GUJEL, A.A. *et al.*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*. v. 53, p. 1119–1123, 2014.  
<http://dx.doi.org/10.5254/1.3538716>.
- INTERNACIONAL CARBON BLACKASSOCIATION. Disponível em;  
<http://www.carbon-black.org>. Acessado em: 25 de maio de 2019.
- INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS - "Emulsion styrene-butadiene rubber (E-SBR)", *Worldwide Polymers*, Houston, 2004.
- ISMAIL. H, ANUAR, H. Palm oil fatty acid as an activator in carbon black filled natural rubber compounds: dynamic properties, curing characteristics, reversion and fatigue studies. **Polymer Testing**, v. 19, p. 349–359, 2000.
- JAVADI, A; SOLTANIEH, M; SAHEBDELFAH, S; BASTANI, D; JAVADI, K; Estimation of temperature and residence time of carbon black oil furnace industrial reactors. In: ASME INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS, 2006, Chicago. Anais, Chicago, pp. 69-77. doi:10.1115/IMECE2006-15671
- 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.
- KARGARZADEH, H.; HUANG, J.; LIN, N.; AHMAD, I.; MARIANO, M.; DUFRESNE, A.; THOMAS, S.; GAŁĘSKI, A. Recent Developments in Nanocellulose-based Biodegradable Polymers, Thermoplastic Polymers, and Porous Nanocomposites.

- Progress in Polymer Science**. 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008>
- KUMAGAI, A. et al. Properties of natural rubber reinforced with cellulose nanofibres based on fiber diameter distribution as estimated by differential centrifugal sedimentation. **Internacional Journal of Biological Macromolecules**, v 121, p. 989-995, 2019. Elsevier
- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers** v. 90, p. 735-764, 2012. Elsevier  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
- LEÃO, R. M. **Análise ambiental e técnica para a obtenção de nanocristais de celulose de bagaço da cana-deaçúcar aplicados em nanocompósitos**. 2016. Dissertação (Doutorado) –Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2016.
- LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 627-687, 2002.
- LEE, K. Y. et al. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*. v. 105, p.15-27, 2014. Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.08.032>
- LEE, S., PAWLOWSKY, H., & CORAN, A. Y. Method for estimating the chemical crosslink densities of cured natural rubber and styrene-butadiene rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 67(5), 854-864, 1994.
- LIMA, L.H.B. **Influência da metodologia de incorporação de cargas de reforço sobre as propriedades finais de compósitos elastoméricos de borracha natural/argila**. 2013. Dissertação (Graduação) - Instituto de Química, Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2013.
- LINS, L. et al. Study on the impact of graphene and cellulose nanocrystal on the friction and wear properties of SBR/NR composites under dry sliding conditions. *Wear*, v.414-415, p. 43-49, 2018. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.07.027>
- LODI, P.C., BUENO, B.S., AND ZORNBERG, J.G. “Evaluation of the Degradation of HDPE and PVC Geomembranes using Thermogravimetric Analyses.” *Ibero-American Journal of Polymers*, v. 10, n. 2, p. 110-118, 2009.
- LUNZ, J.N *et al*. Otimização do processo de obtenção de nanocelulose a partir da fibra de curauá.2011. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão/SP.

- MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*. v. 86, p. 1291– 1299, 2011.
- MANOHARAN P; NASKAR, K. Eco-Friendly Composites Derived from Naturally Occurring Molecules in Promoting Dispersion of Nanosized Silica Particulates. *Polymer Composites*, p. 1-13, 2018.
- MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**, Manole, Barueri, SP (2005).
- MOON, B. et al. Study on the Aging Behavior of Natural Rubber/Butadiene Rubber (NR/BR) Blends Using a Parallel Spring Model. *Polymers*, v. 10, n. 658, p. 1-10, 2018.
- MOSTAFA, A.; ABOUEL-KASEM, A.; BAYOUMI, M.R.; EL-SEBAIE, M.G. Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds. **Materials and Design**. v. 30, p. 1561–1568, 2009.
- NAGDI, KHAIRI, *Manuale della Gomma, Tecniche Nuove*, 1987
- NAPOLITANO, B. A *et al.* Compósitos de Borracha Natural ou Policloropreno e Celulose II: Influência do Tamanho de Partícula. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº 4, p. 223-229, 2004
- NEVES, R.M.; LOPES, K.S.; ZIMMERMANN, M.G.V.; POLETTO, M. & ZATTERA, J.A. Cellulose Nanowhiskers Extracted from Tempo-Oxidized Curaua Fibers. **Journal of Natural Fibers**, p. 1-12, 2019.
- NEVES, R.M. Produção e caracterização de nanocompósitos expandidos de poliestireno, reforçados com nanofibras e *nanowhiskers* de celulose obtidas a partir da fibra de curauá. 2016. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul- Caxias do Sul/RS.
- NUNES, R. C. R. Rubber nanocomposites with nanocellulose. **Progress in Rubber Nanocomposites**. C. 13, p. 494, 463-. 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00013-9>
- OH, S. Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide.
- OK, Yong Sik; TSANG, Daniel C. W.; BOLAN, Nanthi; NOVAK, J. M. *Biochar from biomass and waste: fundamentals and applications*. 1 ed. P. 445. Amsterdam: Elsevier, 2018.

