

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARTEFATOS
ELASTOMÉRICOS CONTENDO ADITIVOS PROVENIENTES DE
FONTES RENOVÁVEIS

ANGELA ARTINI GUJEL

CAXIAS DO SUL, 2012

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

G969o Gujel, Angela Artini, 1983-
Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis / Angela Artini Gujel. - 2012.

77 f. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2012.

“Orientação: Prof.^a Dr.^a Janaina da Silva Crespo, co-orientação: Prof.^a Dr.^a Rosmary N. Brandalise”

1. Elastômeros. 2. Aditivo vegetal. 3. Ativador de vulcanização. 4. Carga de enchimento – fontes renováveis. 5. Copolímeros. I. Título.

CDU 2.ed.: 678.074

Índice para o catálogo sistemático:

1. Elastômeros	678.074
2. Aditivo vegetal	678.049.4
3. Ativador de vulcanização	678.044
4. Carga de enchimento – fontes renováveis	678.046
5. Copolímeros	678-13

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Cleoni Cristina G. Machado CRB - 10/1355

ANGELA ARTINI GUJEL

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARTEFATOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO
ADITIVOS PROVENIENTES DE FONTES RENOVÁVEIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Rosmary N. Brandalise.

CAXIAS DO SUL, 2012

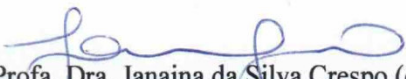
"Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis."

Angela Artini Gujel


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


Caxias do Sul, 26 de março de 2012.

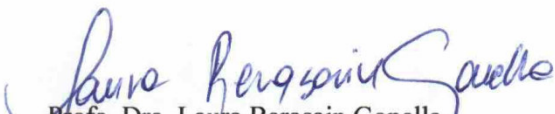
Banca Examinadora:



Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Rosmary Nichele Brandalise (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Carlos Scuracchio
Universidade Federal do ABC


Prof. Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Laura Berasain Gonella
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS SUBMETIDOS

Congresso: *13th International Seminar on Elastomers – ISE 2012*

Título: Characterization of eco-friendly rubber compounds with additives of renewable sources.

Autores: Angela A. Gujel, Viviane. D. Veiga, Marina Bandeira, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise e Janaina S. Crespo.

Congresso: *7th Conference Modest 2012*

Título: Characterization of rubber compounds with additives from renewable sources

Autores: Angela A. Gujel, Aline Zanchet, Marina Bandeira, Viviane D. Veiga, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise, Janaina S. Crespo.

Congresso: *7th Conference Modest 2012*

Título: Thermal and chemical characterization of new rubber additives from renewable sources.

Autores: Aline Zanchet, Angela A. Gujel, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise, Carlos H. Scuracchio, Janaina S. Crespo.

*Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador
de pedras a martelar numa rocha talvez 100 vezes,
sem que uma única rachadura apareça. Mas na
centésima primeira martelada a pedra abre-se em
duas e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso,
mas todas as que vieram antes.*

(Jacob Riis)

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de Caxias do Sul pela possibilidade de execução desse trabalho.

À minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Janaina da Silva Crespo, pelo apoio, por sua valiosa amizade, dedicação, orientação e por acreditar e confiar em mim.

À minha co-orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Rosmary N. Brandalise, pelas valiosas sugestões, dedicação, carinho e por ser parte importante desse trabalho.

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

À Marina Bandeira, Viviane Dall’Agnol Veiga e Aline Zanchet, pelo inestimável apóio na realização das misturas e ensaios mecânicos e de caracterização e, também aos técnicos do Laboratório de Polímeros da UCS.

À empresa Ciaflex Indústria de Elastômeros Ltda., em especial ao seu Diretor Técnico João Lanzarin, pela doação das matérias primas de consumo para esta pesquisa.

À Química Madater Indústria e Comércio Ltda., pela doação das matérias primas de origem vegetal e fonte renovável utilizadas nessa Dissertação.

Ao meu esposo, Cláudio Francisco Possa, e aos meus pais, Leda Artini Gujel e Osvaldo Gujel, pelo amor, paciência e apoio incondicional.

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

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
SIGLAS E ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Formulações elastoméricas	15
2.2 Elastômeros	17
2.2.1 Terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)	18
2.3 Plastificantes	20
2.3.1 Óleo de soja	22
2.4 Ativadores do processo de vulcanização	24
2.5 Cargas	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais utilizados	30
3.2 Caracterização dos materiais de origem vegetal e fonte renovável	31
3.2.1 Análise granulométrica	32
3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)	32
3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	32
3.2.4 Espectrometria de absorção atômica	33
3.2.5 Análise elementar	33
3.3 Desenvolvimento das misturas	33
3.4 Caracterização das misturas	36
3.4.1 Reometria	36
3.5 Confeção dos corpos de prova	38
3.6 Caracterização dos compósitos	38
3.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	38
3.6.2 Densidade	39
3.6.3 Dureza	40
3.6.4 Resistência à tração	40

3.6.5 Resistência ao rasgamento.....	40
3.6.6 Densidade das ligações cruzadas	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Caracterização das matérias-primas de origem vegetal e fonte renovável	43
4.1.1 Análise granulométrica.....	43
4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	45
4.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier(FTIR).....	48
4.1.4 Espectrometria de absorção atômica (AAS).....	50
4.1.5 Análise elementar.....	51
4.2 Caracterização das misturas.....	51
4.2.1 Reometria de torque.....	51
4.2.2 Reometria de cura.....	53
4.3 Caracterização dos compósitos.....	59
4.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	59
4.3.2 Densidade das ligações cruzadas	61
4.3.3 Densidade.....	63
4.3.4 Dureza.....	63
4.3.5 Resistência à tração.....	64
4.3.6 Resistência ao rasgamento.....	67
5 CONCLUSÕES	69
6 REFERÊNCIAS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Unidade de repetição do terpolímero de etileno, propileno, dieno (EPDM).	19
Figura 2: Reação entre ZnO e ácido esteárico formando estearato de zinco.....	24
Figura 3: Classificação das cargas de acordo com o tamanho de partícula.....	28
Figura 4: Misturador de torque - LPOL.....	34
Figura 5: Incorporação dos componentes e aceleração das misturas no misturador de rolos. .	35
Figura 6: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque <i>versus</i> tempo.	37
Figura 7: Distribuição do tamanho de partícula do MDECR.	43
Figura 8: Distribuição do tamanho de partícula do MDCO.	44
Figura 9: Curva de TGA do MDECR, sob fluxo de N ₂	46
Figura 10: Curva de TGA do MDCO, sob fluxo de N ₂	47
Figura 11: Curva de TGA do MD600, sob fluxo de N ₂	48
Figura 12: Espectro de FTIR para o MDECR.	49
Figura 13: Espectro de FTIR para o MDCO.	49
Figura 14: Espectro de FTIR para o MD600.....	50
Figura 15: Valores de torque obtidos das formulações padrão e MDECR.	54
Figura 16: Valores de t _{s1} , t ₉₀ e CRI obtidos das formulações padrão e MDECR.....	55
Figura 17: Valores de torque obtidos das formulações padrão e MD600.	56
Figura 18: Valores de t _{s1} , t ₉₀ e CRI obtidos das formulações padrão e MD600.....	56
Figura 19: Valores de torque obtidos das formulações padrão e MDCO.....	58
Figura 20: Valores de ts1, t90 e CRI obtidos das formulações padrão e MDCO.....	58
Figura 21: Curva de DSC para a composição padrão.....	60
Figura 22: Densidade de ligações cruzadas para os compostos desenvolvidos.	61
Figura 23: Tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para os compósitos utilizando MDECR.....	65
Figura 24: Tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para os compósitos utilizando MD600.....	66
Figura 25: Tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para os compósitos utilizando MDCO.	66
Figura 26: Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas.....	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição química dos principais ácidos graxos do óleo de soja.....	23
Tabela 2: Formulação da mistura padrão em partes por cem de borracha (phr).	35
Tabela 3: Distribuição do tamanho de partícula do MDECR.....	44
Tabela 4: Distribuição do tamanho de partícula do MDCO.....	45
Tabela 5: Composição parcial do MDECR obtida por TGA.....	46
Tabela 6: Composição parcial do MDCO obtida por TGA.....	47
Tabela 7: Composição parcial do MD600 obtida por TGA.	47
Tabela 8: Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).....	51
Tabela 9: Resultados do processamento em reômetro de torque à 60°C.....	52
Tabela 10: Temperatura de transição vítrea (Tg) dos compósitos.	60
Tabela 11: Densidade dos compósitos desenvolvidos após a vulcanização.....	63
Tabela 12: Dureza dos compósitos desenvolvidos.....	64
Tabela 13: Resistência ao rasgamento dos compostos desenvolvidos.....	67

SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials Standards</i>
CRI	Taxa de vulcanização
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EPDM	Terpolímero de etileno, propileno, dieno
EPM	Copolímero de propileno, etileno tradicional
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
LPOL	Laboratório de polímeros
MBT	2- mercaptobenzotiazol
MD600	Óleo vegetal derivado da soja
MDCO	Carga de enchimento derivada de cereais
MDECR	Ativador de processo derivado da cana de açúcar
M_H	Torque máximo
M_L	Torque mínimo
ODR	Reômetro de disco oscilatório
PCA	Compostos policíclicos aromáticos
phr	Partes por cem de borracha
SBR	Copolímero de butadieno e estireno
t_{90}	Tempo ótimo de vulcanização
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
t_{s1}	Tempo de pré-vulcanização
UCS	Universidade de Caxias do Sul

RESUMO

O objetivo dessa dissertação foi preparar, caracterizar e determinar a viabilidade técnica de compostos elastoméricos de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) com a incorporação de óleo vegetal derivado da soja (MD600), ativador de vulcanização derivado da cana-de-açúcar (MDECR) e carga de enchimento de cereais (MDCO), em substituição aos componentes tradicionalmente utilizados na indústria da borracha. Iniciou-se o estudo com a caracterização física, química e térmica de cada aditivo de origem vegetal e de fonte renovável, a partir da análise granulométrica, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de absorção atômica (AAS) e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). As misturas foram processadas em um reômetro de torque do tipo *Haake* e a incorporação dos componentes de aceleração foi realizada em um misturador aberto. Foram preparadas nove misturas, sendo uma padrão e as restantes variando o teor de MDECR (3, 4 e 5 phr), MD600 (10, 15 e 25 phr) e MDCO (10, 30 e 50 phr). A caracterização das composições foi realizada através de propriedades reométricas, calorimetria exploratória diferencial (DSC), densidade de ligações cruzadas e propriedades físico-mecânicas de densidade, dureza, resistência à tração e resistência ao rasgamento. Todos os resultados foram comparados a uma formulação padrão da empresa produtora de perfis automotivos. Os resultados indicaram que a carga de enchimento vegetal e o ativador de vulcanização vegetal possuem distribuição de tamanho de partícula adequado para a incorporação em novas formulações. As características térmicas e químicas sugeriram que o MDECR e MDCO apresentam a estrutura da celulose em suas composições, enquanto o MD600 tem uma estrutura típica de um óleo de soja. As propriedades reométricas foram afetadas com a utilização de MD600 e MDECR, fazendo com que estes compostos fossem processados em menores tempos, enquanto que para o MDCO esta propriedade pouco foi afetada. As propriedades físico-mecânicas indicaram que o melhor desempenho foi alcançado para as composições contendo 4 phr de MDECR e 10 phr de MD600, ocasionando uma redução de 75% no teor de zinco e 60% no teor de óleo plastificante. Para o MDCO as propriedades mecânicas não foram afetadas, visto que se trata de uma carga de enchimento com a finalidade de reduzir custos. A análise de DSC confirmou o efeito lubrificante do óleo vegetal, visto que não houve redução da temperatura de transição vítrea dos compostos. Além disso, nas análises de densidade de ligação cruzada, verificou-se que o MDECR tem menor eficiência no processo de vulcanização quando comparado ao ZnO utilizado tradicionalmente, ou seja, a quantidade de ligações cruzadas foi menor quando utilizado este ativador.

Palavras-chave: EPDM, óleo vegetal, ativador de vulcanização, carga de enchimento, fontes renováveis.

ABSTRACT

The aim of this study was to obtain, characterize and determine the technical viability of terpolymer of ethylene-propylene-diene (EPDM) compounds with the addition of vegetable oil derived from soybean (MD600), vulcanizing activator derived from sugar cane (MDECR) and filler grain (MDCO) to replace components traditionally used at rubber industry. The additives of renewable sources were characterized from the mechanical analysis, thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), atomic absorption spectrometry (AAS) and elemental analysis of carbon, hydrogen and nitrogen (CNH). The mixtures were processed in a torque rheometer like *Haake* and incorporation of the components of acceleration was held in a laboratory two-roll mill. A standard and nine compositions were prepared by varying the content of MDECR (3, 4 and 5 phr), MD600 (10, 15 and 25 phr) and MDCO (10, 30 and 50 phr). The characterization of the compositions was performed using the rheometric properties, differential scanning calorimetry (DSC), crosslink density and physical-mechanical properties of density, hardness, tensile strength and tear resistance. All results were compared to a standard formulation of the production company profiles automotive. The results indicated that the vegetable filler and vulcanization activator derived of sugar cane have particle size distribution suitable for incorporation into new formulations. The thermal and chemical characteristics suggested that MDECR and MDCO had the structure of cellulose and their compositions and, the MD600 a typical structure of soybean oil. The rheometric properties are affected by the use of MD600 and MDECR, making these compounds to be processed in less time, while for MDCO this property was little affected. The physical-mechanical properties indicated that the best performance was achieved for the compositions containing 4 phr of MDECR and 10 phr of MD600, causing a reduction of 60% zinc content of 33% and the content of plasticizing oil. For MDCO, the mechanical properties were not affected. The DSC analysis confirmed the lubricating effect of the vegetable oil, as there was no reduction in glass transition temperature of the compounds. In addition, the analysis of cross-linking density, confirmed that the MDECR have a lower efficiency in the vulcanization process as compared to ZnO used traditionally, because the amount of crosslinking was lower when used to this activator.

Keywords: EPDM, vegetable oil, curing activator, filler, renewable sources.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais elastoméricos são amplamente utilizados em função de suas propriedades únicas, como elasticidade, flexibilidade, impermeabilidade, resistência à abrasão e à corrosão, que os distinguem dos outros materiais. Sua estabilidade resulta do processo de vulcanização, através do qual a borracha reage com enxofre ou peróxidos para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas [1,2,3].

O desenvolvimento de um composto elastomérico usualmente envolve a adição de vários componentes, tais como plastificantes, negro de fumo, sais metálicos, entre outros, sendo convertidos, por processos de transformação, em artefatos úteis do ponto de vista de aplicações, após a vulcanização [2,4]. Os plastificantes têm a finalidade de controlar a dureza, facilitar a incorporação de cargas e auxiliar o processamento em geral, sendo os mais usados os do tipo mineral [4]. A utilização de óleos vegetais em compostos elastoméricos se torna atraente, pois são matérias-primas abundantes, produzem menos resíduo, apresentam baixo custo de produção e são provenientes de fonte renováveis.

Outros componentes utilizados em formulações são os ativadores e auxiliares de processo, que são comumente empregados para facilitar a incorporação de grandes quantidades de cargas e auxiliar na vulcanização do composto elastomérico [2,4]. O óxido de zinco (ZnO) é um componente chave no controle das características de vulcanização, funcionando como um ativador da vulcanização. A redução do teor de ZnO, em compostos elastoméricos, é importante por minimizar a sua presença em fontes de água e seus efeitos adversos a fauna e flora aquáticos [5].

Atualmente, a maioria dos aditivos utilizados em borrachas são sintéticos e não biodegradáveis, tornando o artefato pós-uso um veículo de contaminação dos solos, rios e da atmosfera. Em alguns casos, como no dos plastificantes, pode ocorrer a exsudação do aditivo

para a superfície da peça, ficando exposta a ação da temperatura, oxidação, radiação UV, etc. o que aumenta a contaminação por agentes químicos dos depósitos sanitários (lixões) e aterros das grandes cidades [7].

Por outro lado, sabe-se que em função das ligações cruzadas do elastômero vulcanizado, este se torna resistente a processos de degradação; contudo, a substituição de parte dos componentes tradicionalmente utilizados por componentes de origem vegetal e de fontes renováveis, diminuirá o impacto ambiental, e está entre as principais contribuições deste estudo.

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo determinar a viabilidade técnica da substituição de plastificante, dos auxiliares de processo e da carga de enchimento convencionalmente empregados, por compostos de origem vegetal e de fonte renovável, em um composto elastomérico de copolímero de etileno, propileno e dieno (EPDM) aplicado como perfil automotivo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Formulações elastoméricas

As borrachas raramente são utilizadas na sua forma pura. Para que possam ter aplicação prática, numa formulação elastomérica, vários são os componentes selecionados e combinados, cuja escolha é baseada na obtenção de uma íntima mistura que proporcione as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias às exigências e especificações do produto final [6,7]. Durante a formulação de um composto de borracha, é adicionada uma variedade de materiais, cujo número pode ser superior a dez, cada um com uma função específica, tais como cargas e plastificantes. Além das cargas, outros aditivos podem ser adicionados às formulações para melhoria do seu processamento, obtenção das propriedades finais desejadas e/ou redução do custo do artefato final. Dentre esses aditivos podem ser citados os antioxidantes, os antiozonantes, os agentes de expansão, os pigmentos e os retardantes de chama [8].

Um fator importante, que deve ser considerado em uma formulação são as condições de serviço a qual o artefato será submetido, a fim de se determinar as propriedades de maior relevância.

Algumas das propriedades requeridas num composto elastomérico são: dureza, resistência à tração e alongamento na ruptura, resistência ao rasgamento, módulo, deformação permanente sob compressão constante, resiliência, resistência à abrasão, resistência ao calor, resistência ao ozônio e a radiação ultravioleta (UV), resistência aos fluídos (água, óleos, combustíveis, solventes), resistência a ácidos e bases, características dielétricas, resistência à chama e impermeabilidade.

Os componentes que integram uma formulação podem ser classificados como:

- Elastômero: escolhido principalmente pelas propriedades químicas exigidas, como resistência a solventes, a óleos, ao ozônio e a produtos químicos;
- Agentes de vulcanização: substâncias cuja função é realizar as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, dando a estrutura tridimensional final da borracha e as propriedades físico-químicas. Os agentes de vulcanização são classificados em três grupos: enxofre, doadores de enxofre e agentes não – sulfurados [7,9];
- Aceleradores: reduzem o tempo de vulcanização, melhorando as propriedades físicas e a resistência ao envelhecimento das composições [6]. Os aceleradores são classificados em: aminas, guanidinas, sulfenamidas, tiazóis, tiurãs e ditiocarbamatos;
- Ativadores: acentuam a ação dos aceleradores, aumentando a velocidade do processo de vulcanização [6]. As formulações empregam como ativadores um conjunto constituído de um óxido metálico com um ácido graxo;
- Retardadores: são substâncias que reduzem a atividade dos aceleradores (retardam o início da vulcanização), sem afetar as propriedades do vulcanizado [6,7];
- Antidegradantes e agentes de proteção: são substâncias adicionadas ao elastômero com o intuito de retardar o envelhecimento do produto final [6]. Os antioxidantes e os antiozonantes são os mais utilizados para esta finalidade;
- Auxiliares de processo: facilitam a incorporação de grandes quantidades de carga, além de facilitar as operações de processamento, tais como: mistura, calandragem, extrusão e moldagem e, com isto, reduzir os custos de produção [7]. A maioria dos auxiliares de processo são ácidos graxos, sais de ácidos graxos ou derivados desses;
- Cargas: compostos usados para reforçar as propriedades físicas de um elastômero, além de dar características de processamento, reduzir custo e reforçar o artefato final. São divididas em dois grupos: (i) as cargas inertes ou de enchimento que visam reduzir os custos

sem afetar as propriedades mecânicas do artefato, e (ii) as cargas reforçadoras que melhoram as propriedades físicas, como resistência à tração, ao rasgamento e à abrasão;

- Plastificantes: têm a função de reduzir a viscosidade durante a mastigação, para facilitar a incorporação dos demais componentes da formulação;

- Outros componentes: pigmentos, anti-esponjantes, retardantes de chama e agentes de expansão.

2.2 Elastômeros

A borracha ou elastômero faz parte de um grupo de materiais industriais conhecidos como materiais de engenharia que inclui também metais, fibras, concreto, madeira, plásticos, vidros, dos quais depende parte da tecnologia moderna [1]. São materiais poliméricos com ampla utilização, em função das suas propriedades únicas, como elasticidade, flexibilidade, impermeabilidade, resistência à abrasão e resistência à corrosão, que os distinguem dos outros materiais. A matéria-prima utilizada pode ter origem sintética ou natural [3,12].

O elastômero de origem natural mais conhecido é a borracha natural (NR), e enquanto os de origem sintética incluem o copolímero de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha nitrílica (NBR), borracha clorobutil (CIIR) e borrachas silicone (MQ).

Uma das vantagens do uso de um elastômero está na sua capacidade de recuperar as dimensões originais, quando submetido a esforço ou deformação, fazendo com que atinjam a ruptura com uma deformação elástica muito grande (300 a 700%). Esse comportamento está associado ao tipo de ligação química de suas moléculas e sua característica viscoelástica, onde o elastômero se comporta simultaneamente como sólido elástico e um fluido viscoso [6,7,12].

A escolha entre os diversos elastômeros para determinada aplicação se concentra nas propriedades oferecidas e, além disso, no processamento, custo e disponibilidade. As propriedades finais da composição dependem, de uma forma geral, da formulação escolhida, do grau de vulcanização, do tipo e da quantidade de carga.

Em 2010, a produção mundial de borracha foi de 24,5 milhões de toneladas, sendo 57,5% de borracha sintética. O consumo de borracha, por sua vez, foi de 24 milhões de toneladas. Destes, 56,6% corresponderam ao consumo de borracha sintética [10]. O Brasil produziu cerca de 445 mil toneladas e consumiu 400 mil toneladas de borracha sintética [11].

O emprego dos elastômeros é muito amplo, fazendo com que alcancem praticamente todos os setores da economia: automobilístico, calçadista, construção civil e outros de grande importância para a sociedade. Atualmente, as indústrias de transporte e automotiva são responsáveis pelo consumo de 2/3 do total de elastômeros sintéticos e naturais produzidos, dos quais 90% são destinados aos pneumáticos e o restante a peças técnicas diversas, tais como mangueiras, perfis de portas e janelas, tapetes, entre outras [12].

2.2.1 Terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)

O EPDM é um elastômero que consiste em um terpolímero de etileno, propileno e dieno. O EPDM difere do copolímero de propileno e etileno tradicional (EPR) pela introdução do dieno na formulação, obtendo insaturação na cadeia polimérica, significando assim maior flexibilidade e a possibilidade de vulcanização com sistema utilizando enxofre [6,13]. Os dienos mais utilizados são 1,4-hexadieno (1,4 HD), o diclopentadieno (DCPD) e o etildieno norbreno (ENB), sendo este último o mais usado devido à sua fácil incorporação na cadeia e a maior aptidão para a vulcanização com enxofre [13,14]. A unidade de repetição da molécula do EPDM pode ser observada na Figura 1.

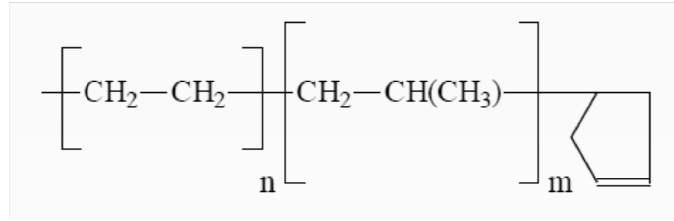


Figura 1: Unidade de repetição do terpolímero de etileno, propileno, dieno (EPDM).

O EPDM apresenta boa resistência ao calor e ao envelhecimento, boa resistência à temperatura e a luz solar, ótima resistência ao ozônio e às intempéries, decorrentes da estrutura do polímero, que possui baixa insaturação [6,7,13]. Outras propriedades importantes são a baixa deformação permanente à compressão, boa resistência química (ácidos e bases diluídos, solventes polares), baixa densidade, aceita altos níveis de cargas e óleo plastificante, excelentes características de extrusão, ótimas propriedades elétricas e alta impermeabilidade em água [6].

O percentual de etileno, propileno e dieno no EPDM tem relação direta com suas propriedades. O aumento do percentual de etileno (menor percentual de propileno) origina compostos de EPDM com melhores propriedades de dureza, módulo e resiliência, bem como melhores características de extrusão. A grande desvantagem desse aumento de etileno é a diminuição da flexibilidade do material. O aumento do propileno favorece a diminuição da cristalinidade do material, aumentando sua flexibilidade e resistência à tração [13].

A partir da quantidade de dieno utilizado na macromolécula, estão disponíveis comercialmente três tipos de EPDM: baixo teor (de 2 a 5%), médio teor (4 a 6%) e alto teor (de 6 a 8%). A maior quantidade de dieno confere insaturação à molécula, aumento da velocidade de vulcanização, melhora na resistência à deformação permanente por compressão e tração, bem como diminui a resistência à fluidez, à processabilidade e cristalinidade do material [14,15].

O EPDM é uma das borrachas sintéticas mais utilizadas atualmente e destaca-se na produção de componentes de auto peças (perfis expandidos e maciços, perfis para vedação de

vidros e portas), fios e cabos (baixa e alta tensão), mangueiras, guarnições, janelas e esquadrias. Aplicações em materiais e peças que requerem boa resistência ao calor, ozônio e intempéries.

2.3 Plastificantes

Os plastificantes são substâncias orgânicas utilizadas em formulações elastoméricas com a finalidade de reduzir a viscosidade, facilitar a incorporação dos demais componentes e proporcionar menor transferência de calor durante o processo de mistura [6]. Possui também a finalidade de controlar a dureza, melhorar a processabilidade (extrusão e calandragem) e flexibilidade das composições, modificar as propriedades físicas do composto vulcanizado, diminuir a concentração das forças intermoleculares e a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros [16,17].

Há diversas famílias de plastificantes, sendo que os mais utilizados na indústria da borracha são os óleos minerais (parafínicos, naftênicos e aromáticos), óleos sintéticos (oleatos, sebacatos e ftalatos, principalmente o dibutilftalato (DBP) e o dioctilftalato (DOP)) e plastificantes poliméricos (resina cumarona) [6,7,16].

Os óleos minerais, principalmente os aromáticos, por tradição são os mais utilizados em compostos elastoméricos. Isso se deve à ótima compatibilidade com a matriz elastomérica das borrachas naturais e sintéticas, além do seu baixo custo. Porém, estes óleos possuem alto teor de compostos policíclicos aromáticos (PCA), que são identificados como supostamente cancerígenos e com efeitos tóxicos ao meio ambiente e para os organismos aquáticos [18,19].

A Europa, a partir da Diretiva nº. 67/548/ EEC, definiu que a partir de 1º de janeiro de 2010, as empresas fabricantes de pneumáticos devem reduzir as quantidades de óleos com alto teor de compostos policíclicos aromáticos (PCA), a fim de evitar a introdução deste

material nocivo ao meio ambiente. Foi dado um período transitório para que todas as empresas adaptassem os seus produtos à utilização de óleos com baixo teor de PCA [18].

Neste contexto, os óleos vegetais surgem como uma nova família de óleos plastificantes que vem sendo estudada para ser utilizada em compostos elastoméricos, visto a crescente demanda por produtos ecologicamente corretos. Estes óleos são de fonte renovável, a maioria não tóxica, biodegradáveis, produzindo menos resíduos, menor custo de produção e processamento [20]. Na literatura são relatados alguns estudos com óleo de palma [21], óleo de mamona e óleo de soja [17-19,22] em aplicações de compostos elastoméricos.

No trabalho de Ismael *et. al.* [21,63], foi observado que os ácidos graxos presentes no óleo de palma, atuam retardando o início da vulcanização e aumentando também os valores de torque mínimo (M_L) e torque máximo (M_H) das composições. Em relação as propriedades mecânicas, foi constatado um aumento no módulo a 100% e 300% de alongamento, na dureza Shore A, na tensão à ruptura e na resistência ao rasgamento, com o aumento dos ácidos graxos presentes nas composições, em função do conseqüente aumento da densidade das ligações cruzadas e rigidez molecular.

Em estudo realizado por Sirqueira *et. al.* [65], o óleo vegetal modificado foi utilizado na substituição do DOP em borracha nitrílica pré-plastificada. O uso de 50 partes de plastificante vegetal reduziu o tempo de vulcanização dos compostos, melhorou a processabilidade e diminuiu o consumo de energia facilitando a incorporação de aditivos, principalmente cargas reforçadoras como o negro de fumo, além de manter as propriedades mecânicas semelhantes à da borracha pré-plastificada com DOP.

A caracterização de compostos com NR com a utilização de diversos óleos vegetais (óleo de soja, de mamona, de *neen*, etc.) em comparação com óleos aromáticos, naftênicos e parafínicos e com baixos teores de PCA foi realizada por Dasgupta *et. al.* [17-19]. Os autores mostraram que a adição destes óleos afetou o sistema de vulcanização das composições,

apresentando menores valores de torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) em relação aos compostos com óleos derivados do petróleo. As propriedades mecânicas, principalmente com o uso do óleo de soja, apresentaram redução no módulo a 100% e 300% de alongamento, na tensão de ruptura e na dureza Shore A. Conseqüentemente, o alongamento na ruptura sofreu um aumento, em função da maior mobilidade da cadeia do elastômero provocada pelo uso destes óleos vegetais.

No estudo de Costa *et. al.*[22], o potencial do óleo de mamona como um ativador foi investigado no processo de vulcanização de composições de borracha natural (NR) contendo sílica. Foi observado que o óleo de mamona sozinho não apresenta significativa melhora nas características de vulcanização. Quando o óleo de mamona é combinado com ácido esteárico, um melhor desempenho é alcançado diferentemente dos experimentos onde estes ingredientes estão sozinhos.

2.3.1 Óleo de soja

Os óleos vegetais são formados predominantemente por triglicerídeos, que são produtos da condensação entre o glicerol e os ácidos graxos. A composição química do óleo depende do tipo de vegetal, das condições climáticas, do tipo de terra e da época da colheita [20].

O óleo de soja é extraído da semente da soja (*Glycine Hispida*), que pertence à família das leguminosas, plantas cujas sementes encontram-se dentro de vagens. A soja é amplamente cultivada em vários países do mundo. Os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China. No Brasil, as principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do país. Os Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e de Goiás são os principais produtores de soja do Brasil [27].

A soja no Brasil é predominantemente utilizada para o processamento do grão em óleo e proteína. O óleo de soja é processado em três produtos básicos: óleo refinado para fins não alimentares, óleo refinado comestível e lecitina [27,28].

A extração do óleo de soja é feita a partir da semente completa. O método utilizado para extrair o óleo pode ser por prensagem a alta pressão, a frio ou a quente, ou extração por solvente. Na extração a frio, o rendimento é bem inferior, em relação, ao procedimento de alta pressão. A prensa a frio, produz um óleo de qualidade superior, mas de alto custo, não sendo acessível à população [27].

Os ácidos graxos constituintes do óleo de soja, de modo geral, possuem número par de átomos de carbono e cadeia linear. A Tabela 1 apresenta o percentual médio dos principais ácidos graxos constituintes do óleo de soja.

Tabela 1: Composição química dos principais ácidos graxos do óleo de soja [20].

Ácido Graxo	Percentual Médio (%)	Fórmula Molecular
Palmítico	11	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	4	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleico	22	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	56	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	7	$C_{18}H_{30}O_2$

O óleo de soja é um óleo biodegradável que atualmente domina o mercado de alimentos. Aproximadamente 80% do óleo de soja produzido por ano é usado para consumo em alimentos humanos, os outros 6% são usados na alimentação animal, enquanto que os 14% restantes são utilizados para fins não alimentícios (sabão, ácidos graxos, lubrificantes, revestimentos.) [23].

2.4 Ativadores do processo de vulcanização

Ativadores de processo de vulcanização são substâncias que potencializam a ação dos aceleradores, tornando o sistema de aceleração de uma formulação elastomérica mais efetivo, melhorando a sinergia do sistema de aceleração com o agente de vulcanização (enxofre).

Usualmente, as composições de elastômeros empregam como ativadores um óxido metálico na proporção de até 5 partes por cem de borracha (phr) e um ácido graxo na proporção de 0,5 a 3 phr. O ZnO e o ácido esteárico são considerados ativadores indispensáveis para o sistema de vulcanização com enxofre e constituem o sistema mais utilizado pelas empresas [6,7].

O ácido esteárico e o ZnO, ao serem aquecidos, reagem entre si formando estearato de zinco (Figura 2). Assim, durante a vulcanização, pode ocorrer a formação de complexos com os aceleradores orgânicos e, desta forma, promover uma satisfatória rede de ligações cruzadas polissulfídicas na cadeia do elastômero, nas condições de temperatura, pressão e tempo deste processo [24,30]. Então, é esperado que o estearato de zinco possa ter um efeito importante sobre a vulcanização da borracha.

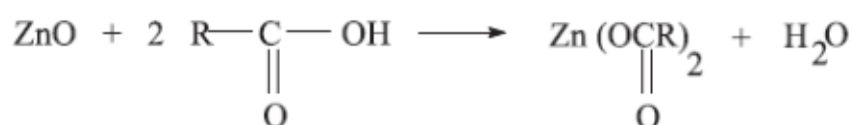


Figura 2: Reação entre ZnO e ácido esteárico formando estearato de zinco [29].

Sais de zinco têm sido reconhecidos como ativadores de vulcanização de enxofre desde o início dos anos 1920, quando foram usados para melhorar ainda mais a taxa de cura em combinação com aceleradores orgânicos. Eles formam complexos de estearato de zinco a partir de ZnO e ácido esteárico podendo melhorar a cinética de vulcanização com enxofre,

sendo particularmente eficazes quando utilizados com aceleradores do tipo tiazóis. Acredita-se que o zinco possa formar complexos solúveis com fragmentos de aceleradores que, quando reagem com o enxofre, podem formar os agentes de vulcanização ativos [32].