- OKSMAN, K. High quality flax fibre composites manufactured by the resin transfer moulding process. **J Reinf Plast Compos.** V.20(7), p. 621-627, 2001.  
<https://doi.org/10.1177/073168401772678634>
- OLIVEIRA, L. M., CORREIA, C. A , VALERA, T. S. Caracterização do nanocompósito de borracha natural e nanocelulose. 2016. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, RN
- ORNAGHI JR., *et al.* Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, p. 887-896, 2010.
- ORION CARBONS. Disponível em; <https://www.orioncarbons.com>. Acessado em: 25 de maio de 2019.
- ORION Engineered Carbons. What is Carbon Black?. 2019. Disponível em: <https://www.orioncarbons.com/carbon-black>. Acesso em:22 mar. 2019.
- PACHECO, E. P. et al. Thermoplastic Starch (TPS)-Cellulosic Fibers Composites: Mechanical Properties and Water Vapor Barrier: A Review. **Intech open.** C.5, p.85-105, 2016. <http://dx.doi.org/10.5772/65397>
- PEREIRA, A. L S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais.** 2010. Dissertação (Graduação- Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará- Fortaleza/CE.
- PIOTTO, Z.C. **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso.** 2003. Tese (Doutorado- Engenharia na área de Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Universidade de São Paulo – São Paulo/SP.  
**research**, n. 340, p. 2376-2391, 2005.
- REVISTA DE PESQUISA FAPESP. Alternativas de uma fibra vegetal. Pesquisa. São Paulo. Ed. 253. Mar, 2017. Nanotecnologia.
- RESHMA, M.V. et al. Lipase catalyzed interesterification of palm stearin and rice bran oil blends for preparation of zero trans shortening with bioactive phytochemicals. **Bioresource Technology**, v.99, p. 5011-5019, 2008. Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.009>
- ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros.** 2. ed., São Leopoldo: SENAI-CETEP, Centro Tecnológico de Polímeros, 2003, 348 p.
- ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G. & COUTINHO, F. M. B. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, nº 4, p. 299-307, 2007.

- RODRIGUES, L.N. Espectroscopia por FTIR de variedades híbridas de bagaço de cana de açúcar pré-tratados para produção de etanol celulósico. 2012. Tese (Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora- Juiz de Fora/MG.
- ROMANZINI D. et al. Effect of clay silylation on curing and mechanical and thermal properties of unsaturated polyester/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 87, p. 9-15, 2015.
- ROMANZINI, D.; LAVORATTI, A.; ORNAGHI JR., H.L.; AMICO, S.C.; ZATTERA, A.J. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. *Materials & Design*, v. 47, p. 9-15, 2013.
- SANTOS, F. A.; TAVARES, M. I. B. Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de poli (ácido láctico) e celulose microcristalina. *Polímeros*. v. 23, n. 2, p. 229-235, 2013.
- SHARMA, A. et al. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**. v. 21, 2019. Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316>
- SHARMA, V.; KUNDU, P.P. Addition polymers from natural oils- A review. **Progress in Polymer Science**.v.31. p.983-1008. 2006
- SHEIKHI, A.; HAYASHI, J.; EICHENBAUM, J.; GUTIN, M.; KUNTJORO, N.; KHORSANDI, D.; KHADEMHOSEINI.A. Recent advances in nanoengineering cellulose for cargo delivery. **Journal of Controlled Release**. 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.11.024>.
- SOUZA, A.A., Avaliação de plastificantes alternativos em composições de borracha, Instituto de Química. 2011, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre/RS
- STRONG, A. B. **Plastics: Materials and Processing**. 3ª ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., p.348, 2006.
- TAIPINA, M.O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação da superfície**. 2012. Dissertação (Mestrado –em Química na área de físico-químico) – Universidade de Campinas- Instituto de Química- Campinas/SP.
- TERINTE, N.; IBBETT, R. & SCHUSTER, K. C.: *Lenzinger Berichte*, 89, 118, 2011.
- VEIGA, V.D. Influência da combinação sílica/negro de fumo e das etapas de processamento no desempenho de bandas de rodagem de pneu de carga.2015. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul) – Caxias do Sul/RS.

WANG, Y. et al. A supramolecular structure insight for conversion property of cellulose in hot compressed water: Polymorphs and hydrogen bonds changes. *Carbohydrate Polymers*. v. 133, p.94-103, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.110>