O estearato de zinco é um típico exemplo de sal orgânico, sendo insolúvel em água e em solventes polares, tais como álcool e éter. Ele é também um poderoso agente desmoldante, lubrificante e pode ser utilizado em substituição ao ácido esteárico e óxido de zinco de uma composição elastomérica, porém com menor eficiência e maior custo [30, 31].

Existe hoje uma preocupação que tem levado à redução do teor de ZnO em compostos elastoméricos, devido à presença de zinco em fontes de água, graças ao descarte inadequado de artefatos de borracha e seus efeitos adversos à fauna e flora aquáticas [5]. De acordo com a diretiva Européia nº. 2004/73/EC, a redução dos níveis de zinco no meio ambiente se tornou muito importante, visto os efeitos tóxicos aos organismos aquáticos. O óxido de zinco é classificado como perigoso ao meio ambiente e muito tóxico, podendo causar efeitos adversos em longo prazo ao ambiente aquático [25].

Os produtos a base de zinco podem ingressar no ecossistema aquático de maneira indireta, por meio da erosão do solo, escoamento de água de chuva e contaminações dos lençóis freáticos. A liberação de zinco no meio ambiente, a partir da borracha, ocorre durante a sua produção, disposição e reciclagem dos compostos produzidos, principalmente pneus [25,32].

A ação nociva de alguns sais metálicos é nitidamente interna ou intracelular, porém a dos metais pesados, conhecidos pela sua elevada toxicidade, parece ser principalmente externa. Metais como o zinco e o cobre provocam a coagulação do muco sobre as brânquias dos peixes, causando a asfíxia. Esta constitui uma das causas mais frequentes de intoxicação de peixes em rios de zonas agrícolas.

Nesse contexto, é interessante tentar diminuir os níveis de ZnO nos compostos elastoméricos, não somente para o meio ambiente, mas por razões econômicas também. Essa atitude auxilia no sentido de proteger o meio ambiente, dando origem a uma demanda por produtos que impliquem em um mínimo de impacto ambiental [25,26].

Atualmente existem estudos buscando tecnologias para reduzir ao máximo os níveis de zinco e ZnO de compostos elastoméricos. Experimentos incluindo utilização de carboxilatos de zinco alternativos, ativadores baseados em outros tipos de óxidos metálicos, ZnO ativo com nanopartículas com elevada área superficial e novos ativadores que não incluem metais pesados ou que os usem moderadamente. Em geral, estas estratégias têm se mostrado sem clara vantagem sobre o uso do ZnO convencional, ou em comprometimento a segurança do processo ou as propriedades físicas desejáveis inerentes ao sistema de ativação de cura com estearato de zinco [26,32].

Helaly *et. al.* [30] estudaram as características de cura e as propriedades mecânicas de compósitos de borracha natural com estearato de zinco como ativador de vulcanização em substituição ao ZnO e ácido esteárico na presença de diferentes cargas. O tempo de pré-vulcanização e o tempo de vulcanização apresentaram um aumento com o incremento do teor de estearato de zinco incorporado. O torque máximo, por sua vez, diminuiu com o aumento do teor de estearato de zinco, que segundo o autor, pode ser justificado pelo efeito plastificante do estearato de zinco, que não impediu a formação de ligações cruzadas. Em relação às propriedades mecânicas, observaram que o módulo a 100% e 200% de alongamento, tensão de ruptura, alongamento na ruptura, módulo de *young* aumentaram, enquanto a energia de ruptura diminuiu

Heideman *et. al.* [26], Henning [32] e Pysklo *et. al.* [25] usaram complexos de zinco e óxidos metálicos alternativos como ativadores de vulcanização com presença de enxofre, monometacrilato de zinco e ZnO ativo com nanopartículas, respectivamente. O uso de

estearato e de glicerato de zinco, demonstrou que este último é um melhor substituto para o ZnO como ativador em sistemas de vulcanização por enxofre, sem prejudicar as características de cura e provocando um aumento na densidade de ligações cruzadas dos compostos.

2.5 Cargas

As cargas são substâncias usadas para reforçar as propriedades físicas de um elastômero, além de dar certas características de processamento, reduzir custo e dar reforço ao artefato final [6].

Um grande número de minerais na forma de pó pode ser incorporado a elastômeros, porém nem todos possuem capacidade de reforço. Essencialmente, duas classes de minerais em pó oferecem esta característica: negro de fumo e sílica, os quais possuem complexa estrutura tri dimensional, grande área superficial e superfície ativa que favorece a interação com a matriz. As cargas reforçantes aumentam a dureza, a tensão de ruptura, o módulo e a resistência ao rasgamento e ao desgaste de um composto elastomérico. Elas têm por função reforçar os elastômeros ou conservar as características dos elastômeros auto-reforçantes. [6,7,33].

As demais cargas, denominadas cargas de enchimento, não afetam as propriedades mecânicas do artefato e são utilizadas, principalmente, para reduzir custos e conferir boas características de processamento. Exemplos de cargas de enchimento são: talco, carbonato de cálcio, caulim, mica, barita e alumina [33].

Um dos parâmetros mais importantes nos efeitos da carga em composições de borracha é o tamanho médio das partículas (Figura 3). Partículas maiores que 10^3 nm não possuem capacidade de reforço e aumentam a viscosidade da mistura, podendo prejudicar o

processamento. O reforço é obtido com tamanhos de partícula inferiores a 100 nm. O reforço diz respeito ao artefato final de borracha, ou seja, elastômeros vulcanizados. Porém, sua influência já é notada durante o processamento. Cargas de reforço promovem modificações nas propriedades reológicas do material, relacionadas à forte interação entre o elastômero e as partículas. Portanto, existe uma correlação entre as propriedades reológicas do material durante o seu processamento e as suas propriedades finais após a vulcanização [33]. Dentre os efeitos das cargas observados durante o processamento, estão o desaparecimento de regiões de viscoelasticidade linear e redução do inchamento do extrusado com o aumento do teor de cargas. No artefato vulcanizado, tem-se o efeito anisotrópico, no qual o compósito apresenta melhores propriedades mecânicas na direção do processamento [33].

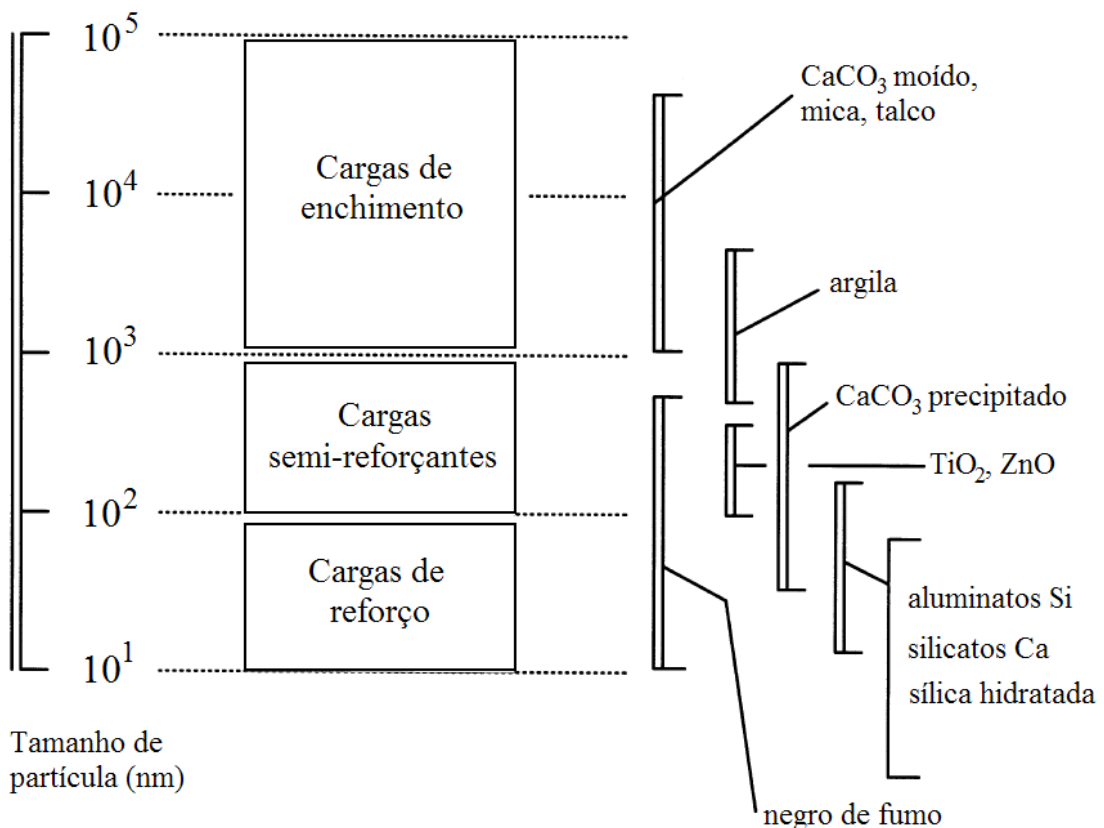


Figura 3: Classificação das cargas de acordo com o tamanho de partícula. (Adaptado de [33]).

Sabe-se que as cargas tradicionalmente utilizadas em formulações de borracha (reforçantes e de enchimento) são relativamente caras e sua substituição total ou parcial por cargas de fonte renovável se torna atraente, sem que haja prejuízo das propriedades do artefato [29].

Em estudos recentes de Costa *et. al.* [29], a casca de arroz foi utilizada para fins de comparação, com duas cargas comerciais, sílica precipitada (Zeosil-175) e negro de fumo (N762). Foi observado que a adição da cinza da casca de arroz às composições de NR, em comparação às outras cargas utilizadas, aumentou a velocidade de reticulação e diminuiu a energia de ativação da vulcanização de modo marcante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir estão descritos os métodos e técnicas utilizadas neste trabalho para caracterizar as matérias-primas de origem vegetal e fonte renovável, bem como os compósitos desenvolvidos com diferentes teores de óleo vegetal, ativador de processo e carga de enchimento proveniente de fontes renováveis.

3.1 Materiais utilizados

As matérias-primas para o desenvolvimento deste estudo foram cedidas pela empresa Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda. de Caxias do Sul – RS.

As seguintes matérias-primas foram utilizadas neste trabalho:

- Terpolímero de etileno, propileno, dieno (EPDM): EPDM Buna EPG 3850 da Lanxess. EPDM com $7,8 \pm 1,1\%$ de etildieno norbreno (ENB) como dieno, amorfo, baixa viscosidade e alta taxa de cura. Possui teor de etileno em $48 \pm 4\%$ em peso e viscosidade mooney ML (1 + 4) 125°C de 28 ± 5 .

- Negro de fumo Spheron 5000 da Cabot Corporation.

- Carbonato de cálcio precipitado: CaCO_3 da Carbominer Cargas Minerais e Especialidades. Possui alta pureza, inodoro e se apresenta na forma de pó branco.

- Óxido de zinco da empresa Agrozinco Indústria e Comércio Ltda.

- Ácido esteárico da empresa Proquitec Indústria de Produtos Químicos S/A.

- Óleo Naftênico: óleo naftênico Agecom 600N da Agecom produtos de petróleo. Possui densidade relativa em $0,9 \text{ g/cm}^3$, ponto de fulgor em 200°C e viscosidade cinemática entre 130 – 150 cSt.

- Enxofre insolúvel da empresa Basile Química Indústria e Comércio Ltda.

- 2-Mercaptobenzotiazol (MBT): MBT da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda.

- Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda.

As matérias-primas de origem vegetal e de fonte renovável foram cedidas pela empresa Química Madater Indústria e Comércio Ltda. de Estância Velha – RS.

- MDECR: ativador de processo proveniente da cana de açúcar, em substituição ao óxido de zinco e ácido esteárico da formulação;

- MD600: óleo vegetal derivado da soja, utilizado em substituição ao óleo naftênico da formulação;

- MDCO proveniente de cereais, tratando-se de carga de enchimento utilizada em substituição ao carbonato de cálcio (CaCO_3) da formulação.

3.2 Caracterização dos materiais de origem vegetal e fonte renovável

Os materiais de origem vegetal e fonte renovável foram caracterizados através de métodos físicos, térmicos e químicos. A caracterização física é importante para identificar as possibilidades de utilização final da matéria-prima, e envolve a determinação de distribuição de tamanho de partícula. A caracterização térmica, através de análise termogravimétrica, pode avaliar a estabilidade térmica dos materiais ao calor, além de determinar a composição parcial dos mesmos. A caracterização química, através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de absorção atômica (AAS) e a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), para avaliar a estrutura química de cada material.

3.2.1 Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partícula para o MDECR e MDCO foi determinada através de análise granulométrica, de acordo com a norma ASTM D 5644-01 [34], utilizando peneiras de 35, 48, 100, 150, 200 e 270 mesh.

3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

É uma análise térmica na qual a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, estimando-se desta forma as reações de decomposição/degradação nos diferentes tipos de materiais utilizados [35].

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar a composição parcial do MDECR, MDCO e MD600, a partir da perda de massa em função da temperatura. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu – modelo TGA-50. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio, na faixa de temperaturas entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para determinar a estrutura química do MDCO, MDECR e MD600. As análises foram realizadas com 64 varreduras e uma resolução de 2 cm^{-1} , em um espectrofotômetro Nicolet 6700.

3.2.4 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi realizada para determinar o teor de zinco do ativador de processo de origem vegetal e fonte renovável (MDECR). As análises foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer Analyst 200, através de uma digestão ácida de HNO₃ clássica.

3.2.5 Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada em um equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. O cálculo da fórmula mínima indica a menor proporção, em números inteiros, de átomos dos elementos que formam uma substância. Seu cálculo foi realizado dividindo-se o percentual mássico de cada elemento encontrado pela sua respectiva massa molar. Após divide-se os valores encontrados pelo menor número obtido das razões acima, levando assim a fórmula mínima dos compostos. A quantidade de oxigênio foi obtida pela diferença, considerando um percentual total de 100%.

3.3 Desenvolvimento das misturas

Os compósitos e a formulação padrão estudadas neste trabalho foram processadas em um reômetro de torque do tipo Haake (Figura 4) no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul. As misturas foram feitas nas seguintes condições: temperatura de 60°C, velocidade dos rotores de 50 rotações por minuto (rpm) e tempo de processamento de 10 minutos.



Figura 4: Misturador de torque - LPOL.

O equipamento fornece um gráfico torque *versus* tempo, a partir do qual se pode calcular a energia mecânica gasta em cada mistura, bem como a energia específica de mistura e o torque estabilizado, que é um indicativo da viscosidade da mistura nas condições do experimento.

A energia mecânica da mistura (E_M) é obtida a partir da Equação 1 [36,37]:

$$E_M = 2\pi N \int M dT \quad (\text{Equação 1})$$

onde,

N é a velocidade, em rotações por minuto;

M é o torque (N.m);

T é a temperatura (°C).

A integral $\int M dT$ corresponde ao torque totalizado (TTQ), que é a área sob a curva torque *versus* tempo.

Com base na energia mecânica, a energia específica é obtida dividindo a energia mecânica pela massa da amostra na câmara de mistura. O torque estabilizado, após a mistura a uma determinada temperatura, pode ser tomado como um equivalente aproximado da viscosidade [36,37].

A incorporação dos componentes de aceleração (enxofre, MBT e TMTD) nas misturas também foi realizada no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (UCS),

em um misturador de rolos MH, modelo MH-600 (Figura 5), segundo a norma ASTM D 3182-06 [38].



Figura 5: Incorporação dos componentes e aceleração das misturas no misturador de rolos.

Foram preparadas 9 misturas utilizando os materiais de origem vegetal e de fonte renovável, e uma mistura controle padrão da empresa produtora de perfis maciços. A Tabela 2 apresenta a formulação da mistura controle padrão.

Tabela 2: Formulação da mistura padrão em partes por cem de borracha (phr).

Ingredientes	phr
EPDM	100
ZnO	5
Ácido Esteárico	1,5
Negro de fumo	75
Óleo naftênico	25
CaCO₃	30
Enxofre	1,8
MBT	1,5
TMTD	1

O ZnO e o ácido esteárico foram substituídos pelo ativador de processo de fonte renovável – MDECR, nas quantidades de 3, 4 e 5 phr. Já o óleo naftênico foi substituído pelo óleo vegetal – MD600, nas quantidades de 10, 15 e 25 phr. O CaCO₃ foi substituído pela carga de enchimento vegetal – MDCO, nas proporções de 10, 30 e 50 phr.

3.4 Caracterização das misturas

De modo a determinar as características de cura das composições desenvolvidas, foram realizados ensaios de reometria nas misturas obtidas.

3.4.1 Reometria

Os parâmetros de vulcanização foram obtidos em um reômetro de disco oscilatório (*Rheometer MDR 2000, Alpha Technologies, Borrachas Vipal*), conforme ASTM D 2084-06 [39], à temperatura de 160 °C, amplitude de deformação de 1° e frequência de 1,67 Hz, com uma amostra de aproximadamente 5 g. A curva reométrica obtida, representada esquematicamente na Figura 6, forneceu os seguintes parâmetros: torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) e tempo de vulcanização (t_{90}).

O torque mínimo reflete a viscosidade da composição à temperatura de vulcanização considerada, enquanto que o torque máximo está relacionado com a rigidez do composto vulcanizado. O tempo de pré-vulcanização indica o tempo de segurança do processo, e é determinado pelo acréscimo de 1 dN·m ao torque mínimo para um arco de 1°. O tempo de vulcanização é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, determinado a partir da Equação 2:

$$M_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

M_{90} é o torque a 90% de vulcanização (dN·m);

M_H é o torque máximo (dN·m);

M_L é o torque mínimo (dN·m).

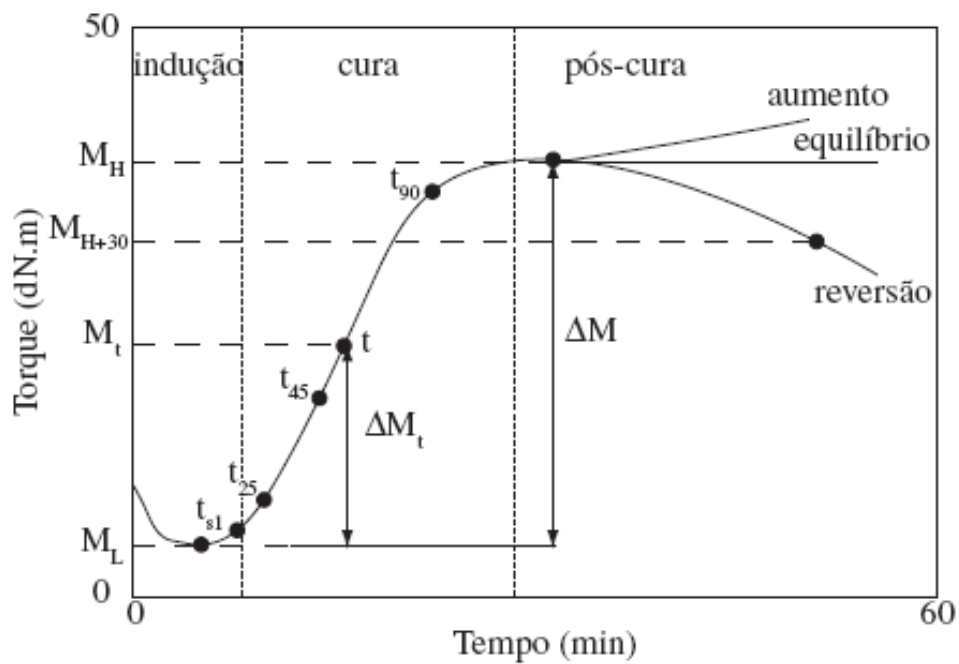


Figura 6: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque *versus* tempo [40].

A taxa de cura (CRI), como uma medida da taxa de vulcanização e relacionada com o tempo de pré-vulcanização (t_{s1}), foi determinada utilizando a Equação 3:

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}} \quad \text{Equação 3}$$

3.5 Confeção dos corpos de prova

A partir dos parâmetros de vulcanização obtidos no ensaio de reometria, foram confeccionados corpos de prova através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica (Shultz, modelo PHS 15 T), vulcanizados à temperatura de 160 °C e pressão de 7,5 MPa, conforme ASTM 3182-06 [41].

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

3.6 Caracterização dos compósitos

Os compósitos obtidos com a incorporação do MDECR, MDCO e MD600 foram avaliados em função das seguintes propriedades: densidade, dureza, resistência à tração, resistência ao rasgamento, calorimetria exploratória diferencial e densidade de ligações cruzadas. Em todos os casos, os resultados obtidos foram comparados com o composto padrão.

3.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente a entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base da técnica conhecida como DSC, onde é medida a variação da entalpia entre o material em estudo com uma amostra inerte ou padrão. As análises térmicas fornecem a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão

(T_m), a entalpia de fusão (ΔH), além da temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (X_c) para polímeros que possuem essas transições apresentadas durante o ciclo de realização da análise [35].

As misturas desenvolvidas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), visando estudar a temperatura de transição vítrea (T_g) das composições. As análises foram realizadas no LPOL da Universidade de Caxias do Sul (UCS), em um equipamento DSC, modelo DSC-50, Shimadzu, numa faixa de temperaturas de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ até $100\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

3.6.2 Densidade

A densidade das misturas e dos compósitos vulcanizados foi determinada segundo norma ASTM D 297-06 [42]. O cálculo da densidade das amostras foi realizado através da Equação 3:

$$\rho = \frac{0,790 \times m_a}{m_a - m_b} \quad \text{Equação 3}$$

Onde,

ρ é a densidade da amostra a 25°C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

m_a é a massa da amostra no ar (g);

m_b é a massa da amostra no etanol (g).

3.6.3 Dureza

A dureza é definida como uma medida da resistência imposta à penetração por um indentador, sob condições específicas, e depende do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do material [3]. Os ensaios de dureza Shore A foram realizados segundo a norma ASTM D 2240-05 [43], em um durômetro Shore A Teclock, modelo GS709.

3.6.4 Resistência à tração

A tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 100% de alongamento dos compósitos foram determinados por ensaio de resistência à tração segundo norma ASTM 412-06 [44], com corpos de prova do tipo D especificado na norma. Foi utilizada célula de carga de 20 kN e velocidade de separação das garras de $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Emic, modelo DL-3000.

3.6.5 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento dos compósitos foi realizado segundo norma ASTM D 624-00 [45]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizada são os mesmos do ensaio de resistência à tração (20 kN e $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente). Os corpos de prova utilizados foram do tipo C, especificado na norma. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Emic, modelo DL-3000.

3.6.6 Densidade de ligações cruzadas

A caracterização química das amostras foi realizada através da determinação da densidade de ligações cruzadas. A densidade de ligações cruzadas foi obtida através de um experimento de inchamento no equilíbrio, com base na teoria desenvolvida por Flory e Rehner [46], segundo a qual as borrachas vulcanizadas incham até o equilíbrio quando imersas em um solvente apropriado.

A caracterização química das amostras incluiu a determinação da densidade de ligações cruzadas. A densidade de reticulação $[X]$ foi obtida por um experimento de inchamento, utilizando a equação de Flory-Rehner [46], com a correção de Kraus [49] baseada no fato de que os elastômeros vulcanizados incham até certo grau de equilíbrio quando submersos em líquidos [48]. Amostras com as dimensões aproximadas de 20 x 20 x 2 mm foram submersas em heptano, ao abrigo da luz, a $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 72 h. A propriedade foi determinada pela Equação 5.

$$[X] = \frac{-[\ln(1-v_r) + v_r + \chi \cdot v_r^2]}{V_o \left(v_r^{1/3} - \frac{v_r}{2} \right)} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

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

v_r é a fração volumétrica de borracha inchada;

χ é o parâmetro de interação borracha-solvente; e

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

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de cargas foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se

assim o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado ao volume de heptano absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é v_r . O parâmetro de interação borracha-solvente para o heptano-EPDM é de 0,35, e o volume molar do heptano é igual a $147,47 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [47]. O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização das matérias primas de origem vegetal e fonte renovável e a caracterização das misturas e compósitos desenvolvidos com diferentes teores destes materiais.

4.1 Caracterização das matérias-primas de origem vegetal e fonte renovável

4.1.1 Análise granulométrica

Os resultados da análise granulométrica para o MDECR estão apresentados na Figura 7 e Tabela 3.

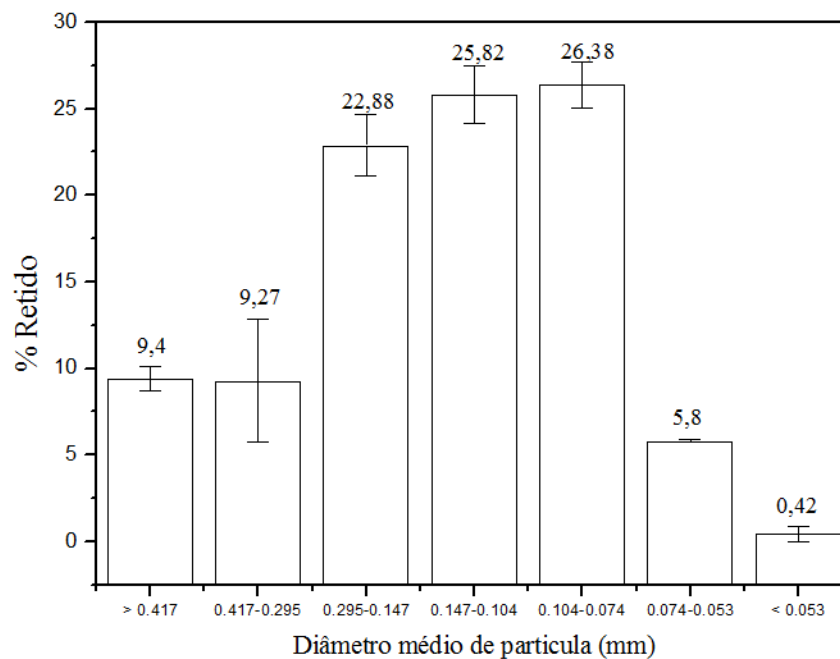


Figura 7: Distribuição do tamanho de partícula do MDECR.

Verificou-se que na distribuição do tamanho de partícula a maior proporção do MDECR encontra-se na faixa de 100 a 200 mesh (0,295 a 0,074 mm). Apenas 9% das

partículas possuem tamanho superior a 0,417 mm e apenas 0,42% possuem tamanho inferior a 0,053 mm. Utilizando-se a Tabela 3 o MDECR pode ser classificado como pó [50].

Tabela 3: Distribuição do tamanho de partícula do MDECR.

mesh	mm	MDECR retido (%)
< 35	> 0,417	9,4 ± 0,7
35-48	0,417-0,295	9,3 ± 3,5
48-100	0,295-0,147	22,9 ± 1,8
100-150	0,147-0,104	25,8 ± 1,7
150-200	0,104-0,074	26,4 ± 1,3
200-270	0,074-0,053	5,8 ± 0,06
> 270	< 0,053	0,42 ± 0,40

Já para o MDCCO, os resultados da análise granulométrica estão apresentados na Figura 8 e Tabela 4.

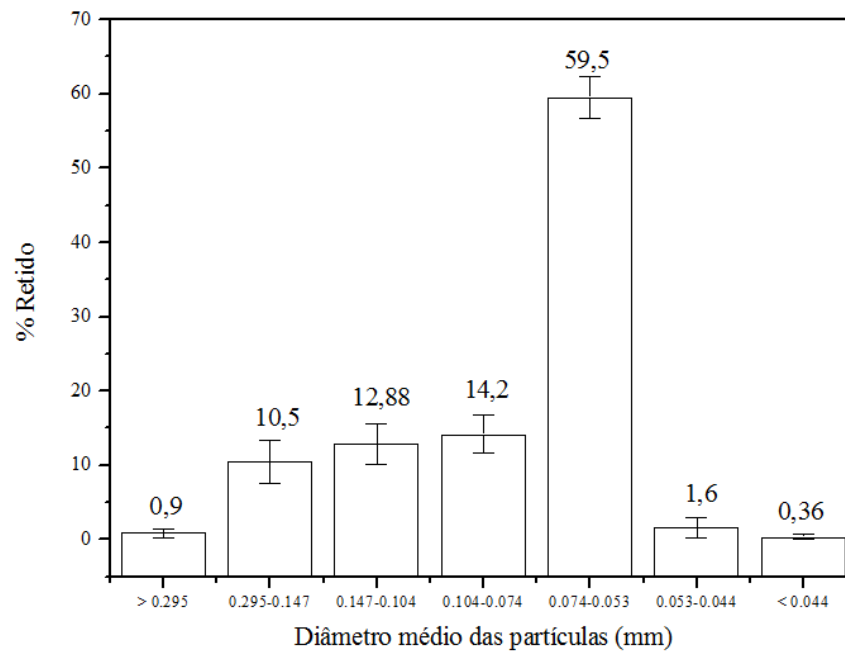


Figura 8: Distribuição do tamanho de partícula do MDCCO.

Verificou-se que na distribuição do tamanho de partícula a maior proporção do MDCO encontra-se na faixa de 200 a 270 mesh (0,074 a 0,053 mm). Apenas 0,36% das partículas possuem tamanho inferior a 0,044 mm. Utilizando a Tabela 4 o MDCO pode ser classificado pelo seu tamanho de partícula como pó [50]. De acordo com a literatura, o pó a ser utilizado como carga em novas composições de borracha em processos de moldagem por compressão requer tamanhos de partícula inferiores a 0,60 mm [51]. Portanto, o MDCO é adequado para incorporação em misturas.

Tabela 4: Distribuição do tamanho de partícula do MDCO.

mesh	mm	MDCO retido (%)
< 48	> 0,295	0,9 ± 0,6
48-100	0,295-0,147	10,5 ± 2,9
100-150	0,147-0,104	12,9 ± 2,7
150-200	0,104-0,074	14,2 ± 2,6
200-270	0,074-0,053	59,5 ± 2,8
270-325	0,053-0,044	1,6 ± 1,4
> 325	< 0,044	0,40 ± 0,3

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A composição parcial do MDECR foi determinada através da análise termogravimétrica (TGA). De acordo com a Figura 9, na análise realizada sob fluxo de N₂, cinco eventos de perda de massa foram observados. A primeira perda de massa ocorreu a 144,4 °C, correspondente à decomposição de água intramolecular presente na amostra (6,1%). A segunda perda mássica, a 182,4 °C (9,9%), corresponde à decomposição do carboxilato de zinco. A 258,1 °C ocorreu a terceira perda, correspondente à decomposição do ácido esteárico

(13,1%) [53]. A quarta perda mássica, a 296,6°C, foi referente à decomposição da celulose presente na amostra (7,2%) e a quinta perda mássica, a 404,6°C, foi referente a decomposição da lignina (29,4%) [53,54]. Na Tabela 5 está sumarizada a composição parcial do MDECR.

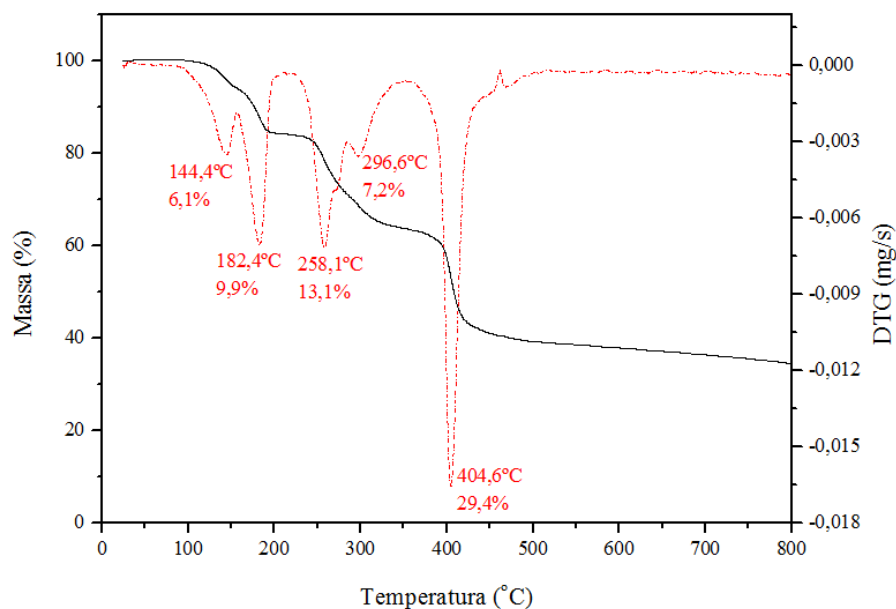


Figura 9: Curva de TGA do MDECR, sob fluxo de N₂.

Tabela 5: Composição parcial do MDECR obtida por TGA.

Componentes	%
Água intramolecular	6,1
Carboxilato de zinco	9,9
Ácido Esteárico	13,1
Celulose	7,2
Lignina	29,4
Outros	34,4

A composição parcial do MDCCO, também foi determinada através da análise termogravimétrica (TGA), conforme Figura 10. Na análise realizada sob fluxo de N₂, um evento de perda de massa foi observado. A perda de massa ocorreu a 313,3 °C, correspondente à decomposição da celulose presente na amostra (83,4%) [52]. Na Tabela 6 está sumarizada a composição parcial do MDCCO.

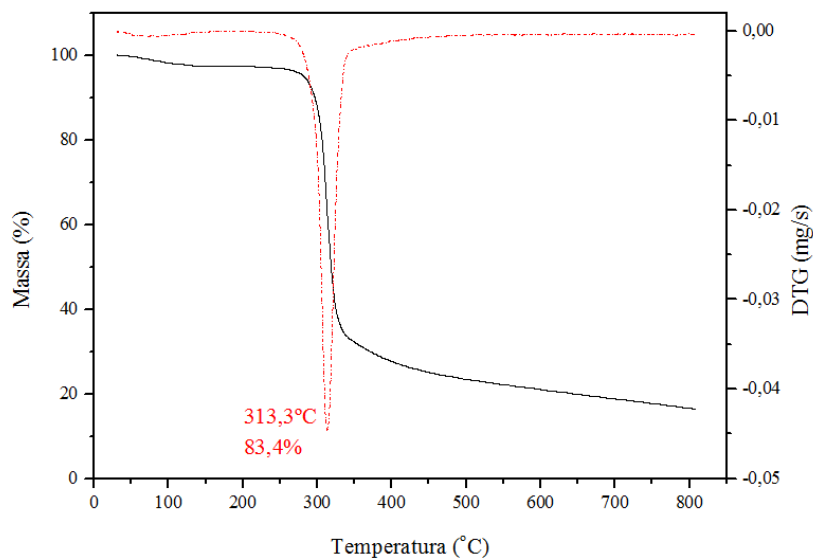


Figura 10: Curva de TGA do MDCO, sob fluxo de N₂.

Tabela 6: Composição parcial do MDCO obtida por TGA.

Componentes	%
Celulose	83,4
Outros	16,6

A composição parcial do MD600, de acordo com a Figura 11, na análise de TGA sob fluxo de N₂, apresentou dois eventos de perda de massa foram observados. A primeira perda de massa em 407°C, correspondente à decomposição do óleo de soja presente na amostra (82,1%) e a segunda perda de massa em 449,8°C (14,7%), referente à carbonização do óleo de soja [55]. Na Tabela 7 está resumida a composição parcial do MD600.

Tabela 7: Composição parcial do MD600 obtida por TGA.

Componentes – M600	%
Óleo de soja	82,1
Carbonização do óleo de soja	14,7
Outros	3,2

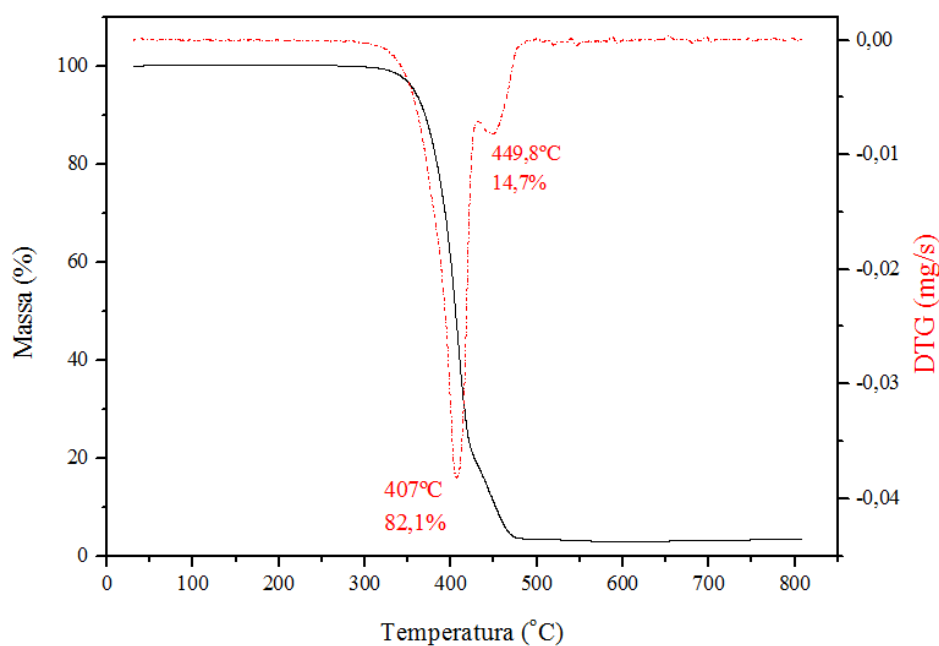


Figura 11: Curva de TGA do MD600, sob fluxo de N₂.

4.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A análise de FTIR foi utilizada para verificar a estrutura química das matérias primas de fonte renovável. A Figura 12 apresenta o espectro de FTIR para o MDECR. Para esta amostra, os picos na região de 3200 cm⁻¹ estão relacionados à deformação axial de grupos OH e hidrogênios intramoleculares. Outro pico à 2895 cm⁻¹ está relacionado a deformação axial dos grupos CH₂ e CH₃. Em 1642 cm⁻¹, há um pico relacionado a vibrações de deformação axial do C = O. O pico a 1594 cm⁻¹ está relacionado a estiramento do COO⁻ e em 768 cm⁻¹ relacionado à deformação angular assimétrica no plano ou torcedura (ρ CH₂ – *rocking* das metilenas) [56], demonstrando uma estrutura típica de um carboxilato de zinco com a presença de ácido esteárico, corroborando a análise de TGA, Figura 9, discutida anteriormente.

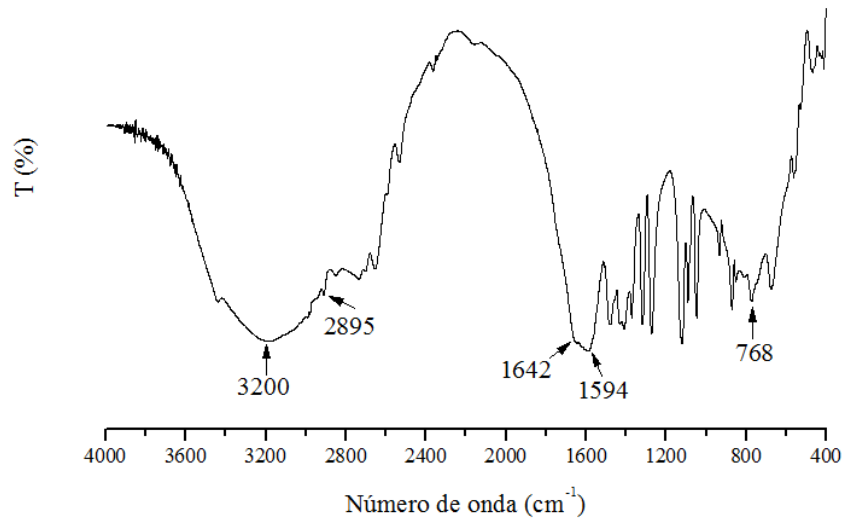


Figura 12: Espectro de FTIR para o MDECR.

O espectro para o MDCO, Figura 13, apresentou picos entre: 3305 cm^{-1} relacionados à deformação axial dos grupos OH e hidrogênios intramoleculares, entre 2919 cm^{-1} relacionado a deformação axial do C – H (CH_2 e CH_3), entre 1648 cm^{-1} relacionado a vibrações de deformação axial do C = O, a 1443 cm^{-1} tem-se a deformação angular do δCH_2 e δCH_3 e pico em 1003 cm^{-1} relacionado a deformação axial do C – O [56]. Por se tratar do MDCO, uma carga derivada de cereais, observou por este espectro a estrutura típica da celulose [57,58], corroborando a análise TGA, Figura 10, discutida anteriormente.

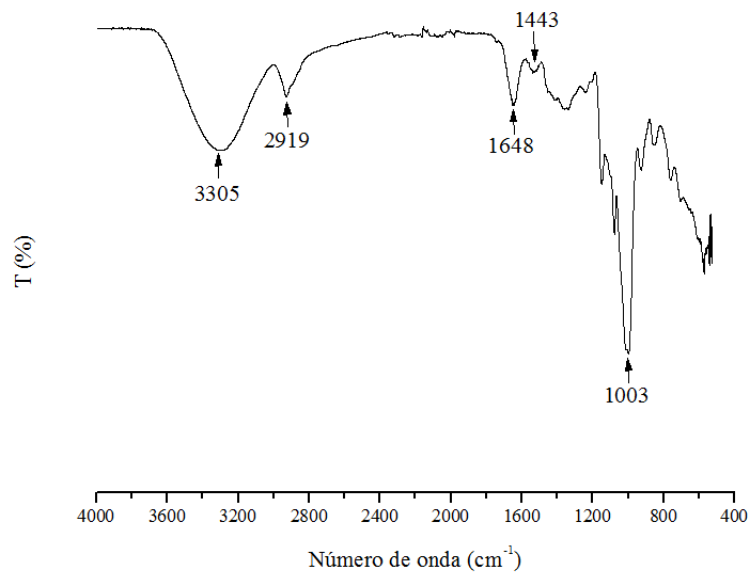


Figura 13: Espectro de FTIR para o MDCO.

A Figura 14 apresenta o espectro de FTIR para o MD600. O espectro para o MD600, apresentou picos entre: 2925 cm^{-1} relacionados a deformação axial do σCH_2 e σCH_3 , a 1744 cm^{-1} relacionado a vibrações de deformação axial do $\text{C}=\text{O}$, a 1467 cm^{-1} tem-se a deformação angular do δCH_2 e δCH_3 , a 1166 cm^{-1} relacionado a deformação axial assimétrica do $\sigma\text{C}-\text{O}$ e pico em 719 cm^{-1} relacionado a deformação angular assimétrica no plano ou torcedura (ρCH_2 – *rocking* das metilenas), demonstrando que trata-se da estrutura típica de um óleo de soja [56,57,58].

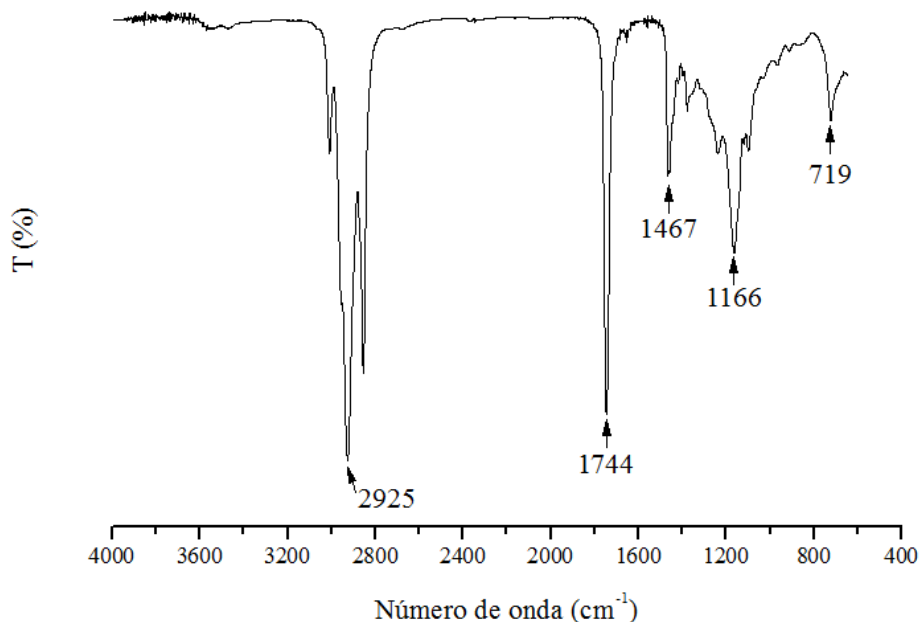


Figura 14: Espectro de FTIR para o MD600.

4.1.4 Espectrometria de absorção atômica (AAS)

A espectrometria de absorção atômica foi realizada para determinar o teor de zinco presente no ativador de processo – MDECR - derivado da cana de açúcar. A análise demonstrou que a amostra possui 25,6% de zinco e 0,3% de cálcio.

4.1.5 Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) para os compostos de origem vegetal e fonte renovável estão apresentados na Tabela 8. O MDECR apresenta uma estrutura típica de um carboxilato de zinco, o MD600 apresentou uma estrutura típica de um óleo de soja e o MDCO apresentou uma estrutura típica de um carboidrato, corroborando os resultados obtidos nas análises de FTIR.

Tabela 8: Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

Amostra	% Carbono	% Hidrogênio	% Nitrogênio	% Oxigênio	Fórmula Mínima
MDECR	29,96	3,95	0,00	66,09	C ₂ H ₃ O ₃
MD600	78,03	10,60	0,03	11,34	C ₉ H ₁₅ O
MDCO	43,46	6,38	1,20	50,16	CH ₂ O

4.2 Caracterização das misturas

4.2.1 Reometria de torque

Na Tabela 9 estão listados os dados obtidos através das curvas de torque *versus* tempo, a partir do processamento de todas as composições e para a amostra padrão em um reômetro de torque Haake a 60°C e 50 rpm. O torque estabilizado pode ser relacionado à viscosidade da amostra, o torque totalizado (TTQ) ao trabalho necessário para misturar os componentes, a energia mecânica à energia necessária para realizar a mistura e a energia específica, que é a razão entre a energia mecânica e a massa da amostra.

Tabela 9: Resultados do processamento em reômetro de torque à 60°C.

Amostras	Torque Estabilizado (Nm)	TTQ (Nm.min)	Energia Mecânica (kJ)	Energia Específica (J/g)
Padrão	30,7 ± 4,3	169,7 ± 39,1	53,3 ± 12,3	803,1 ± 127,4
3 phr de MDECR	25,3 ± 0,45	160,2 ± 17,5	50,3 ± 5,5	748,0 ± 75,9
4 phr de MDECR	28,3 ± 2,1	174,3 ± 8,8	54,7 ± 2,7	782,0 ± 39,3
5 phr de MDECR	24,2 ± 0,13	168,6 ± 3,5	52,9 ± 1,1	757,2 ± 15,6
10 phr de MD600	32,1 ± 2,2	232,7 ± 7,1	73,1 ± 2,2	1009,6 ± 30,7
15 phr de MD600	29,8 ± 0,70	160,9 ± 20,8	50,5 ± 6,5	708,9 ± 89,0
25 phr de MD600	27,9 ± 0,40	156,3 ± 6,4	48,9 ± 2,0	691,4 ± 28,2
10 phr de MDCO	27,5 ± 0,40	138,4 ± 7,4	43,5 ± 2,3	642,7 ± 34,6
30 phr de MDCO	29,2 ± 0,31	158,4 ± 9,8	49,7 ± 3,1	702,3 ± 43,5
50 phr de MDCO	38,9 ± 1,4	189,1 ± 0,52	59,4 ± 0,16	805,5 ± 2,2

Pode-se observar que, as amostras com adição de MDECR possuem valores levemente menores de torque estabilizado, de TTQ, energia mecânica e energia específica em relação à amostra padrão. Esses resultados mostram que a viscosidade das composições com MDECR deve ser ligeiramente menor, resultando também em trabalho e energia menores para essas composições.

Pode-se observar também que, as amostras com adição de MD600 possuem valores levemente menores de torque estabilizado, TTQ, energia mecânica e energia específica, em relação a amostra padrão. A exceção foi à amostra com 10 phr de MD600 que apresentou torque estabilizado semelhante à amostra padrão e TTQ, energia mecânica e energia específica superior a amostra padrão, sendo justificada pela pequena quantidade de óleo vegetal adicionada a essa composição e conseqüentemente um menor efeito lubrificante. Esses resultados eram esperados, pois a viscosidade das composições deve ser menor com a adição do óleo, resultando também em trabalho e energia menores para estas composições,

pois segundo Madaleno *et al* [64], a adição de óleo com efeito lubrificante na matriz polimérica pode contribuir para a diminuição do torque estabilizado.

Já para as composições com adição da carga de enchimento vegetal – MDCO, os valores de torque estabilizado, TTQ, energia mecânica e energia específica foram menores quando comparados a amostra padrão. Esses resultados indicam que houve uma diminuição da viscosidade, trabalho e energia para estas composições. Para a amostra com 50 phr de MDCO, houve um aumento de todas as características de torque, visto a grande quantidade de carga que foi incorporada na matriz polimérica.

4.2.2 Reometria de cura

O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio de ligações cruzadas visando à formação de uma rede tridimensional elástica que confere ao material as propriedades desejadas. Embora este processo seja basicamente de natureza química, os testes para a avaliação da vulcanização do material são baseados em mudanças físicas que ocorrem no elastômero [3]. De modo a determinar as características de cura das composições desenvolvidas, foram realizados ensaios de reometria de disco oscilatório.

O torque mínimo (M_L) está relacionado com a viscosidade das composições não vulcanizadas, e o torque máximo (M_H) é relativo à rigidez molecular, isto é, à formação de ligações cruzadas [60]. Na Figura 15 estão os resultados de M_L , M_H e ΔM para as composições padrão e com MDECR.

De uma forma geral, verificou-se que os valores de torque mínimo (M_L) das misturas encontraram-se próximos aos da amostra padrão, indicando pouca variação na viscosidade e processabilidade das composições. Em relação ao torque máximo (M_H), medida da rigidez da

matriz elastomérica, observou-se um decréscimo a partir da substituição do ZnO e ácido esteárico pelo MDECR. A extensão da vulcanização (ΔM) diminuiu para todas as composições com relação à formulação padrão. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados para torque estabilizado, TTQ e energia mecânica, os quais também estão relacionados à viscosidade e processabilidade do material.

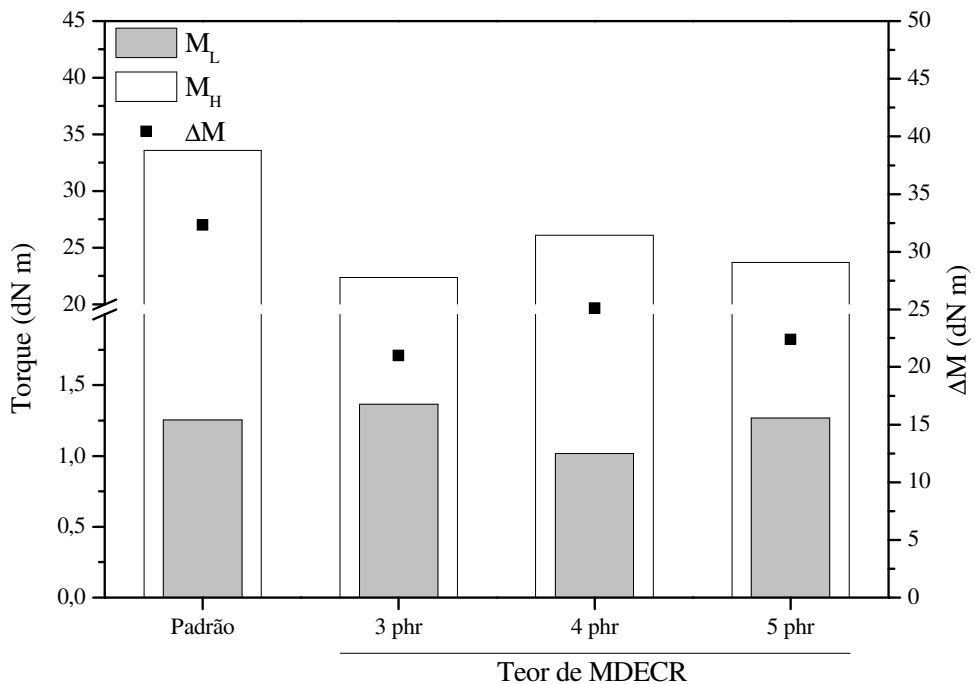


Figura 15: Valores de torque obtidos das formulações padrão e MDECR.

Os resultados de t_{s1} , t_{90} e CRI para as composições padrão e com MDECR estão apresentados na Figura 16. O tempo de segurança do processo (t_{s1}), bem como o tempo de vulcanização, diminuiu para todas as composições em comparação à formulação padrão, com exceção da amostra com 4 phr que ficou com um t_{s1} superior a amostra controle, garantindo menores problemas de pré-vulcanização durante o processo. Este comportamento pôde ser comprovado pelos maiores valores da taxa de vulcanização (CRI), o que é interessante do ponto de vista de vulcanização em túnel. Esses resultados permitem que os artefatos sejam obtidos em menor tempo, acarretando dessa forma em uma economia no processo e com uma

redução no teor de zinco de 75%, quando o MDECR é comparado ao ZnO utilizado tradicionalmente [61].

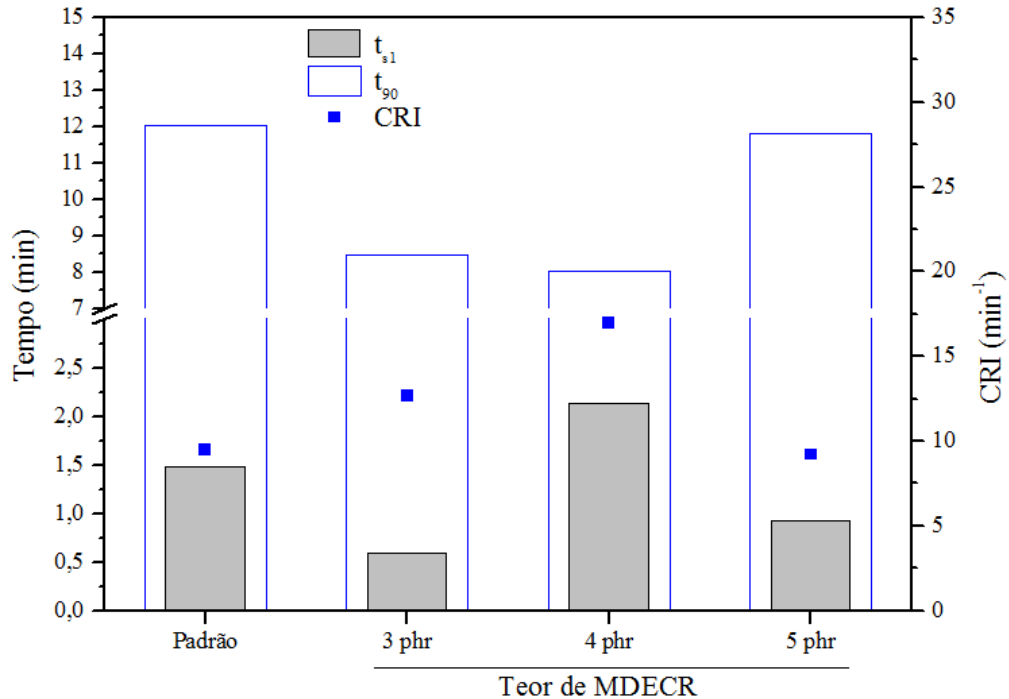


Figura 16: Valores de t_{s1} , t_{90} e CRI obtidos das formulações padrão e MDECR.

Na Figura 17 estão os resultados de M_L , M_H e ΔM para as composições padrão e com MD600 (óleo vegetal). Verificou-se que os valores de torque mínimo (M_L) das misturas encontraram-se próximos aos da amostra padrão, indicando pouca variação na viscosidade e processabilidade das composições. Em relação ao ΔM e ao M_H , medida da rigidez da matriz elastomérica, observou-se que a amostra com 10 phr apresentou comportamento semelhante a padrão e acima deste teor ocorreu um decréscimo, conforme aumentou a quantidade de MD600, devido ao efeito lubrificante do óleo vegetal, que ocasiona o espaçamento das cadeias, facilitando o movimento das macromoléculas do elastômero [64] e diminuição do número de ligações cruzadas [3]. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados para torque o estabilizado, TTQ e energia mecânica, os quais também estão relacionados à viscosidade, processabilidade e rigidez do material.

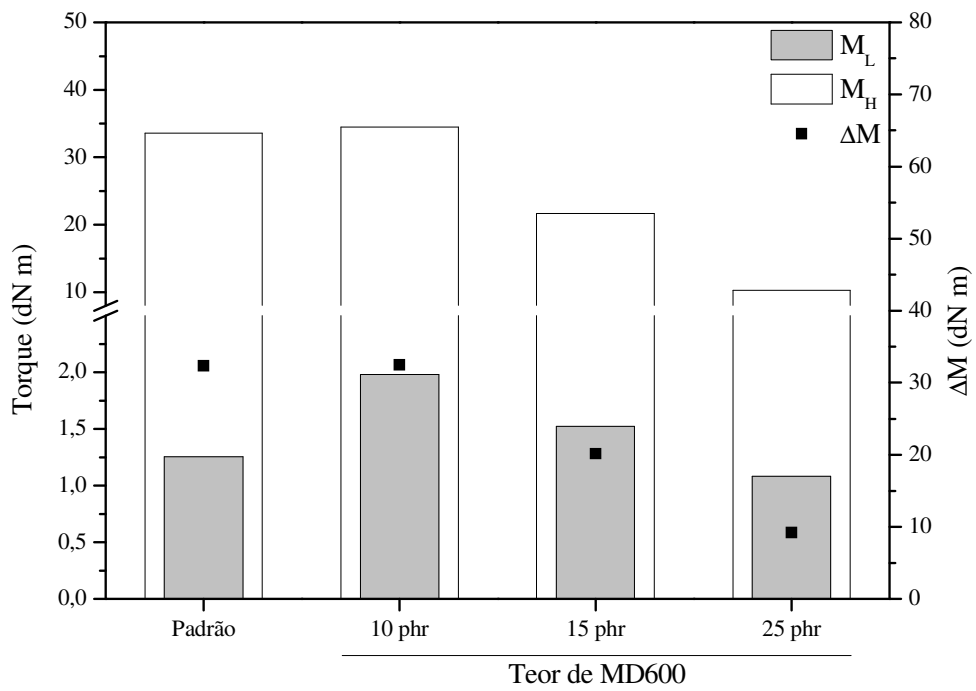


Figura 17: Valores de torque obtidos das formulações padrão e MD600.

Os resultados de t_{s1} e t_{90} e CRI para as composições padrão e com MD600 estão apresentados na Figura 18.

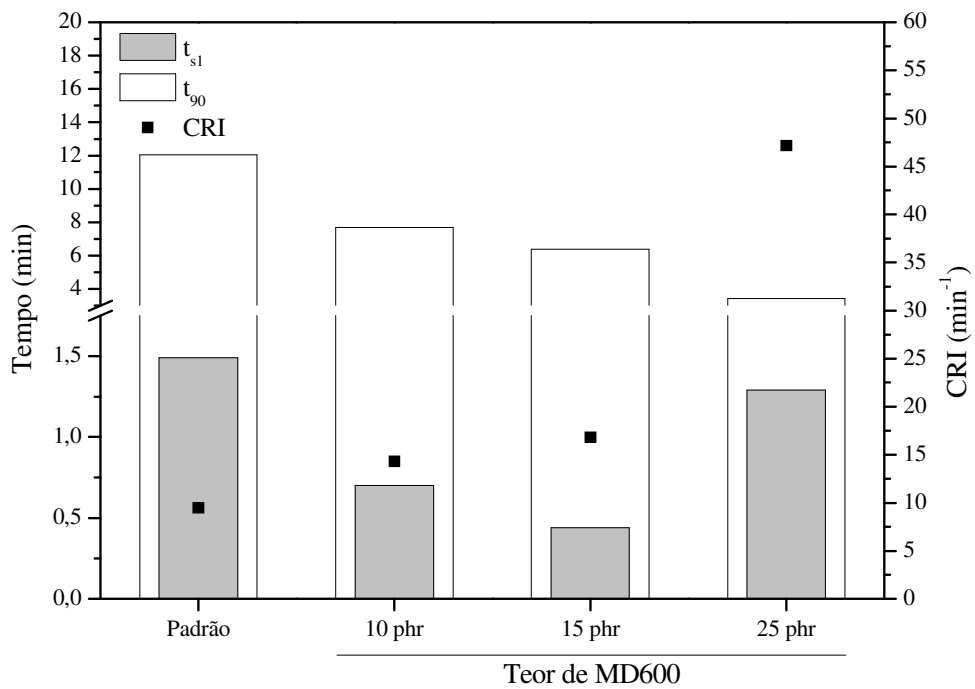


Figura 18: Valores de t_{s1} , t_{90} e CRI obtidos das formulações padrão e MD600.

O tempo de segurança do processo (t_{s1}), bem como o tempo de vulcanização (t_{90}), diminuiu para todas as composições com MD600 em comparação à formulação padrão. Este comportamento pode ser comprovado pelos maiores valores da taxa de vulcanização (CRI) com a adição de MD600. Assim, corroborando os resultados de M_L e M_H obtidos e permitindo que a composição seja obtida em menor tempo e com a redução da quantidade de óleo adicionado (redução de 60% em comparação a formulação padrão que contém óleo naftênico), contribuindo dessa forma para uma economia no processo e no produto final [60]. Esses resultados também foram observados em alguns trabalhos da literatura [16-18], nos quais a presença de óleo de soja como óleo plastificante em formulações de borracha, provocou uma diminuição do M_L , M_H , tempo de pré-vulcanização e do tempo de vulcanização.

Já para as composições com MDCO (carga de enchimento vegetal), os resultados de M_L , M_H e ΔM estão representados na Figura 19. Observa-se que os valores de M_L para as composições com 10 e 30 phr de MDCO apresentaram-se similares a amostra padrão, indicando pouca variação na viscosidade e processabilidade dos compostos. O torque máximo (M_H) apresentou leve aumento com o aumento do teor de MDCO, indicando um leve aumento da rigidez molecular das composições com relação a amostra padrão. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados para torque o estabilizado, TTQ e energia mecânica, discutidos anteriormente no item 4.2.1.

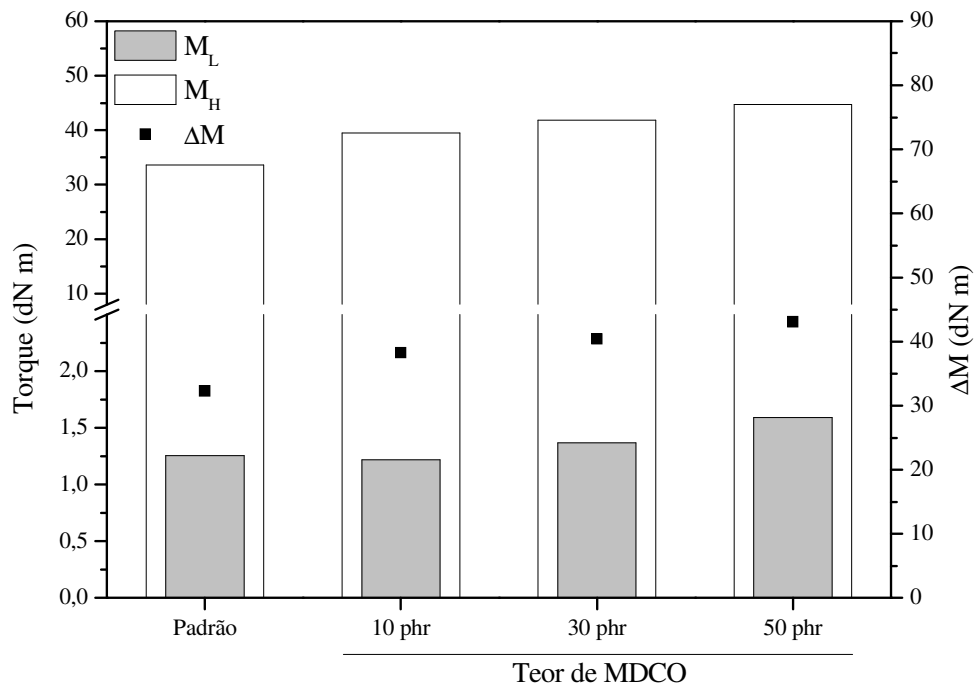


Figura 19: Valores de torque obtidos das formulações padrão e MDCO.

Os resultados de t_{s1} e t_{90} e CRI para as composições padrão e com MDCO estão apresentados na Figura 20.

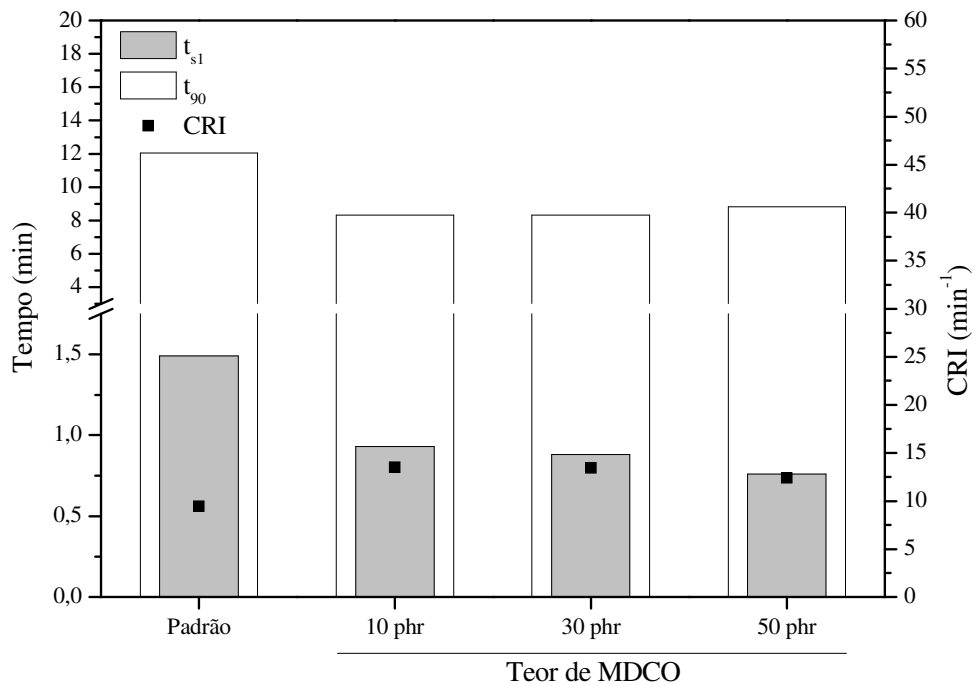


Figura 20: Valores de t_{s1} , t_{90} e CRI obtidos das formulações padrão e MDCO.

O tempo de segurança do processo (t_{s1}), bem como o tempo de vulcanização (t_{90}), diminuem para todas as composições em comparação à formulação padrão. A taxa de vulcanização (CRI) apresentou-se levemente superior para todas as composições, levando a um pequeno aumento da velocidade de vulcanização, corroborando aos valores obtidos de t_{s1} e t_{90} .

4.3 Caracterização dos compósitos

4.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada, para as amostras já vulcanizadas, para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) de cada uma. Na análise de DSC da composição padrão (Figura 21), foi observado um grande desvio da linha base no início do experimento (endotérmico), após temos uma variação na capacidade calorífica (C_p), indicando uma transição de segunda ordem onde foi possível identificar a temperatura de transição vítrea (T_g) de $-48,3^\circ\text{C}$, que segundo literatura [47,62] trata-se da T_g do EPDM presente na composição padrão. Para as composições com adição do MDECR, MD600 e MDCO, os resultados da análise de DSC estão apresentados na Tabela 10.

Observa-se que em todas as composições, as curvas de DSC indicaram a T_g do EPDM presente em todas as composições, concluindo que as matérias primas de origem vegetal e de fonte renovável não influenciaram os resultados dessa propriedade. Para as composições com MD600 (óleo vegetal), a T_g permaneceu constante, assim podemos concluir que o óleo de soja tem um efeito lubrificante sobre a matriz polimérica e não plastificante, pois se houvesse efeito plastificante a T_g do material apresentaria uma redução [64].

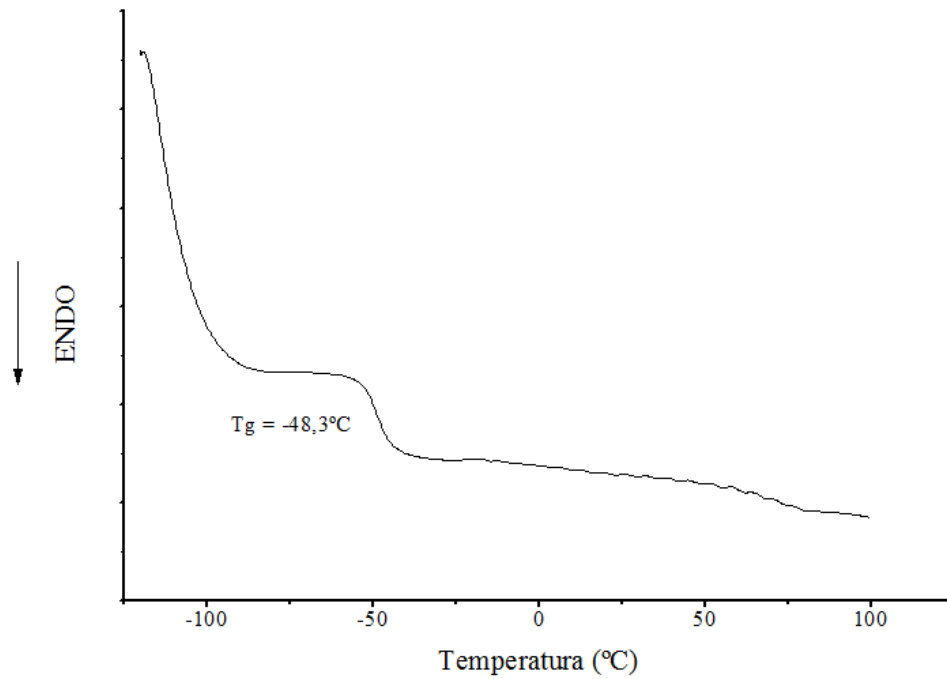


Figura 21: Curva de DSC para a composição padrão.

Tabela 10: Temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos.

Compósitos	Temperatura transição vítrea (T_g)
EPDM puro	-49,5°C
Padrão	-48,3 °C
3 phr de MDECR	-48,0°C
4 phr de MDECR	-47,5 °C
5 phr de MDECR	-50,1°C
10 phr de MD600	-50,3°C
15 phr de MD600	-51,5°C
25 phr de MD600	-48,5°C
10 phr de MDCO	-46,7°C
30 phr de MDCO	-48,4°C
50 phr de MDCO	-48,2°C

4.3.2 Densidade de ligações cruzadas

Para a maioria das aplicações, a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação elástica após deformação. Porém, esta densidade não deve ser elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, pois leva a artefatos rígidos e quebradiços [66].

A Figura 22 apresenta os resultados de densidade de ligações cruzadas para os compostos com adição de MDECR, MD600 e MDCO.

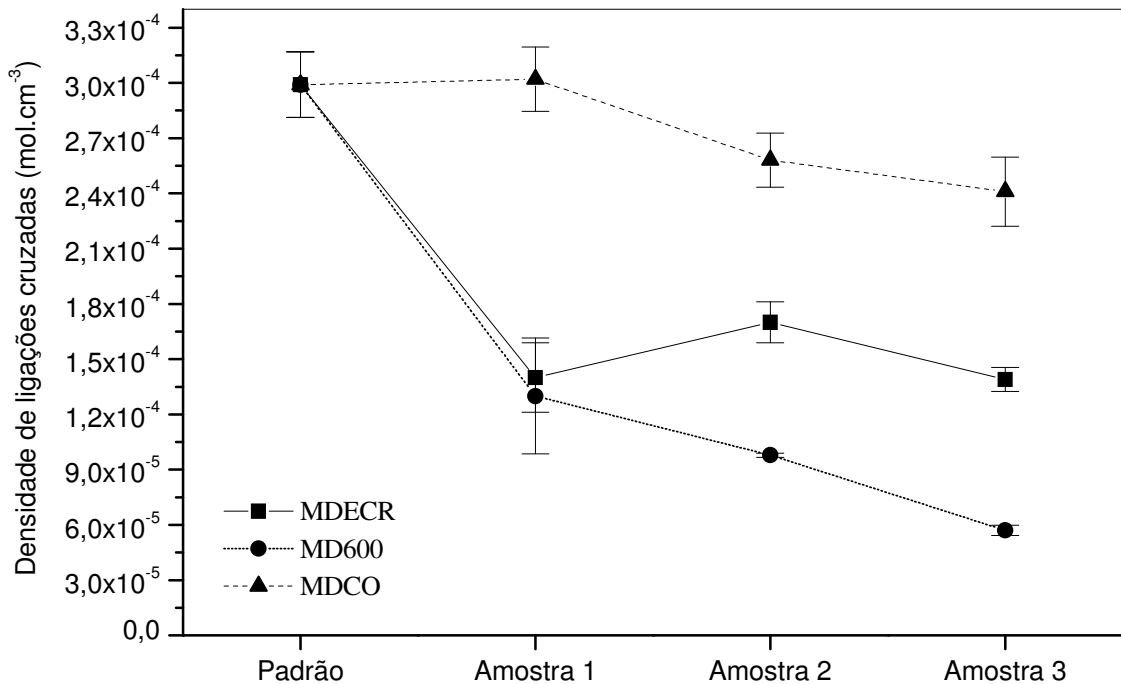


Figura 22: Densidade de ligações cruzadas para os compostos desenvolvidos.

Legenda:

Compostos com MDECR: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3 referem-se a 3, 4 e 5 phr, respectivamente.

Compostos com MD600: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3 referem-se a 10,15 e 25 phr, respectivamente.

Compostos com MDCO: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3 referem-se a 10, 30 e 50 phr, respectivamente.

Observa-se que os resultados de densidade de ligações cruzadas para o MDECR foram inferiores quando comparados ao composto padrão, indo corroborar com os resultados de M_H , dureza, resistência à tração e ao rasgamento. Sabe-se que os íons Zn^{+2} reagem com os

aceleradores orgânicos da formulação, formando complexos de zinco-acelerador, sendo este um dos passos da vulcanização. O ácido graxo presente e adicionado juntamente ao ZnO, são co-ativadores da vulcanização e reagem formando estearato de zinco, deixando o Zn^{+2} livres para formar os complexos com os aceleradores e também reagir com o enxofre presente [26]. A incorporação direta de compostos de estearato de zinco, como é o caso do MDECR, pode afetar negativamente as características de cura e a densidade das ligações cruzadas, como observado na Figura 22, podendo ser justificado pelo fato do estearato de zinco ter menor eficiência como ativador, ou provocar um efeito plastificante devido ao maior teor de estearato em comparação com o sistema convencional e/ou os complexos de estearato de zinco possuem uma elevada estabilidade, reduzindo assim a tendência dos íons de zinco (Zn^{+2}) para formar complexos com os aceleradores orgânicos e seguir corretamente com o processo de vulcanização [25,26,67].

Para os compostos com adição de MD600, observa-se que conforme aumenta o teor de óleo vegetal diminui a quantidade de ligações cruzadas formadas com relação ao composto padrão. Isso ocorre pelo fato do óleo vegetal causar um afastamento das cadeias, dificultando a formação de ligações cruzadas em relação ao composto padrão.

A densidade de ligações cruzadas para os compostos com 10 phr e 30 phr de MDCO não apresentaram variação significativa com relação ao composto padrão, considerando os desvios padrões. Para o composto com 50 phr de MDCO, esta propriedade diminuiu, visto a grande quantidade de carga incorporada neste composto, onde impediu a formação de ligações cruzadas e, indo corroborar os valores de dureza e resistência ao rasgamento que serão discutidos mais adiante.

4.3.3 Densidade

A Tabela 11 apresenta a densidade da composição padrão e dos compósitos desenvolvidos com a adição de MDECR, MD600 e MDCO vulcanizados.

Tabela 11: Densidade dos compósitos desenvolvidos após a vulcanização.

Compósitos	Densidade (g·cm⁻³)
Padrão	1,202 ± 0,001
3 phr de MDECR	1,188 ± 0,001
4 phr de MDECR	1,191 ± 0,001
5 phr de MDECR	1,183 ± 0,023
10 phr de MD600	1,234 ± 0,001
15 phr de MD600	1,222 ± 0,001
25 phr de MD600	1,200 ± 0,001
10 phr de MDCO	1,133 ± 0,001
30 phr de MDCO	1,149 ± 0,002
50 phr de MDCO	1,183 ± 0,001

Observa-se que os valores de densidade, para os compósitos vulcanizados, não apresentaram variação significativa com o aumento no teor de MDECR e MD600 em comparação ao composto padrão. No entanto, verificou-se uma diminuição na densidade dos compósitos vulcanizados com adição de MDCO em relação ao padrão, em função desta carga de enchimento possuir uma densidade menor que a do CaCO₃ utilizada tradicionalmente.

4.3.4 Dureza

A Tabela 12 apresenta os resultados para o ensaio de dureza Shore A para todos os compostos desenvolvidos. Para os compostos com MDECR, MD600 e MDCO os valores de dureza diminuiriam com a adição destas matérias primas em relação ao composto padrão.

Para os compostos com MDECR este resultado era esperado, visto que houve uma diminuição na densidade das ligações cruzadas, conforme observado no item 4.3.2 e na literatura, onde foram utilizados também carboxilatos de zinco em substituição ao ZnO tradicionalmente empregado [25,26]. Para os compósitos com adição de MD600, este resultado pode ser justificado através do efeito lubrificante deste óleo de soja sobre a cadeia do elastômero utilizado [63] e pela diminuição das ligações cruzadas dos compostos. Os compostos com MDCO diminuíram esta propriedade, pois provavelmente houve uma pequena diminuição da rigidez molecular.

Tabela 12: Dureza dos compósitos desenvolvidos.

Compósitos	Dureza (Shore A)
Padrão	76 ± 1
3 phr de MDECR	67 ± 1
4 phr de MDECR	68 ± 1
5 phr de MDECR	66 ± 1
10 phr de MD600	71 ± 1
15 phr de MD600	67 ± 1
25 phr de MD600	62 ± 1
10 phr de MDCO	68 ± 1
30 phr de MDCO	68 ± 1
50 phr de MDCO	68 ± 1

4.3.5 Resistência à tração

A Figura 23 apresenta os resultados de tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para os compósitos desenvolvidos com MDECR. Com a incorporação de 3 e 5 phr de MDECR na formulação padrão, obteve-se uma diminuição nos valores de tensão na ruptura, com exceção da incorporação de 4 phr que ficou próximo do padrão. No

caso do alongamento na ruptura, todas as formulações com MDECR apresentaram aumento que pode ser atribuído à diminuição da rigidez molecular destes compostos, corroborando os resultados de Dureza Shore A e densidade de ligações cruzadas. Para o módulo a 100%, todas as formulações com MDECR apresentaram redução desta propriedade, sendo interessante para a utilização destes compósitos em perfis automotivos.

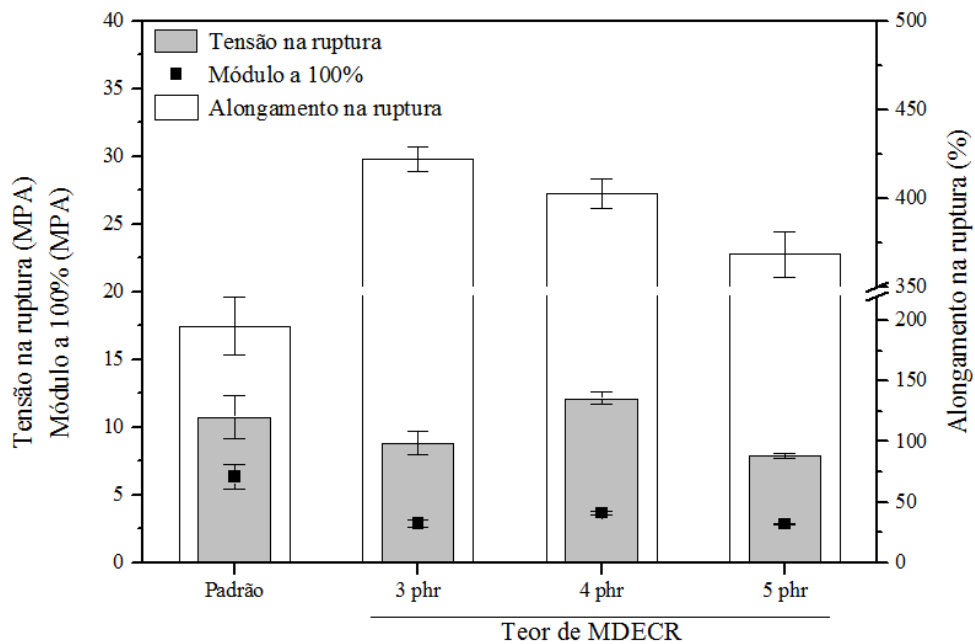


Figura 23: Tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para os compósitos utilizando MDECR.

A Figura 24 apresenta os resultados de tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para os compósitos desenvolvidos com MD600. Com a incorporação de até 25 phr de MD600 na formulação padrão, obteve-se uma diminuição nos valores de tensão na ruptura, com exceção da incorporação de 10 phr deste óleo vegetal que ficou próximo da amostra padrão, considerando-se o desvio padrão. No caso do alongamento na ruptura, todas as formulações com MD600 apresentaram aumento desta propriedade, atribuído ao maior espaçamento e mobilidade das cadeias do elastômero [62]. Para o módulo a 100%, todas as formulações com MD600 apresentaram redução desta propriedade, sendo interessante também para a utilização destes compósitos em perfis automotivos.

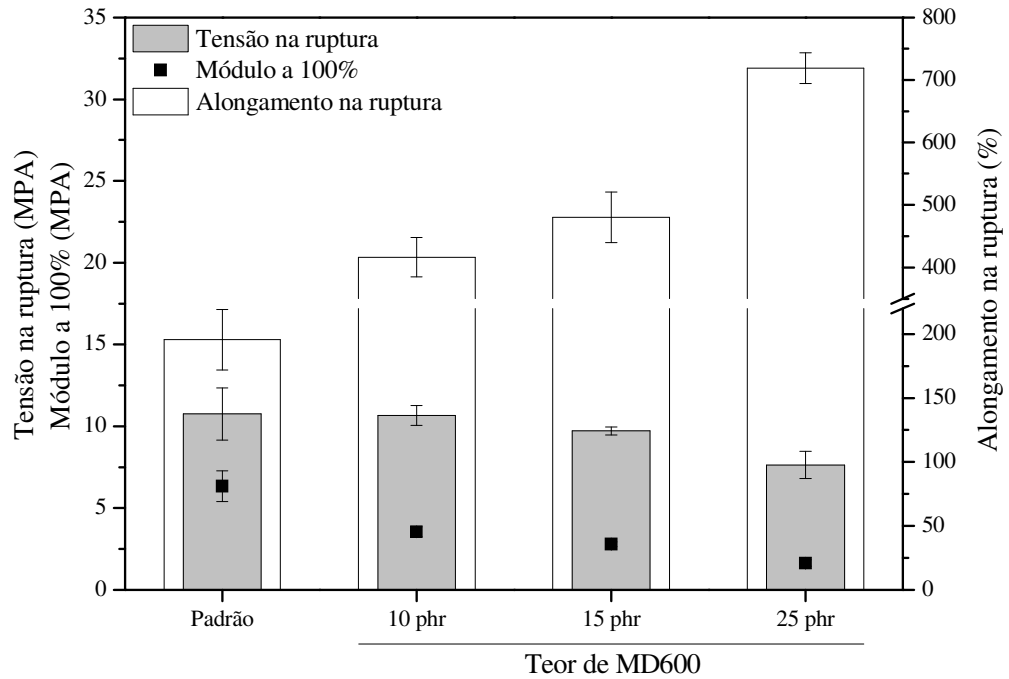


Figura 24: Tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para os compósitos utilizando MD600.

A Figura 25 apresenta os resultados de tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para os compósitos desenvolvidos com MDCO.

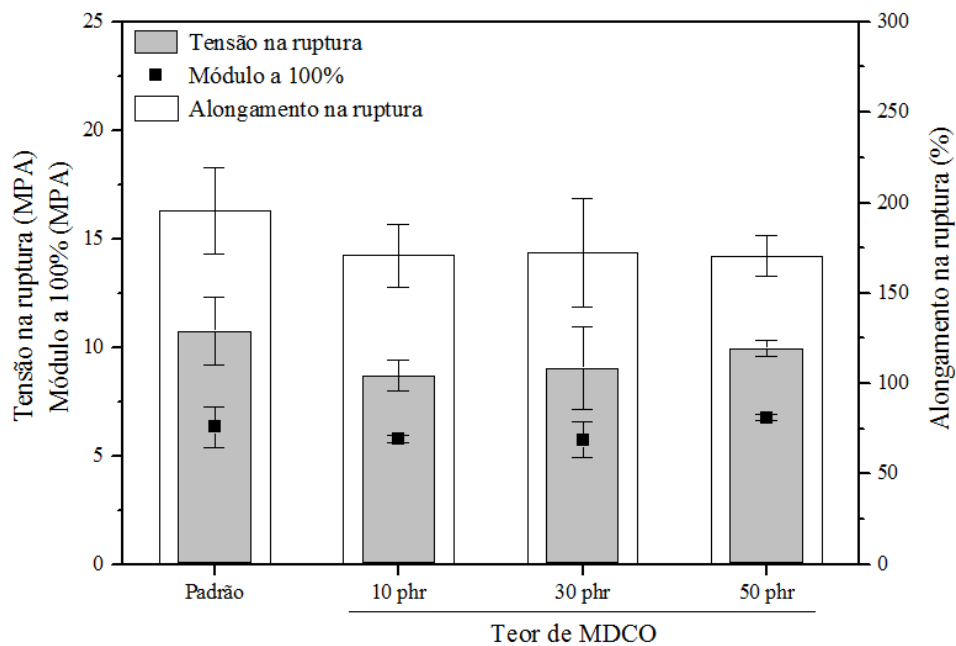


Figura 25: Tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para os compósitos utilizando MDCO.

Observa-se que as propriedades não sofreram variações significativas com relação ao compósito padrão, visto que o MDCO é considerado carga de enchimento e não costuma influenciar nas propriedades mecânicas do material, ocasionando apenas diminuição no custo de produção.

4.3.6 Resistência ao rasgamento

A Tabela 13 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao rasgamento para todos os compostos desenvolvidos.

Tabela 13: Resistência ao rasgamento dos compostos desenvolvidos.

Compostos	Resistência ao Rasgamento (kN·min⁻¹)
Padrão	35,5 ± 4,6
3 phr de MDECR	48,7 ± 3,7
4 phr de MDECR	54,8 ± 3,6
5 phr de MDECR	48,5 ± 2,5
10 phr de MD600	50,3 ± 4,4
15 phr de MD600	43,4 ± 3,5
25 phr de MD600	36,8 ± 2,4
10 phr de MDCO	38,7 ± 2,2
30 phr de MDCO	37,7 ± 3,7
50 phr de MDCO	19,6 ± 0,8

Em relação à resistência ao rasgamento para os compósitos com adição de MDECR, pode-se afirmar que apresentaram resultados superiores com relação a padrão, principalmente o composto de 4 phr de MDECR. Para os compostos com adição de MD600, observa-se que esta propriedade apresentou resultados superiores a amostra padrão, principalmente a que contém 10 phr deste óleo. Isto pode ser justificado pela diminuição da densidade das ligações

cruzadas nos compostos, a qual esta propriedade está relacionada, conforme a Figura 26 e item 4.3.2 discutido anteriormente.

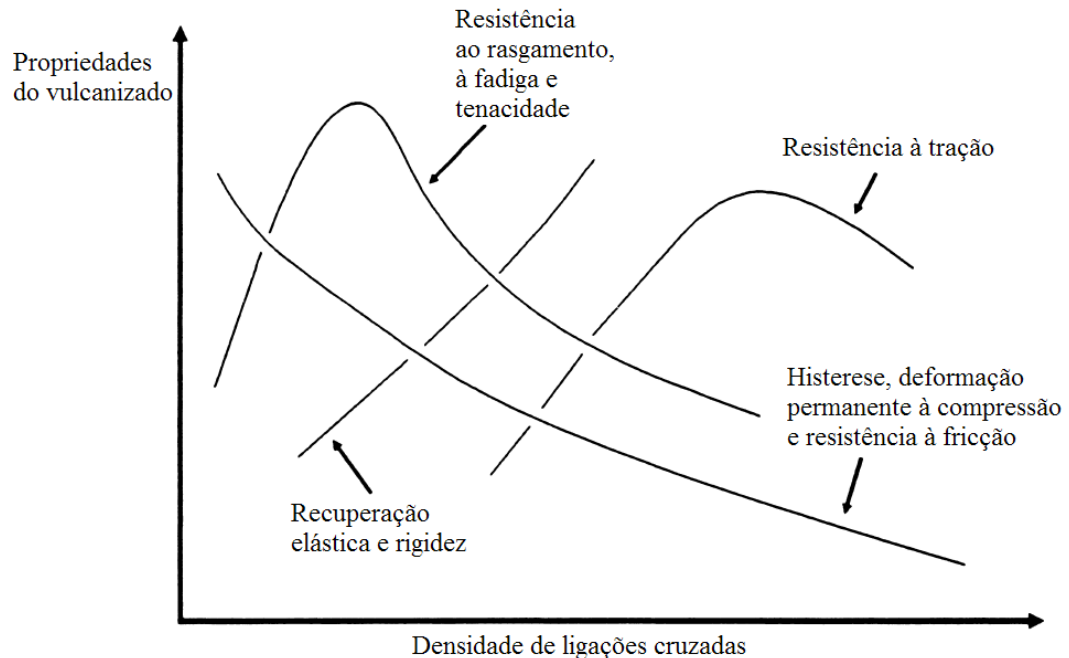


Figura 26: Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas [68].

A Figura 26 mostra que a resistência ao rasgamento aumenta com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas até um limite, a partir do qual estas propriedades são reduzidas devido à formação de ligações cruzadas adicionais [68,69].

Para os compostos com adição do MDCO, as amostras com 10 e 30 phr não apresentaram variação significativa, considerando os desvios padrões, desta propriedade. Apenas a amostra com 50 phr de MDCO, apresentou uma diminuição da resistência ao rasgamento devido a diminuição das ligações cruzadas deste composto, visto a grande quantidade de carga de enchimento incorporada.

5 CONCLUSÕES

Através da análise granulométrica do MDECR e MDCO, foi possível determinar que a distribuição do tamanho de partícula encontra-se na faixa ideal para incorporação de misturas, em processos de moldagem por compressão.

A análise termogravimétrica para o MDECR, MD600 e MDCO foi capaz de quantificar os componentes de cada matéria-prima, determinando assim sua composição parcial.

Os resultados de FTIR verificaram a estrutura química das matérias-primas de fonte renovável, indicando que o MDECR apresentou uma estrutura típica de um carboxilato de zinco com presença de ácido esteárico, o MDCO apresentou uma estrutura típica da celulose e o MD600 apresentou uma estrutura típica de óleo de soja.

Com relação à processabilidade dos compostos, apresentaram redução da viscosidade, trabalho e energia, facilitando a mistura e incorporação dos ingredientes. As propriedades reométricas, tais como torque mínimo, torque máximo, tempo de pré-vulcanização e tempo de vulcanização, foram afetadas pela incorporação de MDECR e MD600, sendo as amostras de 4 phr de MDECR e 10 phr de MD600 as que apresentaram resultados mais próximos do composto padrão. Os compostos com MDCO, as propriedades reométricas não foram afetadas significativamente.

A análise de calorimetria exploratória diferencial indicou a presença da T_g do EPDM nos compostos. Assim, para os compostos com MD600, foi justificado o efeito lubrificante deste óleo vegetal, pois não houve a redução da T_g para estas composições.

As propriedades mecânicas foram afetadas com a adição do MDECR e MD600. Para os compostos com MDECR, os valores de dureza Shore A, tensão na ruptura e módulo a 100% diminuíram, sendo atribuída a diminuição da rigidez molecular. Para os compostos com

MD600, os valores de tensão na ruptura, módulo a 100% e dureza diminuíram e o alongamento na ruptura aumentou com a incorporação de até 25 phr deste óleo vegetal, sendo esse comportamento atribuído ao maior espaçamento, maior mobilidade das cadeias do elastômero e da diminuição das ligações cruzadas. Para os compostos com MDCO, as propriedades mecânicas não foram afetadas, visto que se trata de uma carga de enchimento com a única finalidade de redução de custo.

No balanço das propriedades, as amostras que apresentaram melhor desempenho quando comparadas com a amostra padrão foram as com 4 phr de MDECR e 10 phr de MD600, ocasionando uma redução de 75% do teor de zinco e 60% do teor de óleo plastificante na formulação sem causar prejuízos ao desempenho técnico do produto final. Além disso, será possível utilizar 30 phr de MDCO, substituindo na sua totalidade o CaCO_3 do composto padrão.

6 REFERÊNCIAS

- [1] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- [2] PAPAUTSKY, D. Borracha: recuperação e regeneração. **Borracha Atual**. São Paulo, n. 46, p. 43-50, 2003.
- [3] CARLI, L. N. *et al.* Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 383-386, 2009.
- [4] ROCHA, E. C. da. *et al.* **Tecnologia dos Elastômeros**. São Leopoldo: SENAI-CETEPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2000.
- [5] TORMENTO, L.; MASTANDREA, P. **Redução do teor de ZnO em compostos de borracha – bom para o meio ambiente**. Disponível em: <http://www.ltquimicos.com.br/Apresentacao_Zinco_Organico-IRC.pdf>. Acesso em: set. 2011.
- [6] ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2. ed. São Leopoldo: SENAI-CETEPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2003.
- [7] SILVA, I. B. **Desenvolvimento de Formulação de Compostos Elastoméricos**. São Leopoldo: SENAI-CETEPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2005.
- [8] SIQUEIRA, B. G. *et al.* Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/hidróxido de alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 89-93, 2001
- [9] MILANI, R. **Avaliação do consumo energético do processo de mistura de perfis extrusados do copolímero de estireno e butadieno**. 2005. 90f. Trabalho de Conclusão de Curso (Estágio supervisionado) – Faculdade de Tecnologia em Polímeros, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2005
- [10] INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP. **Statistical summary of world rubber situation**. Disponível em: <www.rubberstudy.com>, acesso em janeiro de 2012.

[11] SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE ARTEFATOS DE BORRACHA NO ESTADO DO RS (SINBORSUL). **Perfil da indústria de artefatos de borracha do Brasil e do RS.** 2010. Disponível em <www.sinborsul.com.br/download/Perfil_Borracha_2010.pdf>. Acesso em 10 jan. 2012.

[12] COSTA, P. F. M.; PINTAUDE, G. **Efeito do envelhecimento no módulo elástico de elastômero EPDM determinado em ensaios instrumentados de dureza com geometria esférica.** In: Seminário Anual em Engenharia Mecânica e Materiais, 09, 2010, Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/curitiba/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/eventos/mopp/2010/artigos/ppgem/MOPP2011PPGEMPFMeiraCosta.pdf>> Acesso em: junho. 2011.

[13] THOMPSON, A. **Estudo morfológico de uma blenda de I-PP e EPDM com argila.** 2010. 82f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Programa de Pós Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2005

[14] MORTON, M. **Rubber Technology.** Van Nostrand: New York, 1989.

[15] GOMES, M. M. **Borracha Etileno-Propileno-Dieno (EPDM).** Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-epdm.php>>. Acesso em: jan. 2012.

[16] ROCHA, E. C. da. *et al.* **Tecnologia dos Elastômeros.** São Leopoldo: SENAI, Centro Tecnológico de Polímeros, 2000.

[17] DASGUPTA, S. *et.al.* Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound: Part II. **Polymer Testing**, v. 27, p. 277-283, 2008.

[18] _____. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound. **Polymer Testing**, v. 26, p. 489-500, 2007.

[19] _____. Eco-friendly processing oils: a new tool to achieve the improved mileage in tyre tread. **Polymer Testing**, v. 28, p. 251-263, 2009.

[20] COSTA, A. P. O. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretanas elastoméricas rígidas obtidas a partir de fontes renováveis.** 2007, 147 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

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

[22] COSTA, H. M. *et. al.* Óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 46-50, 2004.

[23] LI, F.; HANSON, M. V.; LAROCK, R. C. Soybean oil – divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. **Polymer**, v. 24, p. 1567-1579, 2001.

[24] SANTOS, A. C. S. *et. al.* Efeito do resíduo do processo de galvanoplastia sobre a vulcanização da borracha natural (NR). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.3, p. 255-261, 2009.

[25] PYSKLO, L.; PAWLOVSKI, P.; PARASIEWICZ, W. Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds part I. **KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 60, n. 10, p. 548-553, 2007.

[26] HEIDEMAN, G. *et. al.* Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds. **Macromol. Symp.**, p.657-667, 2006.

[27] ÓLEO de soja. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%93leo_de_soja>. Acesso em: jan. 2012.

[28] SOJA. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/soja/soja-1.php>>. Acesso em: jan. 2012.

[29] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinzas de casca de arroz. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.13, n.2, p. 102-106, 2003.

[30] HELALY, F. M. *et al.* Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers. **Materials & Design**, v.32, p. 2835 – 2843, 2011.

[31] GRISON, E. C. **Borracha e seus aditivos: componentes, influências e segredos**. Letra e Vida: Porto Alegre, 2010.

[32] HENNING, S. K. **Reduced zinc loading: using zinc monomethacrylate to activate accelerated sulfur vulcanization**. Cray Valley USA: Cleveland, 2007.

[33] LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 627-687, 2002.

[34] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D 5644**: Standard test method for rubber compounding materials – determination of particle size distribution of recycled vulcanized particulate rubber, EUA, 2001.

[35] CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1 ed. LTC: São Paulo, 2004.

[36] WEBER, T. **Revulcanização de rejeito industrial de copolímero de butadieno e estireno (SBR)**. 2006, 107 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Programa de Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006.

[37] SCAPINI, P. **Morfologia e propriedades térmicas de compósitos de HDPE/EVA com POSS**. 2008, 58 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Programa de Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

[38] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D 3182**: Standard practice for rubber – materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets, EUA, 2006.

[39] _____. **ASTM D 2084**: Standard test method for rubber property – vulcanization using oscillating disk meter, EUA, 2006.

[40] SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito do EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V. 16, p. 299-304, 2006.

[41] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D 3182**: Standard practice for rubber – materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets, EUA, 2006.

[42] _____. **ASTM D 297**: Standard test methods for rubber products – chemical analysis, EUA, 2006.

[43] _____. **ASTM D 2240**: Standard test method for rubber property – durometer hardness, EUA, 2005.

[44] _____. **ASTM D 412**: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers–tension, EUA, 2006.

[45] _____. **ASTM D 624**: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000.

[46] FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Cornell University: New York, 1953.

[47] MARK, J. E. **Polymer data handbook**. 2 ed., Oxford University press: New York, 1999

[48] BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics. **Powder Technology**, v. 115, p. 265-276, 2001.

[49] BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. 4. ed., Wiley-Interscience Publication: New York, 1999.

[50] GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações com sistemas sólidos granulares**. v.1. São Paulo: R. Gomide, 1983.

[51] BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process: Part II. Powder characterization. **Powder Technology**, V. 115, p. 277-289, 2001.

[52] LERDKANCHANAPORN, S.; DOLLIMORE, D. An investigation of the evaporation of stearic acid using a simultaneous TG-DTA unit. **Thermochemica acta**, n. 324, p. 15-23, 1998.

[53] SANTOS, M. L. et. al. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

[54] ANTUNES, M. **Utilização de um resíduo agroindustrial para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Programa de Pós graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

[55] FARIAS, M. **Síntese, caracterização de catalisadores e estudo das suas atividades catalíticas na epoxidação dos óleos vegetais**. 2010, 142 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

[56] SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. São Paulo: LTC, 2010.

[57] ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. **Industrial Crops and Products**, n. 15, p. 247-254, 2002.

[58] OH, S. Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of x-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate research**, n. 340, p. 2376-2391, 2005.

[59] ZAGONEL, G. F.; ZAMORA, P. P.; RAMOS, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. **Talanta**, n. 63, p. 1021-1025, 2004.

[60] BALASUBRAMANIAN M. Cure modeling and mechanical properties of counter rotating twin screw extruder devulcanized ground rubber tire-natural rubber blends. **Journal of Polymer Research**, v. 16, p. 133-141, 2009.

[61] ZANCHET, A.; DAL'ACQUA, N.; WEBER, T.; CRESPO, J. S.; BRANDALISE, R. N.; NUNES, R. C. R. Propriedades reométricas e mecânicas e morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 23-27, 2007.

[62] OLIVEIRA, M. G.; SOARES, B. G. Influência do sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 11-19, 2002.

[63] KUKREJA, T. R.; CHAUHAN, R. C.; CHOE, S.; KUNDU, P. P. Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: studies on castor oil and other vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1574-1578, 2002.

[64] MADALENO, E. *et al.* Estudo do uso de plastificantes de fontes renováveis em composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 263-270, 2009.

[65] SIRQUEIRA, A. S. *et al.* Nitrigreen a borracha ecológica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n.1, p. 10-13, 2009.

[66] ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONDE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 13-16, 2004.

[67] HEIDEMAN, G. **Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds; mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives**. University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2004.

[68] CORAN, A. Y. Vulcanization. In: MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and Technology of Rubber**. New York: Academic Press, 751 p., 1994.

[69] KREJSA, M. R.; KOENIG, J. L. A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, p. 376-410, 1993.